

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ – UFS)

GEORGE ROCHA SANTOS LIMA

**SINTESE DE ADITIVO POLIMÉRICO CORRETOR DE PERFIL DE
ESCOAMENTO DE ÓLEO PESADO**

SÃO CRISTÓVÃO (SE)

2017

GEORGE ROCHA SANTOS LIMA

**SINTESE DE ADITIVO POLIMÉRICO CORRETOR DE PERFIL DE
ESCOAMENTO DE ÓLEO PESADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como pré-requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Gisélia Cardoso

SÃO CRISTÓVÃO/SE

2017

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

A447e Lima, George Rocha Santos
Síntese de aditivo polimérico corretor de perfil de escoamento de óleo pesado / George Rocha Santos Lima ; orientadora Gisélia Cardoso. – São Cristóvão, 2017.
83 F. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Engenharia química. 2. Petróleo. 4. Reologia. 5. Petróleo - escoamento.
I. Cardoso, Gisélia, orient. II. Título

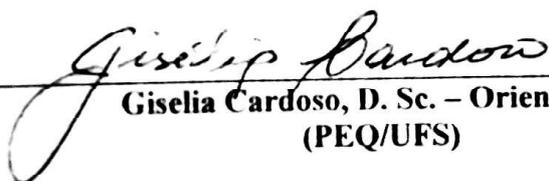
CDU: 665.6

GEORGE ROCHA SANTOS LIMA

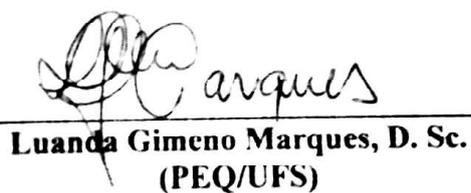
**SINTESE DE ADITIVO POLIMÉRICO CORRETOR DE PERFIL
DE ESCOAMENTO DE ÓLEO PESADO**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe em 17 de Agosto de 2017.

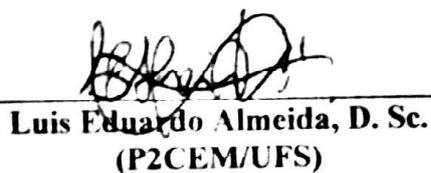
BANCA EXAMINADORA



Giselia Cardoso, D. Sc. – Orientadora
(PEQ/UFS)



Luanda Gimeno Marques, D. Sc.
(PEQ/UFS)



Luis Eduardo Almeida, D. Sc.
(P2CEM/UFS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que o fizeram possível direta ou indiretamente.

Primeiramente agradeço aos meus pais pelo apoio e incentivo dado em toda a trajetória acadêmica;

À minha orientadora, professora Dr^a Giselia Cardoso pela orientação, paciência e por acreditar em mim e neste trabalho;

Aos colegas do LDCMat, principalmente Denes e Rose, pela ajuda em todas as fases do desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do mestrado, sem os quais a jornada certamente seria mais dura e cansativa, obrigado pelos momentos de descontração.

Aos professores do PEQ por compartilharem seu conhecimento e sempre estarem aptos a ajudar a qualquer momento.

E agradeço também a minha noiva, Alexsandra, por estar comigo em todos os altos e baixos dessa jornada, sempre paciente e pronta para ser meu porto seguro a qualquer momento dessa caminhada.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A extração e a manutenção da produção de óleo pesado são hoje o grande desafio da indústria de petróleo. A injeção de fluidos contendo aditivos poliméricos para correção de perfil de escoamento de óleo representa uma das diversas técnicas que permitem alcançar, com objetividade, uma melhoria do escoamento de óleo pesado. A fim de aumentar a interação entre a fase aquosa e o óleo, monômeros hidrófobos são adicionados às cadeias principais do polímero para gerar interação mútua entre as duas fases e também aumentar a viscosidade do meio aquoso. Processos de polimerizações em emulsão inversa e polimerização em micro emulsões, assim como a polimerização micelar têm sido empregados na obtenção de polímeros para uso como aditivo em processos industriais. Neste trabalho, foi utilizado o processo de polimerização micelar, de monômeros hidrófobos sintetizados a partir das moléculas de 1,4 e 1,3 – diaminobenzeno e 4-aminopiridina na presença de cloreto de metacrilato, previamente sintetizado com rendimentos entre 46,59 e 66,57% em massa. A polimerização com os monômeros 1,4 e 1,3 – diaminobenzeno não ocorreu devido a oxidação dos mesmos no tempo de reação. A polimerização da 4-metacrilamidopiridina com os teores de modificante 0,5, 1, 2,5, 5 e 10% em massa ocorreu, sendo que os melhores resultados de viscosificação foram obtidos o teor de 5% em massa, onde as viscosidades aparentes apresentaram valores, aproximadamente, 4,5 vezes maiores que o da água e 2,9 vezes maior que o da poliácridamida. Analisando o efeito viscosificante de acordo com a concentração do aditivo sintetizado, em meio aquoso, percebe-se que maiores viscosidades foram alcançadas com maiores concentrações de aditivo, sinalizando um efeito linear entre ambos. Testes com salmoura contendo alguns sais (NaCl, KBr, CaCl₂ e Na₂S₂O₃) mostraram que o produto obtido apresenta forte dependência com relação a concentração dos mesmos, afetando o comportamento reológico, com diminuição do caráter pseudoplástico com relação à solução aquosa na ausência de sais (sendo os índices de comportamento de $n_{5\%} = 0,6986$ e $0,8081 \leq n_{5\%, \text{sal}} \leq 0,9028$). A energia de ativação de fluxo também é afetada com o tipo de íon adicionado, tendo valores mantidos entre 5,35535 kJ/mol para adição de KBr e 14,71416 kJ/mol na presença de CaCl₂ o que indica uma influência da valência dos íons em solução.

Palavras-chave: escoamento; óleo pesado; petróleo; reologia; síntese.

ABSTRACT

The extraction and maintenance of heavy oil production is the biggest challenge of the oil industry today. The injection of fluids containing polymer additives for oil flow profile correction represents one of the several techniques that allow, objectively, achieving an improvement in the heavy oil flow. In order to increase the interaction between the aqueous phase and the oil, hydrophobic monomers are graft to the main chains of the hydrophilic polymer to generate a mutual interaction between the two phases, increasing also the viscosity of the aqueous medium. Polymerization processes in inverse emulsion and polymerization in micro emulsions as well as micellar polymerization have been used in order to obtain polymers for use as additives in industrial processes. In this work, the micellar polymerization process was used, starting with hydrophobic monomers synthesized from the 1,4 - and 1,3 - diaminobenzene and 4 - aminopyridine molecules reacted with methacryloyl chloride, previously synthesized with yields between 46,59 and 66 , 57%. For the monomers of 1, 4 and 1, 3 - diamidobenzene the polymerization did not occur due to their oxidation over time. Modifying the polyacrylamide with 4-methacrylamidopyridine, the contents used were 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 and 10.0%, but the best results were obtained for the 5.0% content, where the apparent viscosities presented values, approximately, 4.5 times higher than the water and 2.9 times higher than pure polyacrylamide. Analyzing the viscosifying effect according to the concentration in aqueous solution it is noticed that higher viscosities were obtained for higher concentrations, indicating a linear effect between them. The results show that the product has a high dependence on the salt concentration, affecting the rheological behavior, decreasing the pseudoplastic character, comparing to the solution without the presence of salts ($n_{5\%} = 0,6986$ and $0.8081 \leq n_{5\%, \text{ salt}} \leq 0.9028$). The activation energy is affected according to the type of ion added, having values between 5.35535 and 14.71416 kJ / mol.

Keywords: flow; heavy oil; oil; rheology; synthesis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição elementar média do petróleo (porcentagem mássica).	15
Tabela 3.2 - Classificação do petróleo de acordo com sua composição química. (S = saturados; P = parafinas; N = naftênicos; AA = aromáticos + resinas + asfaltenos).	16
Tabela 3.3 - Classificação de petróleo segundo o °API	17
Tabela 3.4 - Modelos reológicos adotados amplamente na literatura.	36
Tabela 6.1 – Parâmetros reológicos das soluções poliméricas segundo o modelo de Lei de Potência.	69
Tabela 6.2 – Tabela de Parâmetros da equação de Arrhenius para soluções poliméricas.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Distribuição das jazidas de petróleo de um total de 9 a 13 trilhões de barris.	20
Figura 3.2 - Ilustração do sistema de recuperação de petróleo por injeção de água e gás, dada a similaridade do seu arranjo físico.	22
Figura 3.3 - Representação esquemática do modelo de nucleação micelar.	30
Figura 3.4 - Taxa de polimerização para cada intervalo do mecanismo de nucleação micelar.	31
Figura 3.5 - Representação da distribuição de pesos moleculares.	33
Figura 3.6 - Fluidos não dependentes do tempo.	35
Figura 3.7 – Fluidos Dependentes do Tempo	36
Figura 5.1 - Aparato experimental para produção de cloreto de metacrilóila.	43
Figura 5.2 - Aparato experimental para produção de comonômeros e polimerização.	44
Figura 6.1 – Reação entre o cloreto de benzoíla e o ácido metacrílico.....	49
Figura 6.2 – Comportamento cinético da formação de cloreto de metacrilóila.	50
Figura 6.3 – Fotografia da parte inferior do erlenmeyer contendo Cloreto de Metacrilóila (a). Fotografia do cloreto de metacrilóila depositada nas paredes do erlenmeyer (b).	50
Figura 6.4 - Espectro de infravermelho do cloreto de metacrilóila sintetizado.	51
Figura 6.5 – Fotografia do Composto intermediário metainstável a ser introduzido na acrilamida por substituição do grupo hidroxila. de 1, 4 –Diaminobenzeno (a) e 1, 3 –Diaminobenzeno (b).	52
Figura 6.6 – Espectro infravermelho do composto instável 1, 4 – diamidobenzeno.	53
Figura 6.7 – Espectro de infravermelho do de 1,3 – diamidobenzeno.	53
Figura 6.8 – Espectro de infravermelho do de 4-aminopiridina.	54
Figura 6.9– Espectro de infravermelho da poliacrilamida.	55
Figura 6.10 – Espectro de infravermelho da com 5% de 4 –metacrilamidopiridina.	55
Figura 6.11 – Teor de umidade em base úmida com relação ao tempo de liofilização.	57
Figura 6.12 – Aparência final do polímero após processo de secagem.	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 Petróleo	15
3.1.1 - <i>Classificação do Petróleo</i>	16
3.2 Propriedades dos Fluidos e da Rocha Reservatório	17
• <i>Porosidade</i>	18
• <i>Permeabilidade</i>	18
• <i>Saturação</i>	19
• <i>Viscosidade</i>	19
• <i>Tensão interfacial</i>	19
3.3 A Produção de Petróleo	20
3.4 Métodos de Recuperação	20
3.4.1 <i>Recuperação Secundária</i>	21
<i>Injeção de Água</i>	21
<i>A injeção de gás</i>	22
3.4.2 <i>Métodos de Recuperação Avançada (Terciária)</i>	23
<i>Métodos Térmicos</i>	23
<i>Métodos Miscíveis</i>	23
<i>Métodos Químicos</i>	24
3.5 Polímeros	25
3.5.1 <i>Mecanismo de Polimerização por Emulsão</i>	28
1.1.1 <i>Cinética de Polimerização</i>	29
1.1.2 <i>Distribuição de Massa Molar de Polímeros</i>	32
1.1.3 <i>Reologia de Polímeros</i>	34
1.2 Polímeros Usados na Recuperação Avançada de Petróleo	37
1.2.1 <i>Poliacrilamidas</i>	37
1.2.2 <i>A forma física dos Polímeros para Recuperação Avançada de Petróleo</i>	39
4. REVISÃO DA LITERATURA	39
5. MATERIAIS E MÉTODOS	41
5.1 Reagentes	41
5.2 Metodologia	42

5.2.1	<i>Síntese de Monômero Hidrófobo</i>	43
5.2.2	<i>Síntese dos Copolímeros</i>	45
5.2.3	<i>Processo de Liofilização</i>	45
5.3	Caracterização de Materiais	46
5.3.1	<i>Determinação da Massa Molar Viscosimétrica</i>	46
5.3.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	47
5.3.3	<i>Caracterização Reológica dos Polímeros</i>	48
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
6.1	Produção de cloreto de metacrilato	49
6.2	Produção de comonômeros hidrófobos	51
6.3	Produção dos polímeros	54
6.3.1	<i>Produção da poliacrilamida sem modificação</i>	54
6.3.2	<i>Poliacrilamida modificada com o 1,4 -dimetacrilamidobenzeno</i>	55
6.3.3	<i>Poliacrilamida modificada com o 1,3 -dimetacrilamidobenzeno</i>	56
6.3.4	<i>Poliacrilamida modificada com o 4 -metacrilamidobenzeno</i>	56
6.4	O Processo de Secagem	57
6.5	Determinação da massa Molar Viscosimétrica	59
6.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	61
6.7	Caracterização Reológica dos Copolímeros	63
6.7.1	<i>Avaliação do comportamento reológico frente aos vários teores de modificantes</i>	63
6.7.2	<i>Influência da concentração de copolímero no comportamento reológico</i>	64
6.7.3	<i>Adequação ao modelo reológico</i>	66
6.7.4	<i>Efeitos da Salinidade sobre o comportamento reológico</i>	68
7.	CONCLUSÕES	73
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios o petróleo tem exercido extrema importância no desenvolvimento da humanidade, usado desde rituais fúnebres na antiguidade até conquistas espaciais contemporaneamente. O passar do tempo apenas consolidou a indústria petrolífera como uma das mais influentes economicamente no mundo, movimentando bilhões de dólares através dos seus produtos derivados, considerados o alicerce das necessidades do mundo moderno.

Sendo produzido mais de seis mil derivados espalhados pela indústria de derivado de petróleo, a demanda pelo óleo bruto é crescente, fazendo com que os grandes produtores deparem-se com três grandes desafios: a descoberta, a exploração de novas jazidas e o desenvolvimento de extração de óleo em campos maduros, óleos pesados e ultra viscosos.

Além disso, desde a crise do petróleo, que abalou a economia mundial, na década de 1970, através da elevação dos custos do barril devido a sua escassez, foi percebido que a capacidade produtiva plena dos reservatórios não estava sendo alcançada. Logo, surgiu a necessidade de investimento em tecnologias alternativas que aumentassem o fator de recuperação do óleo contido nos reservatórios, superando as já obtidas taxas de 15 a 30%. Os métodos de recuperação secundária de petróleo, onde fluidos são injetados no reservatório com o propósito de aumentar o gradiente de pressão no mesmo fazendo com que o óleo seja produzido, surgiram como forma de aumentar a produção de petróleo nos campos existentes. Esses métodos aumentavam a recuperação em até 35%, fator considerado ainda baixo. Na tentativa de aumentar os fatores de recuperação dos reservatórios, os métodos mecânicos da recuperação secundária foram aliados a modificação de parâmetros físico-químicos dos fluidos a serem produzidos, surgindo assim a recuperação terciária de petróleo, ou métodos de recuperação avançada.

Dentre os métodos de recuperação avançada, os métodos químicos apresentam maior destaque. Entre eles, a injeção de soluções poliméricas é o método mais utilizado com sucesso na indústria de extração de petróleo. Nesta técnica, usa-se uma solução polimérica aquosa como fluido de injeção, fazendo com que a viscosidade do fluido deslocante se assemelhe à do deslocado, fazendo com que a frente de deslocamento aquosa seja retardada, aumentando assim a área de varrido no reservatório. O desafio principal desse método é o desenvolvimento de polímeros mais resistentes às condições de reservatório.

Atualmente, polímeros como a goma xantana e as poliacrilamidas são amplamente utilizadas para este fim. Por ser um polímero sintético, as poliacrilamidas recebem atenções especiais neste processo. A fim de garantir maior viscosidade à fase aquosa, as mesmas passam por um processo de hidrólise, o que lhe confere cargas eletrolíticas e capacidade de emaranhamento entre cadeias, porém, na presença de eletrólitos acaba por formar complexos com os sais disponíveis na formação rochosa, o que diminui sua disponibilidade em solução, fazendo com que a viscosidade aparente da fase aquosa caia.

Para aumentar a viscosidade da fase aquosa e reduzir o efeito causado pelos sais disponíveis, as poliacrilamidas estão sendo modificadas com monômeros hidrófobos, que fazem com que o polímero tenha capacidade de se associar em partes com a fase oleosa. Essa associação garante que a solução oleosa será arrastada com velocidade próxima a do fluido deslocante.

A síntese destes polímeros é feita por polimerização em emulsão do tipo micelar onde o monômero hidrófobo é mantido disperso em solução aquosa pela ação de emulsificantes. Esse sistema reacional permite uma maior homogeneidade do produto final, formando copolímeros com moléculas hidrofóbicas bem distribuídas e com maior uniformidade de peso molecular médio.

No ambiente pré-sal, as condições extremas de pressão, temperatura, salinidade e profundidade fazem com que esse método seja pouco aplicado, daí o desafio tecnológico atual ser a adaptação de moléculas poliméricas a tais condições fazendo com que os fatores de recuperação obtidos sejam tão bons quanto aqueles obtidos em sistemas comuns.

2. OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

- Sintetizar um aditivo polimérico capaz de melhorar o perfil de escoamento de óleo pesado em sistema de recuperação avançada de petróleo.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar as moléculas polimérica capazes de fornecer as melhores características fluidodinâmicas e reológicas para correção de perfil de escoamento de óleo pesado;
- Definir as condições de síntese para a molécula selecionada;
- Acompanhar o processo de síntese através dos intermediários formados;
- Caracterizar a molécula sintetizada em termos das propriedades mais importantes para seu desempenho em reservatório, como viscosidade aparente, resistência a degradação térmica e energia de ativação de fluxo;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Petróleo

Não há como desassociar a história do petróleo ao desenvolvimento da sociedade mundial, ao decorrer dos anos. Registros mais remotos de sua aplicação datam de pouco antes dos anos 2000 AC, sendo aplicado em sua forma bruta ou mais refinado, a partir de seus derivados. Nos primórdios, quando a única fonte de obtenção do petróleo era a partir da exsudação natural, suas aplicações eram restritas à calafetação de embarcações, assentamento de tijolos, pavimentação de estradas e embalsamamento dos mortos (THOMAS, 2004). Já no cenário atual, o petróleo aparece como componente básico de milhares de itens, sendo seu uso majoritário (90%) na produção de combustíveis. O uso de seus derivados mudou a vida e os hábitos da sociedade moderna, de forma a tornar o petróleo a principal base econômica e mais importante item classificador geopolítico moderno (MELO, 2008).

Por definição, o petróleo é uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos que ocorrem apenas de forma não artificial. Essa mistura é caracterizada pela presença de hidrocarbonetos (cerca de 90% do seu total) e outros derivados sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. No estado líquido, o petróleo é uma substância inflamável, com densidade menor que a água e cor variando entre o negro e o castanho, dependendo da sua origem e, por conseguinte, sua composição (ZÍLIO & PINTO, 2002).

A composição elementar média do petróleo é dada na *Tabela 3.1* (THOMAS, 2004).

Tabela 3.1 - Composição elementar média do petróleo (porcentagem mássica)

Elemento	Fração (%)
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2
Metais	<0,3

Fonte: adaptado de Thomas (2004)

Os hidrocarbonetos do petróleo são classificados de acordo com o número de carbonos e as ligações que os mesmos formam entre si. Thomas (2004) e Zílio & Pinto (2002) dividem os mesmos em:

Hidrocarbonetos saturados (alcanos) – Os átomos de carbono disponíveis na cadeia são unidos por ligações simples, podendo ser divididos em Parafínicos Normais (de cadeia linear), Parafínicos Ramificados (com ramificações formadas por radicais adicionados a cadeia principal) e Naftênicos (os átomos de carbono se dispõem em forma de anel).

Hidrocarbonetos insaturados – Os átomos de carbono apresentam ligações duplas (alcenos) ou triplas (alcinos) entre seus átomos.

Hidrocarbonetos aromáticos – Os átomos de carbono se dispõem na forma de anel, porém apresentam ligações duplas e triplas entre si, tendo como forma mais simples o benzeno.

Resinas e Asfaltenos – Compostos policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio.

3.1.1 - Classificação do Petróleo

A classificação do petróleo depende principalmente da finalidade que será dada ao mesmo. Na indústria petroquímica em geral, esta é voltada à composição química ou propriedades físicas do petróleo e as suas respectivas frações. Sobre este ponto de vista, a classificação mais aceita é a proposta por Tissot & Welte (1984), que analisaram cerca de 550 tipos de petróleo diferentes, levando em consideração os teores de hidrocarbonetos presentes nos mesmos. A classificação descrita por eles é descrita na *Tabela 3.2*.

Tabela 3.2 - Classificação do petróleo de acordo com sua composição química. (S = saturados; P = parafinas; N = naftênicos; AA = aromáticos + resinas + asfaltenos)

Tipo de Petróleo	Concentração no Petróleo		Teor de Enxofre
Parafínicos	S > 50% AA < 50%	P > N P > 40%	< 1%
Parafínicos-Naftênicos		P ≤ N P ≤ 40%	
Naftênicos		N > P N > 40%	
Aromáticos Intermediários	S ≤ 50% AA ≥ 50%	P > 10%	> 1%
Aromáticos Asfálticos		P ≤ 10% N ≤ 25%	
Aromáticos Naftênicos		P ≤ 10% N ≥ 25%	Geralmente < 1%

Fonte: Adaptada de Zílio & Pinto (2002)

Um outro método de classificação bastante utilizado foi criado pelo *American Petroleum Institute* (API) e leva em consideração a massa específica relativa (ρ^*) dos óleos analisados, como descrita pela **Eq. 1**. A partir dela, os óleos são classificados em vários graus, sendo que os com maior graduação são os melhores em termos de escoamento, pois são mais leves, porém em termos econômicos, são mais caros (LAMMOGLIA & SOUZA FILHO, 2012).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho^*} - 131,5 \quad \text{Eq. 1}$$

Órgãos nacionais e internacionais usam a metodologia API para a classificação do petróleo, como mostra a *Tabela 3.3*.

Tabela 3.3 - Classificação de petróleo segundo o $^{\circ}$ API.

