

# **CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA CARBOXIMETILCELULOSE E DO CARBONATO DE CÁLCIO NO DESEMPENHO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS**

## **CORRELATION BETWEEN THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND CALCIUM CARBONATE IN DRILLING FLUIDS PERFORMANCE AQUEOUS**

### **KEILA R. SANTANA FAGUNDES**

Universidade Federal Rural do Semiárido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas, Engenharia de Petróleo.  
E-mail: keilaregina@ufersa.edu.br

### **FABIO P. FAGUNDES**

Docente no Mestrado Profissional em Engenharia de Petróleo e Gás. Universidade Potiguar, Engenharia de Petróleo.  
E-mail: fabiofagundes\_unp@yahoo.com.br

### **ROSANGELA C. BALABAN**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, LAPET. E-mail: balaban@supercabo.com.br

**Envio em:** Maio de 2015  
**Aceite em:** Junho de 2015

## RESUMO

O papel da carboximetilcelulose (CMC) em associação com o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na maioria dos fluidos de perfuração base água é reduzir a perda de fluido para a formação. Outra função essencial é promover propriedades reológicas capazes de manter em suspensão os cascalhos durante a operação de perfuração. Dessa forma, é absolutamente essencial correlacionar a estrutura química do polímero (grau de substituição, massa molar e distribuição do substituinte) com as propriedades físico-químicas do  $\text{CaCO}_3$ , de forma a obter o melhor resultado a custo mais baixo. Nesse contexto, este trabalho consiste no entendimento das interações  $\text{CaCO}_3$ -CMC, assim como os efeitos correspondentes às propriedades do fluido.

**Palavras-chave:** Carboximetilcelulose. Filtração. Carbonato de Cálcio. Propriedades Reológicas.

## ABSTRACT

*The role of carboxymethylcellulose (CMC) in association to calcium carbonate particles ( $\text{CaCO}_3$ ) in most water-based drilling fluids is to reduce the fluid loss to the surrounding formation. Another essential function is to provide rheological properties capable of maintaining in suspension the cuttings during drilling operation. Therefore, it is absolutely essential to correlate the polymer chemical structure (degree of substitution, molecular weight and distribution of substituent) with the physical-chemical properties of  $\text{CaCO}_3$ , in order to obtain the better result at lower cost. In this context, this paper consists of understanding interactions CMC- $\text{CaCO}_3$ , as well as the corresponding effects on the fluid properties.*

**Key-words:** Carboxymethylcellulose. Filter loss. Calcium carbonate. Rheological properties.

## 1 - INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração são responsáveis por manter a limpeza do poço, transportando os cascalhos gerados pela broca até a superfície, lubrificar a broca e controlar as pressões da formação. Para isso são utilizados três tipos de fluidos: os à base água, os fluidos base óleo e os base ar. Os fluidos base óleo são eficientes, porém muito poluentes. Dessa forma, seu uso encontra-se restrito em muitas áreas, devido ao seu impacto ambiental (HAMED et al, 2009).

A fim de reduzir a toxicidade dos fluidos de perfuração, vêm sendo desenvolvidos fluidos base água utilizando-se polímeros. A escolha dos polímeros a ser empregados na formulação dos fluidos aquosos leva em consideração a sua configuração molecular, seu comportamento na presença de água, bem como as suas propriedades viscosificantes. Em geral, os polímeros mais utilizados são os derivados da celulose (MAHTO; SHARMA, 2004; CAENN; CHILLINGAR, 1996; ZHANG et al., 2000), goma guar (PÉREZ et al., 2004), poliácridatos e poliácridamidas (HAMED et al, 2009), devido ao seu baixo custo, propriedades reológicas, e por serem ambientalmente corretos.

Outra vantagem da utilização de polímeros é o uso de menores quantidades de argila para se atingir as propriedades reológicas desejadas, visto que as altas concentrações de argila provocam efeitos indesejáveis, tais como o aumento de fricção e torque (MAHTO; SHARMA, 2004).

O controle das propriedades dos fluidos de perfuração é essencial, principalmente quando este atravessa zonas com formações inconsolidadas. Essas propriedades incluem densidade do fluido e parâmetros reológicos (viscosidade e tensão limite de escoamento).

Os fluidos de perfuração devem atravessar formações de diferentes propriedades permoporosas, porém, sem alterar suas propriedades reológicas e sem provocar danos à formação. Em geral, os fluidos empregados apresentam comportamento não-newtoniano com características tixotrópicas, ou seja, apresentam transformações isotérmicas e reversíveis do estado sol (fluidez) para um estado semirrígido (Gel) (BARNES et al, 1997).

Recentes pesquisas têm mostrado uma forte tendência de perfuração de poços de petróleo em lâminas d'água cada vez mais profundas (THÓRHALLSSON et al, 2014; ABDO et al, 2013; PIVEL et al, 2009). Em consequência disso, problemas associados às altas temperaturas e aos diferenciais de pressão são responsáveis por afetar diretamente a estabilidade dos poços de petróleo, especialmente os relacionados às propriedades reológicas e ao controle de filtração dos fluidos de perfuração.

Dessa forma, as características físicas e químicas da formação (permeabilidade, porosidade, mineralogia, temperatura, gradiente de geopressões, dentre outras) são responsáveis por ditar as propriedades do fluido de perfu-

ração a ser utilizado (EZELL et al., 2010). Por essa razão, os fluidos de perfuração vêm sendo reformulados de forma a superar a maioria dos problemas associados às condições severas de temperatura e pressão, não esquecendo, entretanto, a necessidade de obtenção de fluidos de custo relativamente baixo e pequeno dano ao reservatório.

Em particular, os fluidos de perfuração base-água apresentam alguns entraves relacionados ao menor desempenho no controle de filtrado e à dificuldade em manter as propriedades reológicas durante a perfuração em altas temperaturas, quando comparados aos fluidos de perfuração base óleo, sem mencionar os problemas referentes à inibição da hidratação e do inchamento de argilas expansivas (DESAI et al, 2006). Baseado nisso, a composição química associada às propriedades reológicas de filtração e de inibição desses fluidos constituem os principais fatores responsáveis pela estabilidade do poço durante a perfuração.

