

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL-MG

HENRIQUE DIPE DE FARIA

**OTIMIZAÇÃO DE POLÍMEROS CARREGADOS PRODUZIDOS POR
POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE (PRL) E CONTROLADA (PRC,
VARIANTE RAFT) PARA O AUMENTO DA VISCOSIDADE DE SUAS SOLUÇÕES
AQUOSAS**

ALFENAS/MG

2014

HENRIQUE DIPE DE FARIA

**OTIMIZAÇÃO DE POLÍMEROS CARREGADOS PRODUZIDOS POR
POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE (PRL) E CONTROLADA (PRC,
VARIANTE RAFT) PARA O AUMENTO DA VISCOSIDADE DE SUAS SOLUÇÕES
AQUOSAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em Química pela
Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração:
Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

ALFENAS/MG

2014

Faria, Henrique Dipe de.

Otimização de polímeros carregados produzidos por polimerização via radical livre (PRL) e controlada (PRC, variante RAFT) para o aumento da viscosidade de suas soluções aquosas / Henrique Dipe de Faria. -- Alfenas, MG, 2014.

111 f. -

Orientador: Fábio Herbst Florenzano

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.

Bibliografia.

1. Polímeros. 2. Polimerização. 3. Viscosidade. 4. Ácidos Polimetacrílicos. I. Florenzano, Fábio Herbst. II. Título.

CDD: 547

HENRIQUE DIPE DE FARIA

**OTIMIZAÇÃO DE POLÍMEROS CARREGADOS PRODUZIDOS POR
POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE (PRL) E CONTROLADA (PRC,
VARIANTE RAFT) PARA O AUMENTO DA VISCOSIDADE DE SUAS SOLUÇÕES
AQUOSAS**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em Química pela
Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração:
Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

APROVADA EM: 28 de Agosto de 2014.

Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL-MG

Assinatura:

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL-MG

Assinatura:

Prof. Dr. Eduardo Rezende Triboni

Instituição: Escola de Engenharia de Lorena- USP-SP

Assinatura:

Dedico, primeiramente, a Deus por ter me concedido forças em momentos difíceis dessa caminhada, a minha noiva Tani, por me motivar a todo o momento e me reerguer quando aparentava não aguentar a batalha, a meu pai Antonio Paulo, minha mãe Lucimari e meu irmão Paulo Antonio, pela atenção, carinho, compreensão e apoio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares por estarem sempre ao meu lado incentivando, sendo sempre os primeiros da fila a me aplaudirem quando havia alguma conquista e os primeiro a me reerguerem quando havia tropeços, e por depositarem confiança em meu trabalho e minha dedicação.

Ao meu pai, Antonio Paulo, agradeço por ser um exemplo de sucesso como profissional, sempre demonstrando o caminho certo a seguir, e como pai, não tenho nem palavras para descrever, sempre movendo montanhas, fazendo o possível e o impossível para que seus filhos realizem os sonhos.

A minha mãe, Lucimari, pessoa em quem me espelho, sendo o exemplo de profissional ética e dedicada, sempre aconselhando, dando exemplo de vida e de superação. Muito obrigado mãe por me ceder um pouco de sua genética e me fazer um pouco melhor a cada dia com seus ensinamentos, experiência e inteligência.

A minha querida e amada esposa, Tani, que sempre esteve ao meu lado independentemente de qualquer situação me apoiando, mesmo que isso significasse algumas vezes minha ausência, cansaço, falta de disposição, ter que estudar e ficar recluso enquanto todos curtiam e festejavam. Obrigado por sempre levantar meu alto-astrol e me fazer tão feliz.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP-SP), pelo acolhimento e pela colaboração no trabalho desenvolvido, em especial ao colega Filipe Lima e a Professora Iolanda, pela paciência e imensa ajuda nas análises viscosimétricas.

Ao meu orientador Fábio Herbst Florenzano, pelo apoio nos trabalhos desenvolvidos, pela paciência ao ensinar-me, pela compreensão nos momentos de dificuldade e pelo companheirismo.

Aos colegas Fátima Chagas, Fábio Belinelli e Wanessa Aparecida, pela imensa colaboração nas pesquisas desenvolvidas, por amparar-me quando me senti sozinho e por demonstrarem serem amigos nos momentos em que mais necessitei.

Aos professores e funcionários do Laboratório de Bioquímica da UNIFAL-MG, em especial à Marta, Valdirene e Gabriel que me deram total suporte diariamente, para que eu pudesse desenvolver a pesquisa com tranquilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação de Química da Universidade Federal de Alfenas, pela oportunidade oferecida, apoio financeiro e incentivo à produção científica.

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos, minha eterna gratidão.

RESUMO

Soluções poliméricas com alta viscosidade possuem aplicações que abrangem desde o campo da indústria alimentícia (como espessantes) ao da indústria petrolífera (como aditivos em fluidos de perfuração utilizados na extração do petróleo), entre outras aplicações. Por isso, a busca por materiais poliméricos mais eficientes para aumentar a viscosidade de soluções por meio da síntese de novos polímeros com estrutura planejada e controlada é justificada tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Com a variação sistemática de parâmetros estruturais, que pode ser feita por meio das técnicas atuais de polimerização via radical controlada, pode-se chegar a polímeros com alta eficiência como agentes viscosificantes, e no futuro, às relações entre a estrutura e a capacidade de elevar a viscosidade de soluções aquosas, que permitiriam o planejamento racional de materiais para essa aplicação. Tais relações tornam-se particularmente complexas quando se trata de polímeros carregados em meio aquoso. Neste trabalho foram sintetizados homopolímeros de ácido polimetacrílico e copolímeros deste com metacrilamida usando para isso a técnica Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) e polimerização via radical livre. A capacidade para aumentar a viscosidade de soluções aquosas foi comparada entre os diversos materiais. A análise dos dados de viscosidade relacionados à estrutura e confirmados por técnicas apropriadas de caracterização permitiu a avaliação de fatores estruturais importantes para a obtenção de materiais mais efetivos no aumento da viscosidade de soluções aquosas, estando entre os mais importantes a massa molar média e a proporção de ácido metacrílico no copolímero. O efeito da força iônica na viscosidade indicou que a incorporação de monômero neutro (metacrilamida) parece diminuir o efeito de sal sobre a viscosidade da solução, favorecendo a aplicação em regimes de alta concentração iônica, como na água do mar. Além dos materiais sintetizados apresentarem potencial para aplicação direta, esse estudo auxiliou no entendimento das relações entre estrutura e viscosidade, contribuindo para a racionalização da produção de materiais poliméricos com aplicações específicas o que pode proporcionar economia de recursos naturais e financeiros.

Palavras-chave: Polímeros. RAFT. Viscosidade. Ácido metacrílico. Metacrilamida.

ABSTRACT

High viscosity polymeric solutions have applications ranging from the field of food industry (as thickeners) to the oil industry (as additives in drilling fluids used in oil extraction). Therefore, the seeking for polymeric materials more efficient to increase the viscosity of aqueous solution by the synthesis of new polymers with tailored molecular structure is justified by scientific and technologic reasons. Changing the structure parameters systematically, what can be accomplished today by Controlled Radical Polymerization techniques, may lead to more effective polymers to increase viscosity and, in the future, to the relationships between structure and that property. Such relationships are particularly more complicated for charged polymers in aqueous solutions. In this work, homopolymers of methacrylic acid and its copolymers with methacrylamide were synthesized by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Free Radical Polymerization. The capacity to increase the viscosity of aqueous solution was tested for all materials. The analysis of viscosity data and the correlation to the polymers structure allowed the evaluation of the most important features to optimize such property. It has been found, as expected, that average molecular weight and composition (for copolymers) play a major role. In addition, the ionic strength on the viscosity was tested for the aqueous solutions and indicated that the addition of a neutral monomer (methacrylamide) made the solution viscosity less susceptible to salt, favoring the use of this kind of material at high ionic strengths, like sea water. Some materials have the potential to direct applications and the study was useful to advance in understanding the laws that govern the viscosity of polymeric aqueous solutions and the structure of the material, what can help in a more efficient way to obtain polymers for several applications.

Keywords: Polymers. RAFT. Viscosity. Methacrylic acid. Methacrylamide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura química dos monômeros. Metacrilamida (à esquerda) e ácido metacrílico (à direita).....	20
Figura 2 –	Comportamento do PMAA em solução aquosa, variando o pH.....	21
Figura 3 –	A) Viscosímetro vibracional; B) Demonstração esquemática dos componentes do viscosímetro.....	24
Figura 4 –	A) Viscosímetro de Ostwald; B) Aproximação demonstrando os pontos A (início da contagem do tempo de escoamento) e B (término da contagem do tempo de escoamento).....	25
Figura 5 –	Demonstração de valores máximo e mínimo de efetividade da viscosidade apresentada pela solução polimérica frente a determinada viscosidade do óleo a ser extraído.....	30
Figura 6 –	Poliacrilamida (à esquerda) e poliacrilato (à direita).....	33
Figura 7 –	Estrutura molecular da goma xantana.....	34
Figura 8 –	A) Terminação por acoplamento; B) Terminação por desproporcionamento.....	36
Figura 9 –	Arquiteturas complexas de copolímeros.....	40
Figura 10 –	Síntese de copolímeros em bloco.....	41
Figura 11 –	Exemplo de PRC por transferência atômica (ATRP).....	42
Figura 12 –	Equilíbrio envolvido na NMP.....	43
Figura 13 –	Evolução de publicações nos últimos anos envolvendo RAFT.....	44
Figura 14 –	Mecanismo RAFT.....	46
Figura 15 –	Estruturas gerais de CTAs tiocarbonílicos.....	48
Figura 16 –	Formas canônicas zwitteriônicas de xantatos e ditiocarbamatos.....	48
Figura 17 –	Estrutural geral de CTA.....	49
Figura 18 –	Lista de CTAs demonstrando a compatibilidade destes com vários tipos de monômeros.....	50
Figura 19 –	Aparato experimental para a síntese dos materiais poliméricos.....	55
Figura 20 –	Esquema da síntese do PMAA PRL. (a) MAA e (b) PMAA.....	57
Figura 21 –	Esquema da síntese do PMAA via RAFT: (a) MAA e (b) PMAA.....	58
Figura 22 –	Polimerização de PMAA-co-PMAAm utilizando como CTA o tritiocarbonato de 2-ciano-2-propila e dodecila.....	59
Figura 23 –	Polimerização de PMAA-co-PMAAm utilizando como CTA o ácido	

	4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico.....	60
Figura 24 –	Aparelho utilizado na obtenção dos espectros de FTIR por ATRP.....	61
Figura 25 –	Aparelho utilizado nas análises de TGA.....	61
Figura 26 –	Aparelho utilizado nas análises de GPC.....	62
Figura 27 –	Viscosímetro vibracional utilizado nas análises viscosimétricas.....	63
Figura 28 –	Homopolímero sintetizado via PRL.....	65
Figura 29 –	Espectro FTIR do PMAA PRL.....	66
Figura 30 –	TGA/DTG do PMAA PRL.....	67
Figura 31 –	Representação gráfica da Curva de Calibração utilizando Padrões de PEG e em vermelho o ajuste da Equação 13.....	69
Figura 32 –	Cromatograma do homopolímero PMAA PRL.....	70
Figura 33 –	Homopolímero PMAA sintetizado via RAFT.....	71
Figura 34 –	FTIR do PMAA RAFT.....	72
Figura 35 –	TGA/DTG do PMAA RAFT.....	73
Figura 36 –	Cromatograma do homopolímero PMAA RAFT.....	74
Figura 37 –	Copolímero PMAA-co-PMAAm (4:1) sintetizado via RAFT.....	75
Figura 38 –	FTIR do PMAA-co-PMAAm (4:1).....	76
Figura 39 –	TGA/DTG do PMAA-co-PMAAm (4:1).....	77
Figura 40 –	Cromatograma do copolímero PMAA-co-PMAAm (4:1).....	78
Figura 41 –	Copolímero PMAA-co-PMAAm(3:1) sintetizado via RAFT.....	79
Figura 42 –	FTIR do PMAA-co-PMAAm (3:1).....	80
Figura 43 –	TGA/DTG PMAA-co-PMAAm (3:1).....	81
Figura 44 –	Cromatograma do copolímero PMAA-co-PMAAm (3:1).....	82
Figura 45 –	Copolímero PMAA-co-PMAAm (3:2) sintetizado via RAFT.....	83
Figura 46 –	FTIR do PMAA-co-PMAAm (3:2).....	84
Figura 47 –	TGA/DTG do PMAA-co-PMAAm (3:2).....	85
Figura 48 –	Cromatograma do copolímero PMAA-co-PMAAm (3:2).....	86
Figura 49 –	Gráfico demonstrando a variação na viscosidade relativa em função da variação de concentração do polímero em solução.....	89
Figura 50 –	Gráfico da viscosidade reduzida das soluções poliméricas em função da variação da concentração do material polimérica.....	90
Figura 51 –	Gráfico demonstrando a variação na viscosidade relativa em função da adição de NaCl na solução.....	93

Figura 52 – Gráfico demonstrando a viscosidade reduzida das soluções poliméricas em função da variação da concentração do material polimérica na presença de NaCl 0,55 mol.L ⁻¹	94
Figura 53 – Gráficos demonstrando a viscosidade relativa em função da variação da concentração de NaCl. A) Estudo com as soluções poliméricas de concentração igual à 5 mg.mL ⁻¹ . B) Estudo com as soluções poliméricas de concentração igual à 10 mg.mL ⁻¹	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Especificações dos materiais utilizados nas polimerizações.....	53
Tabela 2 –	Dados sobre as polimerizações dos co(polímeros) sintetizados.....	57
Tabela 3 –	Viscosidade absoluta (η) das soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹	87
Tabela 4 –	Viscosidade relativa (η/η_0) da solução em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹	87
Tabela 5 –	Viscosidade específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) da solução em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹	88
Tabela 6 –	Viscosidade reduzida (η_{red}) [η_{sp}/C] da solução em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹	88
Tabela 7 –	Viscosidade absoluta (η) das soluções em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L ⁻¹	91
Tabela 8 –	Viscosidade relativa (η/η_0) das soluções em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L ⁻¹	92
Tabela 9 –	Viscosidade específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) da solução de tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L ⁻¹	92
Tabela 10 –	Viscosidade reduzida (η_{red}) [η_{sp}/C] da solução em tampão Tris 0,05 mol.L ⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L ⁻¹	92
Tabela 11 –	Viscosidade relativa dos materiais poliméricos, mantendo a concentração da solução em 5 mg.mL ⁻¹ e variando a concentração de NaCl.....	95
Tabela 12 –	Viscosidade relativa dos materiais poliméricos, mantendo a concentração da solução em 10 mg.mL ⁻¹ e variando a concentração de NaCl.....	96
Tabela 13 –	Porcentagem de decaimento na viscosidade relativa das soluções analisadas em função do aumento da concentração de sal comparadas com a viscosidade relativa das soluções sem adição de NaCl, nas menores e maiores concentrações de sal estudadas.....	98
Tabela 14 –	Viscosidade relativa dos materiais poliméricos com concentração igual à 15 mg.mL ⁻¹ sem adição de NaCl e com adição de 0,55 mol.L ⁻¹ do sal, relacionada com o grau de polimerização, que foi determinado pelo GPC.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	- 2-2'-Azobisisobutironitrila
ATRP	- Polimerização por Transferência Atômica Reversível
CSIRO	- <i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization</i>
CMC	- Carboximetilcelulose
CTA	- Agente de transferência de cadeia
CTA-1	- Tritiocarbonato de 2-ciano-2-propila e dodecila
CTA-2	- Ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanóico
DTG	-Termogravimetria derivada
EOR	- Recuperação Avançada de Petróleo
FTIR	- Infravermelho por Transformada de Fourier
FTIR-ATR	- Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada
GP	- Grau de Polimerização
GPC	- Cromatografia de Permeação em Gel
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
MAA	- Ácido metacrílico
MAAm	- Metacrilamida
NMP	- Polimerização Mediada por Nitróxido
NAF's	- Fluidos não-aquosos
PAC	- Celulose polianiónica
PBO	- Peróxido de benzoíla
PDI	- Índice de polidispersão
PHPA	- Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
PMAA	- Ácido polimetacrílico
PMAA PRL	- Homopolímero PMAA sintetizado via PRL
PMAA RAFT	- Homopolímero PMAA sintetizado via RAFT
PMAA-co-PMAAm (4:1)	- Copolímero estatístico apresentando em sua estrutura MAA e MAAm nas proporções de 4:1, respectivamente.
PMAA-co-PMAAm (3:1)	- Copolímero estatístico apresentando em sua estrutura MAA e MAAm nas proporções de 3:1, respectivamente.

PMAA-co-PMAAm (3:2)	- Copolímero estatístico apresentando em sua estrutura MAA e MAAm nas proporções de 3:2, respectivamente.
PMAAm	- Polimetacrilamida
PRC	- Polimerização via Radical Controlada
PRL	- Polimerização via Radical Livre
RAFT	- Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação
RDRP	- Polimerização por Desativação Reversível via Radical
SEC	- Cromatografia por exclusão de volume
TGA	- Análise Termogravimétrica
WBF's	- Fluidos à base de água

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	- Grau Celsius
α	- Constante na equação de Mark-Houwink-Sakurada
Da	- Dalton
f	- Fração de conversão
g	- Grama
g.mol⁻¹	- Grama por mol.
HCl	- Ácido clorídrico
I	- Iniciador
I[•]	- Radical livre
K	- Constante na equação de Mark-Houwink-Sakurada
K_{ativ}	- Constante de ativação das cadeias dormentes
K_{desat}	- Constante de desativação das cadeias ativas
K_p	- Constante de polimerização
k_{β}	- Velocidade de adição
k-β	- Velocidade de fragmentação
kT	- Energia térmica
mg	- Miligrama
mg.mL⁻¹	- Miligrama por mililitro
mL	- Mililitro
mol.L⁻¹	- Mol por litro
mPa.s	- Milipascal-segundo
m/m	- Razão massa/massa
M	- Monômero
min	- Minuto
M_{monômero}	- Massa molar do monômero
\bar{M}_n	- Média numérica de massa
Mtⁿ	- Metal de transição de valência n
\bar{M}_v	- Massa molecular viscosimétrica média
\bar{M}_w	- Massa molar ponderal média
M_{CTA}	- Massa molar do CTA
M_{trmáx}	- Massa molar no tempo de detenção do pico de distribuição
M_w	- Massa molecular

NaCl	- Cloreto de sódio
NaNO₃	- Nitrato de sódio
NH₃	- Amônia
NH₄Cl	- Cloreto de amônio
NH₄OH	- Hidróxido de amônio
n_{CTA}	- Número de moles de CTA
n_{monômero}	- Número de moles de monômero
[η]	- Viscosidade intrínseca
η₀	- Viscosidade do solvente puro
η₁	- Viscosidade absoluta da solução a ser estudada
η₂	- Viscosidade absoluta do solvente
η	- Viscosidade absoluta
η_{red}	- Viscosidade reduzida
η_{rel}	- Viscosidade relativa
η_{sp}	- Viscosidade específica
ρ₁	- Densidade da solução em estudo
ρ₂	- Densidade do solvente
P₁[•]	- Cadeia de iniciação radicalar
pH	- Potencial hidrogeniônico
pKa	- Constante de ionização
t₁	- Tempo de escoamento no viscosímetro da solução estudada
t₂	- Tempo de escoamento no viscosímetro do solvente
t_r	- Tempo de retenção
v/v	- Razão volume/volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	23
2.2	APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS VISCOSAS.....	27
2.2.1	Recuperação Avançada de Petróleo (<i>Enhanced Oil Recovery</i>, EOR)....	28
2.2.2	Fluidos de Perfuração	31
2.2.2.1	Soluções poliméricas utilizadas como fluidos de perfuração.....	33
2.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE POLÍMEROS.....	35
2.3.1	Polimerizações Via Radical Livre (PRL)	35
2.3.2	Polimerização Via Radical Controlada (PRC)	38
2.3.2.1	Técnicas de PRC mais utilizadas.....	41
2.3.2.1.1	<i>Polimerização por Transferência Atômica Reversível (ATRP)</i>	42
2.3.2.1.2	<i>Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP)</i>	43
2.3.2.1.3	<i>Polimerização por Transferência Reversível de Cadeia por Adição- Fragmentação (RAFT)</i>	44
2.3.2.2	Agente de Transferência de Cadeia (CTA).....	47
3	OBJETIVOS	51
3.1	OBJETIVO GERAL.....	51
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
4	JUSTIFICATIVAS	52
5	MATERIAIS E MÉTODOS	53
5.1	MATERIAIS.....	53
5.2	SÍNTESE DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	56
5.2.1	Síntese de PMAA PRL	57

5.2.2	Síntese do PMAA RAFT	58
5.2.3	Síntese dos copolímeros	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO.....	60
5.3.1	Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)	60
5.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	61
5.3.3	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	62
5.4	ANÁLISES VISCOSIMÉTRICAS.....	62
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
6.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO.....	65
6.1.1	PMAA via PRL	65
6.1.1.1	Síntese do PMAA PRL.....	65
6.1.1.2	Espectrometria por infravermelho (FTIR).....	66
6.1.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	67
6.1.1.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	68
6.1.2	PMAA via RAFT	70
6.1.2.1	Síntese do PMAA RAFT.....	70
6.1.2.2	Espectrometria por Infravermelho (FTIR).....	71
6.1.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
6.1.2.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	73
6.1.3	PMAA-co-PMAAm na proporção de (4:1) (m/m)	75
6.1.3.1	Síntese do copolímero PMAA-co-PMAAm na proporção de (4:1) (m/m)..	75
6.1.3.2	Espectrometria por Infravermelho (FTIR).....	75
6.1.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	76
6.1.3.4	Cromatografia de Permeação em Gel.....	77
6.1.4	PMAA-co-PMAAm na proporção de (3:1) (m/m)	78
6.1.4.1	Síntese do PMAA-co-PMAAm na proporção de (3:1) (m/m).....	78
6.1.4.2	Espectrometria por Infravermelho (FTIR).....	79

6.1.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	80
6.1.4.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	81
6.1.5	PMAA-co-PMAAm na proporção de (3:2) (m/m).....	82
6.1.5.1	Síntese do PMAA-co-PMAAm na proporção de (3:2) (m/m).....	82
6.1.5.2	Espectrometria por Infravermelho (FTIR).....	83
6.1.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	84
6.1.5.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	85
6.2	VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	86
6.2.1	Viscosidade das soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹.....	86
6.2.2	Viscosidade das soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ com adição de NaCl 0,55 mol.L⁻¹.....	91
6.2.3	Viscosidade das soluções poliméricas mantendo a concentração de polímeros e variando a concentração de sal.....	95
7	CONCLUSÃO.....	101
	REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os polímeros vêm ocupando lugar de destaque em várias áreas, tais como: farmacêutica, química coloidal, tecnológica (nanotecnologia), entre outras, exigindo aumento no investimento em pesquisas de novas técnicas de síntese desses materiais. Pesquisadores de vários lugares do mundo buscam incessantemente o aperfeiçoamento dos métodos de polimerização para a obtenção de novos materiais com propriedades específicas (KJØNIKSEN et al. 2008).

Devido à possibilidade de se controlar as características estruturais dos polímeros, materiais apresentando propriedades de interesse científico e tecnológico podem ser obtidos. Uma das propriedades que pode ser modificada a partir do controle estrutural polimérico é sua capacidade de aumentar a viscosidade de soluções, principalmente as aquosas, em concentrações muito baixas. Há aplicações relacionadas a essa propriedade que abrangem desde o campo da indústria alimentícia (consistência de produtos alimentícios) (XIU et al. 2011) ao da indústria petrolífera: na utilização em fluidos de perfuração como dispersantes, compatibilizantes, moduladores de viscosidade e também na recuperação de petróleo em poços parcialmente esgotados (Recuperação avançada de Petróleo, *Enhanced Oil Recovery*, EOR) (WEVER; PICCHIONI; BROEKHUIS, 2011).

Para obtenção de materiais poliméricos úteis nas mais diversas aplicações, os processos de Polimerização via Radical Livre (PRL) têm sido os prediletos para grandes escalas, devido ao seu baixo custo, por serem viáveis para um grande número de monômeros, ter condições reacionais brandas e tolerância a traços de água e impurezas (RIZZARDO; SOLOMON, 2012). Porém, uma característica intrínseca do mecanismo dessas reações de polimerização é a terminação irreversível precoce, o que não permite um controle otimizado da massa molar. Esse aspecto pode afetar negativamente as propriedades (mecânicas, por exemplo) dos produtos finais, resultando em baixo desempenho desses materiais em algumas aplicações, uma vez que algumas dessas propriedades são fortemente dependentes da massa molar e da polidispersão (FORTUNY et al. 2004).