Órgãos	Grau API ($^{\circ}$)			
	Óleo Leve	Óleo Médio	Óleo Pesado	Óleo Ultra pesado
OPEP	$\geq 32,0$	26,0 - 32,0	10,5 - 26,0	$\leq 10,5$
Petrobras <i>Onshore</i>	$\geq 32,0$	19,0 - 32,0	14,0 - 19,0	$\leq 14,0$
Petrobras <i>Offshore</i>	$\geq 32,0$	18,0 - 32,0	13,0 - 18,0	$\leq 13,0$
ANP	$\geq 31,1$	22,3 - 31,1	12,0 - 22,3	$\leq 12,0$

Fonte: Adaptado de Cunha (2010)

3.2 Propriedades dos Fluidos e da Rocha Reservatório

O petróleo é gerado pela transformação química de matéria orgânica acumulada em rochas sedimentares, chamadas de rochas geradoras, quando em condições de temperatura e pressão adequadas, ao decorrer de tempos geológicos, sobre um ambiente profundo de sedimentação. Após sua formação, o petróleo migra para a rocha reservatório, onde fica retida sob a rocha capeadora (ou selante). O processo de migração do petróleo, pode se dar por duas formas distintas: a migração primária e a secundária. Na migração primária o processo ocorre pelo microfraturamento das rochas geradoras que possuem baixa permeabilidade. Já a migração secundária diz respeito ao processo de migração natural quando a rocha geradora apresenta alta permeabilidade (ROSA *et al.*, 2011).

Conhecer as propriedades físicas da rocha e suas interações com o reservatório são essenciais para entender e avaliar o desempenho de um reservatório petrolífero. Sua composição apresenta desde sedimentos compactados de areia, ou arenito, até calcário ou

mármore. Essa estrutura geológica influencia diretamente em propriedades importantes como a porosidade e a permeabilidade, parâmetros fundamentais na definição e controle das propriedades de transporte associadas ao reservatório (AHMED, 2010). As propriedades mais importantes a serem consideradas são:

- *Porosidade*: Pode ser considerada uma forma de medir diretamente a capacidade da rocha de armazenar fluidos. Ela pode ser definida como absoluta (ϕ_a) ou relativa (ϕ_e). A porosidade absoluta é definida como a razão entre o volume de vazios (V_v) e o volume total (V_t) da rocha amostrada, como descrito na **Eq. 2**.

$$\phi_a = \frac{V_v}{V_t} \quad \text{Eq. 2}$$

Já a porosidade relativa é a relação entre o volume de vazios interligados (V_{ef}) pelo volume total da rocha (V_t), de acordo com a **Eq. 3**. Essa é considerada a mais importante, já que os espaços interconectados é que favorecem ao escoamento do petróleo.

$$\phi_e = \frac{V_{ef}}{V_t} \quad \text{Eq. 3}$$

- *Permeabilidade*: Uma das propriedades mais importantes dos materiais particulados é a permeabilidade (K), que em termos práticos, mede a capacidade de uma formação de permitir o escoamento de fluidos. Esta propriedade é definida pela Lei de Darcy, como descrita na **Eq. 4**, considerada a ferramenta matemática mais importante na engenharia de reservatórios (AHMED, 2010).

$$K_x = -\frac{1}{v_x \mu} \frac{dP}{dx} \quad \text{Eq. 4}$$

Dessa forma:

K_x – Permeabilidade na direção do escoamento;

v_x – Velocidade unidimensional do escoamento;

μ – Viscosidade do Fluido;

$\frac{dP}{dx}$ - Queda de pressão com o deslocamento.

- *Saturação*: Definida como sendo a razão entre o volume de poros ocupados por um determinado fluido e o volume total de poros da formação amostrada. Assim, temos que para um reservatório trifásico a saturação de cada fluido na matriz rochosa é dada pelas seguintes equações:

$$S_o = \frac{V_o}{V_p} \quad \text{Eq. 5}$$

$$S_w = \frac{V_w}{V_p} \quad \text{Eq. 6}$$

$$S_g = \frac{V_g}{V_p} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde V_o , V_w e V_g representam, respectivamente, os volumes ocupados pelas fases óleo, água e gás e V_p é o volume total de poros. A soma das saturações dos fluidos existentes na rocha deve ser igual a 1. A importância dessa propriedade se dá pela sua ligação direta com a permeabilidade do fluido no reservatório, sendo que quanto maior a saturação de um fluido no meio, maior a permeabilidade deste (ROSA *et al.*, 2011).

- *Viscosidade*: é a propriedade intrínseca do fluido que indica sua resistência ao escoamento. Esta depende fortemente da temperatura ao qual o fluido está submetido. Com o aumento da temperatura diminuindo para líquidos e aumentando para gases.

- Outro fator que também afeta a viscosidade dos fluidos em reservatórios é o teor de gás dissolvido, que faz com que a mesma decresça com o aumento da razão de solubilidade (ROSA *et al.*, 2011).

Admitindo mistura ideal podemos estimar a viscosidade da mistura de fluidos (μ) no reservatório a partir da **Eq. 8**.

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i \quad \text{Eq. 8}$$

Onde a viscosidade da mistura depende da fração molar (x_i) e da viscosidade (μ_i) de cada componente.

- *Tensão interfacial*: quando dois fluidos imiscíveis estão em contato, as forças atrativas das moléculas superficiais tendem a atraí-las para o seio do fluido, a esse fenômeno se

dá o nome de tensão superficial. Logo, a medida direta da tensão superficial indica o grau de imiscibilidade dos fluidos.

3.3 A Produção de Petróleo

Para que o petróleo seja levado a superfície deve haver uma diferença de pressão significativa entre o reservatório e a saída do poço. A energia de pressão existente no reservatório é chamada de energia primária, sendo esta responsável por fazer com que o petróleo emergja naturalmente à superfície, vencendo inicialmente as resistências oferecidas pelos canais porosos (THOMAS, 2004; CUNHA, 2010). Segundo Bressan (2008), esses mecanismos primários de produção de petróleo chegam a atingir um fator de recuperação máximo do volume de óleo original de 15%.

3.4 Métodos de Recuperação

A inegável importância do petróleo para a economia global faz com que haja a necessidade da exploração de novas reservas ao redor do mundo. Porém, as mais abundantes são as jazidas de óleo pesado e extra pesados, que tornam o processo de produção oneroso. Essa distribuição de jazidas é mostrada na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Distribuição das jazidas de petróleo de um total de 9 a 13 trilhões de barris.

Fonte: QUEIROZ, 2006

Com base nisso, a exploração de métodos para aumentar a produtividade dos poços tem sido fortemente visada ao longo dos anos. Novos procedimentos para maximizar o aproveitamento dos poços foram criados baseados no aperfeiçoamento da recuperação por pressurização. Surgia então os métodos de recuperação de petróleo, capazes de superar os 30% do óleo recuperado em métodos de elevação e recuperação convencionais (OLIVEIRA,2015).

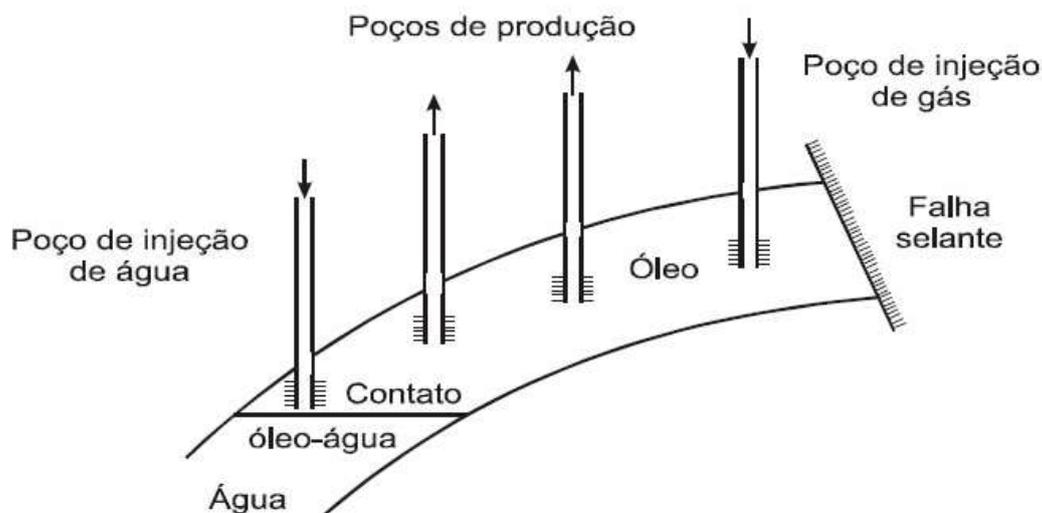
Os métodos de recuperação mais aplicados se dividem em dois grupos, os métodos de recuperação secundária e métodos de recuperação terciária ou avançados. A atuação destes nos reservatórios se dá de formas distintas, onde os métodos secundários visam suprir a carência de gradiente de pressão não provida por bombas hidráulicas convencionais para manter a produção constante em curto prazo (QUEIROZ, 2006). Já os métodos de recuperação avançada, além de aplicarem esforços mecânicos, alteram propriedades físico-químicas dos fluidos a serem produzidos facilitando assim o escoamento dos mesmos (MOZAFFARI, 2013).

3.4.1 Recuperação Secundária

Os métodos de recuperação secundários baseiam-se na injeção de fluidos pressurizados que aumentarão a pressão no interior dos poros fazendo com que o petróleo seja produzido. Os fluidos utilizados são água (coletada em corpos d'água diversos ou produzida junto com o petróleo) e gás (ar ou gás produzido). O fator de recuperação associado a esses métodos é de 20 a 35% (QUEIROZ, 2006). A Figura 3.2 mostra o esquema de injeção tanto para a água quanto para gás.

Injeção de Água

O método de recuperação mais usado na indústria do petróleo é a injeção de água, porém, existem alguns problemas associados a este. A perda da injetividade é um deles, logo, diferentes procedimentos têm sido propostos visando minimizar seus efeitos, como por exemplo, a injeção acima da pressão de fratura, onde a água é injetada com pressão suficiente para criar canais que possam recuperar a injetividade natural do poço. Porém, essa manobra pode ser desfavorável em relação à eficiência do processo de injeção, sendo que a fratura gerada pode criar canais preferenciais de escoamento em direção ao poço produtor, aumentando o corte de água (MORENO, 2007).



Fonte: ROSA, 2011

Sendo o petróleo mais viscoso e menos denso que a água outro problema associado a injeção de água para recuperação de petróleo é que a mesma tende a se deslocar mais rapidamente do que o óleo. Em consequência disso, observa-se o aparecimento de *fingers* (deslocamento de água em forma ramificada que parecem dedos) devido à diferença de viscosidade e densidade entre os fluidos. Esses caminhos preferenciais fazem com que a água avance mais rapidamente, fazendo com que a quantidade de óleo recuperada no poço seja a mínima possível. Outros fatores que influenciam no aparecimento dos *fingers* são as

Figura 3.2 - Ilustração do sistema de recuperação de petróleo por injeção de água e gás, dada a similaridade do seu arranjo físico.

propriedades físicas como tensão superficial, viscosidades, molhabilidade e capilaridade, que interferem diretamente na estabilidade da interface água-óleo. Além da força gravitacional, a composição da água influencia o fenômeno, quanto maior a força gravitacional ou maior a concentração de sal, maior o número de *fingers* formados. Além disso, a distância entre as paredes dos poros é o fator mais significativo na formação dos *fingers* (CUNHA, 2010).

A injeção de gás

Considerado o método com maior versatilidade, além de ser o que mais se assemelha ao processo de fluxo natural, a injeção de gás é indicada para poços que produzem fluidos com alto teor de areia e elevada razão gás-líquido. Tem como principal vantagem os baixos custos de investimentos, principalmente para poços profundos (THOMAS, 2004).

3.4.2 Métodos de Recuperação Avançada (Terciária)

Na recuperação avançada (EOR - Enhanced Oil Recovery) são introduzidos materiais estranhos aos constituintes naturais do reservatório. Esses métodos podem ser classificados em três categorias: térmicos, miscíveis e químicos. O fator de recuperação máximo destes métodos fica entre 40 e 45%.

Métodos Térmicos

A principal finalidade desses métodos é reduzir a viscosidade do óleo através do aumento da temperatura. Alguns deles são:

- *Injeção de água quente* – O tipo mais básico de recuperação térmica, porém não o mais comum. Esse método é usado preferencialmente quando: (1) regiões sensíveis à água doce que apresentam problemas de inchamento de argilas, (2) formações muito profundas que levariam a condensação do vapor injetado antes deste alcançar o reservatório e (3) reservatórios que foram submetidos a um longo tempo de injeção de água convencional, sendo necessário um grande volume de vapor para aquecer e deslocar grandes quantidades de água (CUNHA, 2010).

- *Injeção de Vapor* – Pode ser usado de modo contínuo ou ciclicamente. A injeção cíclica de vapor é usada como complementar a recuperação primária, principalmente em reservatórios de óleos pesados. Tanto a injeção quanto produção ocorrem, geralmente, num mesmo poço e o processo é beneficiado duplamente devido à redução viscosa do óleo e pelos seus efeitos de limpeza ao redor do poço produtor, tornando o escoamento de óleo mais eficaz. Esse processo consiste em se injetar vapor por períodos de tempo de injeção e aguardar que os efeitos térmicos de condução de calor atinjam o máximo possível do reservatório, observando-se, em seguida, os efeitos na produção. Dependendo da viscosidade do óleo cru, o período de vazão de vapor será maior ou menor, embora em geral o volume de óleo produzido seja proporcional ao volume de vapor injetado ciclicamente (OLIVEIRA, 2015).

- *Combustão “in situ”* – Ocorre quando parte do óleo existente no reservatório é levada à combustão, aquecendo assim a rocha, diminuindo a viscosidade do óleo. Em muitos reservatórios a ignição é espontânea a partir da introdução de ar no reservatório, fornecendo o comburente para tanto. Já em outros poços requer aquecimento (ROSA *et al.*, 2011).

Métodos Miscíveis

Os métodos miscíveis são caracterizados por usar fluidos que não formam interface entre os fluidos deslocante e deslocado. Sua característica principal é a habilidade em reduzir as forças capilares e interfaciais que são responsáveis pela retenção do óleo no reservatório. Alguns deles são:

- *Injeção de hidrocarbonetos* – É subdividida em injeção de banco de GLP, injeção de gás seco a alta pressão e injeção de gás enriquecido, onde todos se baseiam em na injeção do gás liquefeito do petróleo, que irá se misturar ao óleo e facilitar seu deslocamento devido a eliminação das tensões interfaciais (OLIVEIRA, 2015).
- *Injeção miscível de CO₂* – Como o gás carbônico tem forte atração pelo óleo, o mesmo consegue se dissolver bem neste, gerando vaporização e inchamento, o que favorece a expansão do óleo nos poros e conseqüente escoamento. Entretanto são necessárias condições especiais de pressão, temperatura e composição para ocorrência dessa frente miscível (ROSA *et al.*, 2011).

Métodos Químicos

Os métodos químicos introduzem um agente que alterará quimicamente as propriedades do fluido. Os métodos químicos mais comumente utilizados são: a injeção de solução micelar, a injeção de polímeros, e a injeção de solução ASP (Álcali-Surfactante-Polímero).

- *Injeção de Solução Micelar* – Surfactantes são utilizados para formar uma microemulsão a altas concentrações de água. Estes compostos têm como principal função alterar as interações interfaciais de suas soluções. As moléculas de surfactante unem-se ao redor de gotículas de óleo formando micelas a fim de solubilizar ou dissolver o mesmo. Logo, a recuperação se dá com a injeção de um volume de solução miscelar de modo a se formar um banco micelar no reservatório que se moverá através das rochas deslocando todo óleo e água em direção ao poço produtor. Este método é conhecido por promover um deslocamento ideal e altas eficiências de varrido, porém, o processo é muito caro devido às grandes quantidades necessárias de produtos químicos de alto custo (CUNHA, 2010).
- *Injeção de Polímero* – Na indústria do petróleo muitos polímeros são utilizados como fluidos de perfuração, de faturamento e na correção do perfil de injetividade de fluidos. Os tipos mais utilizados, de acordo com Rosa *et al.* (2011) são os biopolímeros polissacarídeos e as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas. Em recuperação avançada, os polímeros possuem a vantagem de produzir mais óleo com menos uso de água. Eles reduzem a mobilidade da água por modificações em sua viscosidade, logo o fluido injetado em vez de escolher

caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando a eficiência de varrido.

- *Injeção de solução ASP* – Esse processo foi desenvolvido na década de 1980 nos Estados Unidos e consiste em se injetar uma solução contendo uma substância alcalina, um surfactante e um polímero obtendo se eficiências semelhantes às do método de solução miscelar. Os surfactantes e as substâncias alcalinas têm como função a redução das tensões interfaciais entre os fluidos deslocante e deslocado, aumentando a eficiência de deslocado com a redução da saturação de óleo. O polímero, por sua vez, reduz a razão de mobilidade entre os fluidos deslocante e deslocado aumentando a eficiência de varrido. Os altos preços e a dificuldade de encontrar a correta proporção dos produtos dificulta a aplicação desse método (OLIVEIRA, 2015).

3.5 Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas por várias unidades de repetição chamadas meros, oriundas de uma molécula chamada monômero, capaz de fornecer uma única unidade de repetição que serão ligadas por ligações covalentes (CANEVAROLLO, 2010). Existentes desde os primórdios, o marco da sua expansão tecnológica foi a necessidade de substituir as formas poliméricas naturais (e esgotáveis), além de outros materiais já existentes, por formas sintéticas que pudessem ser produzidas em larga escala e com propriedades melhoradas para determinadas aplicações (CANEVAROLLO, 2004).

Essas propriedades são definidas a partir do processo de polimerização aplicado, onde o conjunto de variáveis primárias (tempo, iniciador usado, pressão e temperatura) e secundárias (inibidor, retardador, catalisador, controladores de massa molecular e concentração de monômeros) ditarão as propriedades finais do polímero desejado (CANEVAROLLO, 2010)

Em decorrência da grande variedade de propriedades que esses polímeros podem assumir a partir das inúmeras combinações das variáveis de processo a classificação destes é deveras complexa. Porém, algumas são amplamente aceitas e utilizadas, como: estrutura da cadeia, aplicação industrial, mecanismo de reação e mecanismo de obtenção (ODIAN, 2004).

Estrutura da Cadeia: A estrutura da cadeia principal permite a classificação dos polímeros em homopolímeros e copolímeros, onde os homopolímeros são estruturas formadas por apenas um único monômero que se repete. Já os copolímeros são formados por dois ou mais

tipos de monômeros que podem se repetir de forma aleatória ou em blocos. Dentro desta última classe, em específico, temos algumas subdivisões, como os copolímeros enxertados (a cadeia principal e as ramificações são formadas por diferentes tipos de monômeros), os copolímeros em bloco (estruturas formadas por longas sequências de tipos diferentes de monômero), os copolímeros estrela (apresentam muitas ramificações a partir de um núcleo central) e os copolímeros alternados (possuem em sua cadeia principal dois tipos de monômeros que se intercalam de forma alternada).

Aplicação industrial: Para tanto, são levadas em considerações as propriedades (ou conjunto delas) que levam certos polímeros a serem utilizados de forma ampla em algumas aplicações industriais. Assim, podemos separá-los em três grupos principais: fibras, elastômeros e plásticos.

As fibras são materiais que tem como principais características a elevada resistência à tração e elevada ductilidade, o que permite que esses materiais apresentem elevada razão entre seu comprimento e seu diâmetro. São capazes de resistir a grandes variações de temperaturas sem apresentarem consideráveis alterações das propriedades mecânicas.

Os elastômeros possuem uma alta elasticidade em temperatura ambiente, recuperando-se de grandes deformações de forma rápida. Já os plásticos, geralmente sólidos a temperatura ambiente, possuem de moderada a baixa resistência mecânica e podem ser fundidos facilmente, o que geram a sua subclassificação em termoplásticos ou termorrígidos, a depender de reversibilidade do processo de fusão, sendo que os termoplásticos podem ser fundidos e moldados várias vezes, enquanto que os termorrígidos só podem ser moldados uma única vez.

Mecanismo de Reação: Baseado no tipo de reação que produz os polímeros, os mesmos podem ser classificados em dois grandes grupos: de poliadição e de policondensação. Os polímeros de poliadição são aqueles gerados através de uma reação de adição, em que a cadeia cresce com a incorporação de um novo monômero de cada vez à cadeia polimérica. Já os polímeros de policondensação são resultado de uma reação em que ocorre a reação entre monômeros de diferentes grupos funcionais, o que ocasiona a eliminação de moléculas menores.

Mecanismo de Obtenção: Baseia-se na configuração reacional geral em que ocorrem as reações de polimerização, das quais quatro se destacam (em massa, solução, suspensão e emulsão) e são amplamente utilizados industrialmente. Quando o sistema reacional é

homogêneo este pode ser classificado como sistema de polimerização em massa ou em solução. Para sistemas heterogêneos, existem as polimerizações em suspensão e em emulsão.

Os polímeros obtidos por polimerização em massa (chamada também de polimerização bulk) são aqueles sintetizados sem adição de solvente ou diluente. O processo consiste em aquecer o monômero, contido geralmente em um reator do tipo tanque agitado, e logo após adicionar um agente que atua como iniciador da polimerização. Essas reações são fortemente exotérmicas, logo, a remoção de calor constante é um dos cuidados essenciais nesse processo. O aumento rápido da viscosidade devido ao avanço reacional dificulta a transferência de calor, podendo causar superaquecimento do sistema, o que pode causar problemas nos equipamentos e pôr em risco a segurança do processo. Esse sistema reacional tem como resultado produtos com larga distribuição de massas molares, já que o controle das condições de processo não é efetivo. Porém, como vantagem, esse sistema permite a moldagem direta a partir dos monômeros, dispensando a aplicação de pressões elevadas (PINTO *et al*, 2007).

Polímeros obtidos por polimerização em solução são aqueles cuja adição de solvente é indispensável, assim, os problemas de manutenção de temperatura são minimizados. Geralmente as reações são mais lentas e envolvem limitações ligadas a toxicidade do solvente. As massas molares atingidas também são menores por causa da menor concentração de monômeros. Um importante passo neste processo é a remoção do solvente, considerada um ponto crítico de processo.

Nos polímeros obtidos por polimerização em suspensão (chamada também de polimerização por pérolas), tanto o monômero quanto o iniciador são imiscíveis no meio dispersante, que geralmente é água. Tem como principal característica a formação de partículas esféricas com tamanhos médios na faixa de 10 μm a 1000 μm , o que permite que o produto seja facilmente recuperado. A morfologia dessas partículas depende do grau de agitação do reator, pois cada gotícula formada constitui um pequeno reator em massa refrigerado pelo dispersante. Porém um grande problema desse sistema é o controle da distribuição de tamanhos das partículas do produto final. Como vantagens, esse sistema reacional tem ótimo controle de temperatura, baixo custo de separação, baixos níveis de impureza e baixa viscosidade da fase dispersa (PINTO *et al*, 2007).