Polieletrólitos têm sido frequentemente utilizados em fluidos de perfuração base água, principalmente a goma xantana e a carboximetilcelulose (MENEZES et al, 2010; HAMED et al, 2009). Esses polímeros são provavelmente, os mais usados rotineiramente para aumentar a viscosidade e controlar a perda de filtrado para a formação, respectivamente (HAMED et al, 2009). Basicamente, o papel da CMC em fluidos de perfuração base água não é simplesmente melhorar as propriedades de filtração do fluido em associação ao agente de ponte (o mais utilizado e considerado neste trabalho é o carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ ), mas também promover um comportamento de fluxo capaz de manter em suspensão os cascalhos durante a perfuração, juntamente com a goma xantana (BACKFOLK et al, 2002). Por essa razão, é absolutamente essencial o entendimento dos principais mecanismos que governam o comportamento de fluxo e a cinética de adsorção da CMC na superfície do  $\text{CaCO}_3$ , correlacionando a estrutura química do polímero, massa molar e grau de substituição às propriedades físico-químicas do agente de ponte ( $\text{CaCO}_3$ ). Por sua vez, o desempenho do fluido quanto ao controle de filtrado também dependerá da seleção do tamanho de partícula do  $\text{CaCO}_3$ , pois é de fundamental importância minimizar a invasão do fluido no meio poroso (rocha) através da formação de um reboço de baixa permeabilidade em que fatores como distribuição do tamanho de partícula, pH do meio, força iônica e razão adsorvente/adsorbato, são os responsáveis por ditar os mecanismos de filtração (BEAUSSART et al., 2010).

Diante do cenário apresentado, este trabalho visa abordar a influência da estrutura química da carboximetilcelulose (massa molar e grau de substituição) sobre as interações com o carbonato de cálcio, buscando maior compreensão das propriedades físico-químicas de fluidos de perfuração aquosos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)

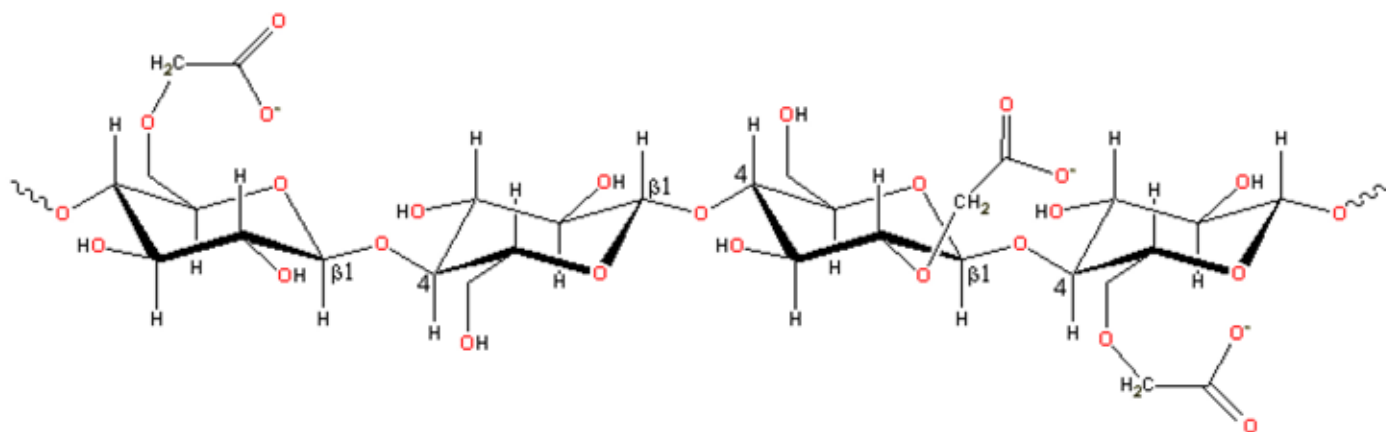
Os polissacarídeos vêm sendo cada vez mais utilizados em uma ampla gama de aplicações industriais (PRADO et al, 2014, BACHMANN et al, 2014), especialmente em fluidos de perfuração (ALSABAGH et al, 2014). O elevado grau de pseudoplasticidade e alta viscosidade (mesmo em baixas concentrações), ambos intrinsecamente dependentes da estrutura do polissacarídeo, são responsáveis por melhorar as propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração, além do controle de hidratação e inibição de argilas durante a perfuração de poços de petróleo. Entretanto, essa classe de polímeros apresenta certa instabilidade em determinadas condições em que os fluidos são submetidos, principalmente na presença de sais e altas temperaturas e pressões (WAN et al, 2011).

Dentre os polímeros solúveis em água, utilizados em operações de perfuração, a fim de aumentar a viscosidade do meio aquoso, estão incluídos a goma guar, carboximetilcelulose (CMC), hidroxietilcelulose (HEC), celulose polianiônica (PAC), goma xantana (GX), poliacrilato e poliacrilamida.

Dos produtos obtidos através de modificações químicas da celulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um dos que mais se destacam, em função da sua importância econômica como agente espessante e pela variedade de aplicações.

A CMC (Figura 1), é um derivado hidrossolúvel obtido industrialmente a partir da reação em suspensão (*slurry process*) de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético. Este derivado é, em geral, preparado e utilizado de forma sódica (Na-CMC) que, uma vez dissolvido em água, apresenta as características típicas de polieletrólitos (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999).

Figura 1 – Estrutura química da Carboximetilcelulose



Fonte – (KÄISTNER, 1996)

As propriedades físico-químicas da CMC dependem do grau de substituição, grau de polimerização, da uniformidade da substituição dos grupos hidroxila pelos grupos carboximetil ao longo da cadeia polimérica e da pureza do produto. O grau de polimerização (DP) é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica, portanto, quanto maior o DP, maior a massa molar média e, conseqüentemente, a viscosidade do polímero. O grau de substituição (DS) é definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos por unidade monomérica e é a propriedade de maior influência nas soluções de CMC quanto à solubilidade, estabilidade ao cisalhamento e comportamento reológico. Seu valor pode atingir um máximo de 3,0, mas na prática, são atingidos valores entre 1,2 e 1,4. Em água “doce”, a solubilidade da CMC é alcançada a partir de DS=0,45. Com grande frequência, as CMCs

comerciais apresentam DS entre 0,7 e 0,8 (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999).