Uma das limitações da PRL é não poder realizar a síntese de copolímeros com morfologias precisas como, por exemplo, um copolímero do tipo em bloco (MAYADUNNE; RIZZARDO, 2000). Isso só é possível por funcionalização posterior de um polímero formado anteriormente. O motivo desta limitação é que pelo mecanismo via radical livre, as cadeias terminadas não incorporam mais monômeros, não sendo possível a adição de outro

monômero (outro bloco) às cadeias terminadas (COLOMBANI, 1997). Nesse mecanismo, as cadeias são formadas e terminadas rapidamente desde o início até o fim da polimerização, sendo que as formadas no início podem ser muito diferentes daquelas formadas no fim por refletirem condições diferentes.

Além disso, mesmo a tentativa de formar copolímeros estatísticos, é, em geral, bastante difícil com a PRL, visto que as primeiras cadeias formadas na polimerização terão composição diferente daquelas formadas no final. Isso é devido à diferença de reatividade dos monômeros na sua forma radicalar e não-radicalar (ODIAN, 2004). Dessa forma, no final da polimerização o produto será uma mistura composicional bastante complexa, algumas vezes contendo cadeias com quase 100% de um dos monômeros e outras com 100% do outro, com toda a gama de composição entre esses extremos presente.

Porém, no final da década de 90 ocorreu uma grande revolução na síntese de polímeros com o desenvolvimento de diversos tipos de Polimerização via Radical Controlada (PRC) (CHIEFARI et al. 1998). Estas vieram para suprir as deficiências apresentadas pela PRL, pois são capazes de gerar produtos poliméricos com baixa polidispersão e com diferentes morfologias.

A polidispersão é uma característica de qualquer material polimérico, pois este é sempre uma mistura. Se essa mistura for de cadeias com massas molares próximas, a polidispersão será baixa e se a diferença de massas molares for grande, ela será alta. O índice de polidispersão (PDI), utilizado para medir essa característica é a razão entre a média da massa molar usando como base a massa das cadeias (\bar{M}_w , massa molar ponderal média) e a média das massas molares usando como base o número de cadeias (\bar{M}_n). Na PRL esse índice costuma variar entre 1,5 e 2,0 e na PRC esse índice se encontra menor ou igual a 1,4 (MOAD et al. 2008).

Dentro desse contexto, a PRC permite que sejam produzidos polímeros com topologias, composição e massa molar de forma sistematizada e, por meio da variação sistemática da estrutura e da composição, permite também que sejam conhecidos os principais fatores responsáveis pelo aumento da viscosidade e a identificação das relações estrutura-propriedades.

A viscosidade é de grande utilidade em aplicações como na área de lubrificantes de base aquosa, fluidos de perfuração de poços e EOR (MELO; LUCAS, 2008). Essas aplicações demandam materiais que aumentem a viscosidade de soluções aquosas eficientemente, ou

seja, que possibilitem menor uso do material utilizado, e também que possam ser submetidos a condições peculiares como em águas com alta salinidade, alta pressão e temperatura.

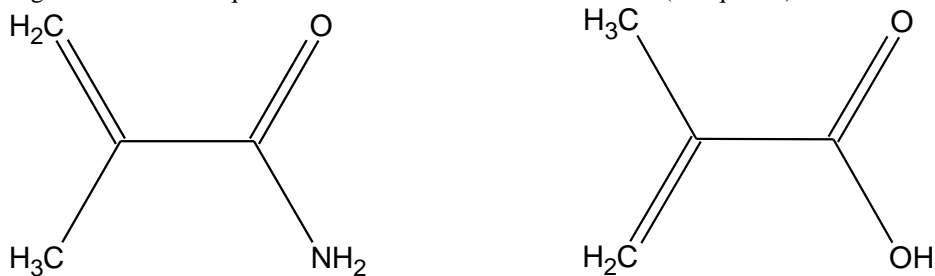
No caso específico de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água, os polímeros mais utilizados são a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA), a carboximetilcelulose (CMC) e a celulose polianiônica (PAC). No entanto esses polímeros são muito susceptíveis à separação de fases na presença de cátions monovalentes e divalentes e sofrem drástica diminuição em sua viscosidade na presença de elevadas concentrações de eletrólitos, tendo sua eficiência diminuída (SHAH; ASHTAPUTRE, 1999). Desta forma, a goma xantana tem ganhado destaque para esse propósito e vem sendo amplamente utilizada, pois suas soluções são mais estáveis, ou seja, não sofrem diminuição excessiva da viscosidade perante variações de força iônica, pH e temperatura (BORN; LANGENDORFF; BOULENGUER, 2004).

Apesar do grande mercado consumidor e das várias aplicações e potencialidades da goma xantana, ainda são poucos os países produtores. A goma xantana utilizada no Brasil ainda é importada em sua maior parte (MENEZES et al. 2012), justificando o estudo de fontes diversificadas e nacionais para obtenção desses materiais.

Tendo em vista a necessidade de se produzir materiais no contexto apresentado, a aplicação de técnicas de PRC para a produção de materiais com alta viscosidade é uma oportunidade para a elucidação das relações que tangem o comportamento reológico em solução desses materiais a partir de sua estrutura molecular, possibilitando maior controle sobre esses sistemas e a eficiência de toda a cadeia necessária à sua produção.

Nesse trabalho foram utilizados ácido metacrílico (MAA) e metacrilamida (MAAm) (Figura 1) como monômeros de partida para a obtenção de materiais que apresentem alta viscosidade intrínseca, utilizando um tipo de PRC conhecida como Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) (CHIEFARI et al., 1998).

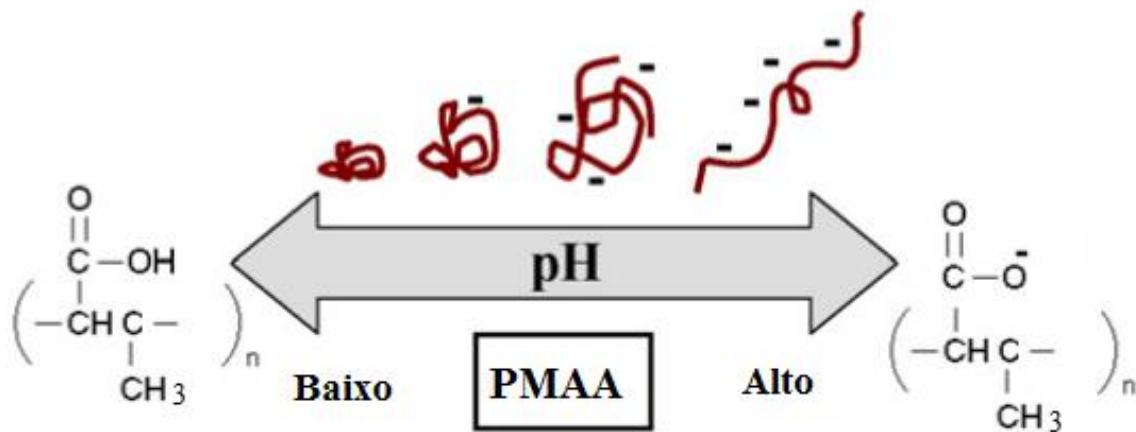
Figura 1 - Estrutura química dos monômeros. Metacrilamida (à esquerda) e ácido metacrílico (à direita).



Fonte: do autor.

O MAA foi escolhido por conferir carga líquida negativa aos seus polímeros em solução aquosa com pH próximo à neutralidade (Figura 2). A densidade de carga dos polímeros em solução aquosa é um fator importante para que apresentem alta viscosidade intrínseca, isso se deve ao aumento da repulsão entre as cadeias (RUIZ-PÉREZ et al. 2008), pois a viscosidade intrínseca está diretamente relacionada ao volume ocupado pela cadeia polimérica (KASAIAI, 2007).

Figura 2 - Comportamento do PMAA em solução aquosa, variando o pH.



Fonte: do autor.

Já a MAAM foi escolhida por ser um monômero neutro, não contribuindo para a carga líquida da cadeia polimérica, o que pode auxiliar na solubilidade (e na cinética de solubilização), assim como diminuir a densidade de carga negativa ao longo da cadeia o que pode mudar o regime de condensação iônica na cadeia, com efeitos profundos na conformação em solução (CHASSENIEUX; NICOLAI; BENYAHIA, 2011).

Conforme determinado por Manning (MANNING, 1977) existe uma distância crítica entre as cargas numa cadeia polimérica. Se as cargas estão, em média, abaixo dessa distância, o campo eletrostático é forte o suficiente para superar a energia térmica (cinética) e então os contra-íons permanecem ligados diretamente à cadeia. Nessas condições chamamos o polieletrólito de condensado. Acima dessa distância crítica, a energia térmica (kT) supera a magnitude do campo eletrostático, fazendo com que os íons não estejam diretamente ligados à cadeia, mas sim distribuídos ao redor da cadeia seguindo uma distribuição de Boltzmann, modulada pelo campo elétrico da cadeia polimérica. Polieletrólitos similares que estejam cada um num desses regimes apresentam também comportamento distinto em solução, inclusive quanto à viscosidade (MANNING, 1977).

Sendo assim, intercalando monômeros neutros em cadeias de poliânions pode-se sair do regime condensado e aumentar o efeito específico (por massa) do polímero sobre a viscosidade de soluções aquosas. Este princípio é usado para justificar a inserção da unidade de MAAm (neutra) em um polímero polianiônico (ácido polimetacrílico).

Depois de realizada a síntese e caracterização dos homopolímeros e copolímeros contendo os monômeros anteriormente citados, foi analisado o efeito das variações estruturais na viscosidade de soluções poliméricas em diferentes condições de salinidade, utilizando NaCl para tal finalidade.

Pretendeu-se otimizar as propriedades desses materiais a partir de sua síntese, aumentando a capacidade de elevar a viscosidade de soluções aquosas. Também se buscou melhorar a compreensão da relação estrutura-propriedade dos materiais em solução aquosa submetida a variadas condições de força iônica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais que o presente trabalho se refere são polímeros sintetizados via RAFT e PRL, com aplicação em soluções aquosas aumentando a viscosidade, podendo possuir aplicação tanto em EOR quanto em fluidos de perfuração. Esta revisão demonstra um resumo sobre a aplicação de polímeros nessas áreas, bem como, os métodos de sínteses empregados na produção do material polimérico.

2.1 VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Sobre a aplicação de polímeros nas utilizações como espessantes e/ou viscosificantes, cabe aqui ressaltar que a viscosidade é uma grandeza física relacionada à força de resistência ao movimento de um fluido. No caso de soluções poliméricas aquosas, a viscosidade depende de fatores intrínsecos e fatores extrínsecos. Pode-se citar como fatores intrínsecos a massa molar do polímero, o seu grau de ramificação e a presença ou ausência de grupos carregados. Como fatores extrínsecos o pH, temperatura, força iônica, entre outros (WEVER; PICCHIONI; BROEKHUIS, 2011).

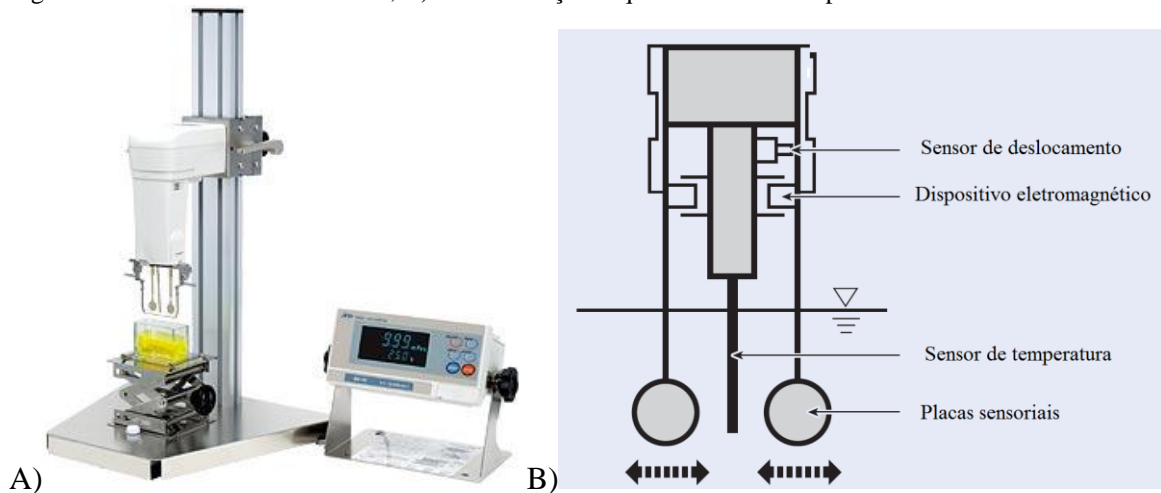
A viscosidade de soluções pode ser mensurada por meio de parâmetros classicamente utilizados. O parâmetro mais importante, obtido por meio de cálculos a partir das determinações experimentais, é a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, relacionada ao volume hidrodinâmico, ou seja, o volume que a cadeia macromolecular ocupa no solvente, na temperatura da análise (HARDING, 1997). Através do volume hidrodinâmico é possível avaliar características importantes de polímeros em geral, como por exemplo, sua massa molar viscosimétrica média, dimensões da cadeia polimérica em solução, interações polímero-solvente, conformação, entre outras (GREIN, et al. 2013).

Há várias formas de se realizar medidas viscosimétricas de soluções aquosas, o equipamento utilizado para tal finalidade é conhecido como viscosímetro. Dentre os vários tipos de viscosímetros existentes, pode-se destacar os que se baseiam na medida da resistência ao escoamento em um tubo capilar, como por exemplo, o viscosímetro de Ostwald, ou pela força produzida pelo movimento de um elemento através do fluido, como por exemplo o viscosímetro vibracional.

O viscosímetro vibracional de onda senoidal (Figura 3) mede a viscosidade através da detecção da corrente elétrica necessária para ressonar as duas placas sensoriais com

frequência e amplitude de onda constantes. O aparelho utilizado neste trabalho possui duas placas sensoriais finas, que são acionadas com a força eletromagnética em frequência de vibração constante, produzindo onda senoidal de fase inversa. A unidade eletromagnética controla a vibração das placas sensoriais para manter a amplitude constante. A corrente elétrica, a força excitante, é proporcional à magnitude da viscosidade da amostra líquida. (A&D COMPANY LIMITED, 2014).

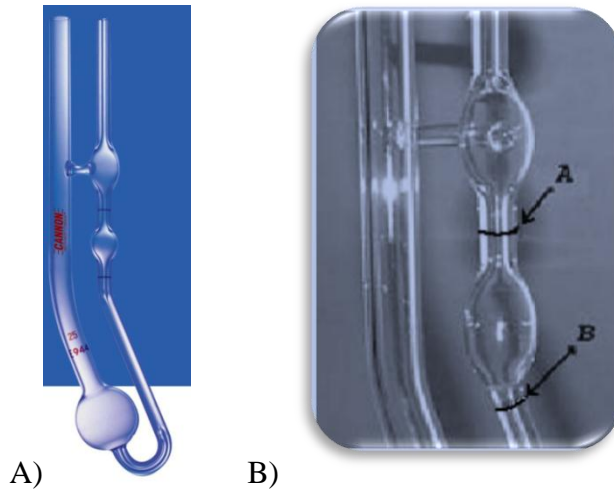
Figura 3 - Viscosímetro vibracional; B) Demonstração esquemática dos componentes do viscosímetro.



Fonte: (A&D COMPANY LIMITED, 2014).

O viscosímetro de Ostwald (Figura 4) permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de um padrão. Neste caso, as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo que um determinado volume de uma solução com viscosidade conhecida (geralmente a água) contida entre os pontos A e B demora a fluir sobre a ação da gravidade e o de uma solução com viscosidade desconhecida, uma vez que uma medida absoluta do coeficiente de viscosidade é bastante complexa. A precisão na operação com este viscosímetro depende do controle de algumas variáveis, tais como a temperatura, tempo, alinhamento vertical do capilar e volume da solução analisada (RAMOS, 2004).

Figura 4 - A) Viscosímetro de Ostwald; B) Aproximação demonstrando os pontos A (início da contagem do tempo de escoamento) e B (término da contagem do tempo de escoamento).



Fonte: (CANNON INSTRUMENT COMPANY, 2014).

A simplicidade da técnica e dos equipamentos envolvidos torna a viscosimetria um método facilmente aplicável a qualquer laboratório, tanto no meio acadêmico, quanto no industrial. Existem equações específicas que são úteis para se determinar alguns parâmetros, dependendo do sistema polimérico a ser analisado.

A análise da viscosidade de uma solução polimérica infinitamente diluída resulta na obtenção de parâmetros relativos à cadeia isolada. Um dos principais parâmetros é a viscosidade intrínseca, definida pela Equação 1 (MELLO, et al. 2006).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

Onde η_{sp} é a viscosidade específica, definida pela Equação 2.

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (\text{Equação 2})$$

Na Equação 2, η é a viscosidade da solução polimérica e η_0 é a viscosidade do solvente puro. A viscosidade específica está diretamente relacionada à viscosidade relativa (η_{rel}). Esta relação é demonstrada nas equações 3 e 4.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{Equação 4})$$

A viscosidade específica determina a contribuição do soluto (polímero) sobre a viscosidade da solução, ou seja, pode ser considerada como o aumento na viscosidade da solução, devido à presença do polímero, em relação à viscosidade do solvente (MELLO, et al. 2006).

A viscosidade relativa (Equação 3) é maior que uma unidade e também pode ser representada por outra equação (Equação 5), quando se utiliza viscosímetro capilar, como por exemplo viscosímetro de Ostwald, para realizar as medidas viscosimétricas, onde η_1 é a viscosidade absoluta da solução a ser estudada e η_2 a viscosidade absoluta do solvente utilizado com viscosidade conhecida, por exemplo a água destilada, ρ_1 e ρ_2 se referem às densidades da solução em estudo e do solvente, respectivamente; e t_1 e t_2 são os tempos de escoamento no viscosímetro da solução estudada e do solvente, respectivamente (RAMOS, 2004).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (\text{Equação 5})$$

A viscosidade reduzida (η_{red}) (Equação 6) é uma grandeza que expressa a viscosidade específica por unidade de concentração, ao extrapolar este parâmetro a uma diluição infinita, obtém-se a viscosidade intrínseca (Equação 1) condição em que as moléculas podem ser consideradas como isoladas. Portanto, a partir da viscosidade específica é possível obter a viscosidade intrínseca por meio de extrapolação gráfica.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (\text{Equação 6})$$

A viscosidade intrínseca representa uma das variáveis mais importantes que descrevem o comportamento de uma solução polimérica diluída. É uma medida do volume hidrodinâmico ocupado por uma macromolécula, em solução e, portanto, um reflexo do seu tamanho. A relação entre a viscosidade intrínseca e massa molecular pode ser dada pela equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 7) (PODZIMEK, et al. 2010). Esta equação

fornece informação direta sobre a configuração e conformação de cadeias poliméricas em solução diluída, nas condições fornecidas, isto é, solvente e temperatura.

Nas décadas de 30 e 40, Mark, Houwink, e Sakurada chegaram a uma relação empírica entre a massa molecular e a viscosidade intrínseca (SPERLING, 2006):

$$[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha \quad (\text{Equação 7})$$

Onde K e α são constantes para um mesmo par polímero-solvente em determinada temperatura e \bar{M}_v é a massa molecular viscosimétrica média do polímero (KASAAI, 2007). Geralmente, $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$ é encontrado para conformações de cadeias flexíveis, enquanto que $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$ para macromoléculas rígidas, e normalmente, o valor de K diminui com o aumento de α . (KUPSKÁ et al. 2014). Estas constantes estão relacionadas à constante Φ de Flory e dependem tanto da topologia da cadeia polimérica como também das interações polímero-solvente (SPERLING, 2006). Na prática, isso significa que os polímeros se comportam de maneira bem distinta dependendo desses fatores. Por exemplo, polímeros obtidos a partir dos mesmos monômeros apresentam efeito na viscosidade bastante diferente se comparadas cadeias lineares e ramificadas, tendo os lineares, em geral, viscosidade intrínseca maior para uma mesma massa molecular.

Sendo assim, esta equação é uma das relações mais importantes em ciências de polímeros, tendo aplicações práticas em cromatografia por exclusão de volume (SEC, do inglês *Size Exclusion Chromatography* ou GPC), determinação da massa molar por viscosimetria, entre outras (MOREIRA; SILVA; WANG, 2004).

2.2 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS VISCOSAS

Materiais apresentando propriedades de interesse científico e tecnológico podem ser obtidos controlando as características estruturais dos polímeros. A capacidade de aumentar a viscosidade de soluções aquosas em concentrações baixas é uma das propriedades que pode ser modificada a partir do controle estrutural (ARINAITWE; PAWLIK, 2014).

Dentre as aplicações relacionadas a essa propriedade pode-se destacar o uso de polímeros com poder viscosificante na indústria petrolífera: como fluidos de perfuração de poços petrolíferos, sendo utilizando com a finalidade de dispersantes, compatibilizantes,

moduladores de viscosidade e também tendo aplicabilidade na Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) (WEVER; PICCHIONI; BROEKHUIS, 2011).

2.2.1 Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR)

Os hidrocarbonetos são a fonte de energia mais importante e hoje indispensável para as necessidades e desenvolvimento dos países. A exploração e produção de hidrocarbonetos requerem investimentos consideráveis, bem como metodologias avançadas para se trabalhar em condições cada vez mais complexas e em regiões de difícil acesso (THOMAS, 2004).

Há ainda grandes quantidades de hidrocarbonetos residuais presentes nas jazidas quando se faz uso de métodos convencionais de extração, tornando-as boas candidatas ao emprego de métodos que visam uma melhoria na recuperação desse óleo residual (SEGUNDO et al. 2007).

Sendo assim, há uma busca constante por métodos mais eficientes, que aumentem a rentabilidade e estenda a vida útil dos poços petrolíferos. Dentre as técnicas utilizadas com essa finalidade, que são conhecidas como técnicas terciárias ou avançadas de recuperação, destaca-se a injeção de soluções aquosas poliméricas (SEGUNDO et al. 2007).

Dentre os problemas encontrados na extração do petróleo, pode ser destacada a imiscibilidade e a diferença na viscosidade dos fluidos presentes nas jazidas. Quando se utiliza água para extrair o óleo presente no meio poroso, a água por ser menos viscosa que o óleo escoar primeiramente em direção aos poços produtores, ocorrendo assim a chegada prematura de água e afetando a recuperação final do petróleo (SEGUNDO et al. 2007).

Atualmente, várias alternativas têm sido apresentadas com a finalidade de resolver os problemas apresentados na recuperação do petróleo residual. Dentre elas, destaca-se a utilização de soluções poliméricas viscosas, que são utilizadas com o intuito de aumentar a mobilidade do óleo residual presente no meio poroso, pois as viscosidades do óleo (fluido deslocado) e da solução injetada (fluido deslocante) são próximas, de tal forma que a solução polimérica promove um movimento semelhante a um pistão com relação ao óleo (BABADAGLI, 2005), melhorando assim a recuperação nos poços petrolíferos (SEGUNDO et al. 2007).

No contexto apresentado, a EOR tem se demonstrado uma área desafiadora em diferentes âmbitos científicos. A grande importância neste campo é destacada pelo número de patentes, principalmente arquivado por empresas multinacionais, envolvendo polímeros na

EOR. Porém, o número limitado de patentes registradas nos últimos anos, menos de 25 até 2011, demonstra a dificuldade de investigação nesta área (WEVER; PICCHIONI; BROEKHUIS, 2011).

Visto que o óleo facilmente recuperável está se esgotando e que muito ainda permanece presente no reservatório após aplicação de métodos convencionais, cerca de $7,0 \times 10^{12}$ barris de petróleo segundo THOMAS (2008, p. 9), a utilização da EOR é de suma importância para garantir um aumento na produtividade. No entanto, fatores técnicos e econômicos restringem a aplicação prática de fluidos poliméricos em reservatórios que contenha óleos pesados. Para os óleos pesados com viscosidade de milhares de centipoises (ou milipascal-segundo), por exemplo, concentrações muito altas de solução polimérica podem ser necessárias para diminuir consideravelmente a razão da mobilidade, que aumenta a dificuldade na injeção e o custo do produto químico.

Polímeros hidrossolúveis com aplicações em EOR têm sido implementadas com sucesso, principalmente em campos petrolíferos chineses (LI et al. 2000). Esses polímeros possuem como principal propósito melhorar as propriedades reológicas do fluido de deslocamento. Há uma produção aumentada de petróleo com o “varrimento” microscópico do reservatório e eficiente deslocamento. Aliás, a utilização de soluções poliméricas melhora a razão de mobilidade água-óleo (LI et al. 2000), o que leva a uma recuperação melhorada de petróleo.

Além de melhorar a reologia da solução, polímeros hidrossolúveis devem suportar a elevada concentração de sal. O meio salino faz com que reduza a capacidade de espessamento da maioria de polímeros iônicos, isso ocorre por causa da diminuição do volume hidrodinâmico causada pela condensação iônica (MANNING, 1977).