Polímeros obtidos por polimerização em emulsão são aqueles em que no sistema reacional o monômero (ou pelo menos um deles) é imiscível no solvente utilizado. Logo, se faz necessária a adição de um agente emulsificante para a dispersão e estabilização da emulsão

formada. Essa técnica é bastante utilizada em poliadições, onde as partículas poliméricas atingem tamanho médio de 10 nm a 1 µm. Neste sistema, o iniciador (contido na fase contínua) desloca-se até a micela, formada de monômero, para que a reação possa ocorrer. As vantagens desse sistema reacional são a sua maior velocidade (levando em consideração os sistemas homogêneos) as elevadas massas moleculares do produto, o fácil controle de temperatura, permitindo produtos mais homogêneos e altas conversões (THICKETT & GILBERT, 2007).

3.5.1 Mecanismo de Polimerização por Emulsão

A primeira descrição qualitativa do processo de polimerização por emulsão foi feita em 1947, sendo esta totalmente sustentada por dados experimentais (HANSEN, 2005). Em processo em batelada, a evolução no tempo da polimerização é descrita em três intervalos (CHERN, 2016):

Intervalo I: O iniciador é decomposto formando radicais livres, onde estes atacam os monômeros em solução aquosa que por sua vez migrarão para o interior das micelas para a formação do polímero. Esse processo inicia a fase reacional de propagação e a etapa de nucleação micelar. As gotas de monômero distribuídas (chamadas também de reservatórios) tem tamanhos entre 10^3 - 10^4 nm, já as micelas possuem tamanho médio de 10 nm e as partículas de polímero em crescimento possuem tamanhos entre 50-100 nm. Ao decorrer da polimerização as partículas crescem, e mais emulsificante é necessário para estabilizar as partículas de polímero. Em determinado momento, todo o emulsificante é consumido e as micelas desaparecem, marcando o fim do intervalo I. A população de partículas se mantém constante e a velocidade de polimerização é crescente neste intervalo.

Intervalo II: A reação de propagação continua e assim a partícula continua crescendo. A rápida transferência de monômero das gotas para a fase aquosa faz com que seja mantida a condição de equilíbrio termodinâmico entre as partículas e a fase aquosa. Logo, a concentração de monômero nas partículas é constante. Por seu tamanho ser até 100 vezes maior que o das partículas ainda não há nucleação das gotas. A velocidade de polimerização é constante no intervalo II e seu fim é marcado pelo desaparecimento das gotas de monômero.

Intervalo III: Todo o monômero das partículas é consumido. A difusão dos radicais poliméricos pela partícula se torna o fator limitante da reação devido a alta viscosidade no interior da partícula. Sendo a densidade do polímero formado maior que a do monômero a

partícula pode sofrer uma redução do seu tamanho. Outra característica importante desse intervalo é o comportamento decrescente da velocidade.

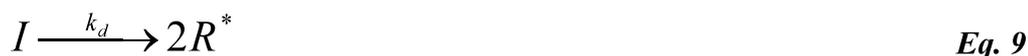
Os intervalos do mecanismo e a evolução da taxa de polimerização podem ser vistos nas *Figuras 3.3 e 3.4*, respectivamente.

3.5.2 Cinética de Polimerização

Geralmente as reações heterogêneas ocorrem por intermédio de radicais livres. Dessa forma, as etapas envolvidas são:

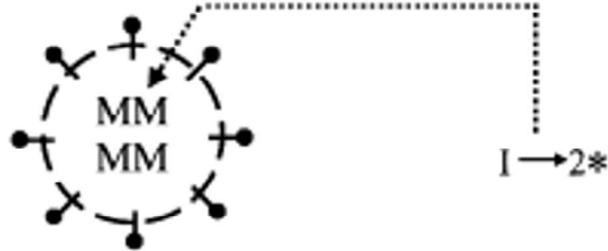
Iniciação

Nessa etapa, um composto iniciador (I) gera radicais livres (R^*) com tempos de meia-vida extremamente curtos, contendo um único elétron desemparelhado. Os centros ativos formados podem reagir com moléculas de monômero (M), iniciando a polimerização. A decomposição radicalar do iniciador pode ser feita, basicamente, por três formas distintas: química, por radiação e térmica. Em uma polimerização iniciada termicamente, as equações que representam a cinética da etapa de iniciação são definidas na forma (THICKETT & GILBERT, 2007):

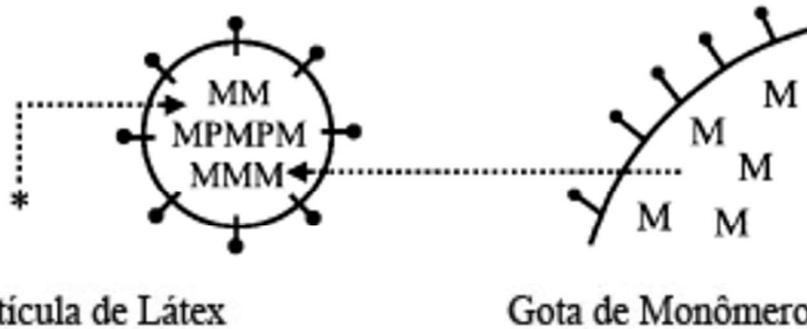


Fonte: (CHERN, 2006)

Intervalo I: Nucleação de micelas inchadas de monômero



Intervalo II: Crescimento das partículas de látex



Intervalo III: Consumo do monômero residual

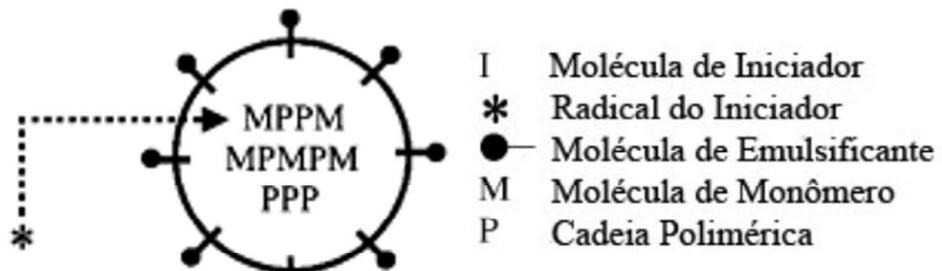


Figura 3.3 - Representação esquemática do modelo de nucleação micelar.

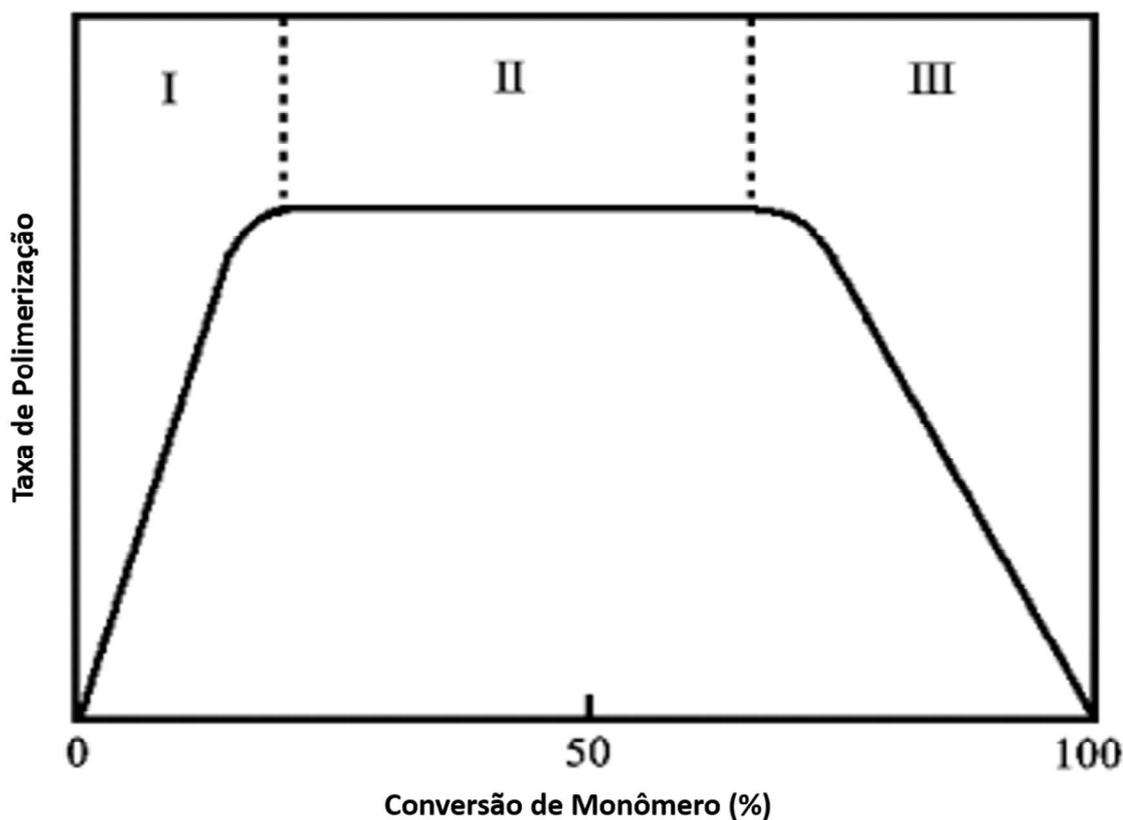


Figura 3.4 - Taxa de polimerização para cada intervalo do mecanismo de nucleação micelar.

Fonte: (CHERN, 2006)

Propagação

As moléculas de monômero ativas são adicionadas sequencialmente à cadeia do radical formado na etapa de iniciação, fazendo com que a cadeia cresça. A cadeia em crescimento tem reatividade independente do tamanho, relacionada apenas ao tipo de monômero usado (MACHADO, 2004). Essa etapa é representada por:



Transferência para o monômero

Uma cadeia radicalar pode ser desativada formando um polímero inativo através da transferência de um átomo do monômero para o radical em crescimento. Essas reações são usadas para controlar a massa molar do produto final (MARINANGELO, 2010). Assim essa etapa pode ser representada da seguinte forma:



Terminação

Existem várias formas distintas de terminação de polímeros, porém duas delas se destacam, sendo uma dessas a terminação por combinação, onde dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais, obtendo assim uma única molécula de polímero. Já na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical, formando assim um polímero inativo. O segundo radical, por possuir dois pontos ativos, forma uma ligação dupla terminal (SHAH, 2011). Essa etapa pode ser representada por:



A constante global de terminação será então a soma das constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento, sendo que altas temperaturas favorecem a terminação por desproporcionamento por facilitar o rompimento das ligações de átomos de hidrogênio. Diferente da constante de propagação, a constante de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. O aumento da conversão reacional faz com que haja uma maior quantidade de polímeros no meio, diminuindo o espaço disponível para a movimentação dos radicais, o que dificulta o encontro de dois radicais para haver a terminação (MACHADO, 2004).

3.5.3 Distribuição de Massa Molar de Polímeros

A distribuição de massa molar é uma das características mais importantes na definição de propriedades de um polímero. Devido a aleatoriedade do tamanho de cadeia no processo de polimerização, não é possível calcular um valor único e definido de massa molar, por isso, é determinada a distribuição de massas molares ou massas molares médias. Alguns métodos disponíveis na literatura são bastante utilizados, sendo eles (CANEVAROLO, 2010; CALLISTER 2013):

- *Massa Molar Numérica Média:* Determina-se experimentalmente o número de moléculas da espécie i (N_i) e sua massa molar (M_i), logo a massa molar numérica média é expressa por:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{Eq. 15}$$

- *Massa Molar Ponderal Média*: Neste caso a fração mássica das moléculas com determinada massa molar (M_i) é levada em consideração, como mostra a Equação 16.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \sum x_i M_i \quad \text{Eq. 16}$$

Esse método é mais sensível a presença de moléculas de maiores pesos molecular, o que faz com que a massa molar ponderal média seja maior que a numérica, como mostrado na *Figura 3.5*.

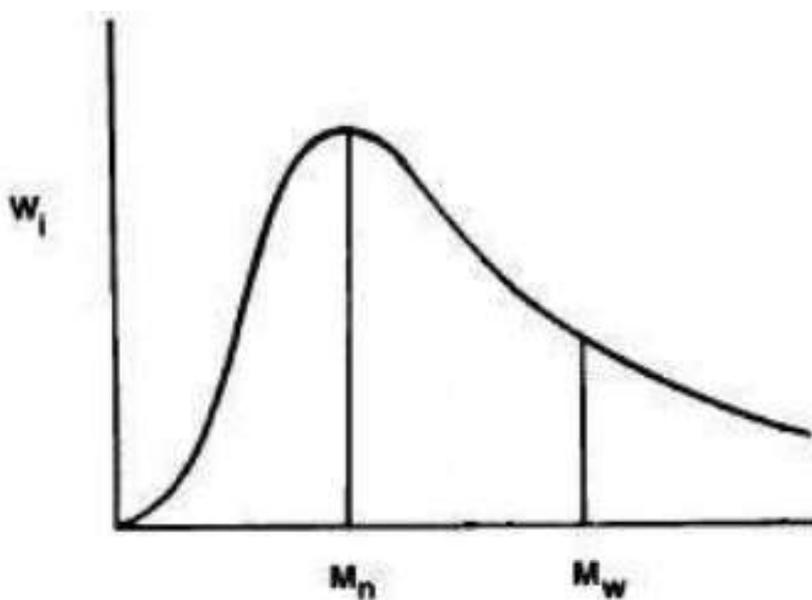


Figura 3.5 - Representação da distribuição de pesos moleculares.

Fonte: CANEVAROLO, 2010.

- *Massa Molar Viscosimétrica*: Esse é o método mais aplicado em geral pois utiliza a viscosimetria para a determinação da massa molar. Como a viscosidade intrínseca é a indicação direta do volume hidrodinâmico da molécula do polímero a equação descrita por Mark-Houwink-Sakurada faz sua interligação da seguinte forma:

$$[\eta] = k \bar{M}_v^a \quad \text{Eq. 17}$$

Onde:

$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca da solução polimérica (ml/g)

k e a – Constantes que dependem das características da cadeia polimérica em condições específicas de solvência e temperatura.

M_v – Massa molar viscosimétrica.

3.5.4 Reologia de Polímeros

Conhecer a reologia dos polímeros em solução é de fundamental importância por fornecer indícios da sua conformação e suas interações entre as macromoléculas. Para tanto, a caracterização reológica dos materiais tem como base a definição teórica de três materiais ideais, o sólido elástico, o líquido ideal e o material viscoelástico, usados amplamente em toda a literatura (BASTOS, 2013).

Em linhas gerais os fluidos são classificados por meio da análise da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para condições de temperatura e pressão conhecidas, dividindo estes em duas categorias: fluidos newtonianos e não-newtonianos.

Os fluidos Newtonianos são caracterizados por apresentarem uma viscosidade constante, independente da taxa de cisalhamento porém, dependente da temperatura e pressão as quais estão submetidos, e tensão de cisalhamento proporcional à taxa de cisalhamento. A Lei de Newton da viscosidade é descrita como:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \mu = cte \quad \text{Eq. 18}$$

$$\tau(\dot{\gamma}) = \mu\dot{\gamma} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde:

η – viscosidade aparente do fluido,

μ – constante viscosa

τ – tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento.

Já os fluidos não-newtonianos não possuem proporcionalidade direta (não linear) entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Esses fluidos não podem ser caracterizados por um único valor de viscosidade, pois a mesma varia com a taxa de deformação. No entanto define-se uma viscosidade aparente, como sendo a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, tomada ponto a ponto na curva reológica (DE PAULA, 2010), tal como definido pela Equação 20.

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. 20}$$

Três classes de fluidos seguem o modelo de fluidos não-Newtonianos descritos anteriormente: fluidos com comportamento independente do tempo, fluidos dependentes do tempo e fluidos viscoelásticos. Os fluidos com comportamento independente do tempo são os pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham e Herschel-Bulklev, sendo que os dois últimos apresentam uma tensão crítica, ou seja, precisam atingir uma tensão limite para começar a escoar (BRETAS, 2000). A *Figura 3.6* mostra o comportamento dos fluidos não dependentes do tempo.

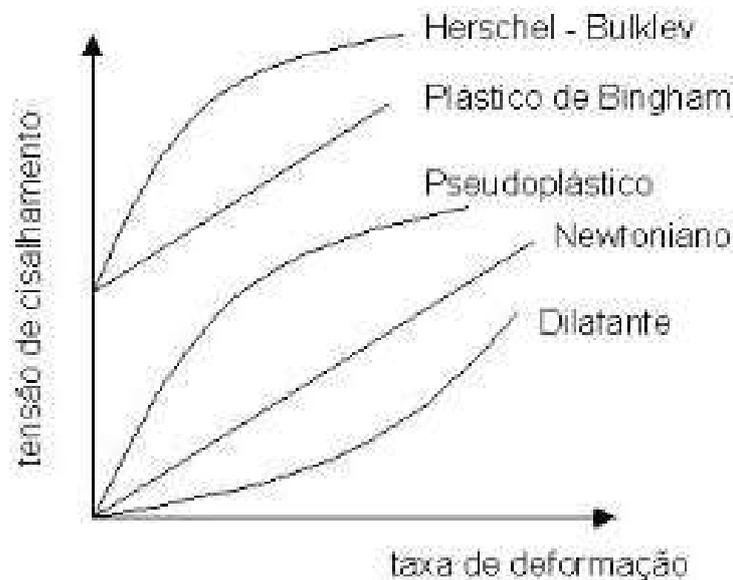


Figura 3.6 - Fluidos não dependentes do tempo.

Fonte: BRETAS, 2000.

A fim de prever o comportamento dos fluidos alguns modelos foram propostos na literatura, onde o modelo de Ostwald-Waele é o mais aceito e usado de forma geral até hoje. Para esse modelo, quando o parâmetro n (índice de comportamento) é igual a um, o fluido é

considerado Newtoniano. Para $n < 1$ e $n > 1$, os fluidos são considerados pseudoplástico e dilatante, respectivamente. A Tabela 3.4 fornece os demais modelos adotados na literatura.

Já os fluidos dependentes do tempo são classificados como tixotrópico e reopético, onde os tixotrópicos apresentam diminuição da viscosidade aparente com o tempo sob uma tensão de cisalhamento constante e os reopéticos apresentam efeito inverso.

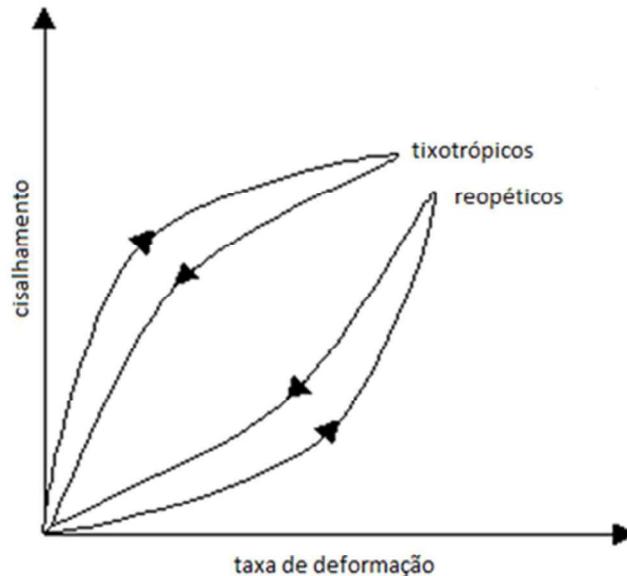


Figura 3.7 – Fluidos Dependentes do Tempo

Fonte: BRETAS, 2000.

Tabela 3.4 - Modelos reológicos adotados amplamente na literatura.

Modelo	Forma	Constantes empíricas
Lei de potência ou Ostwald -Waele	$\eta(\dot{\gamma}) = k \dot{\gamma}^{n-1}$ $\tau(\dot{\gamma}) = k \dot{\gamma}^n$	$K (M L^{-1} T^{n-2})$ n (adimensional)
Ellis	$\tau = \frac{1}{A + B \tau^{\alpha-1}} \dot{\gamma}$	$A (L M^{-1} T)$ $B (L^{\alpha} M^{-\alpha} T^{2\alpha-1})$ α (adimensional)
Prandtl-Eyring	$\tau = A \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\gamma}}{B} \right)$	$A (M L^{-1} T^{-2})$ $B (T^{-1})$
Sisko	$\tau = A \dot{\gamma} + B \dot{\gamma}^n$	$A (M L^{-1} T^{-1})$ $B (M L^{-1} T^{-1})$ n (adimensional)

Fonte: BENTO, 2015

3.6 Polímeros Usados na Recuperação Avançada de Petróleo.

Polímeros solúveis em água vêm sendo utilizados em muitas operações da indústria petroquímica. Na recuperação avançada de petróleo, seu papel é aumentar a viscosidade da fase aquosa, melhorando assim a eficiência de varredura durante o processo de recuperação. Comercialmente, estão disponíveis opções de biopolímeros, tais como a goma xantana, e polímeros sintéticos como as poliacrilamidas, sendo estes aplicados com base no prolongamento e emaranhamento físico das cadeias poliméricas solvatadas, aumentando assim a viscosidade da fase aquosa (WEVER *et. al.*, 2011).

Apesar da utilização da injeção de soluções poliméricas para recuperação de petróleo datar da década de 60, este método enfrenta ainda hoje grandes desafios para a sua expansão, sendo o primeiro o desenvolvimento de novas substâncias mais resistentes às condições de reservatório e com melhor desempenho de espessamento em ambiente salino, como é o caso dos campos offshore, onde injeta-se a água do mar devido a sua disponibilidade e a proibição ambiental do uso de água doce para este fim, e o dimensionamento do “banco polimérico” a ser injetado, ou seja, uma quantidade finita de solução polimérica com concentração e volume definidos (MELO, 2008).

A seleção do polímero a ser usado depende das condições do reservatório, tipo de petróleo a ser extraído e propriedades dos fluidos a serem produzidos.