A reação de transformação da celulose em CMC envolve a introdução do grupo carboximetil no anel de glicopiranosose, através da substituição das hidroxilas ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). A presença de substituintes com grupos -CH<sub>2</sub>-COO- na cadeia de celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo à CMC, solubilidade em água a frio (ROHR et al, 2007). A concentração, o grau total de substituição, massa molar e a estrutura molecular do polímero, além da temperatura, teor de sais, pH, e presença de surfactantes, tem um efeito considerável sobre as propriedades reológicas de soluções de CMC (BAYARRI et al, 2009). A sua estrutura permite a substituição de três grupos hidroxilas em cada molécula de glucose.

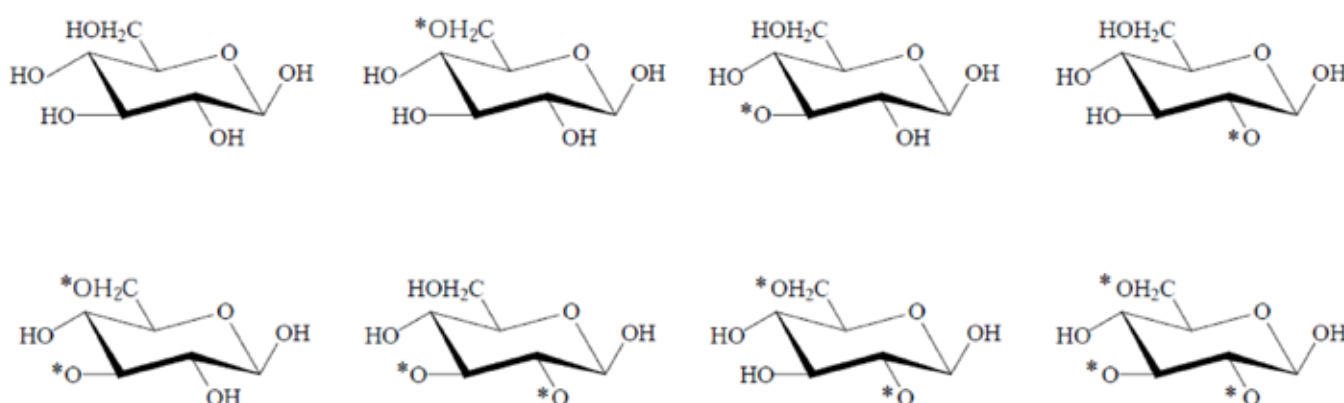
Entretanto, um grau de substituição de 0,9 grupos OH/ glucose é suficiente para conferir as propriedades desejadas (ROHR, 2007).

A carboximetilcelulose tem uma elevada capacidade de interação com a água, boa compatibilidade com a pele e membranas mucosas e, por serem fisiologicamente inofensivos, são amplamente utilizados em farmácia, cosméticos e na indústria alimentar, a fim de melhorar as propriedades de consistência e fluxo (KULICK et al., 1996).

De acordo com Yang e colaboradores (2009), a CMC pode ser empregada na indústria do petróleo como controlador de filtrado e viscosificante devido à capacidade de manter suas propriedades na presença de sal, embora sua viscosidade intrínseca e resistência à temperatura sejam limitadas por sua massa molar.

De modo geral, as amostras de carboximetilcelulose obtidas através da reação em meio heterogêneo são constituídas por cadeias que podem conter até oito unidades repetitivas diferentes, como mostra a Figura 2.

**Figura 2** – Estruturas das oito possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias de carboximetilcelulose



Fonte – (CARASCHI, 1999)

A preparação de CMC por reação heterogênea de carboximetilação de celulose resulta em produtos cuja distribuição de substituintes ocorre em blocos, nos quais os grupos carboximetila são mais frequentes nas posições 2 e 6 dos resíduos de glicopiranosose. Por outro lado, distribuições mais uniformes de substituintes são obtidas (a) através da carboximetilação em meio homogêneo, (b) por reação heterogênea à medida que o DS aumenta, e (c) perfeitamente regulares quando a cadeia celulósica é completamente substituída (DS=3). Apenas nesse último caso as soluções molecularmente dispersas de derivados de celulose podem ser obtidas, sendo que, incluso o caso de CMC de baixo grau de substituição (DS <1) dispersa em meio aquoso, amostras parcialmente substituídas levam à formação de estruturas agregadas ou autoassociadas. Uma maior proximidade de grupos substituintes pode facilitar as interações entre grupos carboxílicos de unidades adjacentes e dificultar a sua dissociação, o que justificaria as diferenças observadas entre as amostras mais e menos substituídas (HEINZE et al, 1994).

No caso de cadeias poliméricas menos substituídas, percebe-se um enovelamento das cadeias e também a ocorrência de agregação, pois as interações repulsivas de natureza eletrostática, que contribuem para a expansão das cadeias, são menos importantes nesses casos (RUBINS-

TEIN et al, 1997). Nas amostras mais substituídas, a densidade de carga é maior e as interações eletrostáticas são mais importantes, contribuindo para expandir o novelo polimérico e, por consequência, desfavorecendo os processos associativos. A estabilidade de agregados formados depende da natureza associativa das interações dos grupos envolvidos (-COOH e -OH) de sua distribuição e seu número, da taxa com que essas interações são quebradas e reconstituídas e, certamente, das repulsões entre grupos carregados (-COO-). No caso de amostras de CMC pouco substituídas, devido ao pequeno número de grupos substituintes, pode ser concluído que as interações eletrostáticas repulsivas são minimizadas e que a conformação enovelada das cadeias é favorecida, propiciando muitas interações associativas que são quebradas e reconstituídas rapidamente nos micro domínios em que ocorrem. A ocorrência desses cruzamentos reversíveis aumenta a atração efetiva entre os segmentos poliméricos, reduzindo sua afinidade pelo solvente e favorecendo a agregação. Para as amostras mais substituídas, o padrão de substituição também corresponde aos blocos de grupos carboximetil que, no entanto, vão se tornando mais longos e menos espaçados à medida que o DS aumenta (HEINZE et al, 1994). Nesses casos, um efeito de volume excluído eletrostático, devido à presença de mais grupos iônicos ao longo das cadeias,

contribui para que uma conformação mais estendida seja adotada, o que desfavorece a ocorrência de interações associativas e a estabilidade dos agregados formados. Assim, embora as cadeias poliméricas das amostras mais substituídas de CMC conservem parte de sua capacidade de interagir associativamente, as estruturas agregadas são menos estabilizadas e, portanto, mais facilmente dissociadas (CARASCHI, 1999).