A grande importância em controlar a mobilidade e melhorar a eficiência de varrimento nos poços petrolíferos foi reconhecida logo no início da indústria petrolífera. No entanto, apenas a partir de 1964, soluções poliméricas passaram a ser utilizadas com a finalidade de reduzir a mobilidade do fluido injetado durante a recuperação do petróleo (PYE, 1964). A partir disto, polímeros passaram a ser muito pesquisados para aplicações nesta área.

Geralmente, fluidos envolvendo polímeros são aplicáveis em reservatórios com elevada saturação de óleo móvel e moderada heterogeneidade, não sendo recomendados para aqueles com viscosidade de óleo superior a 200 mPa s. (WANG; DONG, 2009)

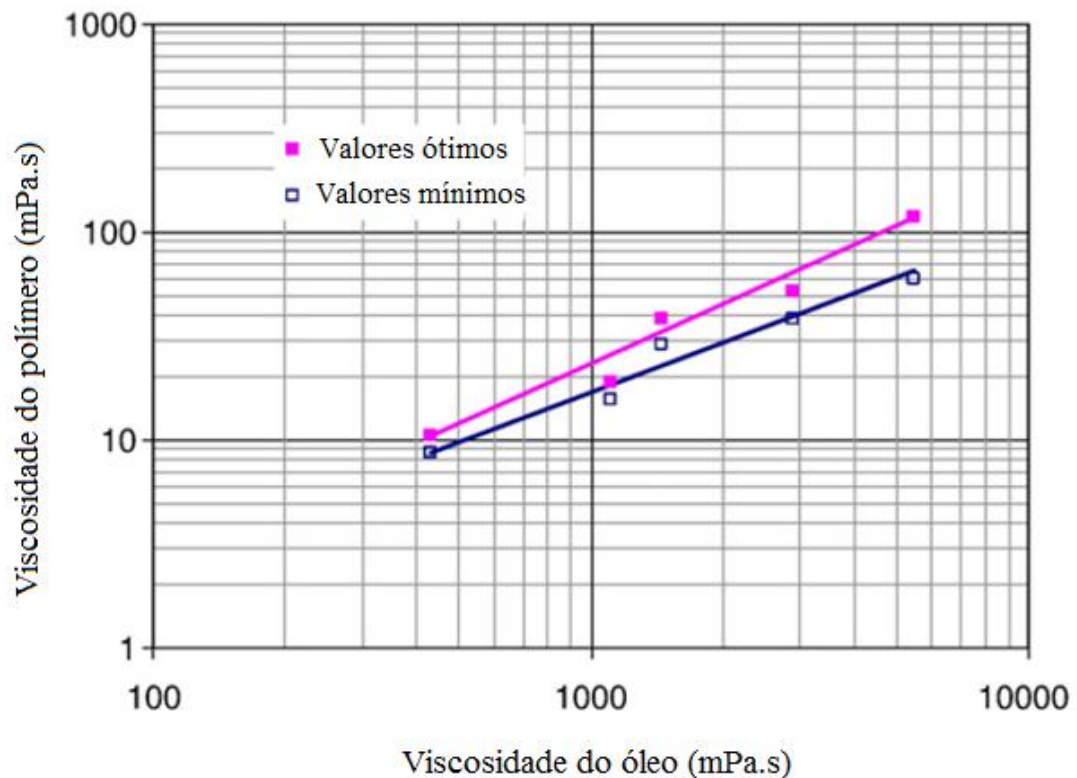
A partir da década de 60, soluções poliméricas utilizadas em fluidos na extração de petróleo em reservatórios de óleos pesados foram testadas na prática (BLEAKLEY, 1969) e

estudos laboratoriais foram realizados a partir da década de 70 (ELLIOT; FERRER, 1974). Apesar disso, apenas recentemente que a indústria petrolífera começou a dar considerável importância à sua viabilidade.

O elevado preço do petróleo nos últimos anos tornou viável a utilização de maiores concentrações de polímeros na extração de petróleo. Estudos demonstram que a recuperação de petróleo utilizando soluções poliméricas podem quase dobrar em condições adequadas. J. Wang e M. Dong (WANG; DONG, 2009) desenvolveram estudos demonstrando a relação da viscosidade de soluções poliméricas no aumento da recuperação de petróleo. Segundo os autores, para cada tipo de óleo específico há um valor mínimo de viscosidade da solução polimérica eficaz, abaixo da qual não há aumento significativo na recuperação de petróleo.

Além disso, afirmam também que existe um valor ideal de viscosidade efetiva de polímero na solução para cada amostra de óleo específica, sendo que a recuperação de petróleo incremental foi evidente quando a viscosidade efetiva da solução polimérica era entre os valores mínimo e ideal. Ligeiro aumento na recuperação foi notado quando a viscosidade era acima do valor ideal. A Figura 5 demonstra o gráfico obtido no estudo realizado pelos autores anteriormente citados.

Figura 5 - Demonstração de valores máximo e mínimo de efetividade da viscosidade apresentada pela solução polimérica frente a determinada viscosidade do óleo a ser extraído.



Fonte: Traduzido de (WANG; DONG, 2009).

A partir dos dados obtidos por J. Wang e M. Dong no gráfico da figura anterior pode-se notar a importância de se ter uma solução polimérica, cuja viscosidade seja próxima a valores ideais, levando em consideração a viscosidade do óleo presente na jazida que será realizada a extração.

WEVER; PICCHIONI; BRIKHUIS (2011, p. 1558), deram ênfase à correlação estrutura-propriedade dos polímeros utilizados, sendo analisadas as propriedades reológicas, em especial a viscosidade, em relação à estrutura química do polímero e sua topologia; além de estudarem a influência dos parâmetros externos, por exemplo, temperatura, pH e salinidade sobre o comportamento reológico.

A influência interna (ou seja, estrutura química) e fatores externos sobre essas propriedades oferecem um conjunto de ferramentas conceituais para a racionalização da resposta de polímeros hidrossolúveis frente a estímulos externos. Por sua vez, tal racionalização constitui a base para a concepção de novas estruturas poliméricas para aplicações na EOR.

A utilização de polímeros na EOR ainda se apresenta como um desafio, tanto no âmbito industrial quanto no acadêmico. Pesquisas relacionando estrutura polimérica e propriedades em solução aquosa, como por exemplo, a viscosidade, possuem um caráter genérico, proporcionando uma ampla compreensão, também válida para outras aplicações.

2.2.2 Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são aplicados no auxílio ao processo de perfuração de poços. Eles são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e por vezes, gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de dispersão coloidal, suspensão ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (MELO; DANTAS; BARROS NETO, 2013).

Esses fluidos devem garantir uma perfuração rápida e segura, sendo suas principais funções durante o processo de extração de petróleo: limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície; exercer pressão hidrostática sobre as formações, de modo a evitar o influxo de fluidos indesejáveis e estabilizar as paredes do poço; resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (MELO; DANTAS; BARROS NETO, 2013).

Tradicionalmente são classificados de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água para uso na perfuração de poços de petróleo (AMORIM, 2003). Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Os fluidos à base de óleo são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo, enquanto que nos fluidos à base de água, a fase contínua é constituída por água (DARLEY; GRAY, 1988).

Na atualidade, podem ser separados principalmente em dois grupos: fluidos à base de água ou WBF's (do inglês, *Water Based Fluids*) e fluidos não-aquosos ou NAF's (do inglês, *Non Aqueous Fluids*), existindo um terceiro grupo chamado de fluidos à base de ar (GUIMARÃES; ROSSI, 2007). Os fluidos à base de água são provenientes da água pura com ou sem a adição de sais. Nesse tipo de fluido, a água tem como principal função no sistema fornecer um meio para a dispersão dos materiais coloidais (DARLEY; GRAY, 1988).

Fluidos à base de água são divididos em não-inibidos e inibidos, sendo que a diferença entre os dois tipos é que no primeiro não há tratamento químico e no segundo há tratamento físico e/ou químico.

Os fluidos não-inibidos são utilizados em perfurações de camadas superficiais enquanto os inibidos são usados para perfurar rochas com elevado grau de atividade na presença de água doce. Os fluidos a base de ar são muito pouco empregados na prática, aconselhando seu uso para regiões com grandes perdas de circulação e formações produtoras com pressão muito baixa (CAENN et al. 1995).

A adição de substâncias com diferentes propriedades para que haja uma formulação ideal em fluidos de perfuração é necessária, uma vez que diversos problemas podem ser ocasionados caso o fluido não esteja de acordo com o sistema a ser perfurado. Esses problemas podem ser: ineficiência da limpeza do poço, a perda de circulação, ser um potencial formador de hidratos dentre outros (SORGARD et al. 2001). Os aditivos utilizados comumente nos fluidos de perfuração correspondem aos polímeros, surfactantes, sais e bentonitas, uma espécie de argila (MELO; DANTAS; BARROS NETO, 2013).

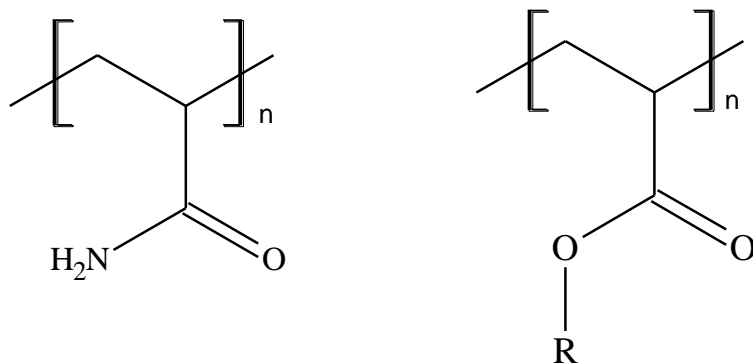
Neste presente trabalho foi dada ênfase aos polímeros, moléculas de cadeia longa contendo várias unidades químicas repetitivas, chamadas de monômeros, possuindo elevada massa molecular (SPERLING, 2006). Assim como os demais, são utilizados como aditivos em fluidos de perfuração sendo de grande utilidade na indústria petrolífera.

2.2.2.1 Soluções poliméricas utilizadas como fluidos de perfuração

Os polímeros mais utilizados como aditivos podem ser de três tipos: polímeros naturais, naturais modificados e polímeros sintéticos. Os polímeros naturais são chamados de gomas ou de biopolímeros, eles são na sua maioria polissacarídeos produzidos a partir da fermentação bacteriana, sendo polímeros que apresentam elevada massa molecular. Suas moléculas se apresentam ligeiramente aniônicas, o que lhes confere a capacidade de absorver elevada quantidade de água, por isso os biopolímeros são utilizados no controle reológico e para melhoria do processo de carregamento de cascalhos durante a perfuração, o exemplo mais comum dessa classe é a goma xantana. Os polímeros modificados são compostos hidrofílicos capazes de absorver elevada quantidade de água (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

Os polímeros sintéticos utilizados pela indústria petrolífera são, principalmente, os poliácridatos e as poliácridamidas (Figura 6). Os poliácridatos não são tão complexos estruturalmente quanto os polímeros naturais, geralmente possuem na sua estrutura uma cadeia carbônica linear com diferentes cadeias laterais. Eles são normalmente utilizados na forma aniônica e tem seu uso variado de acordo com sua massa molecular (CAENN et al. 1995). O grupo R, demonstrado na figura 6 pode representar desde um átomo de hidrogênio à cadeias mais extensas de grupos alquilas, dependendo do produto final desejado.

Figura 6 - Poliácridamida (à esquerda) e poliácridato (à direita).



Fonte: do autor.

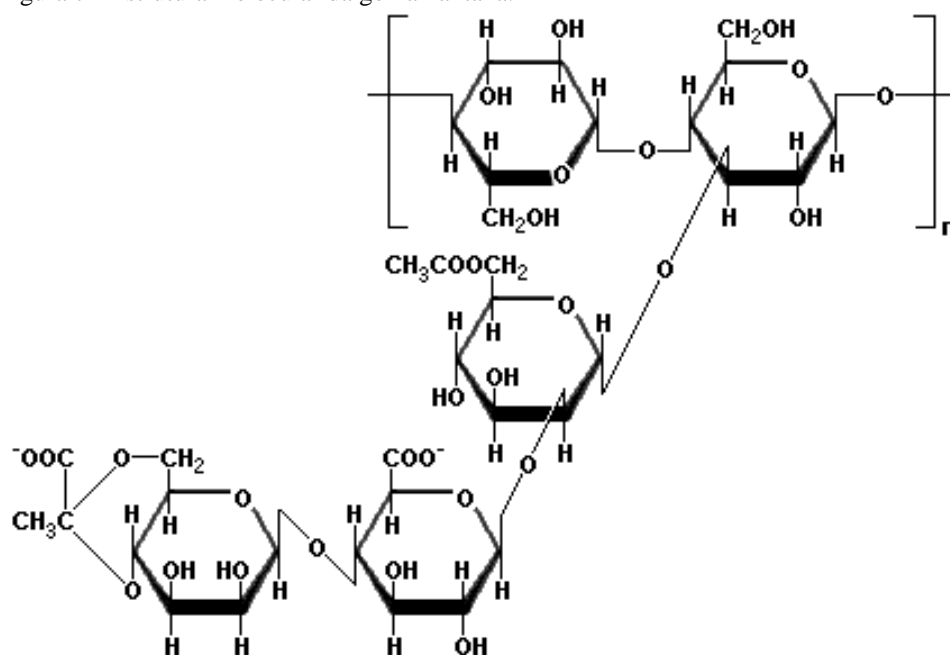
As moléculas com baixa massa molecular são utilizadas como defloculantes, essa função é devida aos poliácridatos de baixa massa molecular apresentarem muitas cargas negativas e alta capacidade de adsorção de sólidos ativos dos fluidos. O mecanismo básico de funcionamento se dá pelo fato dos poliácridatos de baixa massa molecular adsorverem as cargas positivas dos fluidos deixando-os com excesso de cargas negativas, o que causa forte

repulsão resultando na defloculação. Os poliacrilatos de massa molecular média são utilizados como floculantes e controladores de parâmetros reológicos. As moléculas com alta massa molecular são utilizadas como floculantes (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

As poliacrilamidas são normalmente formadas por proporções de ácido acrílico e acrilamida, sendo geralmente chamadas pelo nome genérico de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA, do inglês *partially hydrolyzed polyacrylamide*), sendo fornecida na forma aniônica para fluidos de perfuração (CAENN et al. 1995). Esse tipo de polímero possui alta massa molecular e nos fluidos de perfuração atua como um controlador, isso por ser capaz de “encapsular” os sólidos (contaminantes) que se encontram presentes nos fluidos e formar flocos que se depositam no fundo dos tanques de decantação. A ação de “encapsulamento” dos sólidos pela poliacrilamida se deve a diferença de cargas, sendo que ela se apresenta na forma aniônica e os sólidos (partículas) se apresentam com cargas positivas (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

Dentre os polímeros naturais utilizados como fluido de perfuração, pode-se destacar com utilização crescente a goma xantana (Figura 7), polissacarídeo produzido por espécies de bactérias do gênero *Xanthomonas*, normalmente *Xanthomonas campestris* pv *campestris* (BORGES et al., 2009). A goma xantana passou a ser amplamente utilizada com o propósito de formar soluções estáveis a variações do pH, força iônica e temperatura (BORN; LANGENDORFF; BOULENGUER, 2004).

Figura 7 - Estrutura molecular da goma xantana.



Fonte: (NERY et al. 2008).

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE POLÍMEROS

Os métodos utilizados para obter os materiais poliméricos utilizados neste trabalho foram as Polimerizações via Radical Livre (PRL) e Controlada (PRC), variante RAFT.

2.3.1 Polimerizações Via Radical Livre (PRL)

Polimerizações radicalares são amplamente utilizadas no setor industrial, cerca de 50% de todos os materiais poliméricos são produzidos por polimerizações deste tipo. Processos envolvendo radicais livres oferecem a vantagem de serem aplicáveis a uma vasta gama de monômeros e facilmente manuseados experimentalmente. Na verdade, as técnicas que envolvem radicais livres exigem condições simples e não são tão rigorosos como outros mecanismos de adição de cadeias em relação à pureza dos reagentes utilizados (MATYJASZEWSKI, 2002). Podem ser realizadas em emulsão, suspensão, solução, ou batelada.

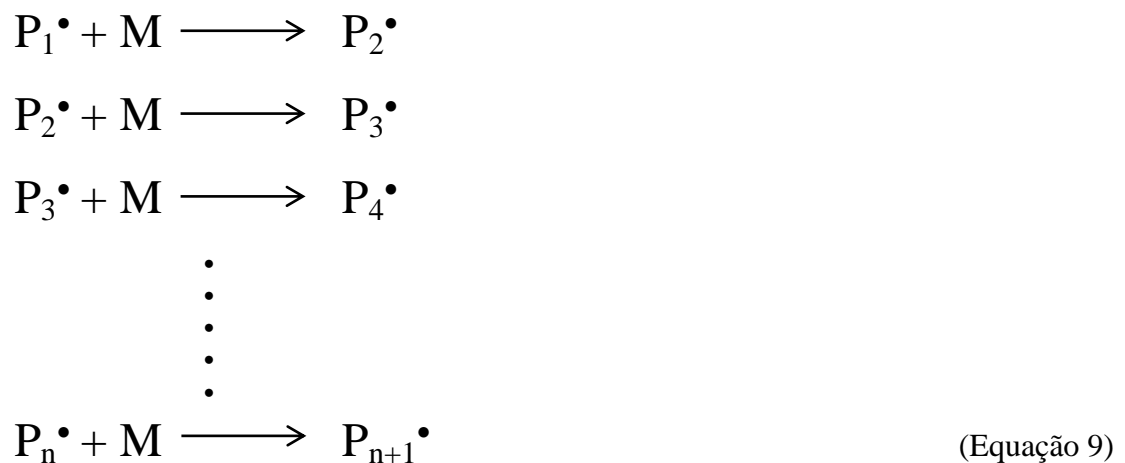
Além disso, as espécies radicalares em propagação são inertes a diversos grupos funcionais, incluindo o ácido, hidroxila, amina, epóxido. Sendo assim, monômeros funcionais podem sofrer polimerização via radicais sem o auxílio de proteção química. Porém, as polimerizações radicalares podem ser realizadas a temperaturas moderadas, abrangendo geralmente desde temperatura ambiente até 140 °C, dependendo do monômero e do sistema de iniciação utilizado (MOAD; SOLOMON, 1995).

No entanto, uma das características essenciais das PRLs é a simultaneidade de iniciação, propagação e terminação das cadeias. A iniciação é dividida em duas reações, como demonstrado na Equação 8. A primeira etapa é a produção de radicais livres que geralmente é dada pela dissociação homolítica de um iniciador (I) originando um par de radicais livres (I^\bullet) e a segunda etapa da iniciação envolve a adição do radical formado à primeira molécula de monômero (M) para produzir a cadeia de iniciação radicalar (P_1^\bullet).



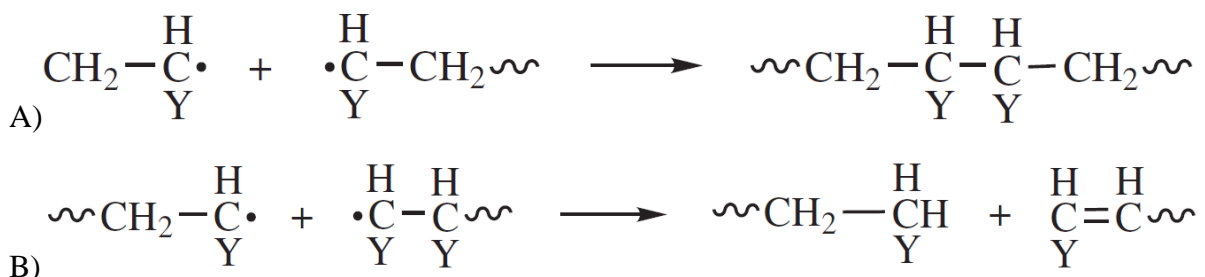
O radical I^\bullet é muitas vezes referido como radical iniciador ou radical primário para distinguí-lo das cadeias de iniciação radicalares P_1^\bullet .

A propagação consiste no crescimento de P_1^\bullet pela adição sucessiva de um grande número de moléculas de monômeros, podendo ser centenas ou milhares, de acordo com a Equação 9. Cada adição produz um novo semelhante ao anterior, exceto pelo fato de ser maior em unidade monomérica.



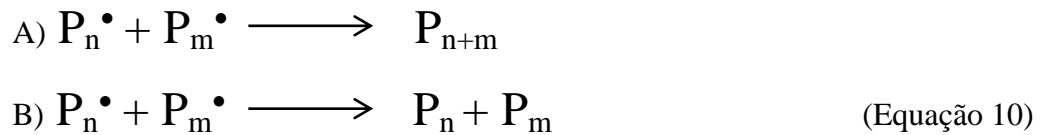
Em um determinado momento a cadeia polimérica em propagação pára de crescer e termina. A terminação com a erradicação dos radicais ocorre pela reação bimolecular entre as espécies radicalares (Figura 8). Dois radicais podem reagir entre si por combinação (acoplamento), ou mais raramente, por desproporcionamento, em que um átomo de hidrogênio que é beta para um centro radical é transferido para outro centro radical, resultando em dois tipos de moléculas poliméricas, uma saturada e uma insaturada.

Figura 8 - A) Terminação por acoplamento; B) Terminação por desproporcionamento.



Fonte: (ODIAN, 2004).

Podendo ser representado em modos gerais pela Equação 10, a seguir:



A PRL é bastante eficiente e conveniente para a produção em larga escala de homopolímeros das mais diversas massas molares, quando a alta polidispersão não é um fator preocupante. Ainda há uma elevada demanda no mercado para este tipo de material, pois o baixo custo da matéria-prima na PRL é altamente compensador (FLORENZANO, 2008).

Nesta técnica as cadeias são geradas, crescem e terminam em frações de segundo, enquanto a conversão avança dentro da escala de minutos, geralmente (FLORENZANO, 2008).

A dificuldade de se produzir copolímeros bem definidos é outra limitação da PRL. A incorporação de um monômero numa cadeia crescente, quando há mais de um tipo de monômero no meio reacional, dependerá de sua concentração instantânea e sua reatividade relativa. Desta forma, a PRL realizada com mais de um tipo de monômero gera, comumente, uma complexa mistura de copolímeros aleatórios, havendo nessa mistura cadeias com alta proporção de um dos monômeros (quando as condições são mais favoráveis à incorporação deste) e outras com alta proporção de outro monômero, quando a concentração do primeiro torna-se baixa devido a seu consumo (HADJICHRISTIDI; PISPAS; FLOUDAS, 2003).

Sendo assim, não se pode em geral realizar a síntese de copolímeros com morfologias precisas como, por exemplo, um copolímero do tipo em bloco. Isso só é possível com funcionalização posterior de um polímero pré-formado. O motivo é que as cadeias terminadas não incorporam mais monômeros pelo mecanismo radicalar, não sendo possível a adição de outro monômero (outro bloco) às cadeias terminadas, pelo mesmo mecanismo. (FLORENZANO, 2008).

Na PRL também é praticamente impossível adicionar mais monômeros às cadeias já formadas, que, como já citado anteriormente, iniciam-se, propagam-se e terminam em frações de segundos, enquanto a polimerização completa se dá na escala de minutos ou horas. Portanto, uma cadeia formada na etapa inicial da polimerização refletirá as condições momentâneas, enquanto outra formada posteriormente refletirá uma condição completamente distinta, originando sempre uma mistura heterogênea de cadeias no que diz respeito às massas molares (portanto, altamente polidispersa) (MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2002).

No entanto, no final do século passado houve uma grande revolução na síntese de polímeros com o advento de diversas modalidades de Polimerização via Radical Controlada (PRC). Essas vêm suprir as deficiências apresentadas pela PRL, pois são capazes de gerar produtos poliméricos com baixa polidispersão e com as mais diferentes morfologias. (FLORENZANO, 2008).

2.3.2 Polimerização Via Radical Controlada (PRC)

Polimerização Controlada é um termo que indica o controle de uma determinada característica cinética de polimerização ou aspecto estrutural das moléculas de polímeros formadas, ou ambos. A expressão "Polimerização via Radical Controlada (PRC)" é utilizada para descrever uma polimerização mediada por radicais, conduzida na presença de reagentes que levam, por exemplo, a uma Transferência Atômica Reversível (ATRP), Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP), ou Polimerização por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT), técnicas explicadas mais adiante. Em geral, o adjetivo "controlado" não deve ser utilizado sem especificar a função de cinética ou estrutural particular, que é sujeito ao controle (PENCZEK; MOAD, 2008).

Um dos princípios da PRC é minimizar a velocidade de crescimento das cadeias poliméricas e, principalmente, diminuir ao máximo o processo de terminação, quando comparada com a PRL. Além disso, as cadeias resultantes apresentam em suas extremidades grupos dos agentes controladores que permitem que a polimerização seja reiniciada a qualquer momento, mesmo após a purificação do polímero (MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2002).