3.6.1 Poliacrilamidas

A poliacrilamida (PAM) é um polímero sintético que pode ser adaptado para uma grande gama de aplicações. Como características principais essas possuem pontes de hidrogênio, linearidade, alto peso molecular, características fortemente não Newtonianas e são mais baratas que a goma xantana. A forma mais utilizada para a recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês – Enhanced Oil Recovery) é a hidrolisada, com graus de hidrolise variando entre 15 a 35%, onde após a síntese, alguns grupos de amida da PAM são substituídos por ácidos carboxílicos, fazem com que a poliacrilamida hidrolisada (HPAM) seja um polieletrólito que interagirá fortemente com os íons em solução, o que irá refletir em muitas das propriedades físicas da solução polimérica. A presença dessas unidades carregadas melhora a solubilidade do polímero em água, a estabilidade ao cisalhamento, a estabilidade térmica e aumenta o

volume hidrodinâmico da cadeia devido à repulsão eletrostática entre os grupos iônicos (SHENG, 2011)

A HPAM em solução aquosa apresenta uma estrutura molecular flexível. A característica de viscosificação desse material é devido ao seu elevado peso molecular. O grau de hidrólise, pode ser selecionado para otimizar algumas das propriedades dos polímeros em solução: solubilidade em água, viscosidade, retenção polimérica, adsorção sobre rochas, estabilidade mecânica e térmica. Segundo Bento (2015) e Sheng (2011), na ausência de eletrólitos, a repulsão entre os grupamentos carboxílicos da HPAM, resultante da hidrólise da poliacrilamida, fazem com que a cadeia flexível desse polímero se distenda aumentando a viscosidade da solução. Já na presença de eletrólitos, as cargas desses grupos são neutralizadas ou blindadas. A cadeia principal do polímero é, portanto, comprimida, resultando em uma diminuição da viscosidade.

Devido as grandes concentrações de eletrólitos nas águas de formação e na própria água de injeção algumas alternativas têm sido estudadas na literatura para amenizar os efeitos de redução de viscosidade causada pelos íons associados à cadeia. Uma delas é a modificação das poliacrilamidas com a adição de grupos hidrofóbicos em sua cadeia principal. Assim são obtidas soluções poliméricas de viscosidades altas a baixas concentrações e de perfil de fluxo pseudoplástico. Esse comportamento resulta do fato de que, quando dissolvidos em água, os grupos hidrofóbicos que estão distribuídos ao longo da cadeia principal polimérica tendem a se associar entre si formando interações intra ou intermoleculares.

Em regime diluído, as interações intramoleculares prevalecem sobre as intermoleculares, levando à diminuição do volume hidrodinâmico e, conseqüentemente, à diminuição da viscosidade da solução. Já em regime semidiluído, as interações intermoleculares prevalecem sobre as intramoleculares, levando à formação de uma rede transitória, que induz ao aumento de viscosidade da solução e, conseqüentemente, a um comportamento característico dos homopolímeros de alta massa molar. Sob altas taxas de cisalhamento, esses polímeros hidrossolúveis hidrofobicamente modificados não sofrem degradação mecânica, uma vez que as associações hidrofóbicas intermoleculares são desfeitas. Com a redução da taxa de cisalhamento, as associações hidrofóbicas podem ser refeitas e a alta viscosidade pode ser recuperada. Essa propriedade dos polímeros associativos permite evitar a degradação irreversível da cadeia polimérica, muito comum em polímeros de massa molar muito elevada. Esses polímeros associativos costumam ser, também, mais tolerantes a temperaturas altas do

que os seus precursores, poliacrilamida (PAM) e poliacrilamida parcialmente hidrolisadas (HPAM) (LIMA *et. al.*, 2009).

Chang & McCormick (1993) notaram em seu trabalho que a polimerização micelar para esse tipo de associação levava a uma distribuição em blocos que permitia características mais homogêneas aos polímeros. Logo em seguida, Hwang & Hogen-Esch (1995) provaram que a criação de microdomínios hidrofóbicos na molécula aumentam a viscosidade da solução consideravelmente, além da adição de moléculas intermediárias espaçadoras fazerem com que esse efeito seja mais acentuado.

3.6.2 A forma física dos Polímeros para Recuperação Avançada de Petróleo

Os polímeros podem se apresentar de duas formas diferentes: pó ou líquida. A forma em pó é a mais usada na indústria, apesar do longo tempo de preparo da solução para injeção (chegando a cerca de 20 horas), essa é a forma mais rentável que os polímeros podem se apresentar, pois são constituídas de 100% do material ativo. Além disso, por não estar dissolvido em solvente a validade do mesmo passa a ser maior. Já a forma líquida, dependendo da característica físico-química do produto soluto/solvente, classifica-se em solução, emulsão e dispersão. Na forma de solução, a molécula de polímero está dissolvida em água, com sua molécula totalmente estendida, e com seu poder espessante no máximo. Por isso, a viscosidade da solução aumenta muito, principalmente nos casos de massas molares elevadas, dificultando assim o seu manuseio. Este fato faz com que o teor de matéria ativa das soluções varie de 3 a 20%, no máximo, o que torna esta forma líquida pouco atraente do ponto de vista econômico. As formas de emulsão e dispersão chegam a ter maiores teores de material ativo (cerca de 50%), sendo o seu tempo de preparo para injeção reduzido consideravelmente. Porém essas formas têm alto custo e validades menores que a forma sólida (MELO, 2008).

4. REVISÃO DA LITERATURA

As modificações de polímeros com monômeros hidrófobos têm sido amplamente estudadas pela indústria e pela comunidade científica buscando sempre aperfeiçoar a técnica de recuperação avançada de petróleo.

Usando um sistema de polimerização por emulsão inversa, Al-Sabagh *et. al.* (2013) sintetizou 9 poliacrilamidas modificadas com monômeros hidrófobos onde foram usados 3 surfactantes nano iônicos diferentes (de uma calda, duas caldas assimétrica e duas caldas simétricas). Seus resultados mostraram que o surfactante influencia diretamente no grau de adesão do monômero hidrófobo sobre a cadeia principal e, conseqüentemente, na massa molecular do produto final.

Ji *et. al.* (2016) usou a polimerização micelar para a síntese de um copolímero de N-benzil-N-N-hexadecil acrilamida (hidrófobo) e poliacrilamida. O comportamento do produto foi analisando segundo a variação da massa molecular e da quantidade de surfactante utilizado. A análise do primeiro fator mostrou que o aumento da massa molecular do polímero aumenta conseqüentemente o número de domínios hidrofóbicos formados, o que diminui consideravelmente a concentração de agregação crítica (CAC), que determina a concentração a qual os efeitos viscosificantes do polímero atingem seu ponto máximo. Já a concentração de surfactante em solução pode aumentar inicialmente o poder viscosificante do produto final quando em baixas concentrações porém o mesmo é reduzido dado um certo limite (determinado pela molécula de hidrófobo usada) onde o poder de associação e dissociação do monômero na cadeia principal é aumentado com a maior disponibilidade de surfactante em solução reacional.

Para avaliar os efeitos de íons e da temperatura sobre a reologia da solução polimérica Al-Sabagh *et. al.* (2016) e Sarsenbekuly *et. al.* (2017a) notaram que as poliacrilamidas modificadas com hidrófobos exibiam um comportamento de contração do grupo carboxilato sobre a presença de sais mono e bivalentes ocasionada pela solvatação iônica dos mesmos, o que acarreta na diminuição da viscosidade aparente das soluções. Já em termos de análise térmica, degradações na cadeia principal não são encontradas até as temperaturas de teste de 90°C.

El-Hoshoudy *et. al.* (2016) e Tan *et. al.* (2017) propuseram o uso de moléculas hidrófobas de tamanhos relativamente grandes como o 4-Dodecil-benzenesulfonato-3-[5-(butano-2-sulfonil)-3-carbamoil-1-metil-heptil]-imidazol-3-ium e a Poli(acrilamida-ácido acrílico-octadecil acrilato-2-acrilamido-2-metil propano ácido sulfônico), P(AM-AA-ODA-AMPS), a fim de investigar seus efeitos sobre a reologia do copolímero de poliacrilamida. Os autores relataram altas viscosidades aparentes para baixas taxas de cisalhamento e uma queda bastante acentuada da mesma a medida que a taxa aumenta, o que indica um alto poder de envelhecimento da cadeia devido à grande cadeia lateral adicionada. Os copolímeros obtidos nestes trabalhos não apresentaram a quebra molecular, mesmo sob o efeito de altas taxas de

cisalhamento, esperada para grandes cadeias, o que indica uma forte interação entre a cadeia principal e o hidrófobo.

Liu et. al. (2017) desenvolveram partículas poliméricas a partir de uma base de nanosílica onde a poliacrilamida enxertada com monômeros hidrófobos de 2-metil-N,N-dioctil-acrilamida foram adicionadas em configuração estrela visando o maior contato com a fase óleo para uma maior recuperação do mesmo. Como esperado, a viscosidade da solução polimérica nesta configuração é 3,6 vezes maior comparada à solução de poliacrilamida enxertada lateralmente com monômeros hidrófobos e hidrolisada e 60 vezes maior que a sua versão puramente hidrolisada e sem a adição de hidrófobos. Esta configuração mostra que as cadeias laterais livres aumentam a recuperação de óleo em meio poroso em cerca de 20% quando comparado à média de 9,8% de recuperação obtida com as poliacrilamidas modificadas com hidrófobos em configurações convencionais, como visto em outros estudos (WEVER, 2011)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram consideradas duas propostas de síntese de aditivos poliméricos. Na primeira, poliacrilamidas foram enxertadas com segmentos hidrófobos de 1,4 e 1,3 – dimetacrilamida, sintetizados previamente. Na segunda proposta, o monômero hidrófobo serviu de enxerto para a 4 – aminopiridina.

5.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses estão listados a seguir:

- Ácido Metacrílico (Sigma-Aldrich®): usado na síntese do cloreto de metacrilato, fornecedor do grupo hidroxila para a reação de amidação que gerará o monômero hidrófobo;
- Hidroquinona (Sigma-Aldrich®): usada como agente anti-polimerizante do ácido metacrílico na síntese do monômero hidrófobo;
- Cloreto de Benzoíla (Sigma-Aldrich®): fornecedor do radical metacrílico livre através de reação de substituição nucleofílica com o ácido metacrílico;

- Hidróxido de Sódio (Merck[®]): usado para neutralizar o ácido clorídrico, subproduto da reação de obtenção do cloreto de metacrilato;
- 1, 4 –Diaminobenzeno (Sigma-Aldrich[®]): usada para a síntese do monômero hidrófobo;
- 1, 3 – Diaminobenzeno (Sigma-Aldrich[®]): usada para a síntese do monômero hidrófobo;
- Hexano (Merck[®]): usado como solvente para a síntese do monômero hidrófobo pós-síntese;
- Piridina (Sigma-Aldrich[®]): usado como agente de captura do cloro residual livre na síntese do monômero hidrófobo;
- Dodecil Sulfato de Sódio (Merck[®]): surfactante usado para a polimerização em emulsão;
- Persulfato de Potássio (Sigma-Aldrich[®]): iniciador da reação de polimerização;
- Acrilamida (Sigma-Aldrich[®]): monômero hidrossolúvel para a síntese do copolímero;
- Acetona (Merck[®]): usado para purificação do copolímero obtido;
- Metanol (Merck[®]): usado para purificação do copolímero obtido;
- 4 – Aminopiridina (Sigma-Aldrich[®]): usada para a síntese do monômero hidrófobo e
- Nitrogênio Gasoso (White Martins[®]): usado nas sínteses de monômero hidrófobo e polimérica para manutenção de atmosfera inerte

5.2 Metodologia

Os processos de síntese foram divididos em duas etapas: síntese de monômero hidrófobo e síntese do copolímero.

5.2.1 Síntese de Monômero Hidrófobo

O procedimento de síntese adotado foi o descrito por Sandicoff *et. al.*(2001) onde primeiramente foi obtido o cloreto de metacrilóila, que formou posteriormente o radical amida no monômero hidrófobo. Para tal, o ácido metacrílico, na presença de hidroquinona, foi misturado a cloreto de benzoíla, contidos em balão com saída lateral acoplado a um sistema coletor e neutralizador de HCl (solução de NaOH). A reação foi realizada a 150°C e o sistema mantido sobre agitação constante por 55±5 min. O destilado gerado foi recolhido em balão imerso em um banho de gelo (0°C) e em seguida armazenado em freezer sob a temperatura de 5°C, durante 24 horas. A purificação do produto obtido foi realizada através de redistilação, onde o produto obtido é vertido em retorta e a temperatura é mantida a 98°C por 12 horas. Logo após o produto é armazenado em freezer sob a temperatura de 5°C. O aparato experimental montado para a produção do cloreto de metacrilóila é mostrado na *Figura 5.1*, onde:

- 1 – Aquecedor/Agitador Magnético;
- 2 – Banho de glicerina;
- 3 – Retorta;
- 4 – Erlenmeyer contendo solução de hidróxido de sódio (2 mol/l);
- 5 – Banho de gelo.



Figura 5.1 - Aparato experimental para produção de cloreto de metacrilóila.

Para ambos os hidrófobos propostos, foram reagidos com cloreto de metacrilóila com as respectivas moléculas iniciais (1,4 – diaminobenzeno, 1,3 - diaminobenzeno e 4-aminopiridina) colocando-os em atmosfera inerte de nitrogênio, em solução com hexano. O aparato experimental montado para esse sistema reacional é mostrado na *Figura 5.2*, onde:

- 1 – Aquecedor/Agitador Magnético;
- 2 – Banho de glicerina;
- 3 – Balão de três bocas;
- 4 – Saída de ar (vácuo);
- 5 – Entrada de nitrogênio gasoso;
- 6 – Bomba de vácuo.



Figura 5.2 - Aparato experimental para produção de comonômeros e polimerização.

O processo ocorreu sob agitação magnética durante 3 horas, na temperatura de 30°C. O solvente foi removido por roto-evaporador, na temperatura de 50°C, sendo o produto obtido sob a forma de cristal que em seguida foi purificado dissolvendo-o em hexano a 60°C, mantendo-o sob refrigeração durante 24 horas, onde o mesmo recristalizou.

5.2.2 Síntese dos Copolímeros

Para este processo foi adotado o procedimento descrito por Camail *et. al* (2001), onde 3% (m/v) de Dodecil Sulfato de Sódio foi adicionado ao frasco reacional contendo a mistura de água e monômero hidrófobo. O sistema foi agitado magneticamente de forma rigorosa por 15 horas para garantir a sua homogeneização. As concentrações de hidrófobo usadas foram de 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10% (m/m) para verificação de padrões reológicos desejados e de solubilidade em meio aquoso do polímero final.

A acrilamida foi adicionada ao sistema com monômero hidrófobo e, em seguida, o iniciador (0,9% m/m) dissolvido em água. O processo ocorreu em atmosfera inerte de nitrogênio sob temperatura de 50°C. O tempo total de polimerização foi de 20 min, sendo que no fim da reação o copolímero obtido foi precipitado em acetona. Logo após, o mesmo foi filtrado e lavado com uma mistura de acetona e metanol para remover os traços de água, monômero e surfactante excedentes. Para armazenamento, o polímero foi liofilizado por 24 horas.

Para efeitos comparativos foram produzidas bateladas de poliacrilamida sem modificação sob as mesmas condições experimentais definidas anteriormente usando apenas água como solvente, sem a presença de surfactante, onde cerca de 10 gramas de acrilamida foram adicionadas ao meio reacional contendo 100 ml de água, onde também foi adicionado logo após 1 ml de uma solução de 0,333 mol·l⁻¹ de persulfato de potássio (K₂S₂O₈). Sob condições ideais de fluxo de nitrogênio percebeu-se que o meio reacional tornava-se visivelmente viscoso após cerca de 5 minutos do início da reação.

Após 20 minutos o gel formado foi vertido em acetona para encerrar o processo de polimerização. O gel foi distribuído em pequenos recipientes em camadas finas que foram levados ao congelador (- 10 ± 2 °C) para congelamento e posterior processo de secagem por liofilização.

5.2.3 Processo de Liofilização

Para determinação de tempo de secagem por liofilização duas amostras dos géis poliméricos foram distribuídas em recipientes de silicone, uma com espessura de camada de 1,1 cm e outra com 2,0 cm. As amostras foram congeladas à -10°C por 24 horas para que se

pudesse dar início ao processo de liofilização com temperatura da câmara de -45°C e vácuo de 300 µmHg.

Para a determinação do teor de umidade o produto foi distribuído em formas de silicone, pesado e posto em estufa a 105 °C por 24 horas onde se pode determinar a massa de sólido seco.

Para posteriores análises, o produto seco é ralado para adquirir a forma de pó desejada.

5.3 Caracterização de Materiais

Após a síntese e secagem do produto o mesmo foi caracterizado a fim de determinar parâmetros de interesse como o peso molecular, os grupos funcionais enxertados, variações térmicas de composição, transições térmicas e parâmetros reológicos.

5.3.1 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

A partir de soluções de concentrações conhecidas de polímero foram determinadas as viscosidades intrínsecas dos polímeros para posterior aplicação da equação de Mark-Houwink-Sakurada. Para tanto, foi utilizando um viscosímetro capilar de Ostwald-Fenske com capilar de diâmetro 4mm, imerso em banho termostaticado a $30,0 \pm 0,1$ °C. As amostras foram diluídas à diluição infinita, a partir de uma solução-mãe; totalizando sete soluções que tiveram o tempo de escoamento cronometrado.

Primeiramente, determinou-se a viscosidade relativa, relacionando o tempo de escoamento da solução com o tempo de escoamento do solvente no viscosímetro, como observado na Equação 21:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solução}}{t_{solvente}} \quad \text{Eq. 21}$$

Logo após, foi calculado o valor correspondente a viscosidade específica, representada pela Equação 22:

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Eq. 22}$$

Assim, a viscosidade reduzida pode ser conhecida com o auxílio da Equação 23, onde C é a concentração do polímero em solução:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad \text{Eq. 23}$$

A partir da regressão linear entre as concentrações das soluções poliméricas e suas viscosidades reduzidas o coeficiente linear encontrado é dado como a viscosidade intrínseca do polímero. De posse deste valor aplica-se então a equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, onde os valores das constantes correspondem a $K = 0,00631 \text{ mL/g}$ e $a = 0,8$, segundo Brandrup et al (1999).

Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Usada para identificar a presença de certos grupos funcionais, os produtos das etapas reacionais foram acompanhadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) para detecção dos grupos desejados em cada processo. Seguindo a metodologia de Liu *et. al.* (2016) e amplamente aplicada na análise de poliacrilamidas baseada na norma ASTM E1252, onde KBr foi usado como suporte.

Para a preparação das amostras o KBr foi macerado e colocado para secar em estufa de circulação forçada de ar por 2 horas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente, em um almofariz e pistilo, uma pequena quantidade da amostra a ser analisada é adicionada ao KBr, que é levado à prensa para a formação da pastilha. A análise se deu para os números de onda na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e 64 varreduras, sendo uma resolução de 1 cm^{-1} e tomando o ar como referência de background.

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para medir a variação de massa da amostra em relação a temperatura e ao tempo, a fim de obter a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa e analisar essas perdas quando a desidratação e decomposição da cadeia polimérica. Para tanto, 10 mg das amostras foram aquecidas a uma

taxa de 10°C/min abrangendo uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, sob atmosfera inerte de N₂ a uma taxa de 50 mL/min.

5.3.3 *Caracterização Reológica dos Polímeros*

Os parâmetros reológicos foram avaliados em soluções aquosas do produto, assim como frente a presença de sais (NaCl, KBr, CaCl₂ e Na₂S₂O₃ a 100g/l), variação de temperatura (25 a 100°C) e variação do grau de incorporação do grupo hidrófobo. O comportamento reológico foi avaliado através de um reômetro Brookfield, acoplado a um banho termostaticado. Para a avaliação dos teores de modificantes e variação de concentrações foi usado um spindle modelo RV, tipo 1, para efeitos comparativos entre as soluções poliméricas e a água, sendo esse tipo o único capaz de mensurar a baixa viscosidade da água. A faixa de varredura de velocidade escolhida para tal análise levou em consideração o limite de confiança de medida do aparelho (torque mínimo de 10% e máximo de 90%). Sendo assim, para todas as soluções, foram aplicados os limites de rotação do cilindro de 86 a 177 RPM analisando apenas a viscosidade aparente para cada solução de polímeros com diferentes teores de modificantes.

Para as análises de tixotropia, salinidade e efeitos da temperatura foi utilizado um sensor do tipo cilindros coaxiais SC21, com taxas de cisalhamento no intervalo de 7,3 a 190s⁻¹.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho são apresentados nesse capítulo.

6.1 Produção de cloreto de metacrilóila.

A equação estequiométrica que rege a reação de síntese é dada pela *Figura 6.1* e o aparato experimental montado para a produção de cloreto de metacrilóila é mostrado na *Figura 5.1*. Para encontrar o tempo reacional ótimo foi feito o acompanhamento do volume de produto coletado com o tempo.

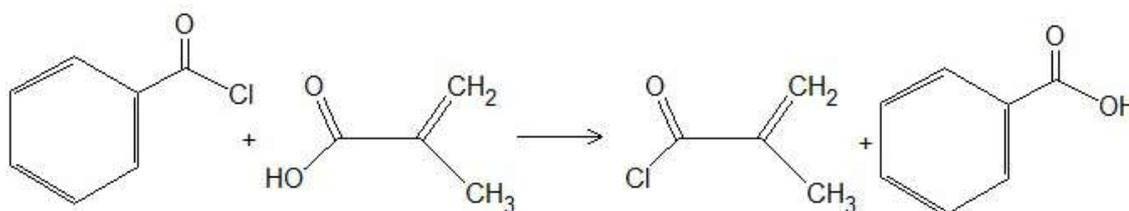


Figura 6.1 – Reação entre o cloreto de benzoíla e o ácido metacrílico.

Para avaliar o efeito da quantidade de reagente sobre a produção de cloreto de metacrilóila foram feitos ensaios com quantidades equimolares de cloreto de benzoíla e ácido metacrílico ($N_a = N_b = 0,35$ mol), que posteriormente foram dobradas ($N_a = N_b = 0,70$ mol). A produção foi acompanhada até que o volume produzido se mantivesse constante. Para o primeiro caso, 6 horas foi o tempo reacional necessário para que o volume coletado estagnasse (25,1 ml). No segundo caso, foram necessárias 12 horas para obter um volume de estagnação de 33,3 ml. O acompanhamento do volume de produção pode ser visto na *Figura 6.2*.