### 3 CARBONATO DE CÁLCIO

Segundo Backfolk e colaboradores (2002), o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou calcita é proveniente do solo, calcário ou mármore, e é comumente usado como pigmento em dispersões de revestimento de papéis, em tintas ou como carga para papéis e plásticos. Tem atraído muito interesse devido à sua elevada pureza, além da possibilidade de alcançar um elevado teor de sólidos em suspensões aquosas mantendo sua viscosidade baixa. As aplicações do  $\text{CaCO}_3$  são determinadas pelos seguintes parâmetros: morfologia, estrutura, tamanho de partícula, pureza química e do comportamento em soluções aquosas (CHEN et al, 2010).

A investigação das propriedades elétricas da superfície do carbonato de cálcio tem sido o enfoque de inúmeros trabalhos na literatura (NYSTRON et al., 2003; WEDIN et al., 2004). Embora alguns autores enfatizem a importância do estado elétrico na interface do  $\text{CaCO}_3$  com a solução, muitos resultados ainda continuam sendo aparentemente inconsistentes. De acordo com Thompson e Pownall (1988), foram observadas discrepâncias no potencial elétrico dos cristais de  $\text{CaCO}_3$  quando dispersos em soluções aquosas de composição similar. Mesmo que muitas tentativas tenham sido feitas para explicar essas variações em função da interface da solução e da origem das cargas elétricas desse cristal, nenhuma correlação satisfatória foi alcançada. Por outro lado, atualmente alguns trabalhos mostram que a magnitude das cargas na superfície do  $\text{CaCO}_3$  pode variar com os diferentes processos de purificação, modificação do meio reacional através do uso de surfactantes, temperatura e com a razão volume da área da superfície/volume da solução (SONG et al, 2014).

Inúmeros estudos enfatizam a importância da presença dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  na superfície da calcita, os quais são responsáveis pelo controle dos mecanismos que governam a cinética de adsorção de substratos em sua superfície (CHEN et al, 2010). De acordo com Eriksson e colaboradores (2008), o equilíbrio de dissolução desses íons constitui um dos principais fatores responsáveis por afetar o potencial elétrico na superfície do  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, esse equilíbrio é fortemente influenciado pela pressão parcial do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e pelo pH da solução. Essencialmente, a concentração de  $\text{CO}_2$  presente no meio

influencia o caráter positivo e negativo da superfície da calcita, em que em altas concentrações de  $\text{CO}_2$  é observada uma disposição de cargas positivas, ao passo que em baixas, é evidenciada a presença de cargas negativas na superfície desse cristal (ERIKSSON, et al., 2008; ERIKSSON et al., 2007). Em outras palavras, a concentração de  $\text{CO}_2$  tende a provocar uma mudança no balanço de dissolução desses íons ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e, conseqüentemente, induzir a uma mudança do potencial elétrico da superfície (VANERREK et al., 2000). O pH constitui um outro fator importante e complexo para o entendimento das cargas na superfície do  $\text{CaCO}_3$ . Os prótons e hidróxidos afetam principalmente as cargas da superfície pela mudança no balanço de dissolução dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  em solução. Dessa forma, pode-se concluir que a interface  $\text{CaCO}_3$ /solução aquosa é um sistema complexo e dinâmico com íons dissolvendo e reprecipitando, comportamento esse que dificulta o entendimento dos mecanismos que governam a cinética de adsorção de diferentes moléculas, especialmente os polímeros.

#### 3.1 ADSORÇÃO DE POLÍMEROS NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

Existem diversas hipóteses sobre o mecanismo de adsorção de polissacarídeos sobre minerais, que apresentam principalmente as ligações de hidrogênio (BAKINOV et al., 1964; BALAJEE; IWASAKI, 1969; AFENYA, 1982; STEINBERG, 1982) e interações hidrofóbicas (WIE; FUERSTENAU, 1974; HAUNG et al., 1978; MILLER et al., 1983, 1984). Somasundaran (1969) e Khosla (et al, 1984) também propuseram a complexação química de amido nas superfícies de calcita e hematita.

Wang e Somasundaran (2005) avaliaram a adsorção de CMC sobre a superfície de talco em meio aquoso. Os autores observaram uma forte influência do pH e força iônica, evidenciando, portanto, a importância das interações eletrostáticas durante o processo de adsorção. De acordo com os resultados de modelagem molecular, a CMC apresenta uma estrutura helicoidal quando esta se encontra adsorvida, de modo que os grupos OH estejam em contato com a superfície do sólido. Além disso, as principais forças responsáveis pela adsorção da CMC na superfície do talco são uma combinação da interação eletrostática e ligações de hidrogênio, mais do que as interações hidrofóbicas.

Liu e colaboradores (2006) também estudaram a adsorção de CMC e outros polissacarídeos sobre o talco e observaram a seguinte ordem de densidade de adsorção dos polissacarídeos: CMC > CMS (carboximetilamido) > dextrana. Os autores propuseram que o processo de adsorção é governado pelas ligações de hidrogênio bem como pelas interações químicas entre os polissacarídeos

e os grupos metálicos presentes na superfície do talco. A maior densidade de adsorção da CMC comparada à dextrana foi atribuída aos seus grupos carboxilato, que favorecem a adsorção de forma mais significativa que os grupos hidroxila da dextrana, além de apresentar uma maior massa molar.