O aparecimento de técnicas de polimerização por desativação reversível via radical (RDRP, do inglês *Reversible Deactivation Radical Polymerization*), que servem para conferir características de "vida" (do inglês, *living*) para o processo, tem proporcionado novas ferramentas à química de polímeros que permitem um controle sobre o processo de polimerização, mantendo a versatilidade da polimerização via radical convencional. Atualmente, já é bastante explorada a aplicação de polimerização via radical para a síntese de arquiteturas complexas, tais como: blocos, estrelas, escova, dentre outras (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009).

Novos materiais com o potencial de revolucionar grande parte da indústria de polímeros continuam surgindo, sendo as técnicas demonstradas mais adiante as que merecem maior destaque.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a polimerização viva é uma polimerização em cadeia cuja terminação irreversível (desativação) e transferência de cadeia irreversível são ausentes. Neste tipo de polimerização pode ocorrer desativação reversível (temporária) dos centros ativos, sendo que todas as macromoléculas formadas possuem o mesmo potencial de aumento da cadeia (PENCZEK; MOAD, 2008).

É incorreto usar a designação "controlada" para se referir a um tipo particular de polimerização, pois a palavra tem uma utilização muito mais ampla. Um grupo de trabalho IUPAC recomendou recentemente o termo polimerização por desativação reversível via radical (RDRP) para descrever polimerização, como ATRP, NMP, ou RAFT, que impliquem equilíbrios entre as cadeias ativas e inativas (JENKINS; JONES; MOAD, 2010).

Entre as diversas variações da PRC, a técnica conhecida como RAFT, desenvolvida inicialmente por pesquisadores do *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization*, CSIRO, na Austrália em parceria com a gigante DuPont, tem se mostrado ser a mais versátil (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005). Isto se dá pelo fato dela poder ser utilizada com praticamente todos os monômeros passíveis de polimerização via radical e em vários tipos de solventes, dentre eles a água (MCCORMICK; LOWE, 2004). Por esses aspectos a RAFT foi a técnica de escolha para obtenção de polímeros no desenvolvimento deste projeto.

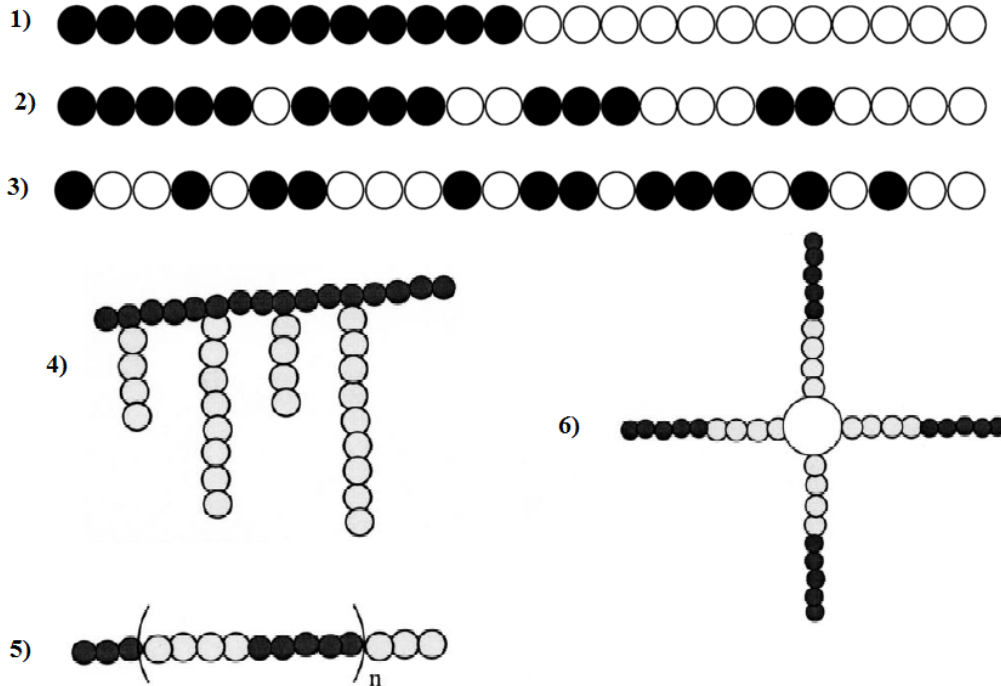
Utilizando PRC podem ser obtidos polímeros ou copolímeros com propriedades de interesse científico e tecnológico e, devido a certa facilidade de se controlar as características estruturais, pode-se também desenvolver produtos com modificações sistemáticas na arquitetura molecular para o estudo da influência desse aspecto nas propriedades do polímero.

As variações da PRC consistem, em sua maioria, na realização de uma polimerização via radical com baixas taxas de terminação. Sendo assim, quase que em sua totalidade, as cadeias crescem ao mesmo tempo, diminuindo a polidispersão. Portanto, a probabilidade de uma cadeia aumentar é igual para cada uma, desta maneira a massa molar média do polímero se eleva de acordo com o grau de conversão da polimerização, ou seja, quanto de monômero foi convertido em polímero durante a reação (QUINN et al. 2002).

A PRC permite que polímeros específicos sejam planejados e sintetizados. Com o uso desta técnica já foram desenvolvidos copolímeros com as mais diversas morfologias,

dentre elas “em escova”, copolímeros em bloco hidrofílico/hidrofóbicos, dendrímeros, estrelas, e outros. A Figura 9 demonstra alguns exemplos. Em todas as situações é possível controlar praticamente todos os parâmetros envolvidos, como a composição relativa de cada comonômero, a morfologia e a massa molar média.

Figura 9 - Arquiteturas complexas de copolímeros.



Notas: 1- Copolímero em bloco; 2- Copolímero em gradiente; 3- Copolímero estatístico; 4- Copolímero grafitizado; 5- Copolímero multibloco; 6- Copolímero bloco-estrela. ● Monômero A; ○ Monômero B.

Fonte: Modificado de (KUMAR; RAVIKUMAR; DOMB, 2001).

Entre os tipos de arquiteturas citados anteriormente, aqueles que merecem atenção especial nesse trabalho são os copolímeros estatístico e em bloco.

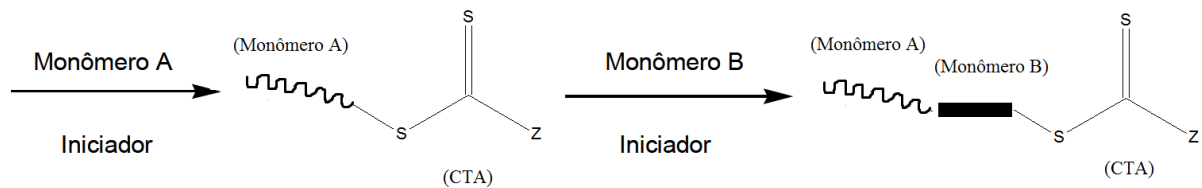
Os copolímeros estatísticos, também chamados de copolímeros aleatórios, apresentam unidades monoméricas distribuídas aleatoriamente, por vezes de forma irregular ao longo da cadeia polimérica, como pode ser visto na Figura 9. Na síntese desse tipo de copolímero, os comonômeros são sintetizados simultaneamente, sendo que a taxa de incorporação de cada comonômero é dada pela reatividade de cada um deles (DAVIS; MATYJASZEWSKI, 2002).

As cadeias dos polímeros obtidos via RAFT possuem em suas extremidades funcionalidades do agente de transferência de cadeia (CTA), essa característica permite a utilização dos homopolímeros obtidos como macro agentes de transferência na preparação de

copolímeros em bloco. Isto permite a síntese de diblocos do tipo AB (SCHILLI et al. 2004) pela simples adição de um segundo monômero (Figura 10).

A preparação de triblocos do tipo: ABB (TATON; WILCZEWSKA; DESTARAC, 2001), ABC (BROUWER et al. 2000), e outros, também são possíveis pela adição sequencial de monômeros.

Figura 10 - Síntese de copolímeros em bloco.



Fonte: Adaptado de (SORDI, 2007).

Na polimerização RAFT, a ordem de adição dos blocos é muito importante. O radical propagante para o primeiro bloco formado deve ser um bom grupo de partida homolítico com respeito ao segundo bloco. Por exemplo, na síntese de um dibloco metacrilato-acrilato ou metacrilato-estireno, o bloco metacrilato deve ser preparado primeiro, por formar um radical mais estável. Os radicais propagantes do estireno ou acrilato são radicais menos estáveis em relação aos radicais propagantes do metacrilato. (SORDI, 2007).

2.3.2.1 Técnicas de PRC mais utilizadas

Desde o final da década de 90, várias classes de monômeros vêm demonstrando ser passíveis de propagação em cadeia “viva”/controlada, por NMP (GEORGES et al. 1993), ATRP (MATYJASZEWSKI, 1999) e RAFT (CHIEFARI et al. 1998) e outras metodologias, porém sendo estas citadas, as técnicas sintéticas mais utilizadas, abrindo caminho para a utilização em engenharia macromolecular. No entanto, essas técnicas se diferenciam em alguns aspectos.

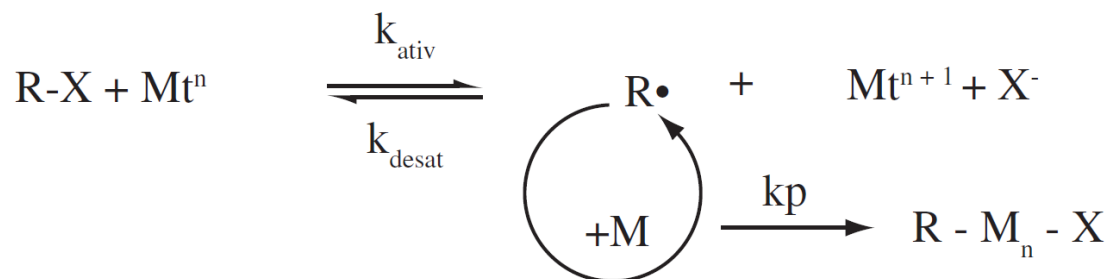
Um breve resumo sobre a ATRP e NMP é apresentado a seguir, suficiente para o entendimento dos conceitos envolvidos, sendo dado maior enfoque, posteriormente, na polimerização RAFT, pois esta é a técnica utilizada neste trabalho.

2.3.2.1.1 Polimerização por Transferência Atômica Reversível (ATRP)

A ATRP (do inglês, *Atom Transfer Radical Polymerization*) é uma das técnicas de polimerização via radical viva (ou controlada). O aumento uniforme das cadeias poliméricas neste tipo de polimerização é o fator que conduz a uma baixa polidispersão que deriva do catalisador à base de metal de transição. Este proporciona um equilíbrio entre o polímero ativo, também chamado de polímero em propagação, e polímero inativo, também chamado de latente. Uma vez que o equilíbrio da reação é deslocado para a formação da espécie latente do polímero, apenas uma unidade monomérica é adicionada por vez. Esta baixa taxa de propagação é responsável pela baixa polidispersão, devido ao fato de que as cadeias originadas são de comprimento uniforme, bem como o fato de que a terminação é evitada até aproximadamente cem por cento de conversão (WANG; MATYJASZEWSKI, 1995).

Este equilíbrio, por sua vez gera menores concentrações de radicais propagantes, dessa forma suprimindo a terminação não intencional e controlando as massas moleculares. A Figura 11 demonstra um esquema simplificado da técnica ATRP.

Figura 11 - Exemplo de PRC por transferência atômica (ATRP).



Fonte: (FLORENZANO, 2008).

Onde:

R-X: “espécie dormente (latente)”, podendo também ser chamado de iniciador (geralmente um haleto derivado do monômero a ser utilizado);

Mtⁿ: é o metal de transição de valência n;

K_{ativ}: é a constante de ativação das cadeias dormentes;

K_{desat}: é a constante de desativação das cadeias ativas (radicalares);

M: é o monômero;

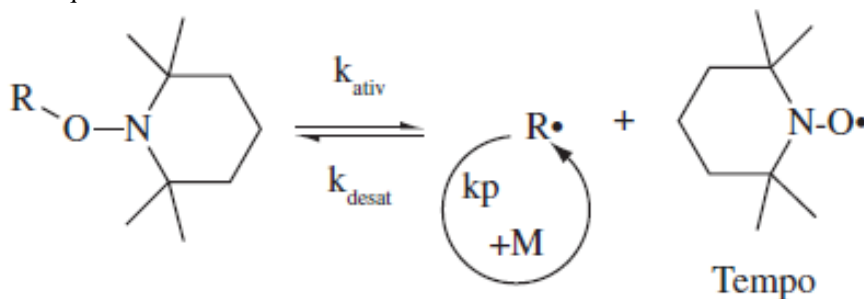
k_p: é a constante de polimerização;

R-M_n-X: é o polímero.

2.3.2.1.2 Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP)

A NMP (do inglês, *Nitroxide Mediated Polymerization*) também faz parte das polimerizações via radical viva (controlada). A NMP se baseia no uso de radicais estáveis de nitrogênio como agentes controladores, que reagem reversivelmente com outras espécies radicalares. Os produtos originados são termolábeis, podendo clivar-se homoliticamente, regenerando as espécies radicalares (Figura 12). Um monômero funcionalizado com nitróxido, neste caso, fará o papel de iniciador que, ao clivar-se, origina um monômero radical e o nitróxido controlador (SOLOMON, 2005).

Figura - 12: Equilíbrio envolvido na NMP.



Fonte: (FLORENZANO, 2008).

Neste tipo de polimerização, novamente o equilíbrio está deslocado para a formação das espécies latentes, que neste caso é o monômero funcionalizado com nitróxido (encontra-se à esquerda da reação na Figura 12), o que diminui consideravelmente a concentração de radicais na solução e a probabilidade da terminação ocorrer.

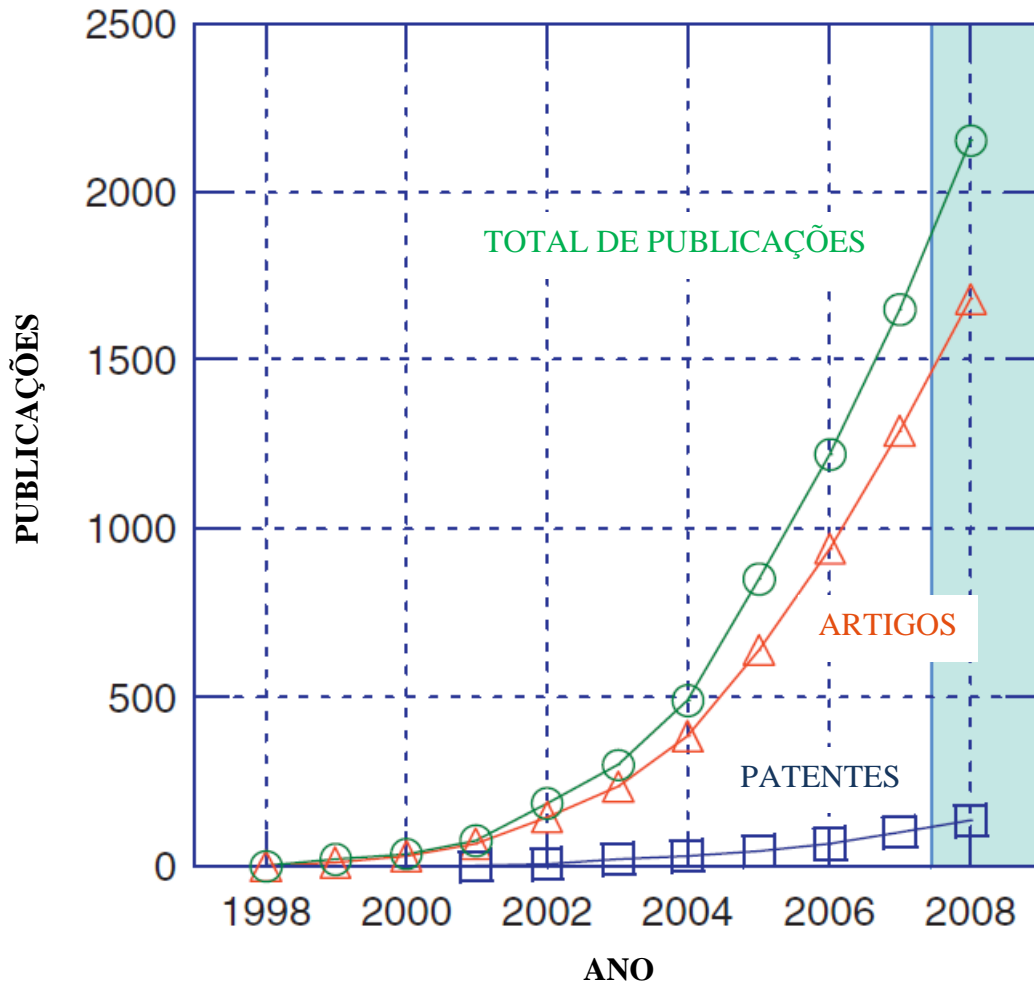
A principal desvantagem da NMP é a necessidade de se utilizar elevadas temperaturas para que a espécie não-radicalar termolábel origine radicais que, posteriormente irão se polimerizar. Essa desvantagem impossibilita a utilização de solventes com baixo ponto de ebulição à pressão ambiente (MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2002).

Outra desvantagem é que esta técnica só se mostrou eficiente para uma gama restrita de monômeros, entre eles os estirênicos e, recentemente, acrilatos e acrilamidas. Metacrilatos não podem ser usados até o momento.

2.3.2.1.3 Polimerização por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT)

Desde a primeira publicação em 1998, (CHIEFARI et al. 1998), houve grande avanço em pesquisas envolvendo síntese de materiais poliméricos via RAFT. Um *review* da revista Australian Journal of Chemistry (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009) relata que em pouco mais de uma década de existência desta técnica, existem mais de 2000 publicações em revistas e jornais no meio científico, como demonstrado na Figura 13:

Figura 13 - Evolução de publicações nos últimos anos envolvendo RAFT.



Fonte: Traduzido de (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009).

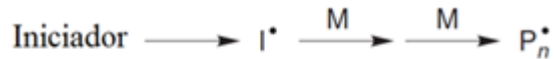
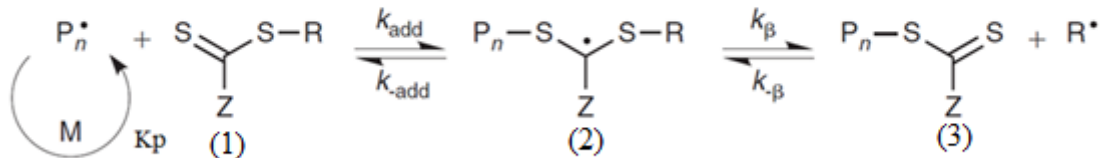
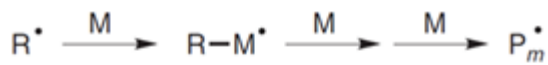
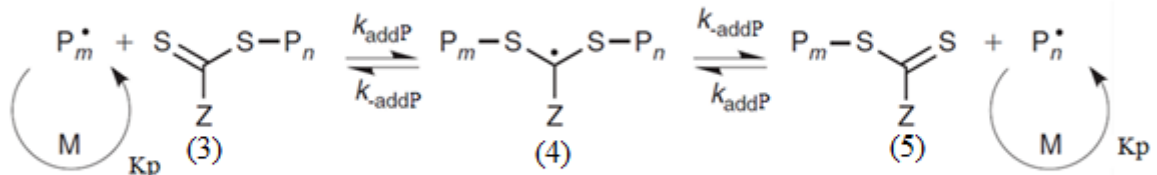
Atualmente, a RAFT é uma das mais importantes e versáteis técnicas utilizadas na PRC. Compostos tiocarbônicos são geralmente utilizados neste tipo de síntese, reagindo através de um mecanismo de adição-fragmentação. O principal fator que diferencia a RAFT dos demais tipos de polimerização via radical convencional é a presença de CTAs.

A primeira etapa desta polimerização envolve a formação de radicais livres que é realizada por compostos conhecidos como iniciadores, sendo os mais utilizados para este propósito os azocompostos, como por exemplo, o 2-2'-Azobisisobutironitrila (AIBN) e Peróxido de benzoflona (PBO). A principal vantagem apresentada por estes iniciadores é a de poderem ser empregados em uma ampla faixa de temperatura, quando se utiliza de uma iniciação térmica (MAYADUNNE; RIZZARDO, 2000).

Na Figura 14 é demonstrado o mecanismo da polimerização RAFT empregando como CTA um ditioéster. Na etapa de iniciação, o iniciador se decompõe originando espécies radicalares iniciais (I^\bullet) que reagem com o monômero (M) originando cadeias poliméricas radicalares (P_n^\bullet), que se adicionam à dupla ligação C=S do CTA (1). A espécie resultante (2) é uma espécie radicalar intermediária, ela sofre uma fragmentação homolítica, que logo em seguida irá se decompor originando um composto tiocarbonílico polimérico (3) e um novo radical R^\bullet .

A reação desse novo radical com outras moléculas de monômero dará origem a uma nova cadeia polimérica radicalar propagante (P_m^\bullet). Um rápido equilíbrio é então estabelecido entre as espécies propagantes ativas (P_n^\bullet e P_m^\bullet) e as espécies poliméricas dormentes (3 e 5), fornecendo igual probabilidade para o crescimento de todas as cadeias poliméricas e permite, desta forma, a obtenção de cadeias poliméricas com estreita distribuição de massa molecular, ou seja, baixa polidispersão (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005). Isto é evidenciado pelo fato que as constantes de adição (K_{addP}) e de fragmentação (K_{-addP}) do radical intermediário (4) para a formação do composto 3 ser igual ao do composto 5.

Figura 14 - Mecanismo RAFT.

INICIAÇÃO**TRANSFERÊNCIA REVERSÍVEL DE CADEIAS****REINICIAÇÃO****EQUILÍBRIO DE CADEIAS****TERMINAÇÃO**

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

Onde K_{add} , K_{addP} e K_{β} são constantes de adição; $K_{\text{-add}}$, $K_{\text{-addP}}$ e K_{β} são constantes de fragmentação e K_p é constante de propagação dos radicais monoméricos.

Ao término da polimerização, a maioria das cadeias retém na extremidade o grupo funcional do CTA (tiocarbonila, por exemplo) e os polímeros podem ser isolados por se apresentarem estáveis, podendo ser utilizados posteriormente em novas polimerizações (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005).

Sabendo que em uma polimerização RAFT ideal todas as cadeias de polímero são derivadas de iniciação pelo grupo R do CTA, fica evidente que o grau de polimerização é controlado pela razão entre monômero e CTA e não pela fonte de radicais primários (a fonte convencional de radicais livres). Embora algumas das cadeias pequenas sejam inevitavelmente iniciadas por radicais primários, este número é negligenciável em relação ao processo global (MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2002).

Para se calcular teoricamente a massa molecular do polímero a ser sintetizado, deve-se utilizar o cálculo (Equação 11) abaixo (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2005):

$$M_m = M_{CTA} + f \times \frac{n_{\text{monômero}}}{n_{CTA}} \times M_{\text{monômero}} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde M_m é a massa molecular teórica do (co)polímero a ser sintetizado, M_{CTA} é a massa molar do CTA, f é a fração de conversão, $n_{\text{monômero}}$ é o número de moles de monômero, n_{CTA} é o número de moles de CTA e $M_{\text{monômero}}$ é a massa molar do monômero.

Atualmente, esta equação é a mais utilizada em polimerização RAFT, podendo ser ajustada quando se utiliza monômeros em condições peculiares.

Estudos demonstram que para se ter uma polimerização eficiente, apresentando uma boa conversão e bom rendimento, a razão molar de CTA/iniciador deve estar compreendida entre 0,1 e 5 e a razão molar monômero/CTA deve ser entre 100 e 500. (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009).

Ao estudar a RAFT é comum enfatizar aos aspectos cinéticos na tentativa de analisar se a polimerização está ocorrendo de forma controlada ou não. Pesquisadores têm desenvolvido trabalhos na tentativa de analisar experimentalmente os parâmetros cinéticos dessa vertente da polimerização via radical controlada.