Após o processo de redistilação, os rendimentos calculados para os melhores tempos reacionais foram de 66,57% e 46,59%, respectivamente, para $N = 0,35$ mol e $N = 0,70$ mol. Os baixos rendimentos para a maior quantidade de reagente utilizada podem ser explicados pelo escape de vapor de reagente pela tampa da retorta onde acontecia a reação, fato comprovado pela formação de sólidos ao seu redor, provenientes da reação do cloreto de benzoíla com a

umidade do ar ambiente. Com a maior quantidade de reagentes e produtos a pressão dentro da retorta é aumentada o que consegue fazer com que os vapores escapem pela boca da mesma.

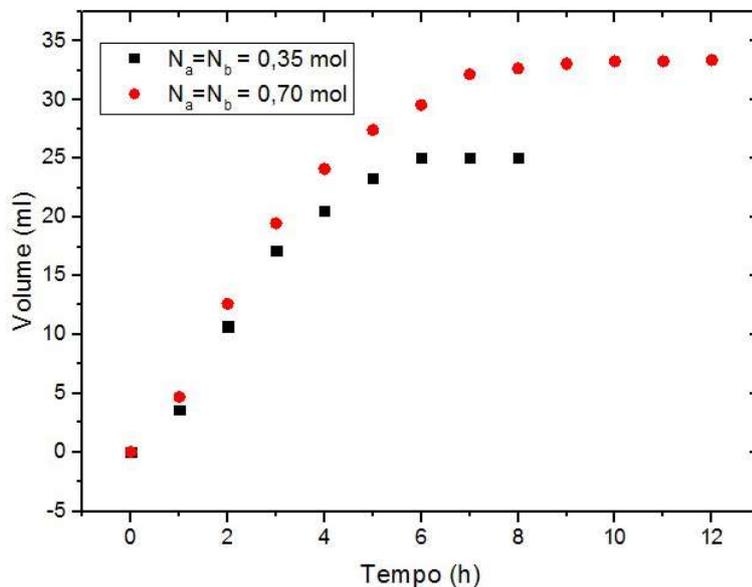


Figura 6.2 – Comportamento cinético da formação de cloreto de metacrilóila.

Infelizmente não há dados cinéticos ou termodinâmicos disponíveis na literatura para comparação e avaliação efetiva da produção, sendo os mesmos detidos por patentes pertencentes a empresas de grande porte.

Após o processo de redistilação o produto foi armazenado a aproximadamente 4°C , onde após 24 horas o mesmo apresenta a estrutura de cristais como mostra a *Figura 6.3*.

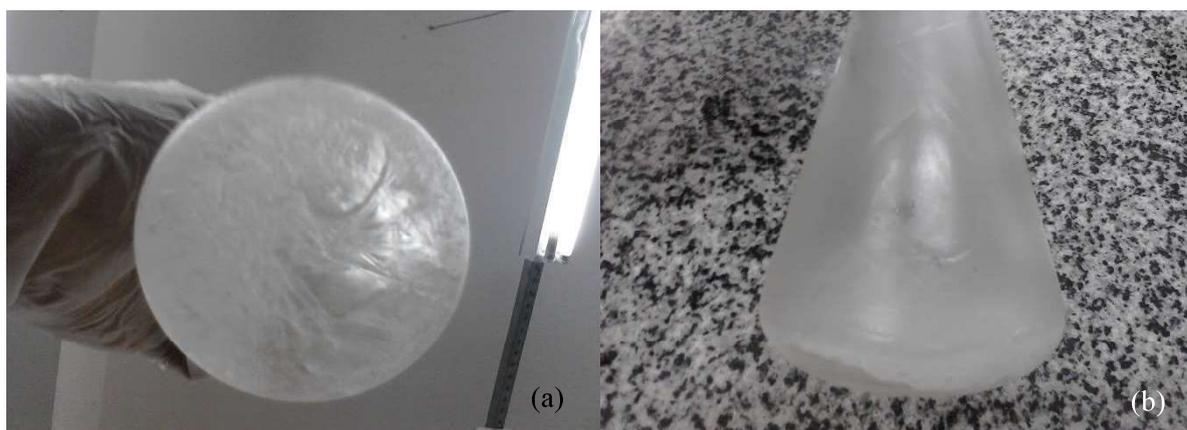


Figura 6.3 – Fotografia da parte inferior do erlenmeyer contendo Cloreto de Metacrilóila (a). Fotografia do cloreto de metacrilóila depositada nas paredes do erlenmeyer (b).

A *Figura 6.4* mostra os espectros no infravermelho do ácido metacrílico antes da reação e produto obtido, respectivamente. Percebe-se que o pico de ácido carboxílico tipicamente apresentado no comprimento de onda de 1700 cm^{-1} devido ao efeito do estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ é deslocado para 1740 cm^{-1} pela inserção do cloro na formação de um cloreto ácido. O mesmo ainda mostra o pico característico da ligação $\text{CH}_2=\text{C}$ no número de onda de 1633 cm^{-1} característico do grupo metacrilato (REIS *et. al.* 2005).

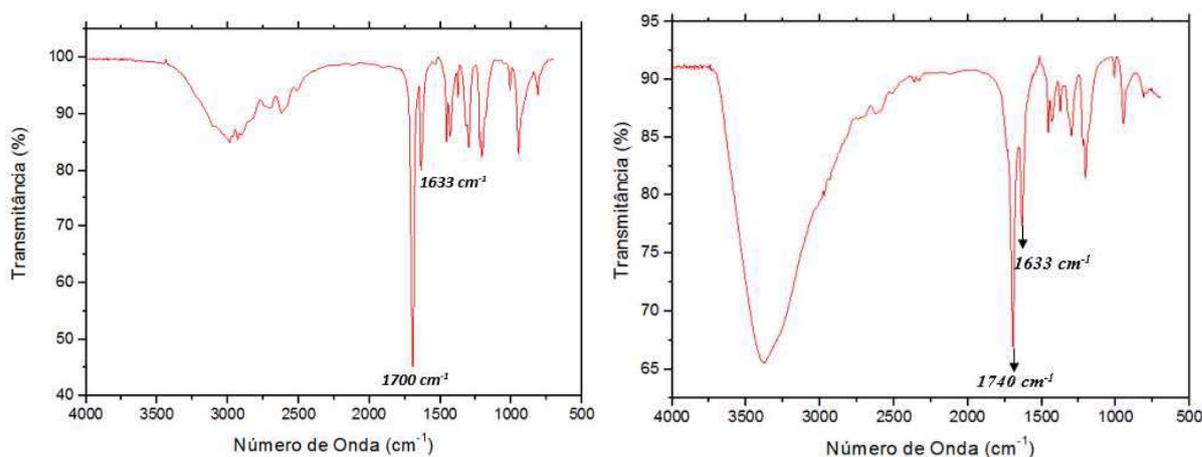


Figura 6.4 - Espectros no infravermelho do ácido metacrílico (esquerda) e cloreto de metacrilato sintetizado (direita).

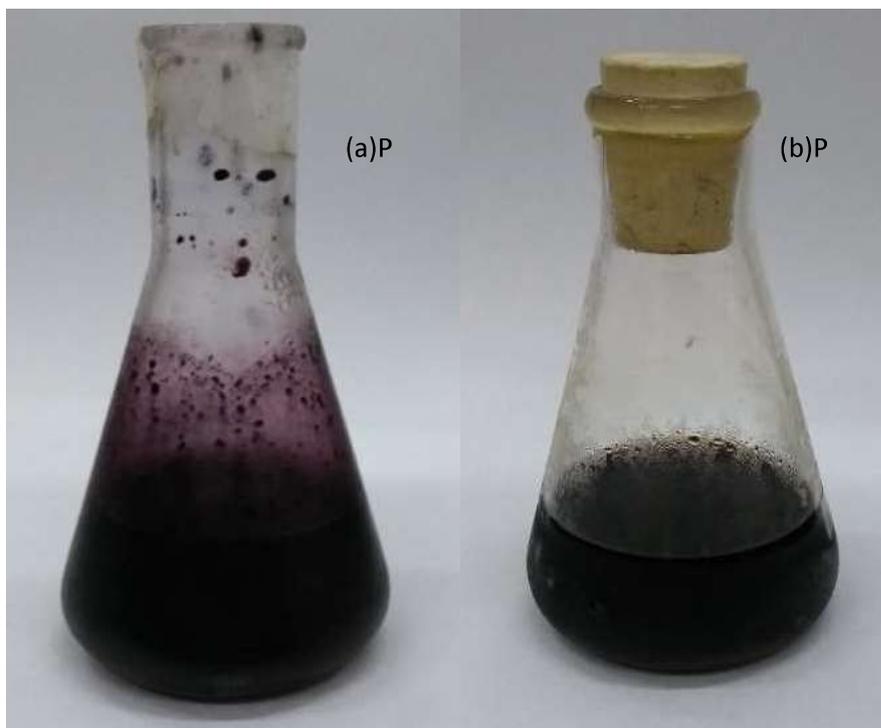
6.2 Produção de comonômeros hidrófobos

Decorridas as 3 horas de reação a solução obtida foi vertida em erlenmeyer onde foi submetida à extração do solvente, dando lugar a sólidos com tonalidade esbranquiçada. Seguindo a metodologia proposta, os mesmos foram redissolvidos em hexano para posterior recristalização e armazenamento a 4°C por 24 horas. Porém para os comonômeros de 1, 4 – Diaminobenzeno e 1, 3 –Diaminobenzeno, após o prazo proposto de armazenamento, os mesmos ganharam coloração escura, sendo o primeiro de tom violáceo intenso e o segundo de cor castanha, como mostra a *Figura 6.5*.

O pó obtido dessas soluções foi analisado posteriormente e utilizado como teste para a reação de polimerização, onde não foi obtido o gel característico da modificação da poli(acrilamida), levando os mesmos a serem descartados. Uma modificação da metodologia foi proposta onde o processo de redissolução não fosse aplicado, usando o produto resultante do primeiro processo de remoção de solvente para a polimerização, porém o contato com a água

da solução de poli(acrilamida) fez com que os mesmos atingissem a coloração descrita anteriormente e não formassem o gel característico esperado.

Figura 6.5 – Fotografia do Composto intermediário metainstável a ser introduzido na



acrilamida por substituição do grupo hidroxila. de 1, 4 –Diaminobenzeno (a) e 1, 3 –Diaminobenzeno (b).

A Figura 6.6 mostra o espectro de infravermelho para o comonômero de 1,3 –diaminobenzeno, onde se pode perceber os picos na região de estiramento de anel aromático entre 1450 e 1500 cm^{-1} . O não aparecimento da banda característica de amida em 3450 cm^{-1} confirma a não modificação do reagente principal em reação com o cloreto de metacrilato, o que confirma a possível oxidação do mesmo, além da presença da banda larga associada a deformação axial do grupo -OH em 3000 cm^{-1} (REIS *et. al.* 2005).

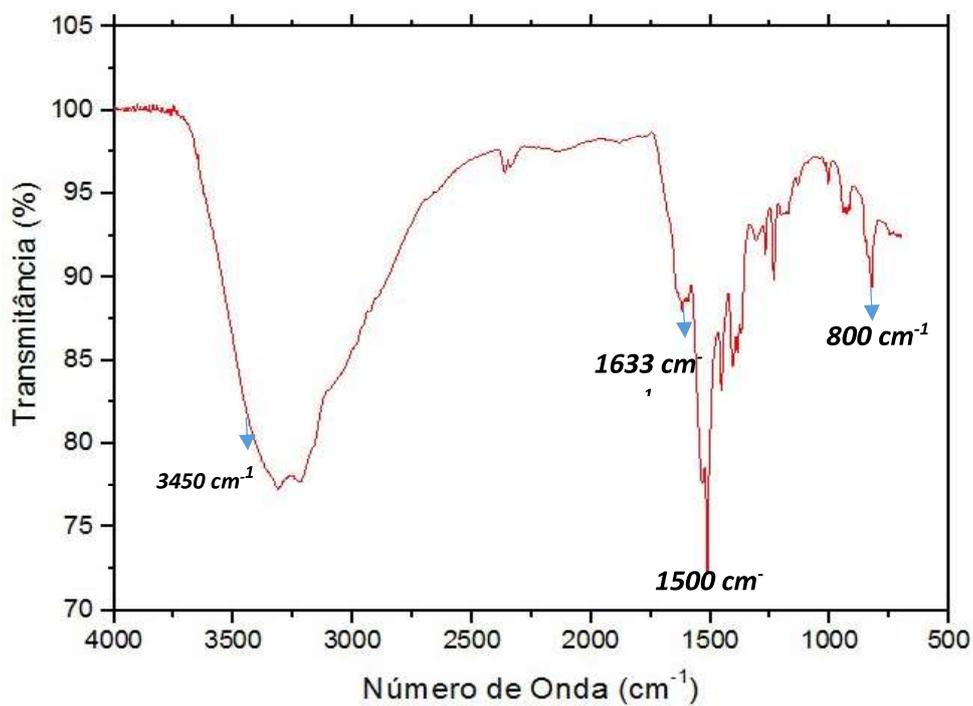


Figura 6.6 – Espectro infravermelho do composto instável 1, 4 – diamidobenzeno.

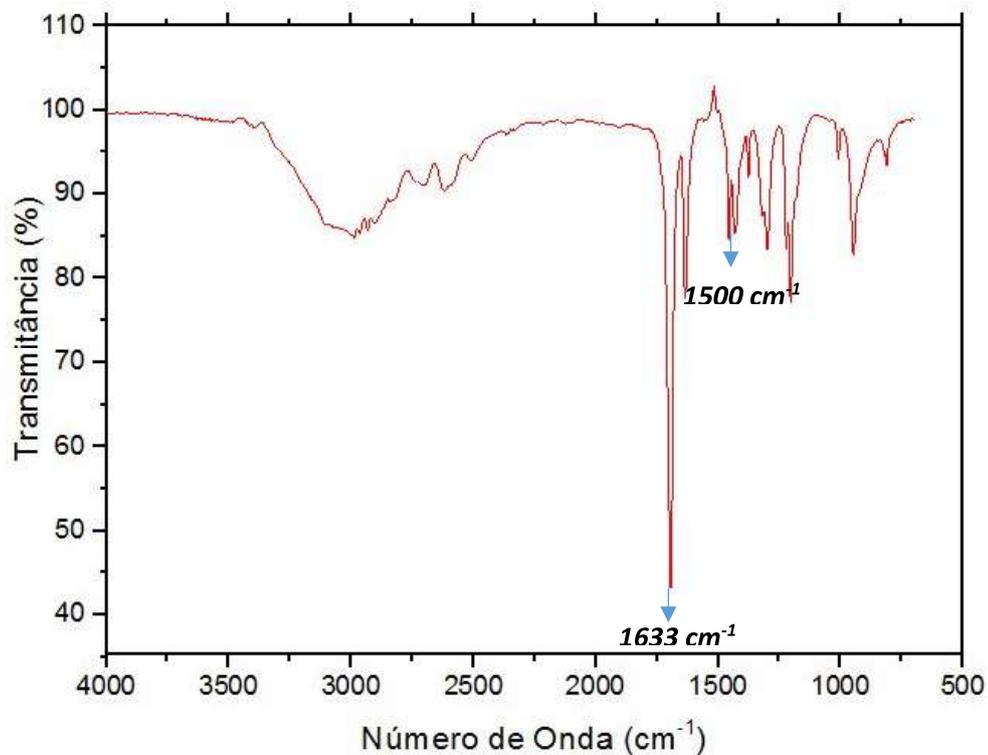


Figura 6.7 – Espectro no infravermelho do de 1,3 – diamidobenzeno.

Já a produção do comonômero de 4-aminopiridina se deu dentro do esperado, sem mudanças estruturais visíveis. O espectro no infravermelho do comonômero se encontra na

Figura 6.8. Os três picos característicos da piridina e do estiramento entre seus átomos se encontram na região entre 1400 e 1580 cm^{-1} . O pico de amida em pirróis aparece em comprimento de 3490 cm^{-1} e o pico característico da dupla ligação $\text{CH}_2=\text{C}$ característica do grupo metacrilato se mantem a 1633 cm^{-1} (REIS *et. al.* 2005).

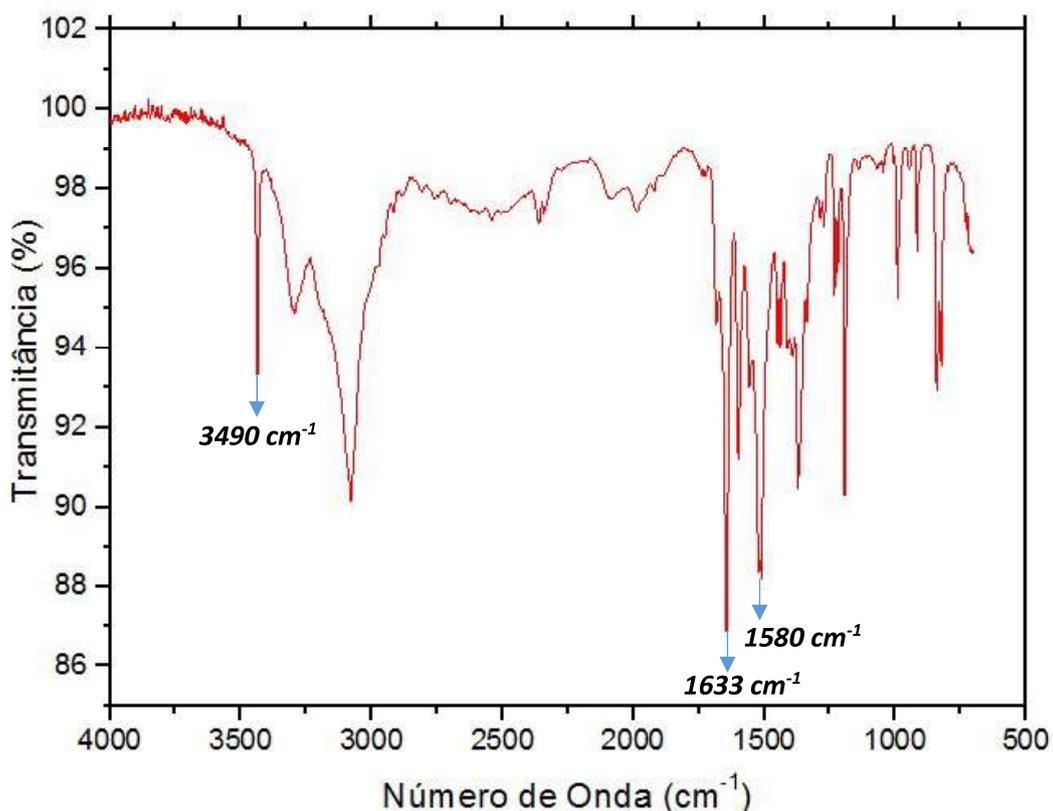


Figura 6.8 – Espectro no infravermelho do 4-aminopiridina.

6.3 Produção dos polímeros

Nesse tópico, as caracterizações do produto final foram feitas a partir da espectroscopia no infravermelho, tanto para a poli(acrilamida) sem modificação quanto para a modificada.

6.3.1 Produção da poli(acrilamida) sem modificação.

O espectro no infravermelho da poliacrilamida sintetizada é apresentado na *Figura 6.9*, onde pode-se perceber as bandas características da acrilamida nos comprimentos de onda de 1596 cm^{-1} relativa ao estiramento do carbono terciário em $\text{CH}_2\text{-CH-CONH}_2$ e 1679 cm^{-1} relativo ao estiramento do grupo amida (REIS *et. al.* 2005). Assim, pode-se concluir que a síntese foi feita com sucesso, dada a identificação dos grupos característicos e da formação de gel quando em solução aquosa.

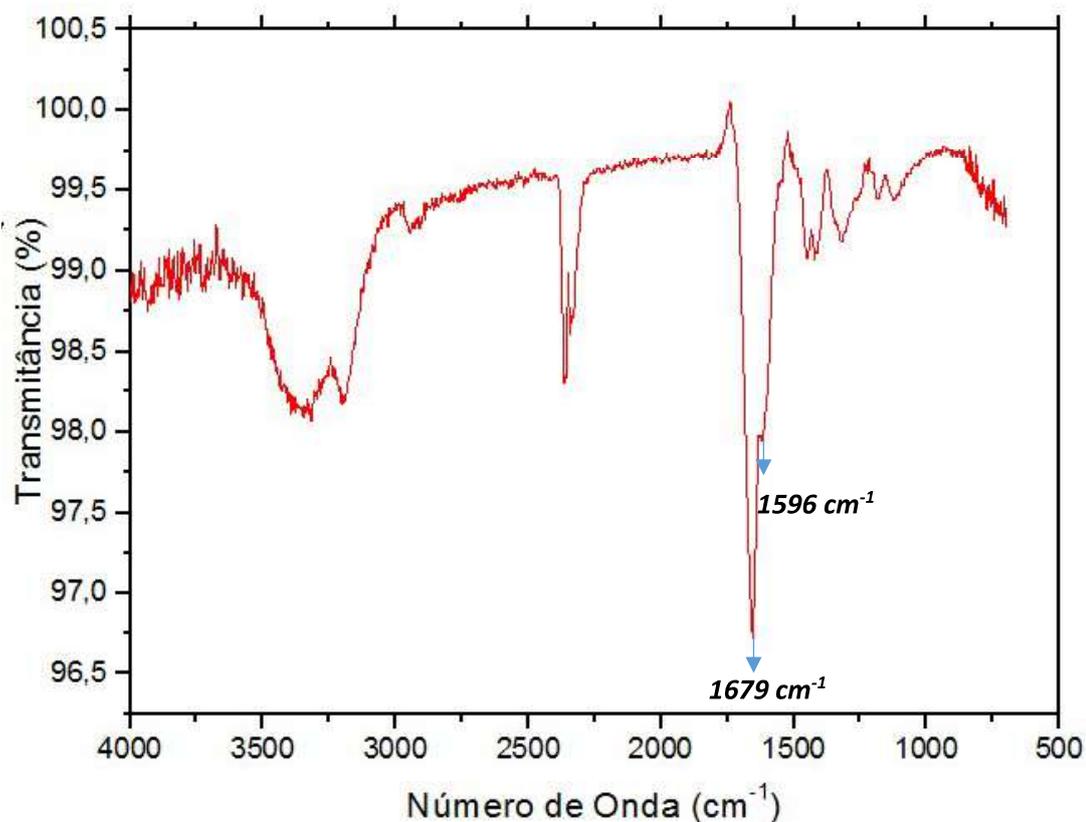


Figura 6.9 – Espectro de infravermelho da poliacrilamida.