Khraisheh e colaboradores (2004) avaliaram o comportamento de adsorção da CMC em função da sua massa molar e da força iônica do meio. Os resultados das isotermas de adsorção apresentaram dois estágios de adsorção, que foram menos significantes para CMC de menor massa molar. Os autores observaram uma maior densidade de adsorção da CMC na superfície do talco quando CMC de maiores massas molares foram utilizadas, e que a presença de íons mostrou-se favorável ao processo de adsorção. Percebeu-se que a presença de cátions bivalentes ( $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) promove uma maior adsorção da CMC no talco quando comparados com cátions monovalentes ( $K^+$ ).

Nystrom e colaboradores (2002) investigaram as interações entre amido catiônico e calcita, variando o grau de substituição (0,2; 0,35 e 0,5) e a massa molar ( $3800$  e  $2 \times 10^6$  g/mol) do amido, além da temperatura ( $25$ ,  $35$  e  $45^\circ C$ ). Foi observado que a entropia e a baixa solubilidade do amido são os principais responsáveis pelo processo de adsorção e que a característica catiônica, tanto da calcita quanto do amido, gera uma força eletrostática de repulsão que dificulta a adsorção. Existe também a repulsão entre os substituintes catiônicos no amido, que entre outros fatores, dita a solubilidade deste em solução aquosa, e é influenciada pela adição de eletrólitos, que aumentam a densidade de adsorção do amido na calcita bem como sua floculação. Quanto à massa molar, os autores perceberam que quanto maior este parâmetro, maior a adsorção do amido em calcita.

Laskowski e colaboradores (2007) mostraram que os polissacarídeos são adsorvidos na superfície de minerais através da interação com os sítios metálicos hidroxilados presentes na superfície dos mesmos. Esta interação irá depender das características de acidez/basicidade destes sítios. Os autores perceberam que para uma superfície sólida com maior acidez, como por exemplo, o quartzo, a

adsorção dos polissacarídeos é reduzida, já quando a superfície do mineral apresenta um sítio metálico hidroxilado básico, a adsorção de polissacarídeos é aumentada.

### 3.1.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A interação de polissacarídeos com compostos metálicos hidroxilados é fortemente dependente do pH. Perry e Aplan (1985) estudaram a adsorção de diferentes polissacarídeos em pirita e observaram que a adsorção máxima ocorreu sempre em pH em torno de 7. A massa molar do polímero e o metal presente na superfície do mineral também estão entre os fatores que influenciam o processo de adsorção de polímeros na interface sólido-líquido.

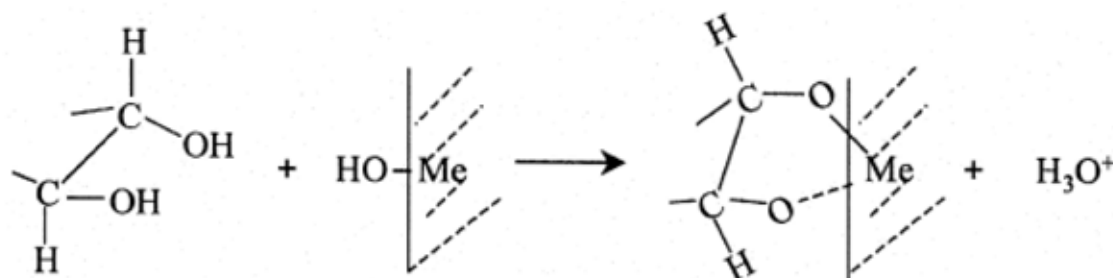
Alguns estudos mostram que os polissacarídeos interagem apenas com o metal hidroxilado presente na superfície do mineral (LIU et al, 2000). Porém, a forma com que ocorre esse processo inclui diversas hipóteses, como o descrito a seguir.

#### 3.1.1.1 HIPÓTESE DA INTERAÇÃO ÁCIDO/BASE

Em suspensões minerais, os grupos hidroxilados na superfície mineral podem doar ou receber um próton, se comportando então como um ácido de Bronsted ou base de Bronsted, respectivamente. A acidez de Bronsted irá depender do átomo do metal em que o grupo hidroxila está ligado.

De acordo com Liu e colaboradores (2000), o mecanismo de reação proposto entre os grupos hidroxila dos polissacarídeos e o metal hidroxilado presente na superfície do mineral, como mostrado na Figura 3, sugere que a superfície do mineral doa grupos  $-OH$ , enquanto os grupos hidroxila do polissacarídeo doam prótons, de modo a formar um complexo metal-polissacarídeo de cinco membros. Isto é, as espécies de metal hidroxilado do mineral se comportarão como uma base de Bronsted durante a interação com o polissacarídeo, de modo que quanto maior a basicidade, mais forte será a interação com o polissacarídeo.

**Figura 3** – Mecanismo de reação proposto entre os grupos hidroxila dos polissacarídeos e o metal hidroxilado



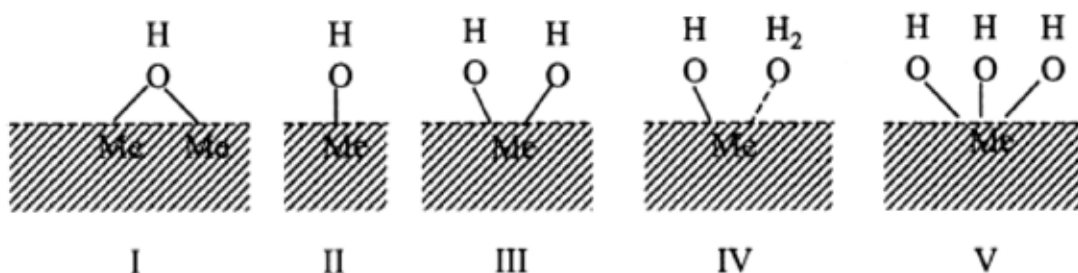
Fonte – Liu, 2000

Além da basicidade dos grupos de metais presentes na superfície do mineral, a densidade de adsorção também irá depender da quantidade desses grupos presentes.