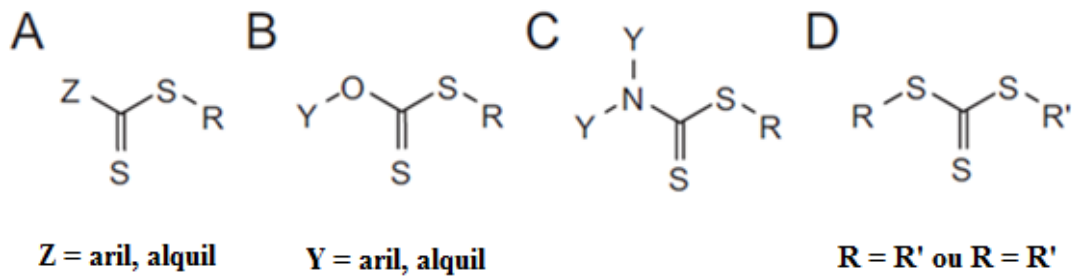
Uma discussão mais detalhada dos critérios experimentais para uma polimerização “viva” foi realizada por QUIRK; LEE (1992, p. 359). Dentre os pontos analisados, pode-se destacar que a polimerização ocorre até o monômero ser consumido por completo e que ela tem continuidade após a adição de um segundo monômero; a massa molecular média (\bar{M}_n) é uma função linear relacionada com a conversão; o número de moléculas de polímero permanece constante e é independente da conversão; os polímeros produzidos apresentam baixo PDI (\bar{M}_w / \bar{M}_n) (FORTUNY et al. 2004); copolímeros em bloco podem ser sintetizados por adição sequencial de monômero(s) e também pode ser constatado que os polímeros com extremidade funcionalizada podem ser preparados com rendimento quantitativo.

2.3.2.2 Agente de Transferência de Cadeia (CTA)

Há uma grande variedade de CTAs tiocarbônicos relatados na literatura, sua eficiência depende do monômero a ser polimerizado e é determinada pelas propriedades dos grupos R e grupo Z, que podem ser escolhidos para ativar ou desativar a dupla ligação tiocarbônica e modificar a estabilidade dos radicais intermediários. Na Figura 15, o grupo Z para ditioésteres (A) pode ser um grupo funcional alquila ou arila, tal como metila ou fenila,

por exemplo. Em xantatos (B) o grupo Z é uma funcionalidade O-Y, em ditiocarbamatos (C) uma funcionalidade -NYY' e em tritiocarbonatos (D) uma espécie -SR. (LOWE; MCCORMICK, 2007).

Figura 15 - Estruturas gerais de CTAs tiocarbonílicos.

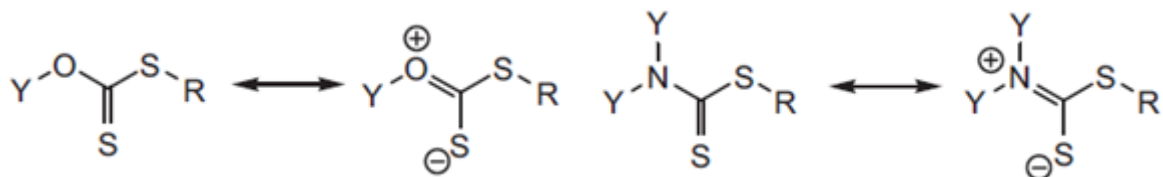


Fonte: Traduzido de (LOWE; MCCORMICK, 2007).

Como regra geral, ditióésteres (A) são os mais susceptíveis a adição de radical (possuem as maiores constantes de transferência de cadeia), especialmente no caso em que Z é uma fenila. Por outro lado, as espécies menos susceptíveis à adição de radical à ligação C=S são os xantatos (B) e ditiocarbamatos (C). É importante salientar que ditiocarbamatos em que Y e Y' são espécies de alquila simples, como por exemplo, grupo etila, não se apresentam eficazes como CTAs para monômeros estirênicos, (met) acrilatos e (met) acrilamidas, embora eles operem eficazmente em substratos monoméricos não-conjugados, tais como acetato de vinila.

Uma das razões para a menor eficácia de alguns CTAs é de existir na forma de estruturas canônicas zwitteriônicas, sendo, portanto um híbrido de ressonância. Estas formas canônicas contribuem efetivamente reduzindo o caráter de dupla ligação das espécies C=S, tornando-o menos susceptível à adição de radical (Figura 16).

Figura 16 - Formas canônicas zwitteriônicas de xantatos e ditiocarbamatos.



Fonte: (LOWE; MCCORMICK, 2007).

No entanto, a escolha criteriosa de substituintes em N e S pode torná-los CTAs eficazes para uma ampla gama de classes de monômeros. Isto é especialmente verdade se os

substituintes em N ou O facilitarem a deslocalização do par(es) solitário(s) de elétrons, tal como no caso dos derivados pirróis de ditiocarbamatos.

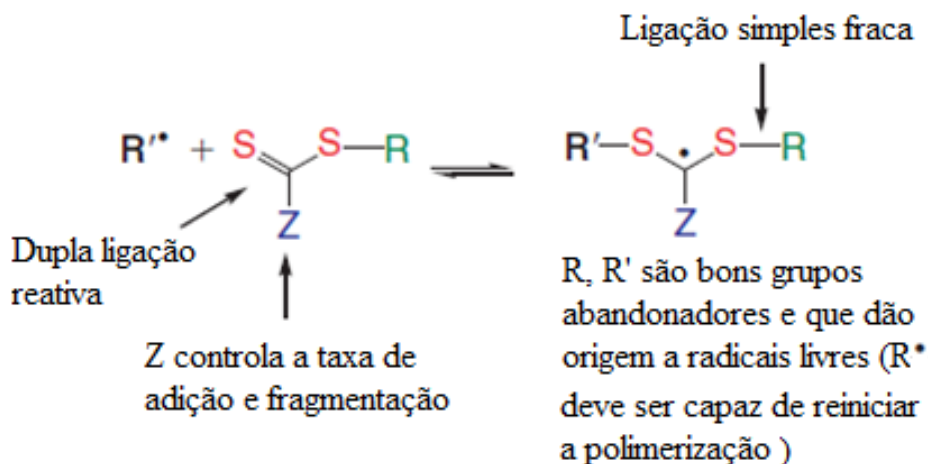
Assim como o grupo Z, o grupo R também determina a reatividade do CTA. Ele deve possuir algumas características fundamentais na polimerização RAFT, dentre elas podemos citar a capacidade de formar radical livre a partir de uma clivagem homolítica, sendo, portanto um radical com estabilidade razoável. O radical formado deve possuir capacidade de iniciar a polimerização, no caso de moléculas pequenas de CTAs, ou de realizar a propagação da cadeia, no caso de macromoléculas de CTAs (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009). Podemos então afirmar que os grupos Z e R interferem diretamente na cinética da polimerização RAFT.

Sabe-se que a polimerização controlada de alguns tipos de monômeros pode ser conseguida com uma ampla gama de CTAs, sendo uma das vantagens oferecidas por essa técnica em relação às demais existentes.

Para uma polimerização RAFT eficiente, devem-se levar em consideração alguns aspectos (vide Figura 14 e Figura 17):

- Os CTAs iniciais **1** e o composto formado **3** deve possuir uma dupla ligação (C=S) reativa;
- Os radicais intermediários **2** e **4** devem se fragmentar rapidamente (fraca ligação S-R no intermediário formado) e não deve ocorrer reações colaterais;
- O intermediário **2** deve preferencialmente originar o produto **3** (alto K_p);
- O radical liberado (R^*) deve reiniciar a polimerização de forma eficiente.

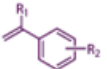


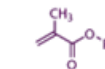
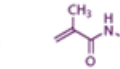


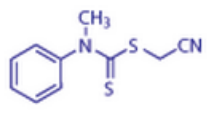
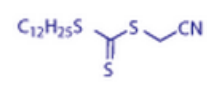
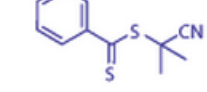
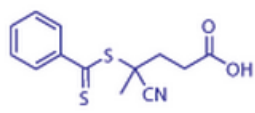
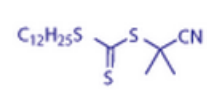
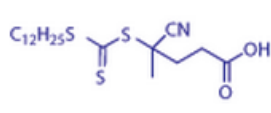
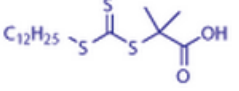
Figura 17 - Estrutural geral de CTA.



Fonte: Traduzido de (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2006).

Estudos empíricos levaram à determinação da compatibilidade de determinados CTAs com algumas classes de monômeros utilizados em sínteses poliméricas. Pesquisas desenvolvidas por um grupo de cientistas da CSIRO (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009), levou à determinação dessa compatibilidade quando utilizados nas polimerizações via RAFT, e essa relação está demonstrada na Figura 18.

Figura 18 - Lista de CTAs demonstrando a compatibilidade destes com vários tipos de monômeros.

	 estirenos	 acrilatos	 acrilamidas	 metacrilatos	 metacrilamidas	 éster vinílicos	 amidas vinílicas
	—	—	—	—	—	+++	+++
	+++	+++	+++	—	—	—	—
	++	+	—	+++	+++	—	—
	++	+	+	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	+++	+++	+	+	—	—

Notas: (Os símbolos significam: - não há compatibilidade; + pouca compatibilidade; ++ boa compatibilidade e +++ muito boa compatibilidade).

Fonte: Traduzido de (SIGMA ALDRICH, 2013).

3 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho podem ser divididos em um objetivo geral, apresentando um caráter mais amplo e em objetivos específicos, demonstrados de forma mais detalhada.

3.1 OBJETIVO GERAL

Avançar no entendimento dos fatores relacionados à estrutura do polímero que são responsáveis pela viscosidade de suas soluções aquosas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar polímeros a partir de ácido metacrílico e metacrilamida utilizando a variante da polimerização via radical controlada conhecida por RAFT;
- b) Caracterizar por métodos espectroscópicos e cromatográficos, os materiais poliméricos sintetizados;
- c) Buscar correlações entre a estrutura do material e a viscosidade de suas soluções;
- d) Analisar o comportamento de soluções aquosas dos materiais sintetizados variando a concentração de sal (NaCl) em solução.

4 JUSTIFICATIVAS

As técnicas de PRC são hoje as mais promissoras para se desenvolver polímeros funcionais utilizados para as mais diversificadas aplicações, pois parâmetros como a massa molar média e a composição relativa podem ser planejados e obtidos com precisão.

A PRC pode fornecer uma otimização de materiais poliméricos para que apresentem elevação nas viscosidades de suas soluções, sendo essa propriedade muito útil para variadas aplicações, como por exemplo: na indústria alimentícia (espessantes de alimentos) e na indústria petrolífera (espessantes, lubrificantes e controladores de parâmetros reológicos).

Essas aplicações exigem que os materiais aumentem a viscosidade de soluções aquosas de forma eficiente, ou seja, utilizando menor quantidade possível do material, e também que possam ser usados em condições peculiares como em águas com alta salinidade, alta pressão e temperatura. No caso específico de fluidos de perfuração de poços de petróleo, o Brasil ainda importa grande parte dos polímeros utilizados com essa finalidade (MENEZES et al. 2012), o que justifica o estudo de fontes diversificadas e nacionais para obtenção desses materiais.

Neste projeto, o ácido metacrílico e metacrilamida foram utilizados como (co)monômeros de partida e a variante da PRC conhecida como RAFT, foi empregada para gerar materiais poliméricos (homo e copolímeros), que tiveram seu efeito na viscosidade de soluções aquosas analisadas, oportunidade para compreender as relações exercidas pelo comportamento dos materiais em solução a partir da sua estrutura molecular, aumentando o controle sobre esses sistemas e a eficiência de toda a cadeia necessária para a sua produção.

Além da exploração de parâmetros como a massa molar média, a introdução de outros monômeros nas cadeias poliméricas pode levar à melhoria em propriedades como a resistência a altas concentrações salinas e a solubilidade, sem a perda da capacidade de aumento da viscosidade, gerando novos materiais com propriedades otimizadas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As polymerizações via PRL e RAFT foram feitas no Laboratório de Bioquímica da Universidade Federal de Alfenas. As caracterizações por Cromatografia de Permeação em Gel (*Gel Permeation Chromatography*, GPC) foram realizadas no Laboratório de Bioquímica do Instituto de Química da USP-SP, assim como as análises viscosimétricas. As espectrometrias de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), bem como as Análises Termogravimétricas (TGA) foram obtidas no Laboratório de Química Analítica da UNIFAL-MG.

5.1 MATERIAIS

Para realização das polymerizações foram utilizados produtos adquiridos da Sigma-Aldrich[®], sendo estes: monômeros, ácido metacrílico (MAA) e metacrilamida (MAAm); CTAs, Tritiocarbonato de 2-ciano-2-propila e dodecila (CTA-1) e Ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanóico (CTA-2); iniciador, peróxido de benzoíla (PBO). Todos esses materiais possuem suas especificações indicadas na Tabela 1. Os reagentes foram utilizados conforme recebido pelo fabricante, sem tratamento ou purificação prévia para todas as polymerizações deste trabalho.

Tabela 1 - Especificações dos materiais utilizados nas polymerizações. (Continua)

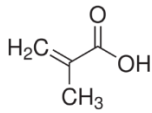
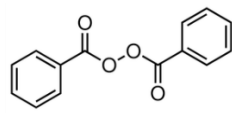
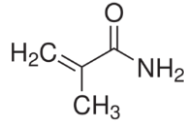
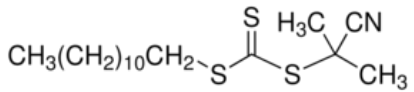
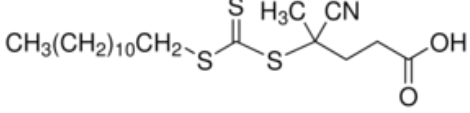
Reagentes	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	Estrutura molecular	Pureza (%)
MAA	C ₄ H ₆ O ₂	86,09		99
PBO	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	242,23		99
MAAm	C ₄ H ₇ NO	85,10		98
CTA-1	C ₁₇ H ₃₁ NS ₃	345,63		97

Tabela 1 - Especificações dos materiais utilizados nas polimerizações.

(Conclusão)

Reagentes	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	Estrutura molecular	Pureza (%)
CTA-2	$C_{19}H_{33}NO_2S_3$	403,67		97

Fonte: Modificado de (SIGMA ALDRICH, 2013).

Para realizar a solubilização e purificação dos materiais poliméricos sintetizados, foram utilizados, HCl (Vetec[®]), NH₄OH (Impex[®]) e água destilada. No preparo das soluções poliméricas para os testes viscosimétricos foram utilizados tampão Tris-(hidroximetil)-amino metano (tampão Tris) (Vetec[®]) e NaCl (Isofar[®]).

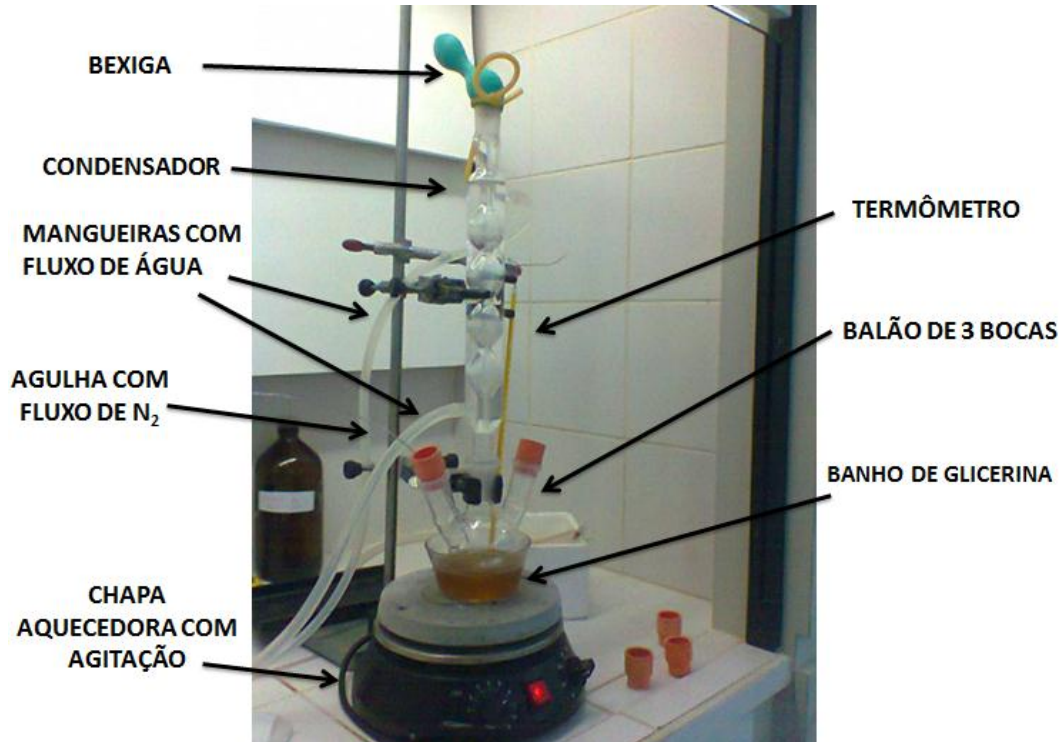
O aparato experimental (Figura 19) para a realização das polimerizações deste trabalho consiste em uma chapa aquecedora com agitação magnética (Fisaton[®]), um frasco de vidro que comporta a glicerina (Vetec[®]), um balão de 3 bocas de 125 mL (Vidrolab[®]), termômetro com escala de 0 à 200°C para controlar a temperatura da reação.

O termômetro pode permanecer durante a reação inserido no sistema através da tampa de borracha (controlando a temperatura interna do balão) ou na parte externa contendo a glicerina, com a finalidade de controlar a temperatura da glicerina em contato com o balão.

O condensador é acoplado ao balão de 3 bocas e uma bexiga veda a saída superior do condensador e com ela pode-se realizar o controle do fluxo de gás dentro do sistema.

O gás nitrogênio é inserido no sistema através de uma mangueira acoplada a uma agulha, esta é inserida na tampa de borracha que veda a boca do balão.

Figura 19 - Aparato experimental para a síntese dos materiais poliméricos.



Fonte: do autor.

No procedimento experimental, primeiramente monta-se o sistema descrito acima e posteriormente algumas etapas são seguidas. Após realizar os cálculos para se determinar a quantidade de monômeros, iniciador e CTA (quando a polimerização for via RAFT) a serem utilizados, todos os reagentes são colocados dentro do balão de 3 bocas, juntamente com um agitador magnético. Depois de vedar o sistema, para que não entre em contato com a atmosfera externa (o oxigênio da atmosfera interfere em reações que envolvem radicais), é submetido à agitação para que haja solubilização dos componentes da reação.

Após a solubilização, é inserido ao sistema, por meio da agulha acoplada a mangueira de borracha, nitrogênio gasoso. Com este gás, realiza-se a purga do sistema por 5 vezes consecutivas (mantendo o sistema vedado) e a retirada dos gases presentes no sistema é realizada inserindo uma agulha na tampa de borracha e permitindo a saída dos gases por pressão positiva.

A análise do fluxo (entrada/saída do gás) é dada pelo enchimento/esvaziamento da bexiga acoplada na parte superior do condensador e entre uma purga e outra é dado um intervalo de aproximadamente 5 minutos, para garantir eficiência no procedimento.

Depois de realizadas as etapas anteriormente descritas, o aquecimento da chapa é iniciado e a temperatura passa a ser controlada rigorosamente por um termômetro inserido

dentro do sistema reacional. A temperatura aplicada ao sistema dependerá dos monômeros, iniciadores e CTAs envolvidos na síntese.

As reações são terminadas quando o meio reacional torna-se viscoso, evidenciando a presença de material polimérico dissolvido, algumas vezes a mudança de viscosidade é repentina e o meio torna-se sólido, o que pode dificultar a recuperação do polímero dentro do balão. Caso isto ocorra, usa-se um solvente para solubilizar o polímero e recuperá-lo.

Os materiais sintetizados são responsivos a variações no pH, desta forma sua precipitação é realizada modificando o pH da solução (neste caso específico, em meio ácido os polímeros precipitam e em meio básico eles se tornam solúveis). Portanto, a purificação dos polímeros é realizada utilizando esses princípios.

5.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Foram realizadas cinco diferentes sínteses. A PRL foi a técnica escolhida para sintetizar um homopolímero PMAA (PMAA PRL) e a RAFT utilizada para sintetizar um homopolímero PMAA (PMAA RAFT) e três copolímeros sintetizados em proporções distintas de MAA e MAAM (m/m), sendo elas: 4:1 (PMAA-*co*-PMAAM (4:1)), 3:1 (PMAA-*co*-PMAAM (3:1)) e 3:2 (PMAA-*co*-PMAAM (3:2)).

O CTA-1 foi utilizado como agente de transferência de cadeia na síntese do copolímero PMAA-*co*-PMAAM (3:1), os demais materiais poliméricos foram sintetizados utilizando o CTA-2. Os CTAs utilizados nas polimerizações apresentam o mesmo grau de compatibilidade com os monômeros MAA e MAAM (vide Figura 18, seção 2.3.2.2.). As polimerizações via RAFT foram realizadas a partir do cálculo teórico da Equação 11 (seção 2.3.2.1.3.). Para determinar a quantidade de iniciador a ser utilizada na síntese, foi estabelecida uma razão molar CTA/iniciador igual a 4 (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2009). Os dados sobre as sínteses dos materiais poliméricos encontram-se na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2 - Dados sobre as polimerizações dos co(polímeros) sintetizados.

Co(polímero)	MAA (g)	MAAm (g)	CTA (g)	PBO (g)	Tempo (min)	Rendimento (%)
PMAA PRL	40	N/A*	N/A*	0,56	60	65,0
PMAA RAFT	50	N/A*	0,17	0,03	215	60,3
PMAA-co-PMAAm (4:1)	40	10	0,17	0,03	125	54,6
PMAA-co-PMAAm (3:1)	30	10	0,14	0,02	170	68,0
PMAA-co-PMAAm (3:2)	30	20	0,17	0,03	140	68,0

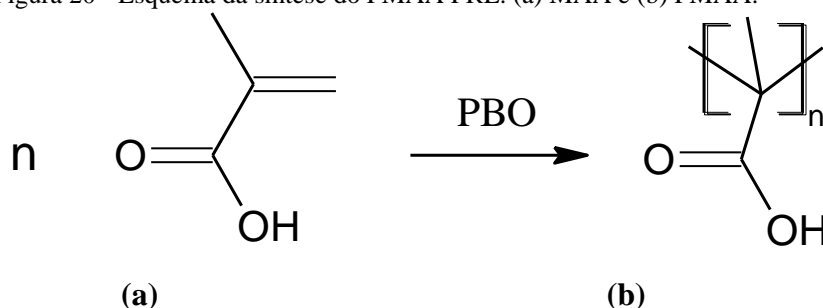
Notas: *N/A: Não se aplica.

Fonte: do autor.

5.2.1 Síntese de PMAA PRL

Para a realização da síntese do homopolímero PMAA PRL, utilizou-se MAA como monômero e PBO como iniciador da reação. Foi utilizada uma razão molar monômero/iniciador igual a 200. A Figura 20 mostra o esquema simplificado da síntese polimérica.

Figura 20 - Esquema da síntese do PMAA PRL. (a) MAA e (b) PMAA.



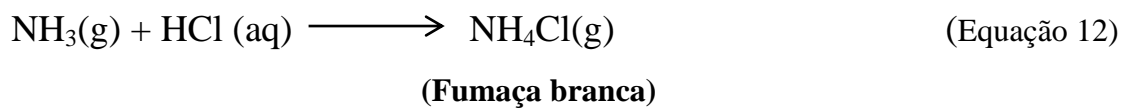
Fonte: do autor.

Os dados relacionados às condições de síntese do PMAA PRL estão demonstrados na Tabela 2.

Após a síntese, o polímero foi purificado a fim de se eliminar monômeros residuais e outras impurezas. Para tal procedimento, foi aguardado o resfriamento do meio e então foi adicionado 50 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) (15% v/v) sob agitação magnética, obtendo assim uma solução. Em seguida essa mistura foi submetida à diálise com água destilada durante 12 horas, trocando a água repetidas vezes até o momento em que a água passou a apresentar pH próximo ao pH da água destilada, ou seja, próximo de 7,0 (lembrando que o monômero MAA apresenta caráter ácido, portanto ele confere acidez ao meio deixando o meio com um pH baixo). Quando se retirou as impurezas, juntamente com o monômero

residual, o pH do meio externo à membrana de diálise, passou a ficar próximo à neutralidade. Em sequência, a solução polimérica foi submetida ao aquecimento até aproximadamente 40°C com intuito de eliminar a amônia (NH₃) presente na solução, proveniente do NH₄OH.

A fim de verificar a presença/ausência de NH₃, utilizou-se um bastão de vidro embebido com ácido clorídrico (HCl) (P.A), a presença de fumaça branca ao passar o bastão de vidro contendo HCl é indicativo da presença de amônia. Esta reação pode ser explicada pela Equação 12, que demonstra a formação de cloreto de amônio (NH₄Cl) (gás responsável pela fumaça branca), a partir da reação entre amônia e ácido clorídrico.