6.3.2 Poliacrilamida modificada com o 1,4-dimetacrilamidobenzeno.

Seguindo a metodologia descrita anteriormente, no momento em que a solução de monômero hidrófobo entra em contato com a água contida no frasco reacional onde ocorreria a polimerização percebe-se a alteração da coloração do sistema para um tom violáceo mais intenso. Esta alteração pode ser explicada pela oxidação da molécula de 1,4 – dimetacrilamidobenzeno em presença de água, tendo em vista que a sua molécula precursora (1,4 – diaminobenzeno) apresenta uma certa facilidade de oxidação, o que pode ter sido acentuada com a reação com o cloreto de metacrililoila. Posteriormente a adição de acrilamida,

após as 15 horas de agitação, a cor do sistema é alterada para um tom cinza. Após 20 minutos de reação não foi observada a formação de gel para nenhuma das porcentagens mássicas propostas, como esperado devido a suspeita de oxidação do comonômero utilizado. Segundo Queiroz (2010) a não polimerização pode ter ocorrido devido a oxidação do comonômero ou pela combinação de fatores como altos teores de oxigênio e altas concentrações dos grupos aromáticos substituídos (que podem causar impedimentos estéricos).

6.3.3 *Poliacrilamida modificada com o 1,3 -dimetacrilamidobenzeno.*

Para o comonômero de 1,3 – dimetacrilamidobenzeno observou-se o mesmo comportamento descrito anteriormente, onde nenhuma das proporções mássicas propostas foi capaz de gerar o gel polimérico esperado, devido aos mesmos problemas expostos anteriormente. Além disso, como visto na análise de infravermelho pós reação de formação do comonômero, o grupo amina foi oxidado a hidroxila, o que impossibilita a reação de polimerização.

6.3.4 *Poliacrilamida modificada com o 4 -metacrilamidobenzeno.*

Para reação com o 4 -metacrilamidobenzeno o gel polimérico foi obtido com sucesso. O produto foi congelado e liofilizado em seguida. A caracterização do mesmo foi feita com FTIR e o espectro obtido é representado na *Figura 6.10*.

No espectro podemos observar as bandas de estiramento da piridina na região entre 1400 e 1580 cm^{-1} , além dos picos característicos da acrilamida entre 1596 cm^{-1} e 1679 cm^{-1} , o que confirma que a síntese foi realizada com sucesso. A alta intensidade da banda de piridina se deve ao tamanho da cadeia molecular ser relativamente maior que uma molécula de acrilamida, tendo um destaque considerável no espectro.

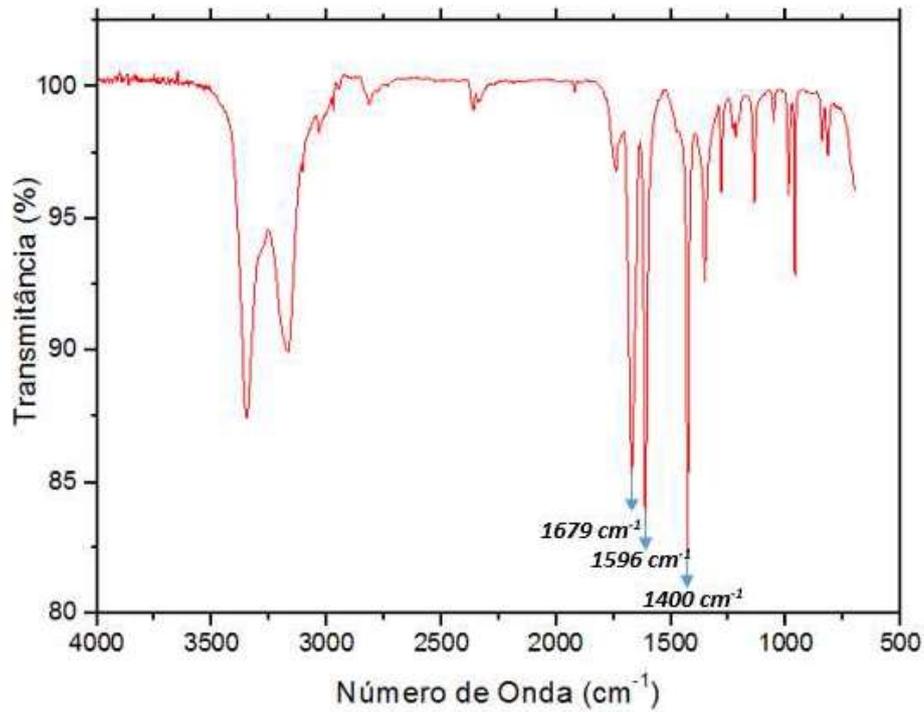


Figura 6.10 – Espectro de infravermelho da com 5% de 4 –metacrilamidopiridina.

6.4 O Processo de Secagem.

O gráfico do teor de umidade com o tempo é dado pela Figura 6.11.

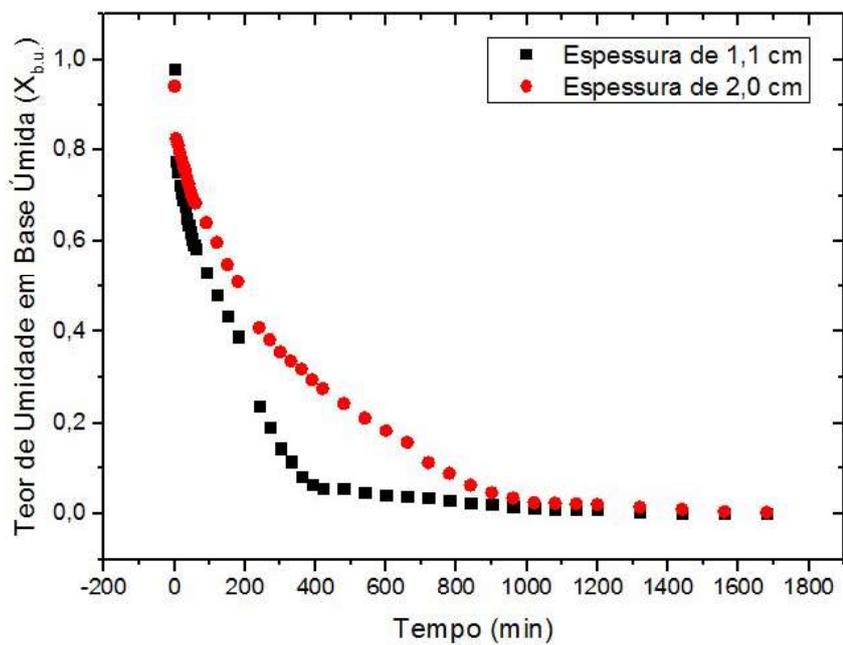


Figura 6.11 – Teor de umidade em base úmida em função do tempo de liofilização.

O processo de liofilização é iniciado com um teor médio de umidade do produto de 96,09%. Esse teor de umidade elevado era esperado já que em todo o processo reacional apenas 10 g de reagente sólido é adicionado, sendo a constituição principal do gel formado quase inteiramente de água. Para a espessura de 1,1 cm do gel o teor de umidade é reduzido a 5% em 9 horas de liofilização (540 min). Já para a espessura de 2,0 cm o mesmo teor é obtido em 15 horas de processo (900 min), comparando a processos de secagem de sólidos, os tempos de secagem estão dentro do esperado, já que há um maior teor de água livre na amostra de maior espessura.

O teor de umidade de equilíbrio após 24 horas de liofilização para a espessura de 1,1 cm foi de 0,999%, já o de espessura de 2,0 cm foi de 2,299% o que indica a eficiência do método aplicado, porém, para aplicação final do produto, interromper o processo após os teores de umidade atingirem 5% seria o mais adequado industrialmente para economia de tempo e energia. Após a secagem o sólido resultante se apresenta como um material flexível que lembra as características do poliestireno expandido (isopor). O polímero seco pode ser visto na *Figura 6.12*



Figura 6.12 – Aparência final do polímero após processo de secagem.

6.5 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

Para determinar a massa molecular viscosimétrica média foram utilizadas soluções de poliacrilamida pura e da poliacrilamida com adição de 5% de 4-metacrilamidopiridina, visto que esta apresentou o melhor poder viscosificante de acordo com testes viscosimétricos anteriores. Para a poliacrilamida sem modificação os dados viscosimétricos são dados pela *Figura 6.13*.

Percebe-se um comportamento linear muito bom para baixas concentrações da solução, obtendo um $R^2 = 0,99842$. Da curva, podemos retirar o coeficiente linear de 26,329 mL/g, sendo esta a viscosidade intrínseca da solução. Aplicando-se a equação de Mark-Houwink-Sakurada (*Eq. 17*) para os coeficientes apresentados anteriormente ($K = 0,00631$ mL/g e $a = 0,8$) obtém-se um peso molecular de 33.535,4065 g/gmol, considerado intermediário. A baixa concentração de iniciador ($3,33 \cdot 10^{-3}$ mol/L) e baixo tempo reacional (20 min) contribuíram para esse resultado, já que a concentração de iniciador no meio e o tempo de reação tem efeito inversamente proporcional à massa molar da cadeia polimérica.

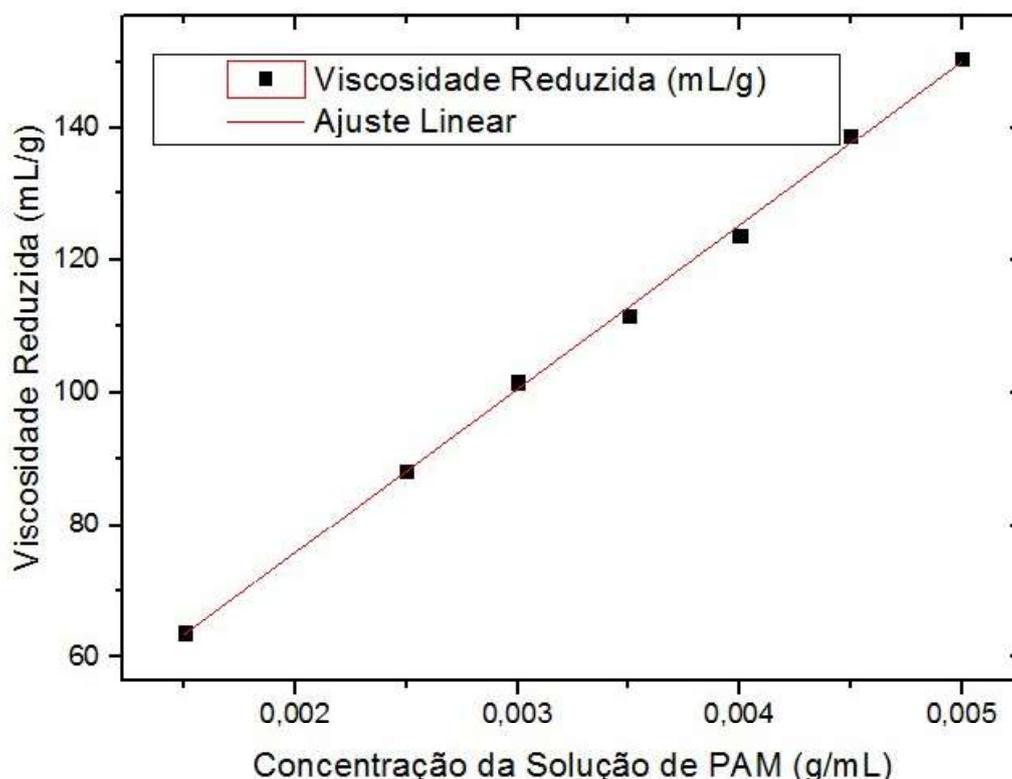


Figura 6.13 – Viscosidade reduzida por concentração da solução de poliacrilamida pura.

Em termos de recuperação avançada de petróleo a literatura destaca que as poliacrilamidas aplicadas podem ter massas molares de até 1.000.000 g/gmol (WEVER *et. al.*, 2011). Sendo que quanto maior a massa molecular, maior o poder viscosificante do polímero, por muito tempo polímeros de alta massa molecular foram usados na indústria de petróleo. Porém, quanto maior a cadeia polimérica, maior a degradação por cisalhamento, logo, os esforços se voltaram para a obtenção de poliacrilamidas com menores massas molares. Dal Farra (2010) obteve poliacrilamidas com peso molecular de 17.000 g/gmol usando concentrações de iniciador (Persulfato de Potássio) de $2,75 \cdot 10^{-3}$ mol/L, porém com tempo reacional total de 1 hora, o que confirma a massa molar encontrada nesse trabalho.

Wever *et. al.* (2011) afirmam que, em alguns casos, para pequenos teores de modificantes na cadeia principal de poliacrilamida a equação de Mark-Houwink-Sakurada pode fornecer um peso molecular aproximado, usando os parâmetros para a poliacrilamida pura descritos na literatura. Para avaliar o peso molecular do produto modificado os ensaios viscosimétricos foram feitos e os dados encontram disponíveis na *Figura 6.14*.

Nota-se que a linearidade da viscosidade reduzida com relação as baixas concentrações do produto em solução não foi tão boa quanto a da poliacrilamida sem modificação ($R^2 = 0,94359$), o que pode estar ligada a interação entre os grupos hidrófobos laterais, os quais causam também os altos valores de viscosidade reduzida. Extraíndo o coeficiente angular da reta, temos que a viscosidade intrínseca da solução é de 564,197 mL/g. Aplicando-se a equação de Mark-Houwink-Sakurada (*Eq. 17*) temos que o peso molecular viscosimétrico médio é de 1.546.151,0873 g/gmol. Tal valor foge a faixa de pesos moleculares de poliacrilamidas de forma considerável. A interação dos grupos hidrófobos e o seu aumento de viscosidade aparente em solução faz com que a aplicação da equação de Mark-Houwink-Sakurada seja inviável para esse caso em específico.

Uma vez que os polímeros foram sintetizados seguindo os mesmos padrões metodológicos (mesma concentração de iniciador e mesmo tempo reacional) e o teor de modificante é baixo seria mais correto assumir que os pesos moleculares de ambos estão na mesma faixa de grandeza, logo, ambos teriam a mesma faixa de peso molecular da poliacrilamida não modificada (30.000 - 40.000 g/gmol) o que pode ser comprovado posteriormente pela análise de degradação térmica (TG) onde as características da curva, que também dependem do peso molecular, são coincidentes.

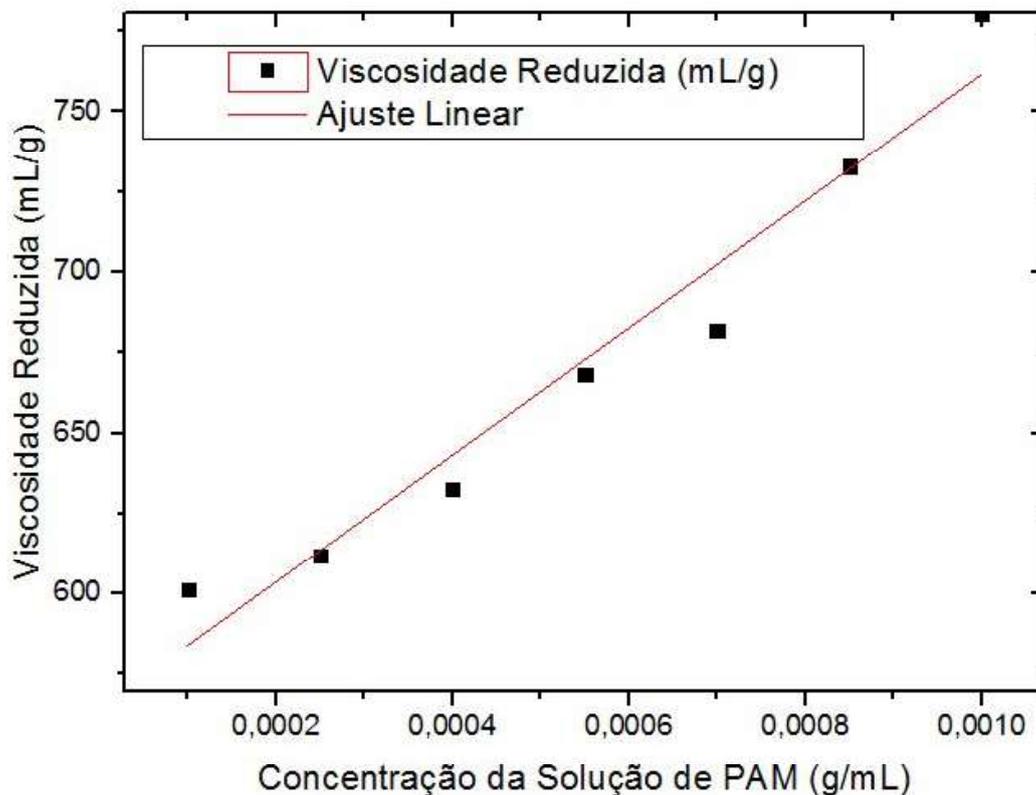


Figura 6.14 - Viscosidade reduzida por concentração da solução de poliacrilamida modificada com 5% de 4-metacrilamidopiridina.

6.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de termogravimétrica foi realizada para amostras de poliacrilamida pura e modificada com 5% de 4-metacrilamidopiridina, escolhida por seu melhor desempenho reológico. O objetivo da aplicação desta técnica de caracterização é a determinação das faixas de temperatura de degradação térmica dos produtos obtidos. A curva obtida é mostrada na Figura 6.15.

Das curvas obtidas, percebe-se que tanto a poliacrilamida pura quanto a modificada apresentam comportamentos semelhantes quanto a perda de massa, o que indica que o baixo teor de modificante não foi capaz de alterar a resistência à degradação da poliacrilamida. Além disso, o tamanho da cadeia lateral adicionada (4-amidopiridina) possivelmente contribuiu para o resultado obtido, já que o volume adicionado à cadeia principal de poliacrilamida é pequeno por ser um heterociclo, o que diminui a capacidade de interação intermolecular.

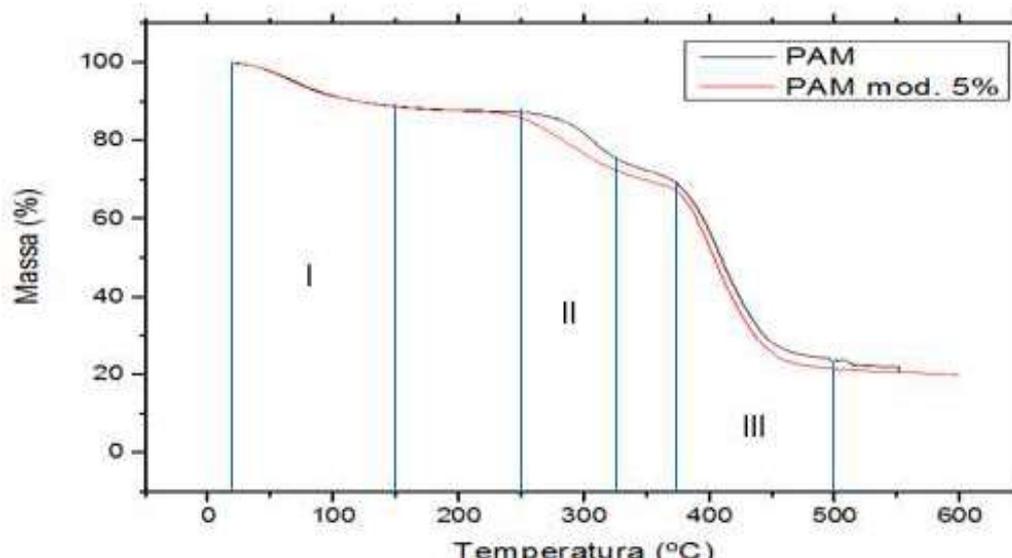


Figura 6.15 – Curva de TG da poliacrilamida pura e com 5% de 4-metacrilamidopiridina.

Uma inferência importante pode ser feita a partir das curvas obtidas. Como as características térmicas de um polímero estão ligadas diretamente ao seu peso molecular (CANEVAROLO, 2010) podemos supor que os pesos moleculares para ambos estão mantidos na mesma faixa, já que seu comportamento a degradação é o mesmo. Isso reafirma o que foi assumido anteriormente a partir dos dados de peso molecular viscosimétrico.

Através da análise de ambas as curvas percebe-se a existência de 3 estágios importantes na perda de massa dos produtos. O primeiro estágio se dá entre as temperaturas de 25 a 150°C, o mesmo refere-se a desidratação do produto, onde toda a água ligada aos polímeros é removida por completo. Dessa forma podemos afirmar que o teor de umidade do produto final, após armazenamento, é de cerca de 12 a 13%.

O segundo estágio se dá entre as temperaturas de 250 a 330°C, neste ocorre a liberação de uma molécula de amônia para cada dois grupos amida da cadeia polimérica, formando o grupo imida, descaracterizando assim a cadeia principal. O terceiro e último estágio se dá entre as temperaturas de 380 e 500°C, onde se dá a despolimerização completa do produto, formando apenas resíduos carbonáceos e cinzas. Liu *et. al.* (2016) encontrou os mesmos estágios em faixas de temperaturas semelhantes para modificações de poliacrilamida com ácido acrílico.

6.7 Caracterização Reológica dos Copolímeros

6.7.1 Avaliação do comportamento reológico frente aos vários teores de modificantes.

As análises reológicas foram feitas em um reômetro Brookfield, a temperatura de 25 °C. Para tanto, foram usados apenas os polímeros modificados com a 4-metacrilamidopiridina nos teores de 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0% (m/m). Inicialmente foram usadas soluções de 3000 ppm do polímero para testar o melhor poder viscosificante em solução aquosa. Os dados obtidos são apresentados na *Figura 6.16*.