### 3.1.1.2 ACIDEZ/BASICIDADE DO ÓXIDO DA SUPERFÍCIE

Schindler e Stumm (1987) mostraram que existem diferentes grupos hidroxila nas superfícies dos óxidos. Dependendo da valência do metal e seu número de coordenação, os grupos hidroxila da superfície podem se ligar a 2, 1, 1/2 e 1/3 dos átomos do metal, como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Estruturas possíveis de grupos hidroxila na superfície de sólidos



Fonte – Liu, 2000

Essas diferenças na disposição dos grupos hidroxila na superfície do sólido irão afetar as características ácido/base do sistema. Observando a Figura 3.4, percebe-se que os grupos hidroxila apresentados no tipo I possuem maior acidez do que os do tipo II (KAWAKAMI; YOSHIDA, 1985). Similarmente, os grupos hidroxila do tipo II são mais ácidos que os III e V.

Embora o complexo de cinco membros formado entre os grupos -OH em C-2/C-3 e os grupos hidroxila presentes na superfície do mineral seja possível, de acordo com Davidson (1967), o esquema de reação não se completa pois suas cargas não são balanceadas. A razão para propor esta reação foi baseada na redução do pH como resultado das interações polissacarídeos-mineral. Portanto, existe a necessidade de outra troca de íons para que se complete esta reação.

Os autores observaram que são necessários dois grupos hidroxila em um único sítio metálico simples para formar complexos. Assim, os grupos hidroxila dispostos na superfície do sólido como ilustrado na estrutura do tipo III são mais favoráveis à formação dos complexos, comparado aos tipos I e II. Provavelmente, esse efeito está relacionado com a hipótese de interação ácido/base, em virtude do tipo III ser mais básico do que o tipo I e II. Raju e colaboradores (1998) mostraram que os grupos -OH na posição C-6 dos polissacarídeos também participam da reação de complexação com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , além das posições C-2 e C-3. Baseado nesses resultados, é possível que dois ou três dos grupos -OH de um mero ou de meros

imediatamente adjacentes nos polissacarídeos possam se ligar ao átomo presente na superfície do sólido. Isso seria possível se os grupos hidroxila estivessem dispostos de acordo com os tipos III, IV e V, onde essas três formas apresentam basicidade relativamente alta, o que indica que a interação mineral-polissacarídeo se dá através da interação ácido-base.

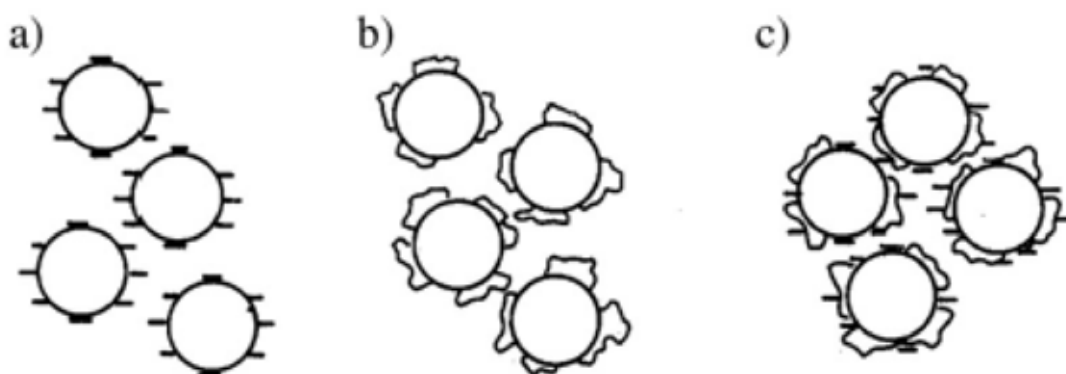
Estando a hipótese da interação ácido-base correta, a adsorção de polissacarídeos irá depender dos estados de valência, raio iônico, e do número de coordenação do metal presente na superfície do sólido. Estas características contribuem para a basicidade dos grupos hidroxila, que por sua vez ditam a interação com os polissacarídeos (LIU, 2000).

### 3.1.2 ADSORÇÃO DA CMC SOBRE O CARBONATO DE CÁLCIO

De acordo com Laskowski (2007), a adsorção de polímeros na superfície de sólidos dispersos em solução aquosa permite a formação de uma camada de proteção ao redor da partícula do sólido e, como esta camada adsorvida é hidrofílica, irá interagir fortemente com a água através de ligações de hidrogênio, minimizando assim a possibilidade da formação de agregados. Alguns polímeros iônicos, tais como a carboximetilcelulose, podem combinar os mecanismos estérico e eletrostático para estabilizar as dispersões de minerais, como mostra a Figura 5 (c).



**Figura 5** – Estabilização de suspensões minerais (a) eletrostática (b) estérica e (c) combinação de estabilização estérica e eletrostática



Fonte – (SATO; RUCH, 1980; NAPPER, 1983).

Em aplicações industriais, as propriedades de interface sólido-líquido precisam ser modificadas e ajustadas para melhorar o processo de dispersão e evitar a agregação das partículas. Por essa razão, polieletrólitos aniônicos são particularmente eficientes porque eles podem adsorver na superfície mineral e agir como agentes dispersantes e estabilizadores, mesmo quando submetidos a condições não favoráveis. Poliacrilatos são frequentemente usados em processos industriais para se atingir estabilidade coloidal, e este vem sendo utilizado, por exemplo, para estabilizar eletrostaticamente fluidos de carbonato de cálcio. Tem sido aceito que a adsorção de poliacrilatos em superfície de carbonato de cálcio é orientada, e que a complexação da superfície ocorre entre grupos de ácidos carboxílicos e sítios de cálcio hidratados na superfície do precipitado e ao redor do carbonato de cálcio. O processo de adsorção é então caracterizado por uma natureza endotérmica, que tem sido observada também na adsorção de poliacrilatos sobre TiO<sub>2</sub> (BHOMER, 1998).