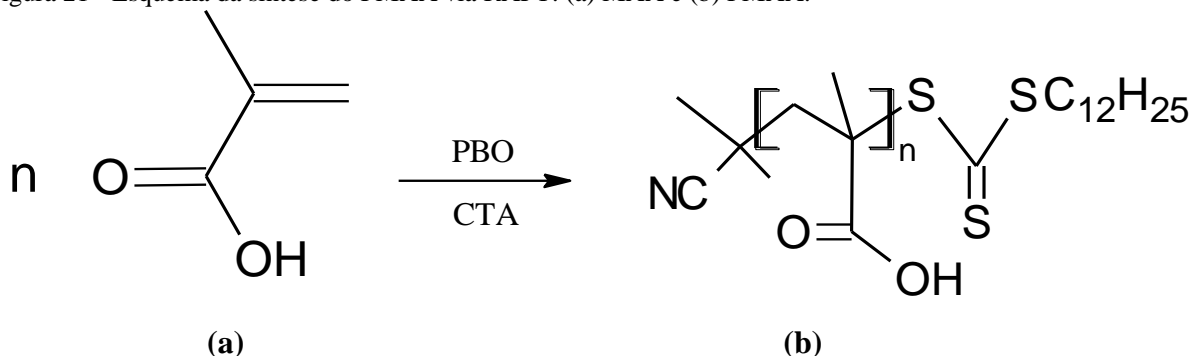
Para finalizar o procedimento de purificação o material foi submetido à secagem em estufa a vácuo em uma temperatura de 60°C por 24 horas.

5.2.2 Síntese do PMAA RAFT

Na síntese do homopolímero PMAA via RAFT utilizou-se como monômero o MAA, o iniciador escolhido foi o PBO e o agente de transferência de cadeia foi o CTA-1 (Tabela 1).

A polimerização pode ser demonstrada em um esquema simplificado na Figura 21, a seguir:

Figura 21 - Esquema da síntese do PMAA via RAFT: (a) MAA e (b) PMAA.



Fonte: do autor.

Os dados da reação de síntese do PMAA RAFT estão demonstrados na Tabela 2. O resfriamento do meio se deu por imersão do balão em um banho com água, bem como todo

processo de purificação, descrito adiante, isso pelo fato das reações que ocorrem possuírem caráter exotérmico.

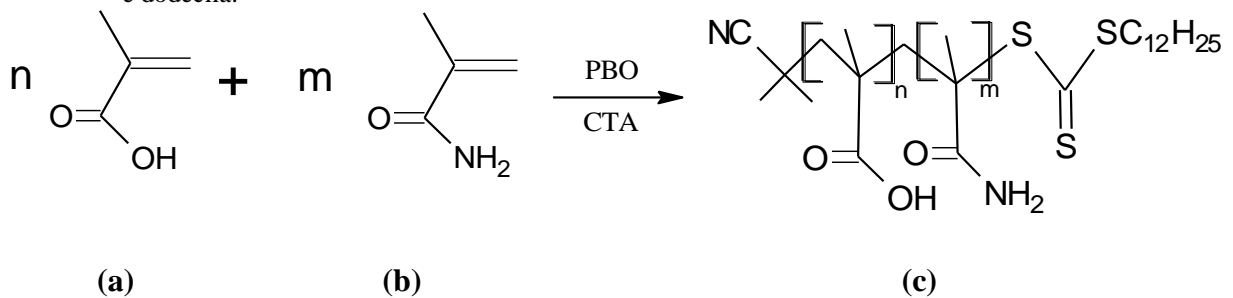
Para purificar o material, foi utilizado 100 mL de NH_4OH (15% v/v), com posterior agitação magnética até sua total solubilização. Em seguida foi adicionado à solução 50 mL de HCl (50% v/v) lentamente, obtendo um precipitado de coloração branca. O material obtido foi submetido à lavagem com água destilada repetidas vezes, a fim de eliminar monômeros residuais possivelmente presentes. Por fim, o material foi seco em uma estufa a vácuo a uma temperatura de 60°C por 24 horas.

5.2.3 Síntese dos copolímeros

Foram realizadas sínteses de três tipos de copolímeros de ácido polimetacrílico-*co*-polimetacrilamida (PMAA-*co*-PMAAm) via RAFT, modificando a proporção dos monômeros MAA e MAAm presentes na cadeia polimérica, sendo as proporções de MAA:MAAm de 4:1, 3:2 (m/m) e 3:2 (m/v). Para as polimerizações utilizou-se como monômeros MAA e MAAm, o iniciador escolhido foi o PBO e o agente controlador/agente de transferência de cadeia (CTA) nas polimerizações PMAA-*co*-PMAAm 4:1 e 3:2 foi o tritiocarbonato de 2-ciano-2-propila e dodecila e para a síntese de PMAA-*co*-PMAAm 3:1 foi o ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanóico (Tabela 1). Para a realização da síntese, foram realizados cálculos a partir da Equação 11 (seção 2.3.2.1.3.), onde se buscou obter, a partir da massa molar média ponderada do polímero, um polímero com a massa molar igual a 100.000 g/mol com uma conversão de 100%.

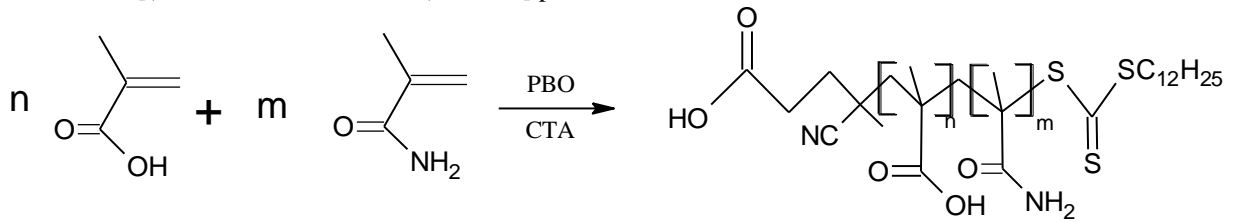
As polimerizações podem ser demonstradas nas Figuras 22 e 23, a seguir:

Figura 22 - Polimerização de PMAA-*co*-PMAAm utilizando como CTA o Tritiocarbonato de 2-ciano-2-propila e dodecila.



Fonte: do autor

Figura 23 - Polimerização de PMAA-*co*-PMAAm utilizando como CTA o ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanóico.



Fonte: do autor.

Os dados relacionados com as sínteses dos copolímeros encontram-se na Tabela 2.

O resfriamento do meio e a purificação dos materiais seguiram os mesmos procedimentos utilizados na polimerização do PMAA sintetizado via RAFT, descrita anteriormente.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO

O material sintetizado foi submetido a técnicas espectroscópicas e cromatográficas. A espectrometria por Infravermelho (FTIR) foi realizada no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da UNIFAL-MG, a Análise Termogravimétrica (TGA) foi feita no Laboratório Interdisciplinar de Química (LABIQ) da UNIFAL-MG e a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foi realizada no Departamento de Bioquímica do Instituto de Química da USP, campus de São Paulo-SP.

5.3.1 Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

O espectrômetro utilizado nas análises foi um Thermo Scientific[®], modelo iS50 FT-IR (Figura 24). A técnica utilizada para se obter os espectros das amostras foi a espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR). Essa técnica pode ser realizada inserindo a amostra na forma de pó triturado e homogêneo diretamente sob o feixe incidente de infravermelho. Os dados foram coletados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , realizando 20 varreduras.

Figura 24 - Aparelho utilizado na obtenção dos espectros de FTIR por ATRP.



Fonte: do autor.

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas em um equipamento TA Instruments[®], modelo SDT-Q600 (Figura 25). As análises foram realizadas sob um fluxo contínuo ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que variou de 25 a 900°C .

Figura 25 - Aparelho utilizado nas análises de TGA.



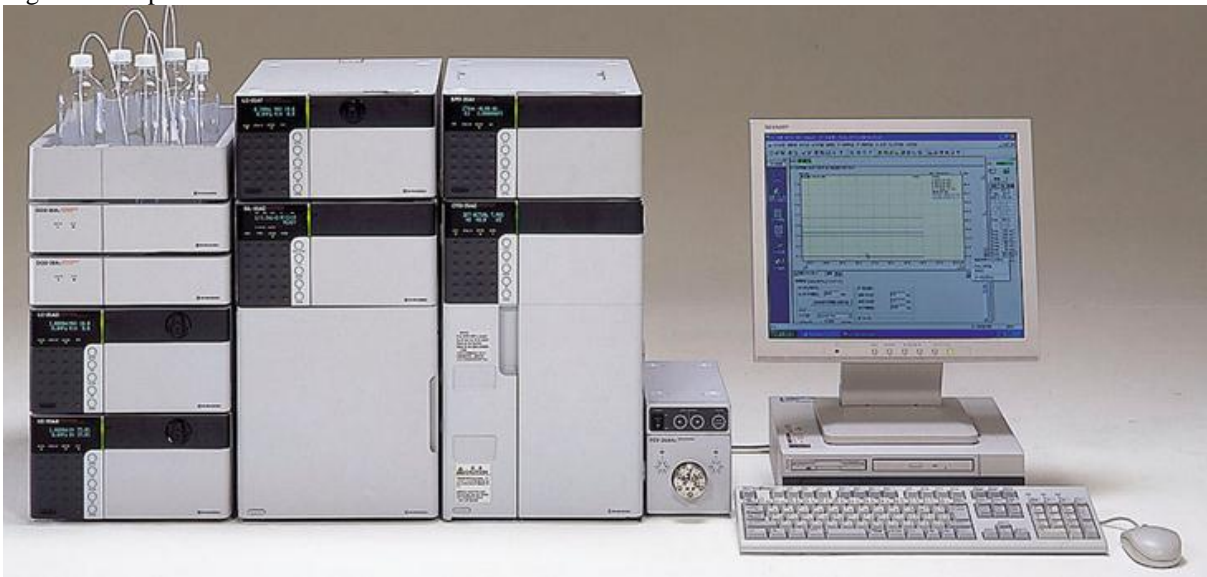
Fonte: (KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN, 2014).

5.3.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Para a realização do GPC foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida da SHIMADZU®, modelo LC-20AT PROEMINENCE (Figura 26), com as seguintes configurações: Unidade desgaseificante (DGU - 20A5R – SHIMADZU®), auto-injetor (SIL – 20A – SHIMADZU®) e detector de índice de refração diferencial (RID – 10A – SHIMADZU®).

A fase móvel utilizada nas análises foi composta por tampão Borato (10^{-2} mol.L⁻¹) em pH igual 9,0; 0,05% de azida sódica (bacteriostático); 0,1% de trietanolamina (v/v) e 0,2 mol.L⁻¹ de nitrato de sódio (NaNO₃). A coluna utilizada para a separação foi Phenomenex®, PolySep –GFC P4000 (intervalo de separação 3- 400 kDa, dimensão da coluna 300 x 7,8 mm). A vazão usada foi 0,6 mL.min⁻¹. As soluções diluídas de polímeros foram preparadas em uma fase móvel (1 mg.mL⁻¹) e 5 µL dessa solução foi utilizada para análise.

Figura 26 - Aparelho utilizado nas análises de GPC.

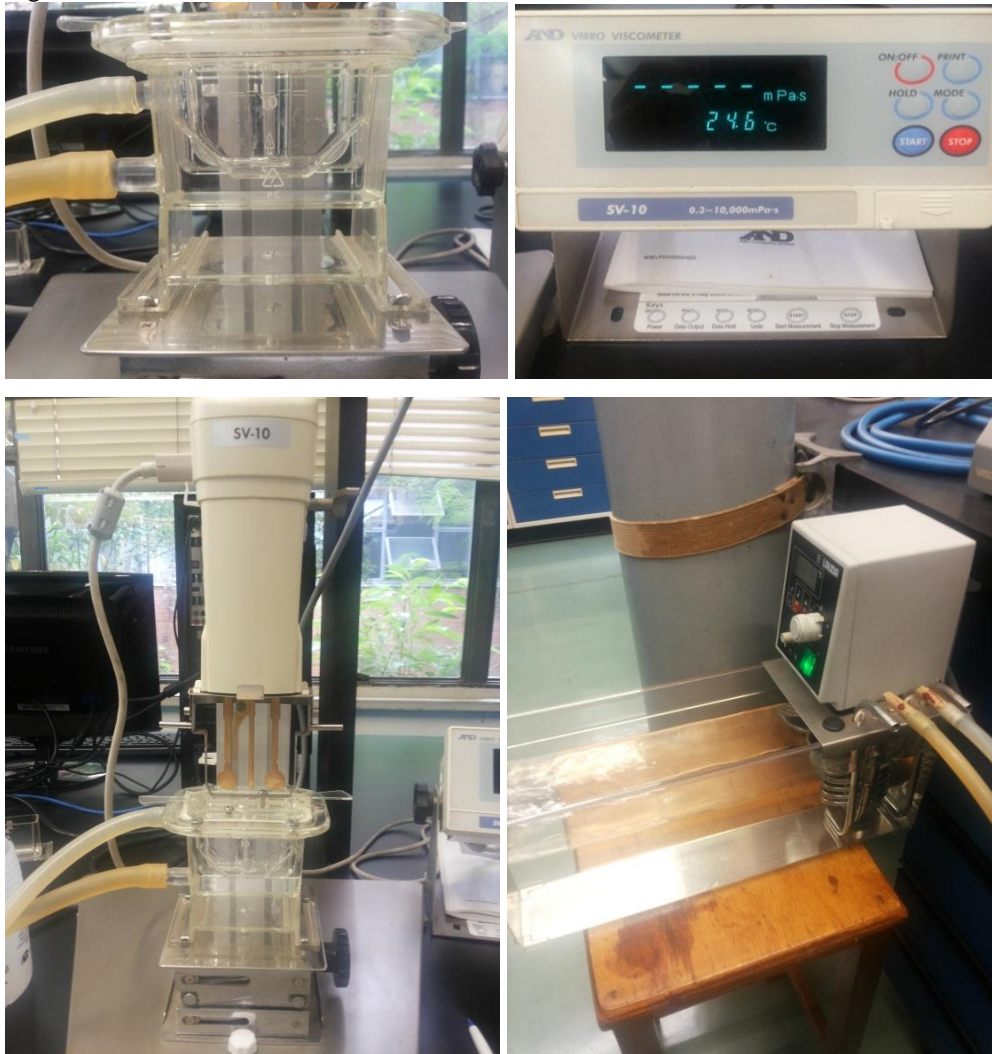


Fonte: DIRECT INDUSTRY, 2014.

5.4 ANÁLISES VISCOSIMÉTRICAS

As análises viscosimétricas foram realizadas no Departamento de Bioquímica do Instituto de Química da USP-SP, utilizando um viscosímetro vibracional A&D®, modelo SV-10 (Figura 27) Esse viscosímetro possui capacidade de medir com precisão viscosidades de soluções compreendidas entre 0,3 a 10.000 mPa.s.

Figura 27 - Viscosímetro vibracional utilizado nas análises viscosimétricas.



Fonte: do autor.

Para a realização das análises viscosimétricas foi utilizada uma cuba com capacidade volumétrica de 10 mL e a calibração do aparelho foi feita com água destilada.

Todas as medidas foram feitas com controle de temperatura (sensor de temperatura do aparelho), mantendo-a constante em $25^{\circ}\text{C} \pm 1$. Isso foi possível, pois se utilizou um banho termostaticado acoplado ao sistema, fornecendo passagem de água constante pelo exterior da amostra, aquecendo ou resfriando a amostra se necessário. Foram preparadas soluções poliméricas em pH igual a 8,0.

No primeiro ensaio foram preparadas soluções poliméricas em tampão Tris $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ variando a concentração de polímero presente na solução. As concentrações utilizadas nesse estudo foram: $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, $2,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $5,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, $10,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ e 15

mg.mL⁻¹. Portanto, foram preparadas e analisadas seis amostras de cada tipo de polímero (que são cinco tipos), totalizando 30 amostras.

No segundo ensaio foram preparadas soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ com acréscimo de NaCl 0,55 mol.L⁻¹. A finalidade de acrescentar essa quantidade de sal foi propiciar uma condição que se assemelhe a encontrada nas águas dos mares (salinidade equivalente a 0,6 mol.L⁻¹ de um sal monovalente) e verificar o comportamento dos materiais sintetizados perante esse aumento.

Em outro ensaio foi verificado o comportamento da viscosidade das soluções poliméricas com a variação na concentração de sal (NaCl). Fixou-se duas concentrações de polímero (5 e 10 mg.mL⁻¹) e foi analisada a viscosidade das soluções poliméricas nas seguintes concentrações de NaCl: ausência de NaCl (apenas polímero e tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹); 0,05 mol.L⁻¹; 0,1 mol.L⁻¹; 0,2 mol.L⁻¹; 0,4 mol.L⁻¹ e 0,55 mol.L⁻¹.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira parte desta seção será abordada a síntese dos materiais poliméricos (homo e copolímeros) e suas respectivas caracterizações. Em seguida será tratada a parte relacionada ao estudo da viscosidade das soluções poliméricas.

6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO

Primeiramente serão demonstrados os resultados referentes à síntese de cada material polimérico e, posteriormente, os resultados de suas respectivas caracterizações pelos métodos espectroscópicos, cromatográficos e térmicos.

6.1.1 PMAA via PRL

Os resultados demonstrados a seguir são referentes ao homopolímero PMAA sintetizado via PRL.

6.1.1.1 Síntese do PMAA PRL

O material obtido (Figura 28) foi um sólido branco amarelado antes da diálise e um sólido cristalino levemente amarelado após ser dialisado e seco, pesando após sua purificação e secagem 26,0 g, com rendimento de 65%.

Figura 28 - Homopolímero sintetizado via PRL.



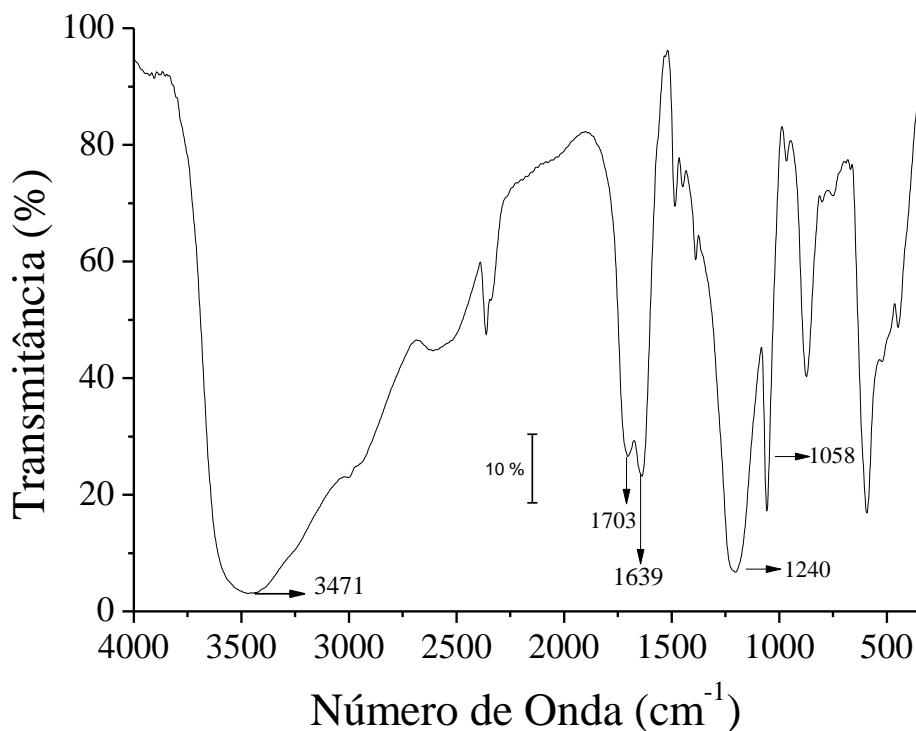
Fonte: do autor.

6.1.1.2 Espectrometria por infravermelho (FTIR)

A caracterização dos polímeros sintetizados empregando FTIR visou identificar a presença de grupos funcionais nos polímeros, a partir das absorções características desses grupos. Os espectros foram obtidos com os polímeros previamente secos em estufa.

O espectro do PMAA PRL (Figura 29) mostra uma banda larga com pico em aproximadamente 3471 cm^{-1} que está associada ao estiramento de O-H de ácido carboxílico (GARCÍA et al. 2004). Em aproximadamente 1703 cm^{-1} observa-se o estiramento assimétrico de carbonila de ácido carboxílico na forma protonada (COOH), e em aproximadamente 1639 cm^{-1} pode-se observar o estiramento assimétrico de carbonila de ácido carboxílico na forma desprotonada (COO⁻) (HOSNY; ZOROMBA, 2012), a presença da carboxila desprotonada indica que não houve a protonação total do polímero durante o último passo da purificação. Em 1058 cm^{-1} observa-se a deformação angular de O-H, característica de PMAA (HOSNY; ZOROMBA, 2012) e em 1240 cm^{-1} há presença de uma banda relativa ao estiramento assimétrico de C-O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Figura 29 - Espectro FTIR do PMAA PRL.

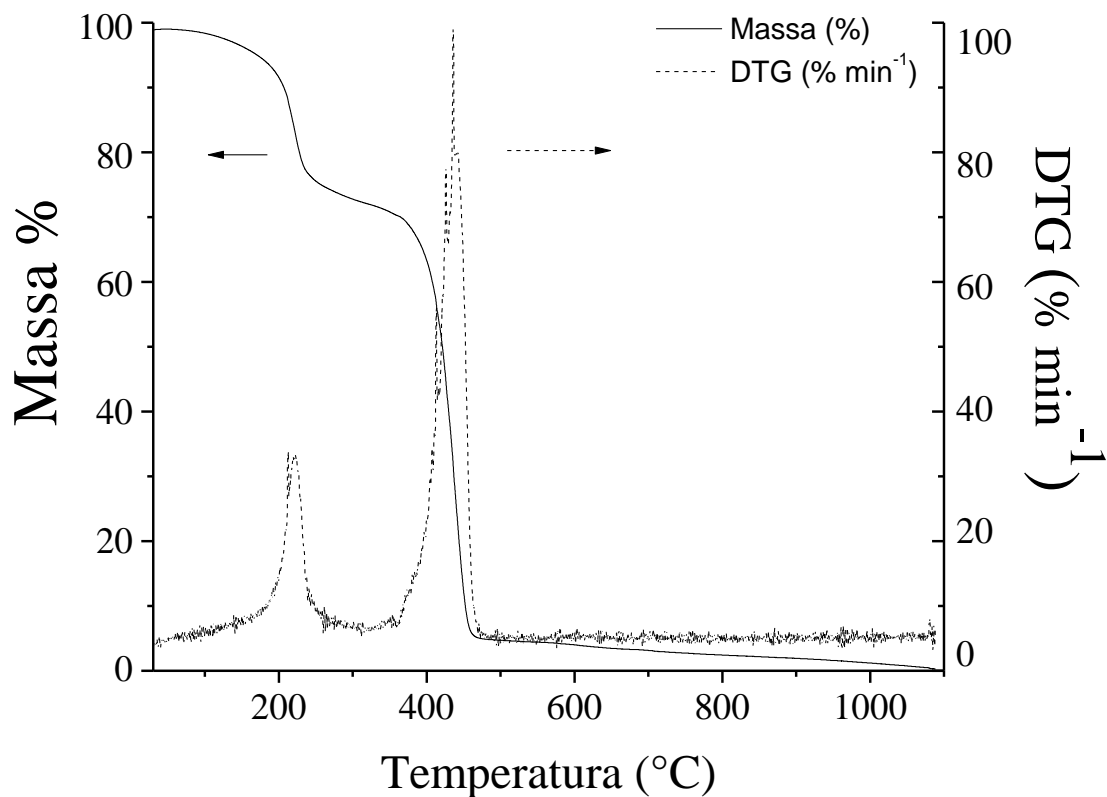


Fonte: do autor.

6.1.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 30 mostra a análise de TGA do PMAA PRL, podem-se observar dois processos de perda de massa, o primeiro entre 189-258°C. Esta perda de 21% de massa está relacionada à reação de desidratação do PMAA que ocorre por ciclização intramolecular de grupos carboxílicos presentes na cadeia polimérica, dando origem a anéis de anidrido de seis membros. De acordo com a literatura, esse efeito é comum e ocorre em temperatura próxima a 200°C (MCNEILL; SADEGHI, 1990; SOLHI et al. 2012). O segundo evento com perda de massa, ocorre em entre 363-468°C levando a uma perda de massa de 68%. Neste processo ocorre a descarboxilação, onde o anel anidrido se decompõe levando a eliminação de dióxido de carbono (MCNEILL; SADEGHI, 1990; SOLHI et al. 2012). Até 500°C o dióxido de carbono continua a ser eliminado e em temperaturas elevadas ocorre a degradação térmica do material.

Figura 30 - TGA/DTG do PMAA PRL.



Fonte: do autor.

O perfil de TGA encontrado é corroborado pela literatura (SOLHI et al. 2012) e permite afirmar que o material não apresenta contaminação apreciável de matéria inorgânica (evidenciada como resíduo mesmo em temperaturas elevadas) ou voláteis (devido à ausência de eventos importantes em baixas temperaturas).