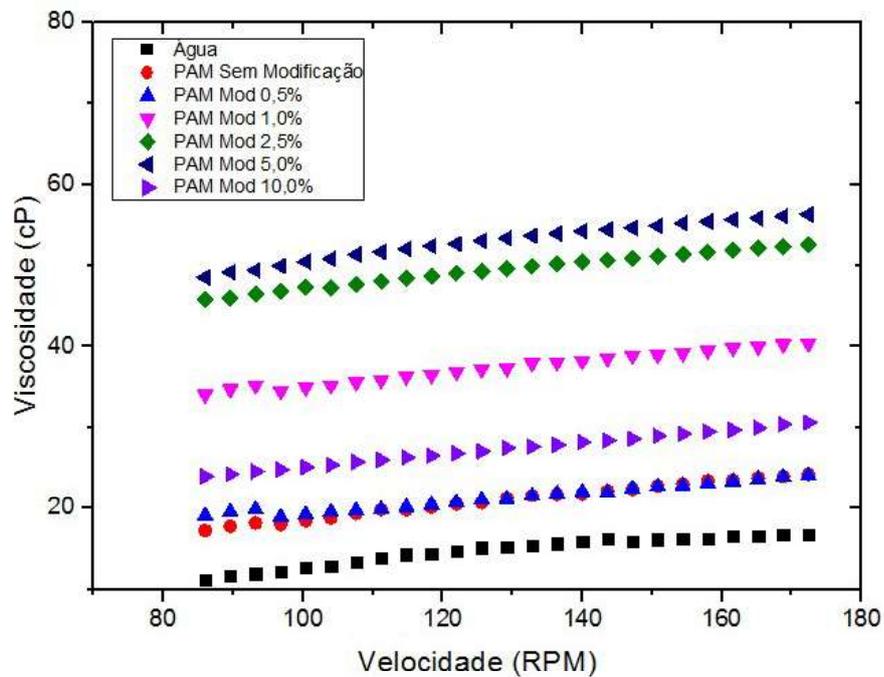


Figura 6.16 – Viscosidade aparente das soluções poliméricas (concentração de 3000 ppm) para diversos teores de modificante (4-metacrilamidopiridina) em função da velocidade de rotação.

Da *Figura 6.16* pode-se perceber que o teor de 4-metacrilamidopiridina inserido a cadeia principal de poliácridamida apresenta uma relação direta com a viscosidade aparente da solução para teores de modificante de até 5%. Sendo que para este, a solução tem uma viscosidade, aproximadamente, 4,5 vezes maior que a da água (345% maior) e 2,9 vezes maior que a da poliácridamida sem modificação (188% maior). Tais resultados superam os valores relativos obtidos por El-Hoshoudy *et. al.* (2016) para modificação de poliácridamida com 4-

Dodecil-benzenesulfonato-3-[5-(butano-2-sulfonil)-3-carbamoil-1-metil-heptil]-imidazol-3-ium, onde por comparação com a poliacrilamida sem modificação os valores de viscosidade do copolímero tem viscosidade 1,8 vezes maior, mesmo tendo um comonômero de cadeia muito maior.

Para um teor de modificante de 10% a viscosidade aparente apresenta um aqueda considerável, destoando ao comportamento apresentado para teores inferiores. Esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da solubilidade em água do polímero frente ao maior teor de monômero hidrófobo adicionado à cadeia principal. Para adições dos grupos hidrófobos acima de 5% a solubilidade da cadeia principal de poliacrilamida é afetada consideravelmente fazendo que o polímero esteja menos disponível em solução, o que reduz, por consequência a viscosidade aparente da solução. Em seu trabalho Camail *et. al.* (2001) encontraram a mesma relação entre a queda da viscosidade e a diminuição da solubilidade pela adição de monômeros hidrófobos cíclicos de cadeia alifática curta para teores de modificação em termos mássicos acima de 5%.

Mesmo com a viscosidade reduzida, seu poder de viscosificação ainda é 1,7 vezes maior que o da poliacrilamida sem modificação sob as mesmas condições. Tal fato pode ser atribuído à presença do heteroátomo de nitrogênio na cadeia do modificante capaz de criar um dipolo tornando a cadeia ainda levemente solúvel.

6.7.2 *Influência da concentração de copolímero no comportamento reológico.*

Para a avaliação dos efeitos da concentração do copolímero sobre a viscosidade aparente da solução foi selecionado o de 5,0% de teor de modificante, já que o mesmo apresentou o melhor poder viscosificante através da análise anterior. As concentrações escolhidas para a análise foram de 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 e 3000 ppm. Os dados coletados estão dispostos na *Figura 6.17*.

Através da análise do gráfico observa-se o comportamento diretamente proporcional da viscosidade aparente com relação a concentração de polímero em solução obtendo-se R^2 entre 0,9806 e 0,9881. Esse comportamento é esperado para polímeros de cadeias lineares já que os mesmos, em altas concentrações, possuem pouco ou nenhum poder de enovelamento, o que permite a manutenção da característica linear entre a viscosidade aparente e a sua concentração. Para este produto em específico, as moléculas laterais de enxerto não são longas o suficiente para permitir o emaranhamento intermolecular, sendo composta apenas por um heterociclo

curto (piridina) ligado a uma cadeia curta (radical metacrilato), logo, não há a possibilidade de emaranhamento dentre as cadeias laterais.

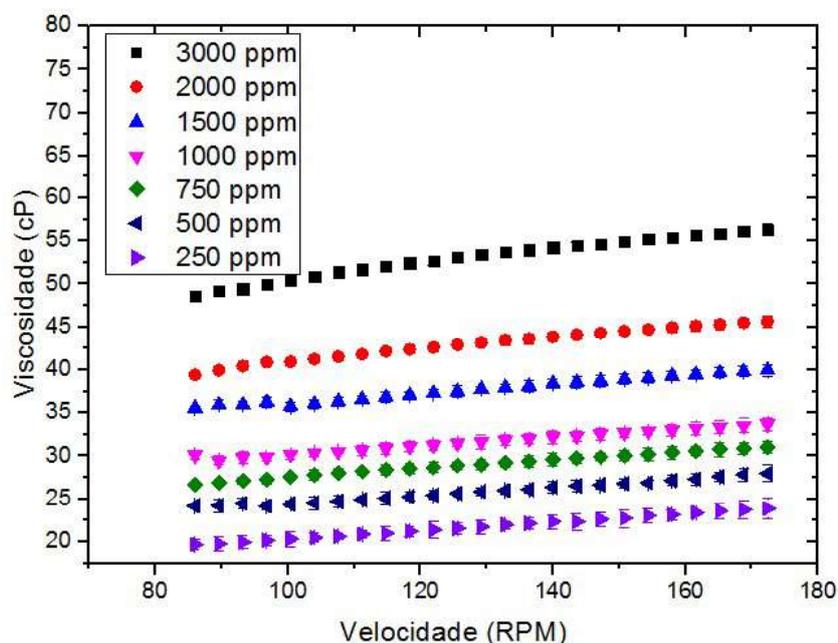


Figura 6.17 – Viscosidade aparente da solução polimérica em diversas concentrações com relação a velocidade de rotação

Al-Sabagh *et. al.* (2016) encontrou a mesma relação de dependência da viscosidade com relação a concentração em seu trabalho usando poliacrilamidas modificadas com diferentes grupos hidrófobos mais curtos, onde as viscosidades aparentes apresentam as mesmas ordens de grandeza e valores não muito oscilantes dos encontrados neste trabalho. Dessa forma, podemos inferir que para cadeias menores de modificantes adicionados lateralmente à cadeia principal não gera grandes interações intermoleculares capazes de intervir na viscosidade aparente da solução com o aumento da concentração.

El-Hoshoudy *et. al.* (2016) conseguiu comprovar que a viscosidade diminui com o aumento da concentração do copolímero modificado com grandes cadeias de monômero hidrófobo devido ao aumento das propriedades superficiais da solução de polímero que, por sua vez, diminuem o poder de compactação das cadeias macromoleculares, então a viscosidade diminui. Zhang *et. al.* (2017) explicou o mesmo comportamento através do emaranhamento e repulsão dos grupos hidrófobos das cadeias poliméricas. Já para as concentrações estudadas neste trabalho a viscosidade aparente da solução polimérica apresentou uma relação de dependência direta com a concentração da mesma. Dessa forma supõe-se que as propriedades superficiais da solução não são dominantes para a molécula curta de monômero hidrófobo.

6.7.3 Adequação ao modelo reológico.

Para análise do comportamento da solução polimérica frente às variações de taxa de deformação foi usada a solução de 3000 ppm, já que esta oferece maior poder viscosificante à solução. O ajuste proposto para os dados foi o de Lei de Potência, citado na Tabela 3.4, sendo este o mais usado na literatura. Os dados obtidos dessa análise estão dispostos na *Figura 6.18*.

Como esperado, o modelo de Lei de Potência adequou-se muito bem aos dados ($R^2=0,99448$), onde temos um índice de consistência $k = 7,2659 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ e índice de comportamento do fluido de $n = 0,69866$, confirmando o comportamento pseudoplástico característico das poliacrilamidas.

Com elevadas taxas de deformação as cadeias poliméricas perdem as características novellares entre si e entre outras moléculas, sendo assim, sua estrutura adquire uma ordenação linear que causa uma queda da viscosidade, comportamento típico de fluidos pseudoplástico (LAKE, 1989).

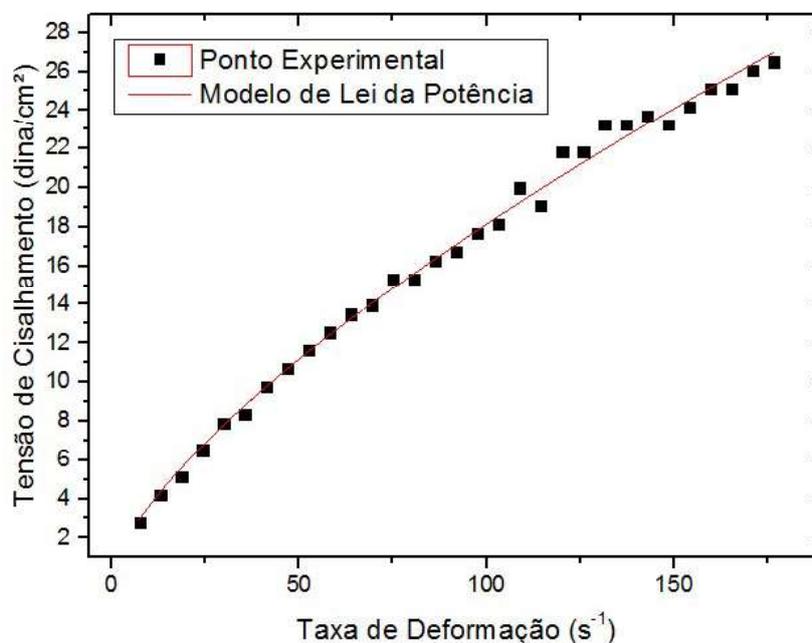


Figura 6.18 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação ajustados ao modelo Lei de Potência.

Para confirmar o desemaranhamento da cadeia polimérica e a queda da viscosidade com o aumento da taxa de deformação devido ao comportamento pseudoplástico e não a uma possível quebra de cadeia, a solução polimérica foi submetida a máxima taxa de deformação possível com aumento linear crescente da mesma e posteriormente a taxa foi reduzida linearmente, como pode ser observado na *Figura 6.19*.

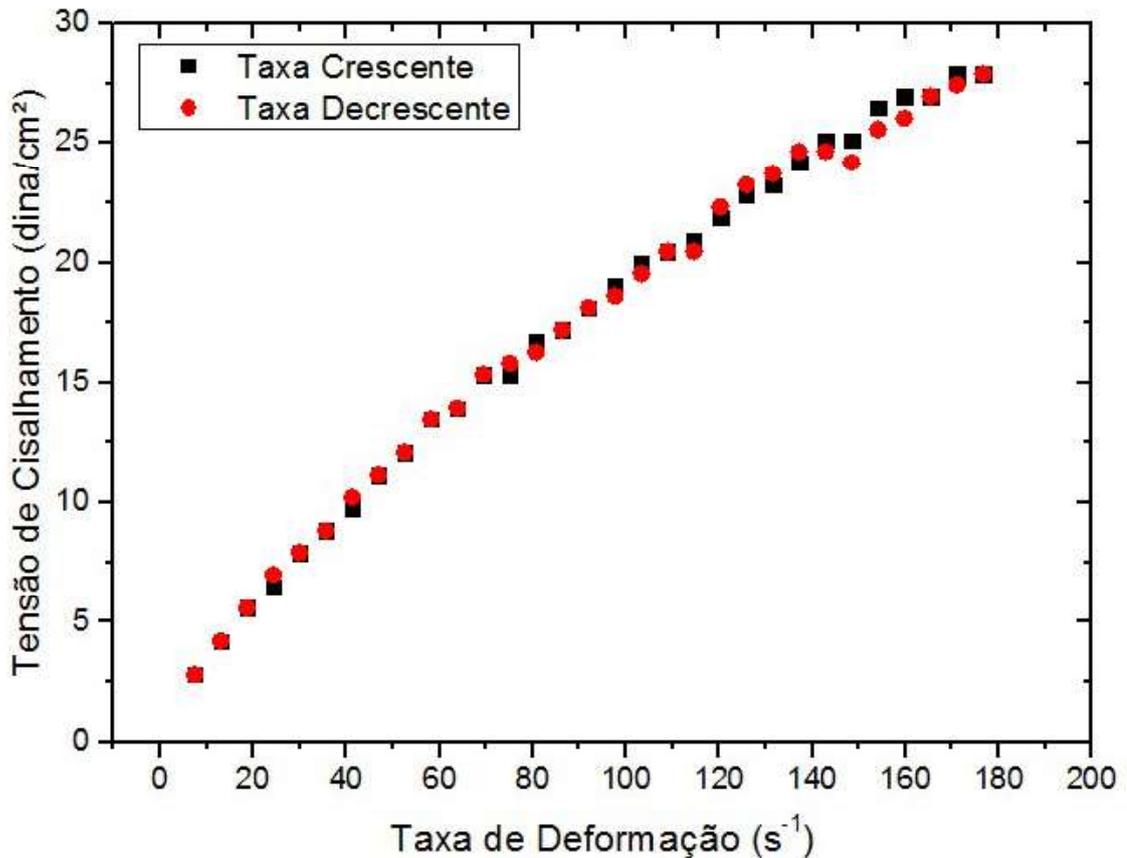


Figura 6.19 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação.

De acordo com os dados, percebe-se que a solução não apresenta comportamento dependente do tempo pois a mesma não apresenta histerese com o aumento ou diminuição da taxa de deformação. Pôde-se confirmar também que não há quebra na cadeia polimérica já que em ambos os sentidos de variação da taxa de deformação não há mudança da viscosidade. A mesma análise confirma também a não existência de comportamento tixotrópico ou reopético da solução. Apesar de uma maior dispersão dos dados para altas taxas de deformação, não foi encontrado o comportamento reopético de classe II (onde na região de alta taxa de deformação o fluido apresenta esse comportamento) encontrado em algumas poliacrilamidas e poliacrilamidas hidrolisadas (WEVER *et. al.* 2011).

6.7.4 Efeitos da Salinidade sobre o comportamento reológico.

Para analisar o efeito da salinidade sobre a viscosidade aparente do polímero foram usadas soluções com concentração de 3000 ppm (melhor poder viscosificante) onde foram adicionados alguns sais em concentrações presentes na água produzida de campos onshore e de zonas pré-sal (RIBEIRO, 2013). Foram usados Cloreto de Sódio (NaCl), Brometo de Potássio (KBr), Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e Tiosulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) em concentrações médias as quais os mesmos são encontrados no poço (100 g/l). Os dados obtidos da realização dessa análise estão dispostos na *Figura 6.20*.

A análise de tensão de cisalhamento por taxa de deformação mostrou que o comportamento da solução polimérica mesmo sobre o efeito de diversos sais ainda segue o modelo de Lei de Potência, apresentando características pseudoplásticas. Os valores de índice de consistência, índice de comportamento, e de R^2 estão dispostos na Tabela 6.1.

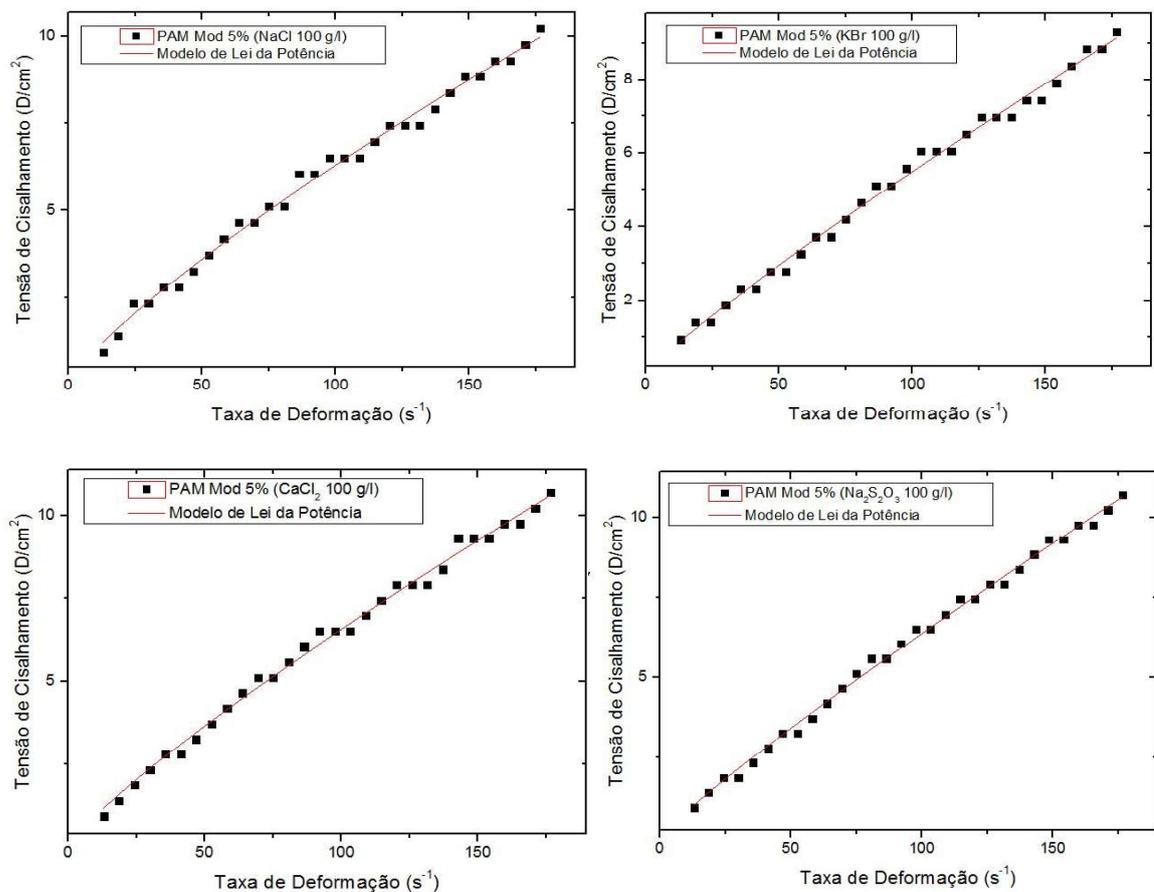


Figura 6.20 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação de acordo com a Lei de Potência para diferentes sais.

Tabela 6.1 – Parâmetros reológicos das soluções poliméricas segundo o modelo de Lei de Potência.

	K (cP·sⁿ)	n	R²
PAM 5%	0,72659	0,69866	0,99448
PAM 5% (NaCl 100 g/l)	0,15247	0,80814	0,99342
PAM 5% (KBr 100 g/l)	0,08926	0,89443	0,99410
PAM 5% (CaCl ₂ 100 g/l)	0,13309	0,84638	0,99465
PAM 5% (Na ₂ S ₂ O ₃ 100 g/l)	0,09961	0,90282	0,99664

Mesmo sob a presença de sais o caráter pseudoplástico é predominante nas soluções poliméricas analisadas. Observou-se que para os sais NaCl e CaCl₂ os índices de consistência foram reduzidos cerca de 5,8 e 5,5 vezes, respectivamente. Em termos da viscosidade aparente, como pode ser visto na *Figura 6.21*, as reduções são de 5,4 e 6,8 vezes, respectivamente, com relação ao valor médio. Sarsenbekuly *et. al.* (2017a) explica esse comportamento diante de cloretos da poliacrilamida e poliacrilamida modificada com hidrófobos devido ao efeito da compressão da dupla camada elétrica e da camada de hidratação dos grupos iônicos nos copolímeros causados pelos eletrólitos, o que reduz o efeito de repulsão e causa contração da cadeia macromolecular com pequenos volumes hidrodinâmicos, resultando na diminuição da viscosidade aparente.

O efeito observado por Wever *et. al.* (2011) para cátions de múltiplas valências, onde a viscosidade aparente e índices de consistência são reduzidos para íons com maior número de valência, não pode ser comprovado com segurança nesse estudo devido a pequena variação entre os valores de índice de consistência encontrados para o NaCl e CaCl₂.

Para o KBr e o Na₂S₂O₃ houve uma redução do índice de consistência correspondente a cerca de 8,1 e 7,2 vezes com relação a solução isenta de sais. Isso indica que os ânions brometo (Br⁻) e tiosulfato (S₂O₃⁻²) afetam de forma mais significativa a viscosidade do copolímero. Percebe-se também que para esses dois sais o índice de comportamento aumenta consideravelmente com relação à solução polimérica na ausência dos mesmos. Zhang *et. al.* (2017) explicam em seu trabalho que altas concentrações de sais torna a cadeia polimérica principal mais rígida, não permitindo o emaranhamento interno que explica o comportamento pseudoplástico em soluções poliméricas.

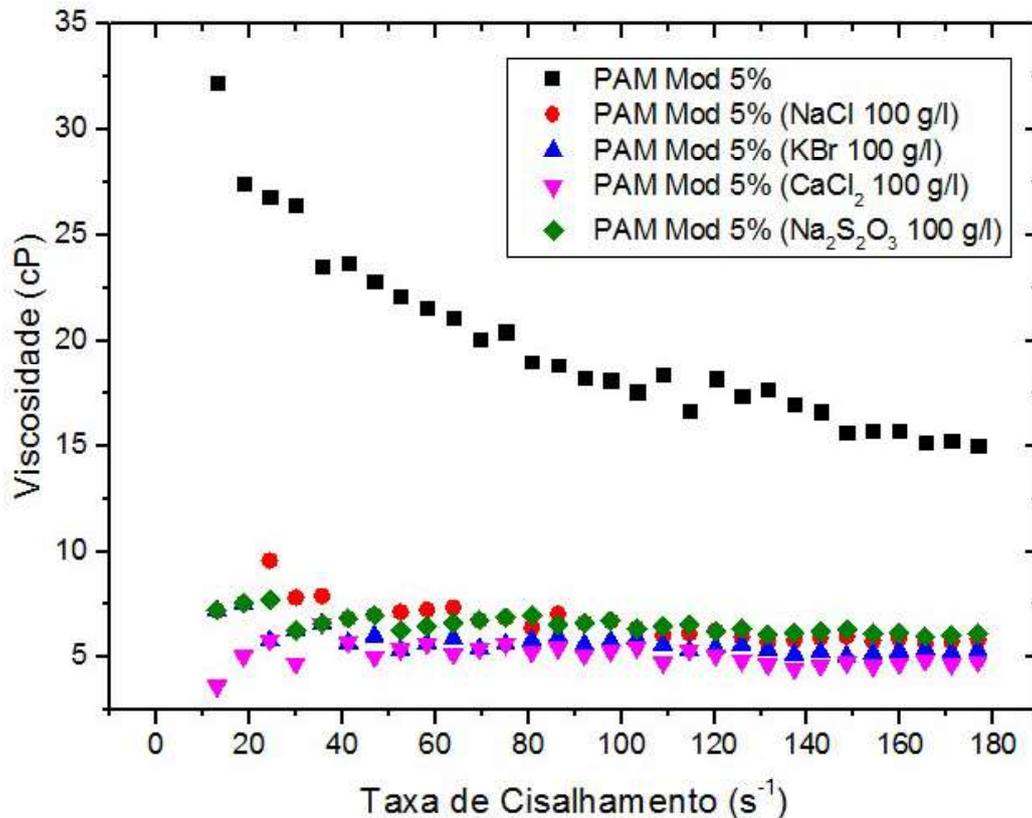


Figura 6.21 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para soluções poliméricas com alguns sais.