Poucos se têm reportado sobre a adsorção da carboximetilcelulose sódica (Na-CMC) em carbonato de cálcio. De acordo com Backfolk (2002), o processo de adsorção da carboximetilcelulose sódica (NaCMC) em carbonato de cálcio é caracterizado por uma reação endotérmica, originada pela ligação dos grupos de áci-

do carboxílico da NaCMC nos sítios de cálcio hidratado presentes na superfície do CaCO<sub>3</sub>. Variações de entalpia também foram observadas entre os íons cálcio presentes no sobrenadante obtido nas suspensões de carbonato de cálcio, além das soluções de CaCl<sub>2</sub> e os grupos de ácidos carboxílicos presentes na NaCMC, sugerindo uma complexação das espécies em solução. Os autores ainda observaram que uma modificação no carbonato de cálcio através da pré-adsorção de um dispersante aniônico, como o poli (acrilato de sódio), permite a ocupação de sítios da superfície e reduz significativamente a afinidade da superfície do CaCO<sub>3</sub> pelo NaCMC, sugerindo que a NaCMC adsorve nos sítios de ácidos de Lewis presentes na superfície do CaCO<sub>3</sub>.

A adição de Na-CMC à suspensão de carbonato de cálcio ainda não completamente disperso e a adição de Na-CMC à suspensão já devidamente dispersa, envolve interações complexas em ambas as situações e as fases interfaciais. As interações entre os íons cálcio dissolvidos do carbonato de cálcio e Na-CMC não têm sido satisfatoriamente explicadas, mas é razoável assumir que as interações entre Na-CMC e espécies dissolvidas a partir de dispersões de carbonato de cálcio terão efeitos consideráveis na conformação e na solubilidade do Na-CMC (BACKFOLK, 2002).

## REFERÊNCIAS

ABDO, J.; HANEEF, M.D.; Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells, **Applied Clay Science**, v. 86, p. 76-82, 2013.

AFENYA, P.M.; Adsorption of xanthate and starch on synthetic graphite. **International Journal of Mineral Processing**, v.9, p. 303–319, 1982.

ALSABAGH, A.M; ABDU, A.I.; KHALIL, A.A.; AHMED, H.E.; ABOULROUS, A.A.; Investigation of some locally water-

soluber natural polymers as circulation loss control agents during oil fields drilling, **Egyptian Journal of Petroleum**, 2014.

BACKFOLK, K.; LAGERGE, S.; ROSENHOLM, J.B.; EKLUND, D.; Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 248, p. 5–12, 2002.

BACHMANN, R.T.; JOHNSON, A.C.; EDYVEAN, R.G.J.; Biotechnology in the petroleum industry: An overview, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 86, p. 225-237, 2014.

BAKINOV, K.G.; VANEV, I.I.; GORLOVSKI, S.I.; EROPKIN, U.I.; ZASHIKHIN, N.V.; KONEV, A.S.; New methods of sulfide concentrate upgrading, **7th International Mineral Processing Congress**, New York., 1964.

BALAJEE, S.R.; IWASAKI, I.; Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores. Trans. **AIME** **244**, p. 401–406, 1969.

BARNES, H.A.; Thixotropy - a review. **Journal of Non-Newton Fluid Mechanics**, v.70, p. 1–33, 1997.

BAYARRI, S.; TOMÁS, L.G.; COSTELL, E.; Viscoelastic properties of aqueous and milk systems with carboxymethyl cellulose, **Food Hydrocolloids**, v.23, p.441–450, 2009.

BEAUSSART. A., MIERCZYNSKA-VASILEV, A., BEATTIE, D.A., Evolution of carboxymethyl cellulose layer morphology on hydrophobic mineral surfaces: Variation of polymer concentration and ionic strength, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, p. 303–310, 2010.

BOHMER, M.R.; ZEEUW, E.A.; KOPE, J.M.; Kinetics of Particle Adsorption in Stagnation Point Flow Studied by Optical Reflectometry, **Journal of Colloid and Interface science**, v. 197, p. 242-250, 1998.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V.; Drilling fluids: State of the art, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.14, p. 221-230, 1996.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA, S. P. F.; Influência do Grau de Substituição e da Distribuição de Substituintes Sobre as Propriedades de Equilíbrio de Carboximetilcelulose em Solução Aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Abr/Jun, p. 70-77, 1999.

CHEN, Y.; JI, X.; ZHAO, G.; WANG, X.; Facile preparation of cubic calcium carbonate nanoparticles with hydrophobic properties via a carbonation route, **Powder Technology**, v.200, p. 144–148, 2010.

DAVIDSON, E.A.; Carbohydrate Chemistry, **Holt, Rinehart and Winston**, 441 p., New York, 1967.

DESAI, H.; AFFES, S.; RAHMAN, M.; WILLIAMS, G.; Drilling Offshore HT/HP wells in Environmentally sensitive area using water-based mud, SPE/IADC 104051, **Indian Drilling Technology Conference and Exhibition**, Mumbai, 2006.

ERIKSSON, R.; MERTA, J.; ROSENHOLM, J.B.; The calcite/water interface II. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 326, p. 396-402, 2008.

ERIKSSON, R.; MERTA, J.; ROSENHOLM, J.B.; The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 184-193, 2007.

EZELL, R.G.; EZZAT, A.M.; TURNER, J.K.; New Filtration-control polymer for improved brine-based Reservoir Drilling-Fluids Performance at Temperatures in Excess of 400°F and High Pressure. **International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**, Louisiana, USA, SPE 128119, 2010.

HAMED, S.B.; BELHADRI, M.; Rheological properties of biopolymers drilling fluids, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.67, p. 84–90, 2009.

HAUNG, H.H.; CALARA, J.V.; BAUER, D.L.; MILLER, J.D.; Adsorption reaction in the depression of coal by organic colloids. **Recent Developments in Separation Science**, v. 4, p. 115–133, 1978.

HEINZE, T.; ERLER, U.; NEHLS, I.; KLEMM, D.; Determination of the substituent pattern of heterogeneously and homogeneously synthesized carboxymethyl cellulose by using high-performance liquid chromatography, **Macromolecular Materials and engineering**, v.215, p. 93–106, 1994.

KAISTNER, u.; HOFFMANN, H.; DONGES, R.; HILBIG, J.; Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose, **Colloids Surfaces A: Physicochem**, v. 123-124, p. 307-328, 1996.