6.1.1.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

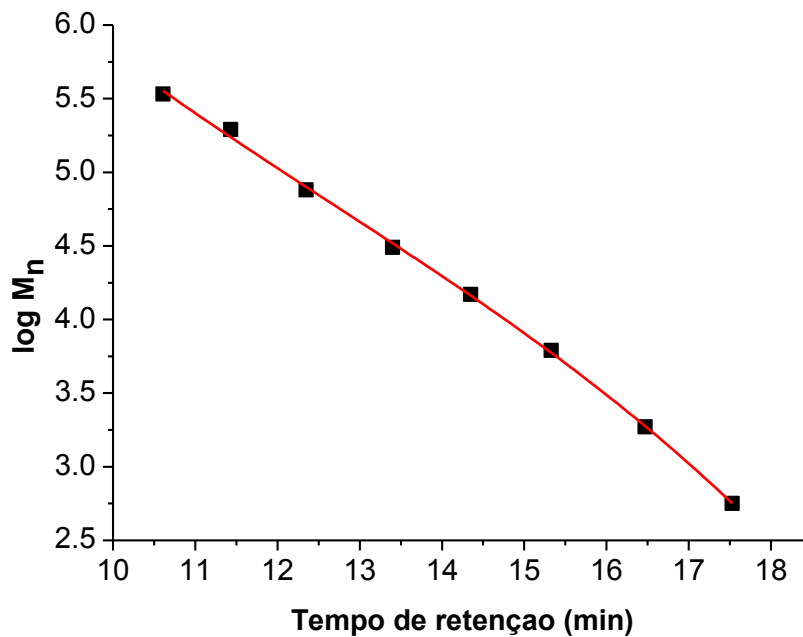
Como descrito anteriormente, todos os cromatogramas foram obtidos utilizando a mesma fase móvel. Optou-se por utilizar fase móvel com pH igual a 9,0 pois o PMAA contém grupos carboxílicos, que podem ser ionizáveis dependendo do pH da solução. Neste valor de pH, os grupos carboxílicos se encontram quase que completamente desprotonados; já que dados da literatura mostram que o pK_a do ácido polimetacrílico é 4,66 (EL-MOHDY et. al. 2012). É importante ressaltar que a técnica GPC só pode ser realizada com compostos totalmente solúveis na fase móvel.

Considerando que esta técnica é um método relativo para a determinação da massa molar numérica média (\bar{M}_n) e ponderada média (\bar{M}_w) de amostras poliméricas, foram utilizados três diferentes conjuntos de padrões de PEG (polietilenoglicol/óxido de polietileno com M_p na faixa de 200 – 1.200.000 kDa) para a construção da curva de calibração (Figura 31). A curva de calibração é a representação gráfica do logaritmo da massa molar numérica em função do tempo de retenção dos padrões de PEG, a partir da qual foi possível se obter a Equação 13 através de uma regressão polinomial de terceiro grau.

$$\log \bar{M}_n = 14,12842 - 1,4854 * t_r + 0,08851 * t_r^2 - 0,00233 * t_r^3 \quad \dots \text{ (Equação 13)}$$

Sendo \bar{M}_n a massa molar numérica média e t_r é o tempo de retenção.

Figura 31 - Representação gráfica da Curva de Calibração utilizando Padrões de PEG e em vermelho o ajuste da Equação 13.



Fonte: do autor.

O cromatograma do PMAA PRL (Figura 32) se apresenta com uma larga distribuição de massa molar, no qual é possível observar a presença de um ombro e uma banda com 11,20 e 12,67 minutos de tempo de retenção, respectivamente. A larga distribuição de massa molar encontrada é característica de PRL, já que este tipo de polimerização ocorre na ausência de controle de massa molar (FLORENZANO, 2008).

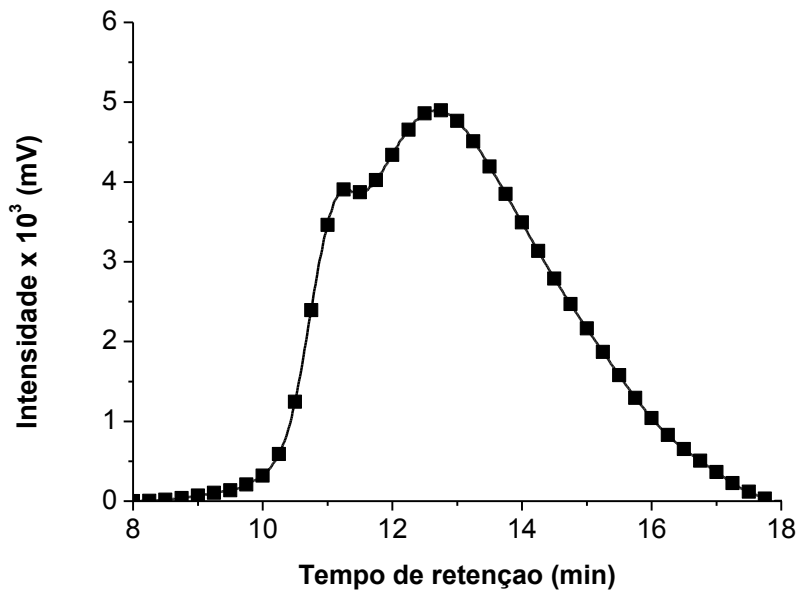
Convém mencionar que o tempo de retenção do ombro observado encontra-se dentro do limite de exclusão total da coluna. Desse modo todas as cadeias com massa molar alta (maior que aproximadamente $400.000 \text{ g.mol}^{-1}$) estão “concentradas” nesse tempo de retenção.

Diante deste fato, decidiu-se calcular a massa molar média pelo tempo de retenção do pico de distribuição ($M_{\text{trmáx.}}$) utilizando a Equação 13, supracitada. Conseqüentemente, o $M_{\text{trmáx}}$ para o homopolímero é de 59.955 Da. Sendo assim, é possível atribuir que este homopolímero possui aproximadamente 697 meros (ou unidades repetitivas) contendo o grupo carboxílico. O número de meros na cadeia polimérica representa o Grau de Polimerização (GP) (CALLISTER et al. 2002; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001) que é calculado a partir da Equação 14:

$$\text{GP} = \text{Massa Molar Média do Polímero} / \text{Massa molar da unidade repetitiva} \quad (\text{Equação 14})$$

Os valores de massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersão ou distribuição de massa molar ($PDI = \bar{M}_w / \bar{M}_n$) deste homopolímero não foram calculados, pois o mesmo apresenta cadeias poliméricas com massa molar dentro do limite de exclusão.

Figura 32 - Cromatograma do homopolímero PMAA PRL.



Fonte: do autor

6.1.2 PMAA via RAFT

Os resultados demonstrados a seguir são referentes ao homopolímero PMAA sintetizado via RAFT.

6.1.2.1 Síntese do PMAA RAFT

O homopolímero PMAA sintetizado via RAFT teve sua síntese realizada de acordo com a seção 5.2.2. O material obtido (Figura 33) um sólido branco levemente amarelado, pesando após sua purificação e secagem 30,15 g, com rendimento de 60,3%.

Figura 33 - Homopolímero PMAA sintetizado via RAFT.



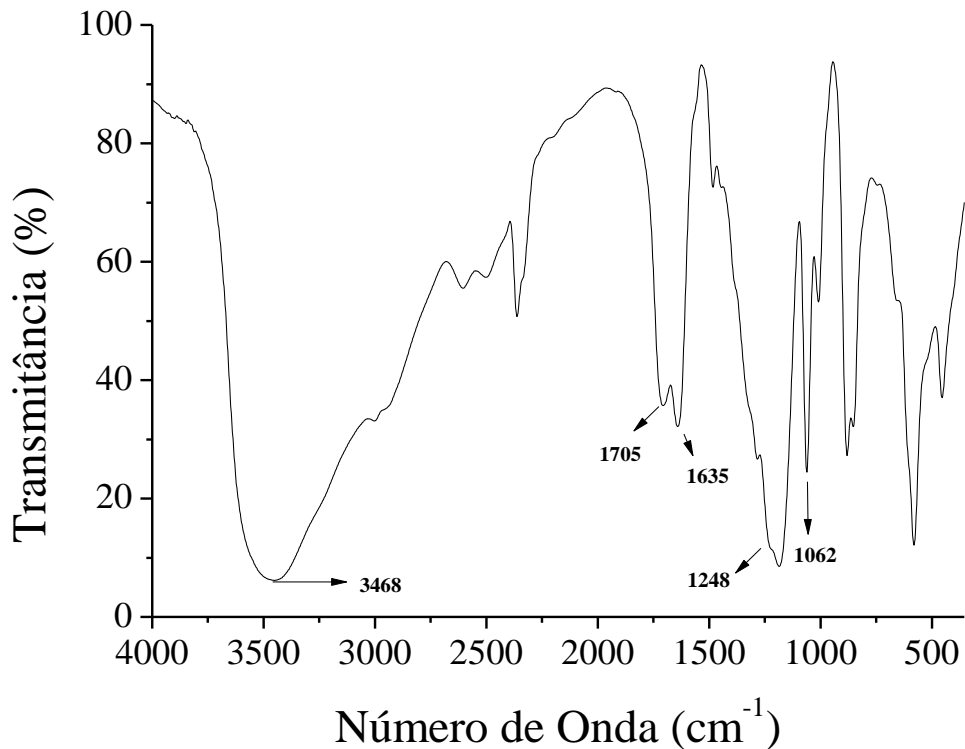
Fonte: do autor.

6.1.2.2 Espectrometria por Infravermelho (FTIR)

O espectro do PMAA RAFT (Figura 34), conforme o esperado há presença de bandas características que se assemelham as apresentadas pelo PMAA PRL, que são: estiramento de O-H em aproximadamente 3468 cm^{-1} , estiramento assimétrico do grupo ácido carboxílico (COOH) na forma protonada em aproximadamente 1705 cm^{-1} e estiramento de carbonila na forma desprotonada (COO^-) em aproximadamente 1635 cm^{-1} , também apresenta banda de absorção correspondente à deformação angular de O-H em 1062 cm^{-1} . Em 1248 cm^{-1} há presença de uma banda que corresponde ao estiramento assimétrico de C-O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

No espectro do PMAA RAFT não foi possível verificar a presença do grupo funcional C-S presente na extremidade da cadeia polimérica, proveniente do CTA, isto porque a quantidade de CTA é muito pequena, quando comparada com a macromolécula de massa molecular muito elevada.

Figura 34 - FTIR do PMAA RAFT.

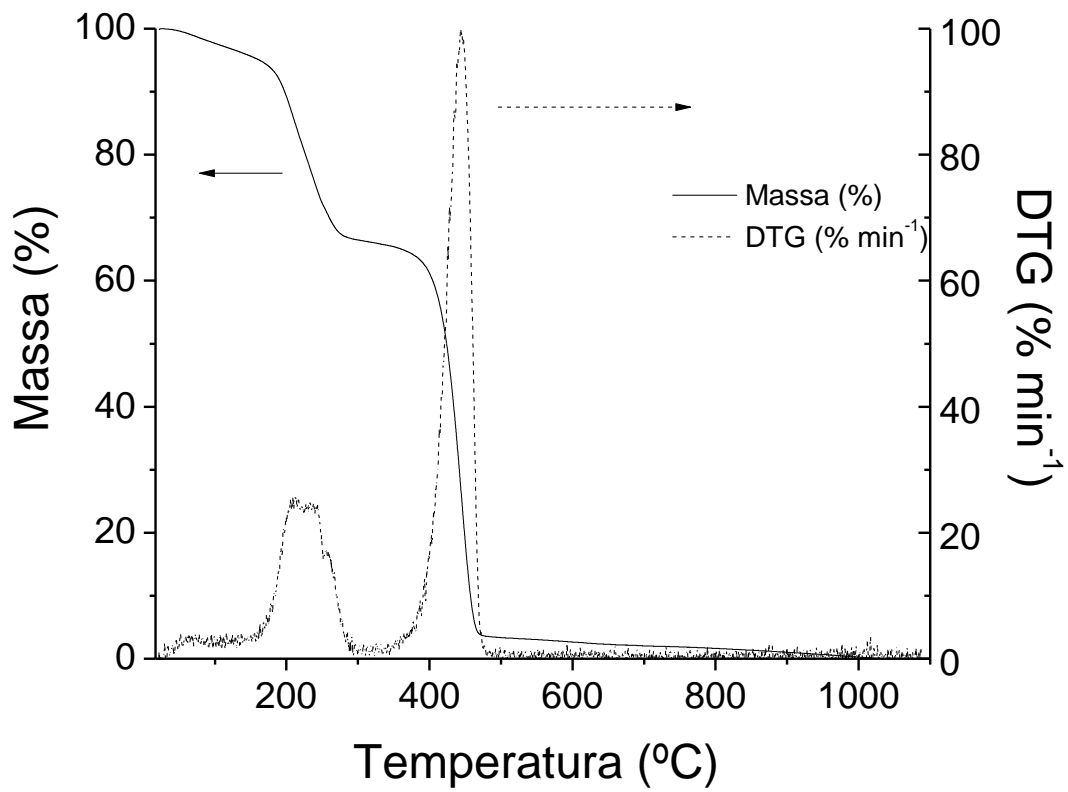


Fonte: do autor.

6.1.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Como era de se esperar a análise termogravimétrica do PMAA RAFT (Figura 35) apresenta muita semelhança com a realizada com PMAA PRL (seção 6.1.1.3.), porém com uma perda de massa um pouco maior em aproximadamente 220°C, cerca de 25%, relacionada à desidratação do polímero e uma perda de massa em aproximadamente 80°C referente à volatilização de água presente no material, provavelmente proveniente de uma secagem ineficiente. O segundo processo de perda de massa, ocorre entre 363-450°C levando a uma perda de massa de 70%. Neste processo ocorre a descarboxilação, onde o anel anidrido se decompõe levando a eliminação de dióxido de carbono (MCNEILL; SADEGHI, 1990; SOLHI et al. 2012). Até 500°C o dióxido de carbono continua a ser eliminado e em temperaturas elevadas ocorre a degradação térmica do material.

Figura 35 - TGA/DTG do PMAA RAFT.



Fonte: do autor.

O perfil de TGA encontrado é corroborado pela literatura (SOLHI et al. 2012) e, assim como o PMAA PRL, permite afirmar que o material não apresenta contaminação apreciável de matéria inorgânica ou compostos voláteis.

6.1.2.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

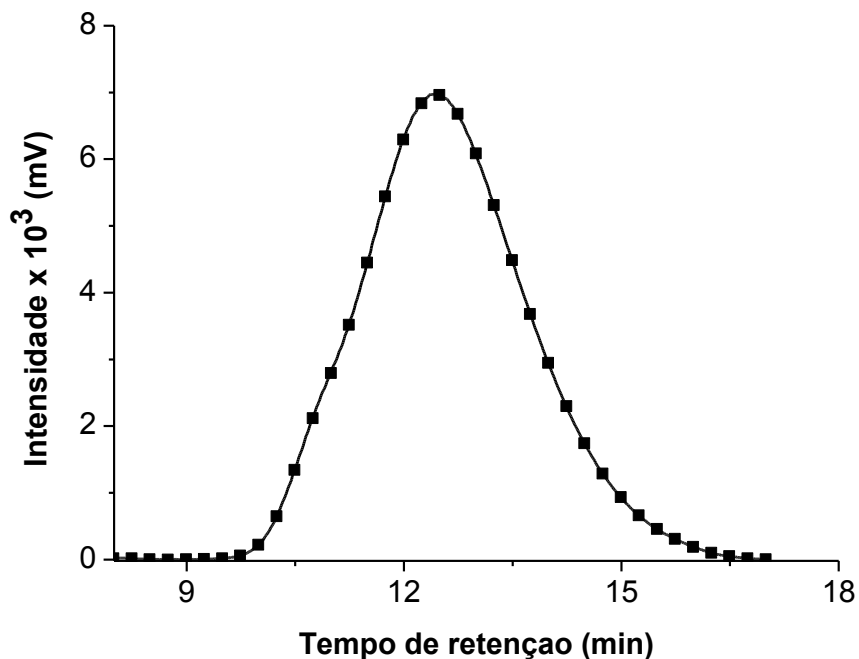
O homopolímero PMAA RAFT apresentou uma distribuição monomodal de massa molar com 12,43 minutos de tempo de máxima retenção (Figura 36). A massa molar calculada para o tempo de máxima retenção deste homopolímero é 73.345 Da, com a presença de 852 unidades monoméricas repetitivas $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH})]$ em sua cadeia polimérica. Já os valores de PDI, de \bar{M}_n e \bar{M}_w calculados para este homopolímero são 2,37; 36.076 e 85.431, respectivamente. Entretanto, o alto valor de polidispersão encontrado não é característico de polimerização controlada via RAFT, já que esta técnica de polimerização “viva” é conhecida por produzir polímeros com baixa polidispersão (usualmente $\text{PDI} < 1,2$) (MOAD et al. 1998).

Apesar disso, comparando-se qualitativamente os cromatogramas deste material com o PMAA PRL (Figura 32), percebe-se que a distribuição é mais estreita para o primeiro que para o segundo, mostrando que algum tipo de controle foi obtido com a RAFT.

Dados da literatura mostram que a polimerização do ácido metacrílico em solução aquosa com pH igual à 7,0 apresentou valor de PDI superior à 1,2, ao passo que polimerizações conduzidas em metanol e misturas de água:dioxano apresentaram valores de PDI dentro da faixa esperada (LANSALOT et al. 2012).

Neste trabalho utilizou-se a polimerização em batelada, sendo o solvente da reação o próprio monômero (ácido metacrílico) e a partir de experimentos realizados em nosso grupo de trabalho, observou-se que polimerização deste tipo apresenta valor de PDI relativamente mais alto do que polimerização em solução. Entretanto não há relatos na literatura de polimerização RAFT em batelada que comprovem esta discrepância (CHADUC et al. 2012). Ainda assim, o uso da RAFT é fundamental para se garantir a homogeneidade composicional entre as cadeias (de outra forma haveria cadeias com as mais diversas composições, devido à diferença na razão de reatividade entre os comonômeros).

Figura 36 - Cromatograma do homopolímero PMAA RAFT.



Fonte: do autor.

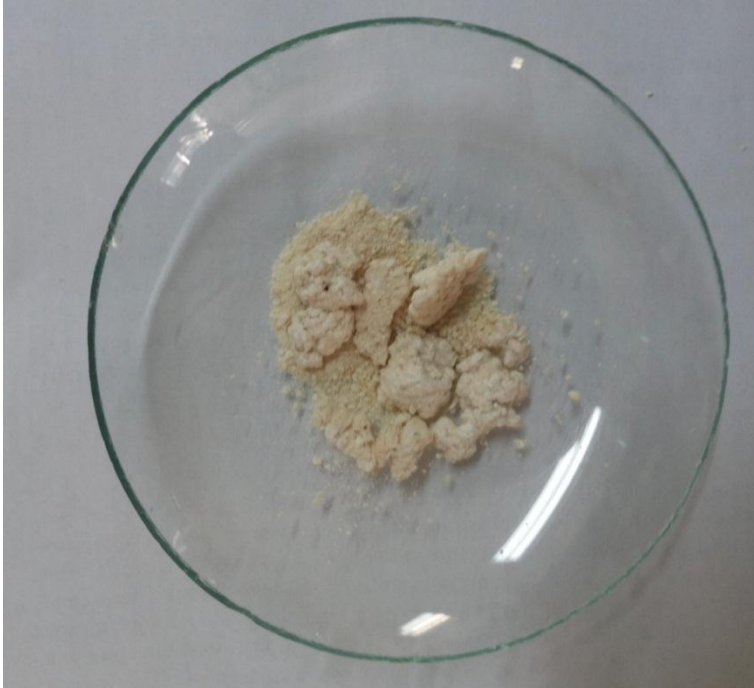
6.1.3 PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (4:1) (m/m)

Os resultados demonstrados a seguir são referentes ao copolímero PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (4:1) (m/m) sintetizado via RAFT.

6.1.3.1 Síntese do copolímero PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (4:1) (m/m)

O copolímero PMAA-*co*-PMAAm sintetizado via RAFT apresentando proporção de (4:1) (m/m), a partir de agora chamado de PMAA-*co*-PMAAm (4:1), teve sua síntese realizada de acordo com a seção 5.2.3.1. O material obtido (Figura 37) foi um sólido branco, pesando, após sua purificação e secagem, 27,29 g, com rendimento de 54,6%.

Figura 37 - Copolímero PMAA-*co*-PMAAm (4:1) sintetizado via RAFT.



Fonte: do autor.

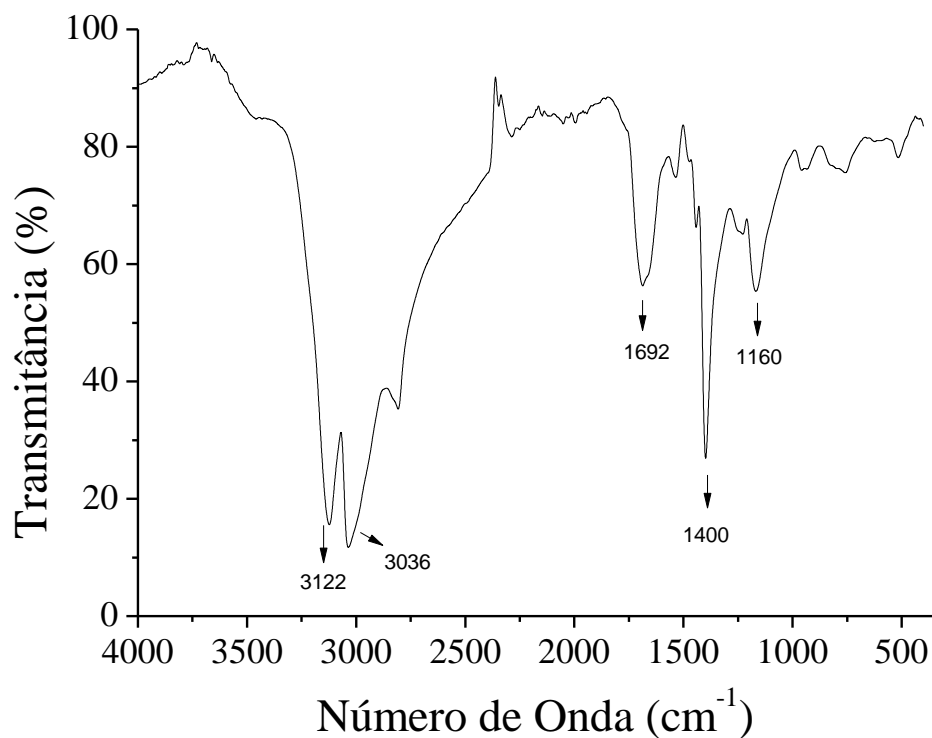
6.1.3.2 Espectrometria por Infravermelho (FTIR)

O espectro do PMAA-*co*-PMAAm (4:1) (Figura 38) apresentou 2 bandas de absorção em 3122 e 3036 cm^{-1} referentes ao estiramento de N-H de amidas presentes na polimetacrilamida (BAJPAI; SINGH, 2006). De acordo com a literatura o O-H do ácido carboxílico apresenta uma banda de absorção em 3600 a 3200 cm^{-1} , neste caso não

conseguimos distinguir as bandas de estiramento de O-H de ácido carboxílico e de N-H da amida, pois elas se sobrepõem (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O espectro também apresentou em aproximadamente 1400 cm^{-1} uma deformação axial de C-N característica de amida não substituída (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), essas bandas confirmam a presença de metacrilamida no copolímero. Em 1692 cm^{-1} há presença de uma banda referente ao estiramento de C=O da amida (PMAAm) e o alargamento dela pode ser explicado pelo fato de também estar havendo absorção relativa ao estiramento de C=O (PMAA). Pode-se notar também a presença de uma banda de absorção relativa à deformação angular de O-H e estiramento de C-O em 1160 cm^{-1} características de PMAA (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Figura 38 - FTIR do PMAA-co-PMAAm (4:1).