A partir da análise da *Figura 6.21* podemos inferir ainda que para altas taxas de cisalhamento, mesmo para altos teores de sais, a viscosidade aparente se mantém praticamente constante para todos os sais analisados, sendo essa condição favorável já que as taxas de deformação no interior da rocha reservatório são consideradas altas e os tipos de íons disponíveis pelas formações das rochas são os mais diversos possíveis.

Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente.

Para a análise do efeito da temperatura sobre a viscosidade da solução polimérica foi usada a solução de 3000 ppm do copolímero modificado com 5% de modificante com e sem a presença de sais. Os dados obtidos estão dispostos na *Figura 6.22*.

Devido a baixa concentração de polímero em solução e a resolução do equipamento para análises térmicas de 0,5 cP, as análises foram feitas a temperaturas definidas de 25, 50, 75 e 100°C a uma taxa de deformação de 7,3 s⁻¹, considerada a taxa a qual os fluidos estão sujeitas quando injetadas no poço (AL-SABAGH *et. al.* 2016).

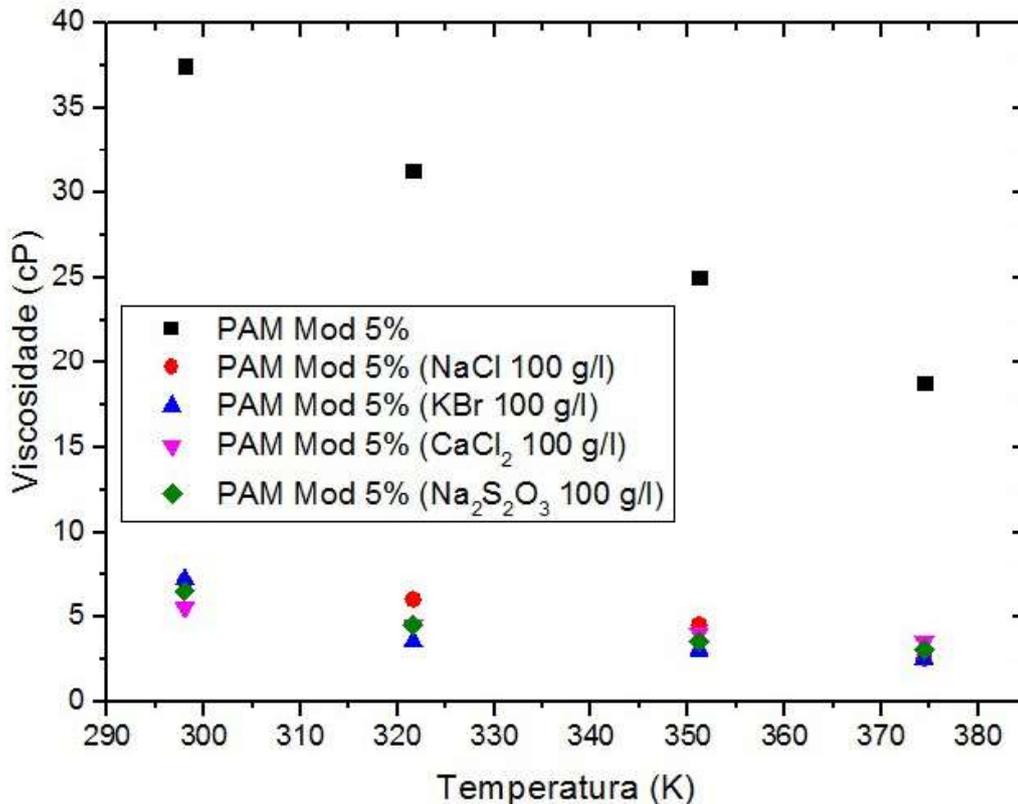


Figura 6.22 –Viscosidade aparente em função da temperatura

Pode-se perceber a relação inversa entre temperatura e viscosidade aparente das soluções, como esperado. Com o aumento da temperatura, para a solução polimérica pura, a viscosidade decresce devido à quebra da coesão intermolecular e a quebra das ligações de hidrogênio (KHAN, 2017).

Para as soluções salinas a redução de viscosidade se dá apenas pelos efeitos da camada de solvatação causado pelos íons presentes, porém, para melhor avaliar o comportamento das soluções salinas frente a temperatura foi usado o modelo de Arrhenius, dado por:

$$\eta = A \cdot \exp(Ea/RT) \tag{Eq. 24}$$

Os parâmetros pré-exponenciais e energia de ativação da equação de Arrhenius encontram-se na Tabela 6.2

Tabela 6.2 – Tabela de Parâmetros da equação de Arrhenius para soluções poliméricas

	A (cP)	E _a (J/mol)	R ²
PAM 5%	1,70850	7694,86565	0,96365
PAM 5% (NaCl 100 g/l)	0,13859	9829,24718	0,84496
PAM 5% (KBr 100 g/l)	0,01794	14714,16097	0,86436
PAM 5% (CaCl ₂ 100 g/l)	0,62625	5355,35569	0,97945
PAM 5% (Na ₂ S ₂ O ₃ 100 g/l)	0,12135	9814,51398	0,97643

Para a concentração utilizada não foi observado o efeito de aumento de viscosidade como descrito no trabalho de Sarsenbekuly *et. al.* (2017b) em função do surgimento de microdomínios hidrofóbicos em temperaturas intermediárias, resultados similares foram encontrados também por El-Hoshoudy *et. al.* (2016). Uma possível explicação para isso seria a presença do nitrogênio heteroátomo que pode causar repulsão nos demais grupos do mesmo tipo.

A energia de ativação indica o quão dependente da temperatura a viscosidade aparente pode ser. Dessa forma, quanto menor a energia de ativação mais versátil, em termos de temperatura de trabalho, um polímero pode ser. Para a solução polimérica sem a presença de sais a energia de ativação está na mesma ordem de grandeza daquelas encontradas no trabalho de KHAN (2017) para poliacrilamidas sem modificação, o que indica que a modificação não alterou a relação entre as macromoléculas.

Para a solução salina de KBr percebe-se a maior energia de ativação associada, tal aspecto pode estar ligado a quebra das pontes de hidrogênio formadas e menor camada de solvatação sobre a molécula polimérica, dando a mesma maior liberdade de movimentação frente ao aquecimento (SARSENBEKULY *et. al.* 2017a).

Dessa forma pode-se concluir que o copolímero de 4-metacrilamidopiridina tem potencial para ser aplicado à recuperação avançada de petróleo, onde análises de simulação de interação em poços são necessárias para delimitar seu comportamento frente as condições dos mesmos.

7. **CONCLUSÕES.**

Com base nos resultados obtidos percebeu-se a influência das modificações da acrilamida na viscosidade aparente e comportamento reológico de emulsão água-óleo frente a diferentes condições de salinidade e temperatura.

A síntese de cloreto de metacrilato foi obtida com sucesso já que os rendimentos pós redistilação foram considerados bons (66,57% e 46,59%) frente ao aparato experimental utilizado.

A síntese dos comonômeros propostos ocorreu como descrita na metodologia, porém a reação com cloreto de metacrilato favoreceu a oxidação dos reagentes (1,4 – diaminobenzeno e 1,3 – diaminobenzeno), desconfigurando a estrutura reacional que se ligaria a acrilamida. Apenas o comonômero de 4-aminopiridina se manteve estável, favorecendo a ocorrência das reações de modificação, comprovadas pelos espectros obtidos por FTIR. A obtenção dos géis poliméricos com a 4- metacrilamidopiridina foi realizada com sucesso nas razões de 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0%.

A liofilização dos géis foi realizada com sucesso onde os tempos necessários para a redução do teor de umidade para 5% foram 9 horas, para uma camada de espessura de 1,1 cm e de 15 horas para uma camada de espessura de 2,0 cm, considerados tempos satisfatórios.

Os testes reológicos mostraram que a viscosidade aparente das soluções poliméricas de mesma concentração de 4- metacrilamidopiridina, com diferente teor de modificante na cadeia principal, aumentou proporcionalmente com a porcentagem de modificante até atingir seu valor máximo em 5% em massa, que pode ser atribuído a interação dos grupos hidrofobos em solução. Para um teor de 10% massa de modificante na cadeia principal, houve uma queda na solubilidade da solução polimérica devido ao alto teor de hidrófobos, o que ocasionou uma queda na viscosidade aparente da solução.

A relação encontrada entre a concentração de produto em solução e a viscosidade aparente apresentou comportamento proporcionalmente direto, o que evidenciou a baixa interação dos grupos hidrofobos mesmo em altas concentrações.

A solução polimérica apresentou comportamento pseudoplástico como reportado na literatura para acrilamidas ($n = 0,69866$), sendo bem representada pelo modelo de lei da potência. Não apresentando comportamento tixotrópico ou reopético. Na presença de sais o comportamento reológico das soluções poliméricas não foi alterado significativamente,

havendo apenas um leve aumento no índice de comportamento, porém mantendo o padrão pseudoplástico.

As viscosidades aparentes das soluções poliméricas em meio salino diminuíram em até 6,8 vezes com relação às soluções aquosas sem adição de sais, mostrando o efeito de ions sobre a cadeia polimérica e sua capacidade de enovelamento e enrijecimento. Da mesma forma, a temperatura tem forte efeito sobre a viscosidade das soluções do produto, tendo energia de ativação de fluxo entre 5,355355 e 14,714161 kJ/mol, valores dentro do esperado segundo a literatura.

Assim, a modificação de poliacrilamida com monômero hidrófobo de 4-metacrilamidopiridina tem características promissoras como fluido viscosificante a ser utilizado para recuperação avançada de petróleo.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o comportamento da poliacrilamida modificada com 4-metacrilamidopiridina em óleo pesado para avaliar a interação entre o polímero, o óleo e a água;
- Avaliar a capacidade do polímero em inibir parifinização através da redução da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC);
- Analisar o tempo de quebra de emulsão água/óleo na presença da poliacrilamida modificada com 4-metacrilamidopiridina;
- Simular a recuperação de óleo pesado na presença da solução polimérica desenvolvida em poço de petróleo;
- Analisar a viabilidade econômica da produção da poliacrilamida modificada com 4-metacrilamidopiridina em escala industrial.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

AHMED. T. **Working Guide to Reservoir Rock Properties and Fluid Flow**. 1ª Ed. Elsevier Inc. Oxford – UK, 2010, p. 261.

AL-SABAGH, A.M., KANDILE, N.G., EL-GHAZAWY, R.A., NOOR EL-DIN, M.R., EL-SHARAKY. Synthesis and characterization of high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel nonionic polymerizable surfactants. **Egyptian Journal of Petroleum**. Vol. 22, pp. 531 – 538, 2013.

AL-SABAGH, A.M., KANDILE, N.G., EL-GHAZAWY, R.A., NOOR EL-DIN, M.R., EL-SHARAKY, E.A. Solution properties of hydrophobically modified polyacrylamides and their potential use for polymer flooding application. **Egyptian Journal of Petroleum**, vol. 25, 433–444, 2016.

BASTOS, E. F. S. S. **Propriedades Reológicas e de Estabilização de Emulsões do FUCOPOL**. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, p. 130, 2013.

BENTO, H. L. I. **Recuperação Avançada de Óleo Viscoso por Injeção de Polímero em Diferentes Temperaturas**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2015.

BORGES, C. D., VENDRUSCOLO, C. T. Goma Xantana: Características e Condições Operacionais de Produção. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, Vol. 29, nº 2, pp. 171-188, 2008.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4. ed. New York: John Willey & Sons, Inc, 1999.

BRESSAN, L. W. **Recuperação Avançada de Petróleo. Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono**. 2008. 108 f. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2008.

BRETAS, R. E. S., D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 1ª Ed. Editora UFSCar, São Carlos, 2000.

BROOKER, D. B., BAKKER-ARKEMA, F.W., e HALL, C. W. **Drying Cereal Grains**. **The Avi Publishing Company**, Inc., Westport, 1974.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2013.

CAMAIL, M., MARGAILLAN, A., MARTIN, I., PAPAILHOU, A. L., VERNET, J. L. Synthesis of N-alkyl- and N-arylalkylacrylamides and micellar copolymerization whit acrylamide. **European Polymer Journal**, Vol. 36, pp. 1853-1863, 2000.

CANEVAROLO JR. S.V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para Engenheiros e Tecnólogos**. 2ª Ed. ARTliber Editora, São Paulo, 2010.

CANEVAROLO JR. S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª Ed, ARTliber Editora, São Paulo, 2004.

CHANG, Y., MCCORMICK C. L. Water-soluble copolymers: Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers. **Macromolecules**, Vol. 26, pp. 6121–6126, 1993.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, Vol. 31, pp.443-486, 2016.

CRANK., J. **The Mathematics of Diffusion**. **Claredon Press**, 2ª Ed. Oxford, 1975.

CUNHA, A. L. **Recuperação Avançada Não-Isotérmica de Óleos Pesados em Reservatórios de Petróleo Via Simulação Numérica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, 2010.

DE PAULA, K. R. F. M. **Propriedades Termofísicas e Comportamento Reológico da Polpa de Jenipapo (*Genipa americana L.*)**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

EL-HOSHOUDY, A.N., DESOUKY, S.E.M., ALSABAGH, A.M., BETIHA, M.A., EL-KADY, M.Y., MAHMOUD, S. Evaluation of solution and rheological properties for

hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate. **Egyptian Journal of Petroleum**, IN PRESS, 2016.

DAL FARRA, S. O. **Estudo Cinético da Polimerização da Acrilamida em Solução Aquosa via Radical Livre: Usual e Redox**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2010.

HANSEN, F. K. Historic overview: Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation. **VAN HERK**, Blackwell Publishing Ltd, pp. 3-24, 2005.

HWANG, F. S., HOGEN-ESCH, T.E. Effects of water-soluble spacers on the hydrophobic association of fluorocarbon-modified poly(acrylamide). **Macromolecules**, Vol. 28, pp. 635 -643, 1995.

JI, Y., WANG, D. CAO, X. GUO, L., ZHU, Y. Both-branch amphiphilic polymer oil displacing system: Molecular weight, surfactant interactions and enhanced oil recovery performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Vol. 509, pp. 440-448, 2016.

KHAN, M. B. Rheological behavior of polyacrylamide solution in the presence of cationic Gemini surfactants/conventional surfactants. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**. IN PRESS, 2017.

LAHSASNI, S., KOUHILA, M., MAHROUZ, M., JAOUHARI, J. T. Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). **Journal of Food Engineering**, vol. 61, pp. 173-179, 2004.

LAKE, L. W. Enhanced oil recovery. **Englewood Cliffs**, Ed. Prentice-Hall Inc. 1989.

LAMMOGLIA, T. SOUZA FILHO, C. R. Mapping and characterization of the API gravity of offshore hydrocarbon seepages using multispectral ASTER data. **Remote Sensing of Environment**. N° 123, pp. 381-389, 2012.

LEWIS, W. K. The Rate of Drying of Solids Materials. In: The Symposium on Drying. **The Journal of I. & E.** Ch. 13 (5), pp. 427-432, 1921.

LIBERATORE, M. W., BAIK,S., McHUGH, A. J., HANRATTY, T. J. Turbulent drag reduction of polyacrylamide solutions: effect of degradation on molecular weight distribution. **Journal of Non-Newtonian fluid Mechanics**. V. 123, pp 175 – 183, 2004.

LIMA, B. V., VIDAL, R. R. L., REIS, J. H. C., BALABAN, R. C. Hidrólise de Poliacrilamidas Contendo Grupos Hidrofóbicos Associativos: Efeito do Grau de Hidrólise e da Força Iônica Sobre a Viscosidade em Meio Aquoso. **ANAIS DO 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, Foz do Iguaçu – PR, 2009.

LIU, L., FAN, L., XIAO, H., CAO, C. Multiple Covalent Crosslink Soft Hydrogels for Bioseparation. **Chemical. Communication**. Vol. 52, pp 3247-3250, 2016.

LIU, R., PU, W. SHENGA, J. J., DU, D. Star-like hydrophobically associative polyacrylamide for enhanced oil recovery: Comprehensive properties in harsh reservoir conditions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. Vol. 000, pp. 1–11, 2017.

MACHADO, P. F. M. P. B. **Polimerização via Radical Livre Para Polímeros Lineares E Ramificados Usando Iniciadores Mono E Difuncional**. 2004. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

MARINANGELO, G. **Copolimerização em Emulsão de Estireno e Acrilato de Butila com Alto Teor de Sólidos: Estudo Experimental e Modelagem Matemática do Processo em Reator Semicontínuo**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MARTINAZZO, A.P., CORRÊA, P. C., RESENDE, O., MELO, E. C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.11, n.3, p.301–306, 2007

MELO, M. A. **Simulação Física e Matemática do Processo de Recuperação de Petróleo com fluidos de Base Polimérica**. 2008. Tese de Doutorado Em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

MORENO, J. M. M.; **Modelagem de Injeção de Água Acima da Pressão de Fratura do Reservatório Através de Poço Horizontal**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2007.

MOZAFFARI, S., NIKOOKAR, M., EHSANI, M. R., SAHRANAVARD, L., ROAYAIE, E., MOHAMMADI, A. H. Numerical modeling of steam injection in heavy oil reservoirs. **Fuel**, Vol 112, pp. 185-192, 2013.

ISO INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Norma ISO 1382. Rubber Vocabulary, pp.1-13, 1996.

ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. 4th Ed. John Wiley & Sons. New Jersey, 2004.

OLIVEIRA, L. M. T. M. **Modelagem e Simulação da Recuperação Secundária em Reservatórios de Petróleo Utilizando Configuração Five-Spots**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2015.

OVERHULTZ, D. G., WHITE, G. M., HAMILTON, H. E., ROSS, I. J. Drying of soybeans with heated air, **Transactions of the ASAE**, vol. 16, pp. 112-113, 1973.

PAGE, C. Factors Influencing the Maximum Rate of Drying Shelled Corn in Layers. **M.S. Thesis**. Purdue University, 1949.

PINTO, J. C., MACHADO, R. A. F., LIMA, E. L. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº. 2, pp. 166-179, 2007.

QUEIROZ, G. O. **Otimização da Injeção Cíclica de Vapor em Reservatórios de Óleo Pesado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

QUEIROZ, P. M. **Síntese e Caracterização de Hidrogéis Suprabsorventes Obtidos a Partir da Copolimerização de Acrilamida, Nisopropilacrilamida e Metacrilato de Sódio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

REIS, J. H. C., GARCIA, R. B., COSTA, M., COUDANE, J., VERT. M. Síntese, Purificação e Caracterização Estrutural de Monômeros Derivados do Metacrilato de Glicidila para Utilização em Resinas Compostas Dentais. IN: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2005. Águas de Lindóia. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**. P. 1176-1176.

RIBEIRO, V. S. Caracterização de água produzida proveniente de campos petrolíferos onshore do estado de Sergipe. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão-SE, 2013.

RONCHETI, E. F. S. Estudo de processo de secagem em leite de espuma de cenoura tomate, beterraba e morango. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2014.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1ª Ed. Editora Interciência. Rio de Janeiro - RJ, 2011.

SANDICOFF, E. L., BRANDÃO, E. M., LUCAS, E. F. Copolimerização Micelar de Poli (Acrilamida-g-Óxido de Propileno): Avaliação reológica e Caracterização de suas Soluções. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 11, nº 2, pp. 41-50, 2001.

SARSENBEKULY, B., KANG, W., FAN, H., YANG, H., DAI, C., ZHAO, B., AIDAROVA, S. B. Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Vol. 514, pp. 91–97, 2017a.

SARSENBEKULY, B., KANG, W., YANG, H., ZHAO, B., AIDAROVA, S., YU, B., ISSAKHOV, M. Evaluation of Rheological Properties of a Novel Thermo-viscosifying Functional Polymer for Enhanced Oil Recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. IN PRESS, 2017b.

SHAH, Z. **Efeito de Tensoativos na Polimerização em Emulsão**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

SHENG, J. **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice**. 1ª Ed. Elsevier Inc, 2011.

SILVA, M. S. B. **Estudo Paramétrico da Injeção de Polímeros em Reservatórios de Petróleo**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SORBIE, K. S. **Polymer-improved oil recovery**. Springer Science & Business Media, 2013.

TAN, J. L., SHEN, Y. D., LAI, X. J., WANG, L. Synthesis and Characterization of Hydrophobically Associating Polyacrylamide Modified with Long Fatty Chain. **Journal of Applied Science and Engineering**. Vol. 20 (1), pp. 31 – 38, 2017

TAYLOR, K. C., BURKE, R. A., DIN, N. E., SCHRAMM, L. L. Development of a Flow Injection Analysis Method for the Determination of Acrylamide Copolymers in Brines. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Vol. 21, pp. 129-139, 1998.

THICKETT, S. C. & GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, Vol. 48, pp. 6965-6991, 2007.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Ed. Interciência: Petrobrás, 2º Ed., Rio de Janeiro, 2004.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2ª Ed. Berlin, Springer-Verlag, pp. 375-423, 1984.

WEVER, D.A.Z., Picchionia, F., Broekhuysa, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science**, Vol. 36, pp. 1558– 1628, 2011.

ZHANG, R., HE, X., CAI, S., LIU, K. Rheology of diluted and semi-diluted partially hydrolyzed polyacrylamide solutions under shear: Experimental studies. **Petroleum**, Vol. 3, pp. 258-265, 2017.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros. **Bol. Téc. PETROBRAS**, Vol. 45, pp. 21- 25, Rio de Janeiro, 2002.