KAWAKAMI, H.; YOSHIDA, S.; Quantum-chemical studies of alumina. Part 1.—Brønsted acidity and basicity, **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions 2, v. 81, p. 1117-1127, 1985.

KHOSLA, N.K.; BHAGAT, R.P.; GANDHI, K.S.; BISWAS, A.K.; Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch adsorption systems, **Colloids and Surface**, v.8, p. 321–336, 1984.

KHRAISHEH, M., HOLLAND, C., CREANY, C., HARRIS, P., PAROLIS., L. Effect of molecular weight and concentration on the adsorption of CMC onto talc at different ionic strengths. **International Journal of Mineral Processing**, v.75, p. 197– 206, 2005.

KULICKE, W.M.; KULL, A.H.; KULL, W.; THIELKING, H.; Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behavior, **Polymer**, v.37,p. 2723–2731, 1996.

LASKOWSKI, J.S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C.T.; Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface, **International Journal of Mineral Processing**, v.84, p. 59–68, 2007.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J.S.; The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, **International Journal of Mineral Processing**, v.60, p. 229–245, 2000.

LIU G.; FENG, Q.; OU, L.; LU, Y.; ZHANG, G; Adsorption of polysaccharide onto talc, **Minerals Engineering**, v.19, p. 147–153, 2006.

MAHTO, V.; SHARMA, V.P.; Rheological study of a water based oil well drilling fluid, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.45, p. 123– 128, 2004.

MENEZES R.R.; MARQUES, L.N.; CAMPOS, L.A.; FERREIRA, H.S.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids, **Applied Clay Science**, v.49, p.13-20, 2010.

MILLER, J.D.; LASKOWSKI, J.S.; CHANG, S.S.; Dextrin adsorption by oxidized coal, **Colloids and Surface**, v.8, p. 137–151, 1983.

MILLER, J.D.; LIN, C.L.; CHANG, S.S.; Coadsorption phenomena in the separation of pyrite from coal by reverse flotation, **Coal Prep**, v.1, p. 21–38, 1984.

NAPPER, D.H., Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. **Academic Press**, 1983.

NYSTROM, R.; BACKFOLK, K.; ROSENHOLM, J.B.; NURMI, K.; Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch; **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 219, p.55-/66, 2003.

PÉREZ, R.M.; SIQUIER, S.; RAMÍREZ, N.; MÜLLER, A.J.; SÁEZ, A.E.; Non-Newtonian annular vertical flow of sand

- suspensions in aqueous solutions of guar gum. **Journal of Petroleum. Science. Engineer**, v.44, p. 317–331, 2004.
- PERRY, R.W.; APLAN, F.F.; Polysaccharides and xanthated polysaccharides as pyrite depressants during coal flotation, **1st Int. Conf. on Processing and Utilization of High Sulfur Coals**, Elsevier, p. 215–238, 1985.
- PIVEL, M.A.G.; FREITAS, C.M.D.S.; COMBA, J.L.D.; Modeling the discharge of cuttings and drilling fluids in a deep-water environment, **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56 p. 12-21, 2009.
- PRADO, H.J.; MATULEWICZ, M.C.; Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications, **European Polymer Journal**, v. 52, p. 53-75, 2014.
- RAJU, G.B.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W.; Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, p. 1–6, 1998.
- RHOR, T.G.; **Estudo Reológico da mistura carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano**. 124f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.
- RUBISTEIN, M.; DOBRYNIN, A.V.; Solutions of Associative Polymers, **TRIP**, v. 5, N. 6, 1997.
- SATO, T., RUCH, R.; Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. **Marcel Dekker**, 1980.
- SCHINDLER, P.W.; STUMM, W.; The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals, **Aquatic Surface Chemistry**, Wiley, p. 83–110, 1987.
- SOMASUNDARAN, P.; Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, p. 557–565, 1969.
- SONG, J.; CHENG, H.; SHEN, X.; HU, J.; TONG, H.; Characterization of calcium carbonate crystals in pigeon yolk sacs with different incubation times, **Micron**, v.60, p.39-48, 2014.
- STEENBERG, E.; The Depression of Natural Floatability of Talc: the Mechanism Involved in the Adsorption of Organic Reagents of High Molecular Mass. **DSc Thesis, Potchefstroom University of Christian Higher Education**, Johannesburg, 1982.
- THOMPSON, D. W.; POWNALL, P. G.; Surface electrical properties of calcite: **Journal of Colloid and Interface Science**, v.131, p. 74-82, 1988.
- THÓRHALLSSON, S.; PÁLSSON, B.; HÓLMGEIRSSON, S.; INGASON, K.; MATTHÍASSON, M.; BÓASSON, H.A.; SVERRISSON, H.; Well design for the Iceland Deep Drilling Project (IDDP), **Geothermics**, v.49, p. 16-22, 2014.
- VANEREC A.; ALINCE B.; VAN DE VEN T. G. M.; Interaction of calcium carbonate fillers with pulp fibres : Effect of surface charge and cationic polyelectrolytes, **Journal of pulp and paper science**, v. 26, p. 317-322, 2000.
- WAN, T.; YAO, J.; ZISHUN, S.; LI, W.; JUAN, W.; Solution and drilling fluid properties of water soluble AM-AA-SSS copolymers by inverse microemulsion, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.78, p. 334–337, 2011.
- WANG, J.; SOMASUNDARAN, P.; Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid–liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 75–83, 2005.
- WEDIN, P.; MARTINEZ. C.J.; LEWIS, J.A.; DAICIC, J.; BERGSTRÖM, L.; Stress development during drying of calcium carbonate suspensions containing carboxymethylcellulose and latex particles, **Journal of Colloid and Interface Science** v. 272, p. 1–9, 2004.

WIE, J.M.; FUERSTENAU, D.W.; The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite, **Int. J. Miner. Process**, v.1, p. 17–32, 1974.

ZHANG, L.; TAN, Y.; LI, Z.; Multifunctional Characteristics of New Carboxymethylcellulose-Based Graft Copolymers for Oilfield Drilling, **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p. 195–201, 2000.

YANG, F.; LI, G.; HE, Y.; REN, F.; WANG, G.; Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, **Carbohydrate Polymers**, v.78, p. 95–99, 2009.