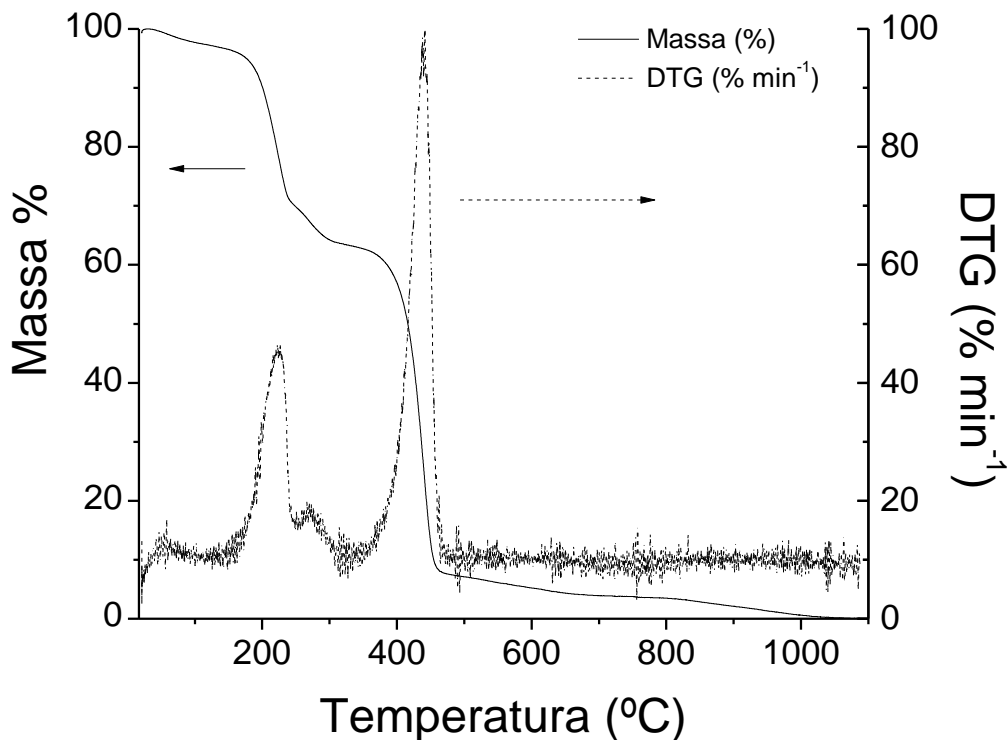
Fonte: do autor.

6.1.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva DTG (Termogravimetria Derivada) do PMAA-co-PMAAm (4:1) (Figura 39) mostra uma série de reações secundárias que ocorrem próximas ou simultaneamente à reação principal. Em aproximadamente 50°C há uma pequena perda de massa, referente há

evaporação de amônia, proveniente do processo de purificação do material. Destacando apenas as reações principais, observamos pela curva de TGA que ocorre um evento entre 194-246°C, com perda de massa inicial de 30%, este processo está relacionado com a desidratação do PMAA, e outro ocorrendo entre 370-465°C, pode-se observar uma perda relativamente rápida, com perda de 60% de massa, nesse processo ocorre a etapa de descarboxilação. Em elevadas temperaturas há o processo de degradação térmica do material.

Figura 39 - TGA/DTG do PMAA-co-PMAAm (4:1).



Fonte: do autor.

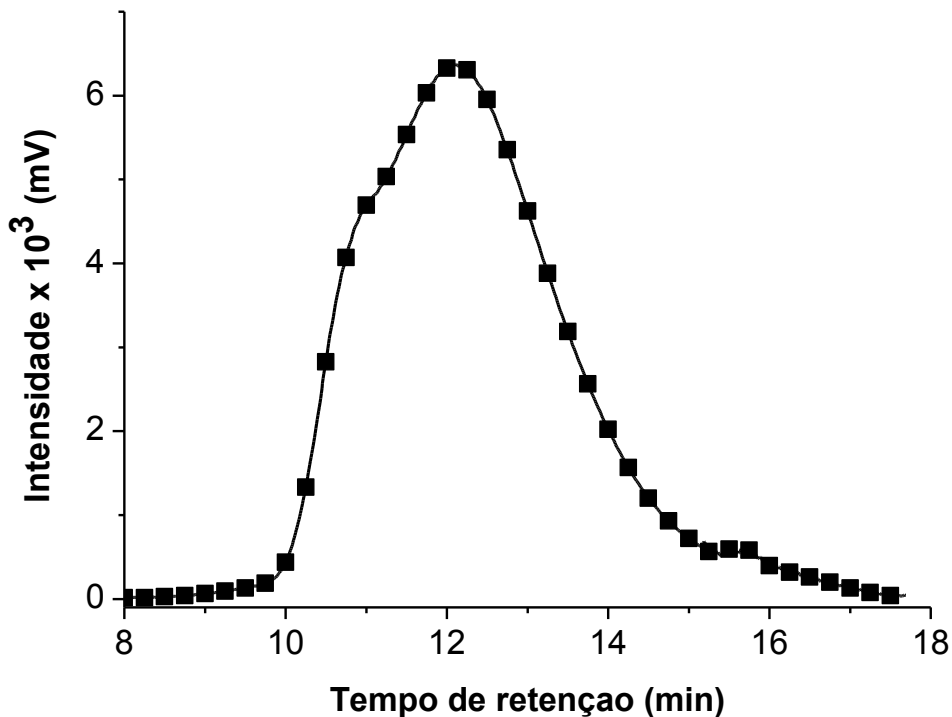
O perfil de TGA encontrado é corroborado pela literatura (CHEN; LO; LEE, 2010; REDDY et al. 2010) e permite afirmar que o material não apresenta contaminação apreciável de matéria inorgânica ou compostos voláteis.

6.1.3.4 Cromatografia de Permeação em Gel

A Figura 40 apresenta o cromatograma do copolímero PMAA-co-PMAAm (4:1), no qual é possível observar uma distribuição bimodal de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 12,04 minutos e, uma região levemente abaulada por volta

de 11 minutos. O valor de massa molar para o tempo de máxima retenção é 101.887 Da, com 1186 unidades monoméricas repetitivas neste copolímero, admitindo que a razão molar MAA e MAAM é de 4:1, respectivamente. Os valores de \bar{M}_n , \bar{M}_w e PDI deste copolímero não foram determinados já que parte de suas cadeias poliméricas estão dentro do volume de exclusão total da coluna.

Figura 40 - Cromatograma do copolímero PMAA-*co*-PMAAm (4:1).



Fonte: do autor.

6.1.4 PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (3:1) (m/m)

Os resultados demonstrados a seguir são referentes ao copolímero PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (3:1) (m/m) sintetizado via RAFT.

6.1.4.1 Síntese do PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (3:1) (m/m)

O copolímero PMAA-*co*-PMAAm sintetizado via RAFT apresentando proporção de (3:1) (m/m), a partir de agora chamado de PMAA-*co*-PMAAm (3:1), teve sua síntese

realizada de acordo com a seção 5.2.3.2. O material obtido (Figura 41) foi um sólido cristalino alaranjado, pesando, após sua purificação e secagem, 27,5 g, com rendimento de 68%.

Figura 41 - Copolímero PMAA-*co*-PMAAm (3:1) sintetizado via RAFT.



Fonte: do autor.

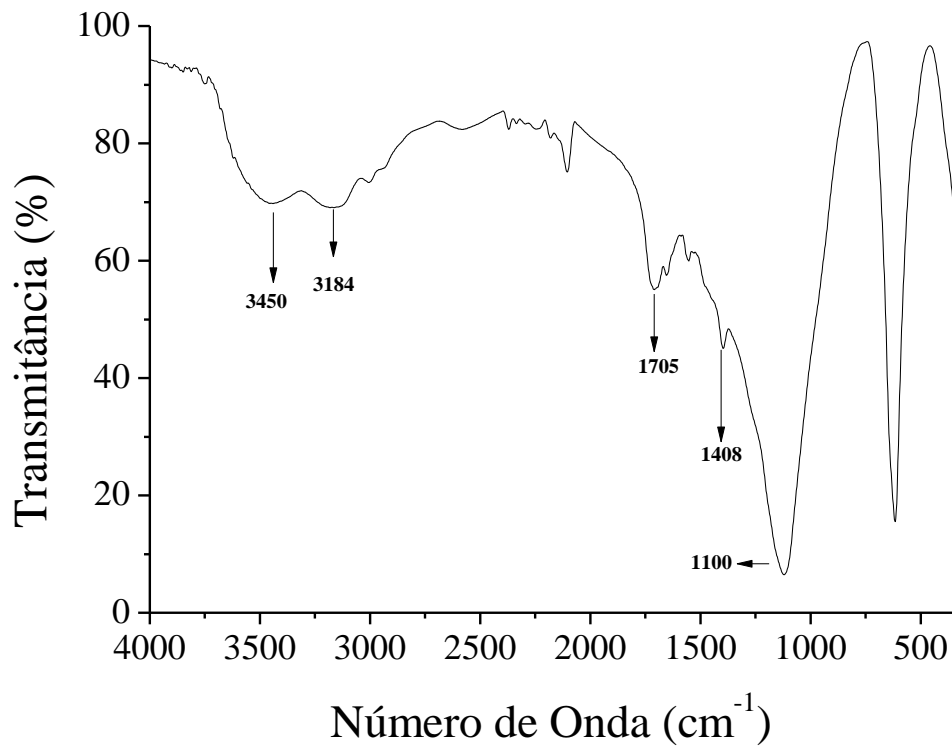
6.1.4.2 Espectrometria por Infravermelho (FTIR)

O espectro do PMAA-*co*-PMAAm (3:1) (Figura 42) apresenta 2 bandas em 3450 cm^{-1} e 3184 cm^{-1} , que estão relacionadas ao estiramento N-H de metacrilamida (BAJPAI; SINGH, 2006). Assim como nos demais copolímeros, o O-H do ácido carboxílico apresenta uma banda de absorção larga em 3600 a 3200 cm^{-1} sobrepondo as bandas de estiramento de O-H e N-H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), não sendo distinguíveis.

Em aproximadamente 1408 cm^{-1} há uma banda de deformação axial de C-N característica de amida primária (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), essa banda confirma a presença de metacrilamida no copolímero.

Pode-se destacar as absorções características de PMAA em 1705 cm^{-1} referente ao estiramento de C=O do grupo carboxílico na forma protonada do PMAA e da carbonila presente na amida da PMAAm. Em 1100 cm^{-1} pode-se notar uma banda de absorção muito intensa que se refere à sobreposição das bandas de absorção relativas à deformação angular de O-H e estiramento de C-O característico do PMAA (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Figura 42 - FTIR do PMAA-co-PMAAm (3:1).

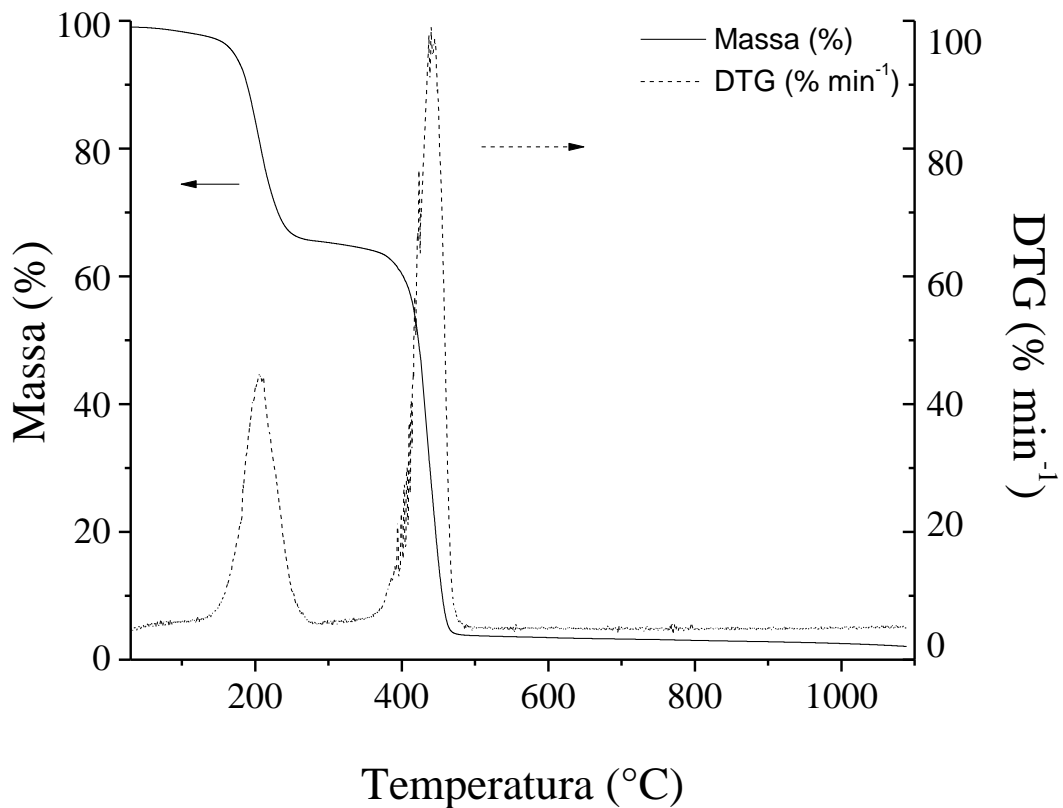


Fonte: do autor.

6.1.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na curva de TGA /DTG do PMAA-co-PMAAm (3:1) (Figura 43) pode-se observar dois processos de perda de massa, o primeiro entre 123-291°C, com perda de 33 % de massa, relativa à desidratação. A segunda perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 361-490°C com perda de 61% de massa, nesse processo ocorre a etapa de descarboxilação. Em temperaturas acima de 500°C há degradação térmica do material.

Figura 43 - TGA/DTG PMAA-co-PMMAm (3:1).



Fonte: do autor.

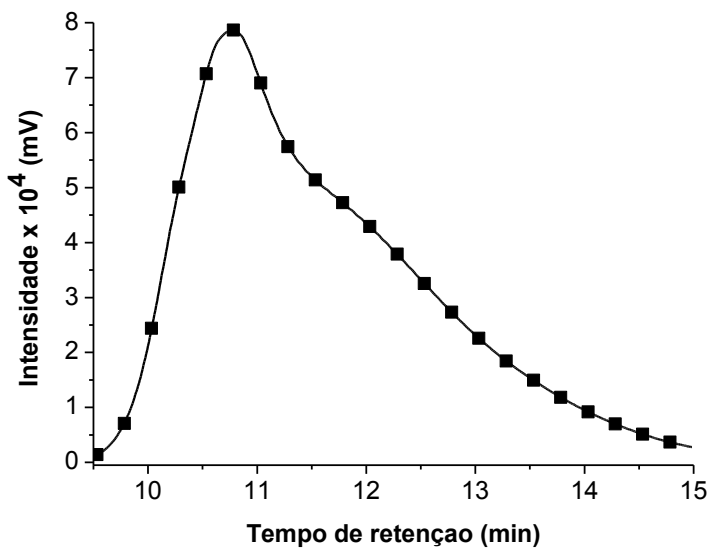
O perfil de TGA encontrado é corroborado pela literatura (CHEN; LO; LEE, 2010; REDDY et al. 2010) e permite afirmar que o material não apresenta contaminação apreciável de matéria inorgânica (evidenciada como resíduo mesmo em temperaturas elevadas) ou voláteis (devido à ausência de eventos importantes em baixas temperaturas).

6.1.4.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A Figura 44 apresenta o cromatograma do copolímero PMAA-co-PMAAm (3:1), no qual é possível observar uma distribuição bimodal de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 10,82 minutos e, uma região levemente abaulada (ombro) por volta de 12 minutos. Tem que ser destacado que não foi possível determinar \bar{M}_n e \bar{M}_w para este copolímero, pois parte de suas cadeias poliméricas estão dentro do volume de exclusão total da coluna. Sendo assim, o valor de massa molar calculado para o tempo de retenção deste ombro (12,05 minutos) foi igual a 101.029 Da, com uma estimativa de 1177 unidades monoméricas repetitivas presentes neste copolímero.

Convém ressaltar que a presença destas unidades monoméricas refere-se aos grupos: carboxílico e amida; admitindo uma razão molar de 3:1, respectivamente. A larga distribuição de massa molar não é comum para polimerizações obtidas via RAFT, entretanto não foram encontrados dados na literatura sobre a copolimerização do ácido metacrílico e metacrilamida em batelada, sugere-se que esse tipo de polimerização possa ocasionar este desvio na polimerização via RAFT.

Figura 44 - Cromatograma do copolímero PMAA-*co*-PMAAm (3:1).



Fonte do autor.

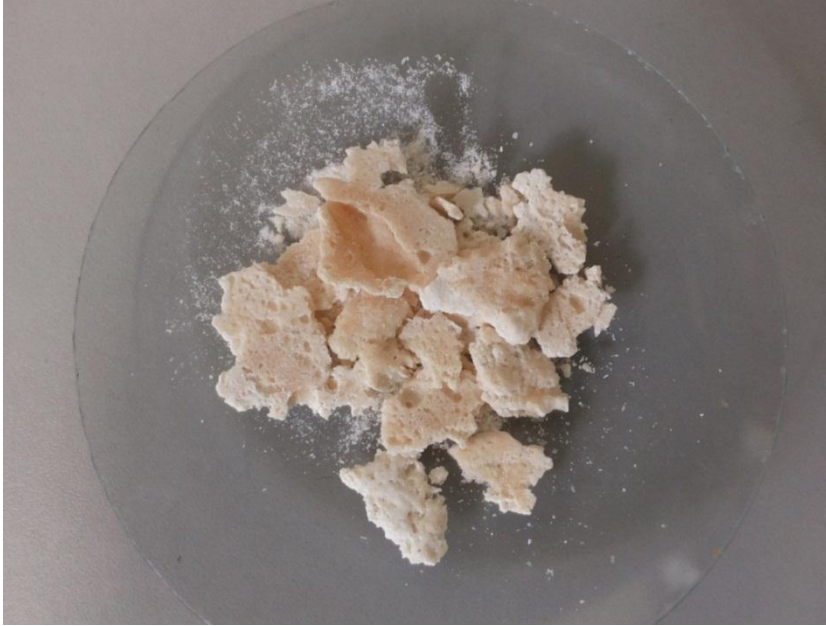
6.1.5 PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (3:2) (m/m)

Os resultados demonstrados a seguir são referentes ao copolímero PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (3:2) (m/m) sintetizado via RAFT.

6.1.5.1 Síntese do PMAA-*co*-PMAAm na proporção de (3:2) (m/m)

O copolímero PMAA-*co*-PMAAm sintetizado via RAFT apresentando proporção de (3:2) (m/m), a partir de agora chamado de PMAA-*co*-PMAAm (3:2), teve sua síntese realizada de acordo com a seção 5.2.3.3. O material obtido (Figura 45) foi um sólido branco, pesando, após sua purificação e secagem, 28,94 g, com rendimento de 68%.

Figura 45 - Copolímero PMAA-*co*-PMAAm (3:2) sintetizado via RAFT.



Fonte: do autor.

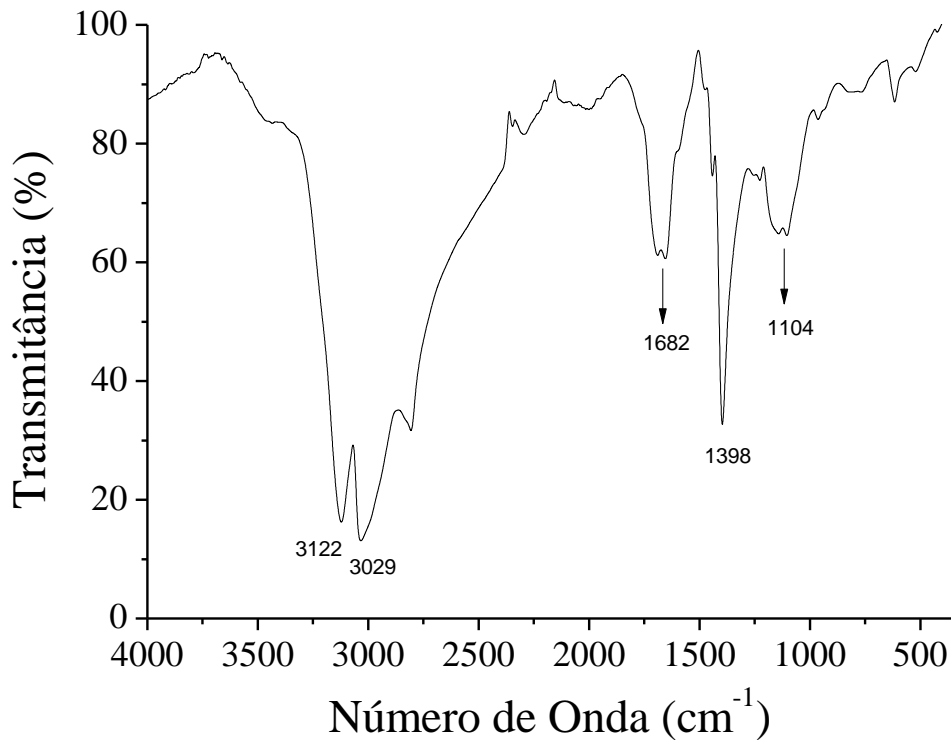
6.1.5.2 Espectrometria por Infravermelho (FTIR)

O espectro do PMAA-*co*-PMAAm (3:2) (Figura 46) apresenta muita semelhança com o espectro apresentado pelo PMAA-*co*-PMAAm (4:1). Há aparecimento de 2 bandas de absorção em 3122 a 3029 cm^{-1} referentes a estiramento de N-H de amidas (PMAAm) (BAJPAI; SINGH, 2006). Neste caso também, não dá para distinguir as bandas de estiramento de O-H de ácido carboxílico e de N-H da amida, pois elas se sobrepõem na faixa compreendida em 3600 a 3200 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O espectro também apresenta em 1398 cm^{-1} uma deformação axial de C-N característica de amida primária (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), confirmando a presença de metacrilamida no copolímero.

Em 1682 cm^{-1} há presença de uma banda referente ao estiramento de C=O da amida (PMAAm) e o alargamento dela pode ser explicado pelo fato de também estar havendo absorção relativa ao estiramento de C=O do PMAA. Pode-se notar também a presença de uma banda de absorção relativa à deformação angular de O-H e estiramento de C-O em 1104 cm^{-1} características de PMAA (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Figura 46 - FTIR do PMAA-*co*-PMAAm (3:2).

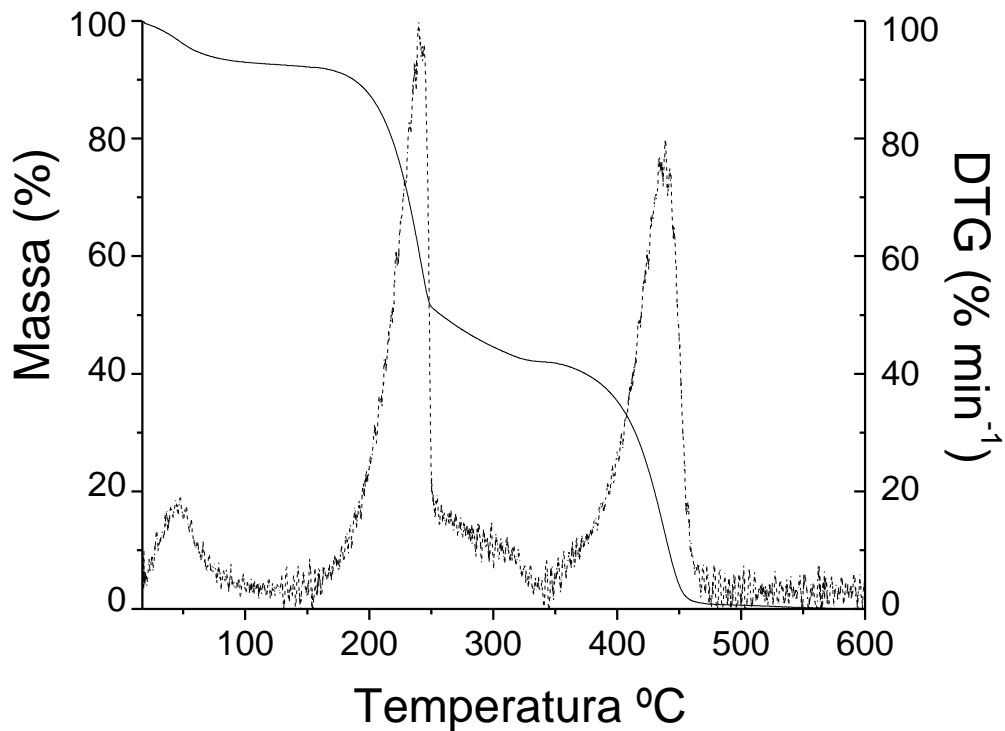


Fonte: do autor.

6.1.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na curva de TGA /DTG do PMAA-*co*-PMAAm (3:2) (Figura 47) pode-se observar três processos de perda de massa, o primeiro entre 0-120°C, com perda de 8 % de massa, com provável volatilização de água, proveniente de uma secagem ineficiente. E a segunda perda de massa na faixa de temperatura de 170-240°C com perda de 41% de massa, relacionada com a desidratação do copolímero. E uma terceira perda de massa na faixa de 350-470°C, referente ao processo de descarboxilação e respectiva degradação térmica do material. Na literatura não foram encontrados trabalhos que pudessem explicar esses dados, mas podemos observar pela curva de TGA e DTG que o copolímero apresenta uma menor estabilidade térmica comparada aos homopolímeros e copolímeros analisados.

Figura 47 - TGA/DTG do PMAA-*co*-PMAAm (3:2).

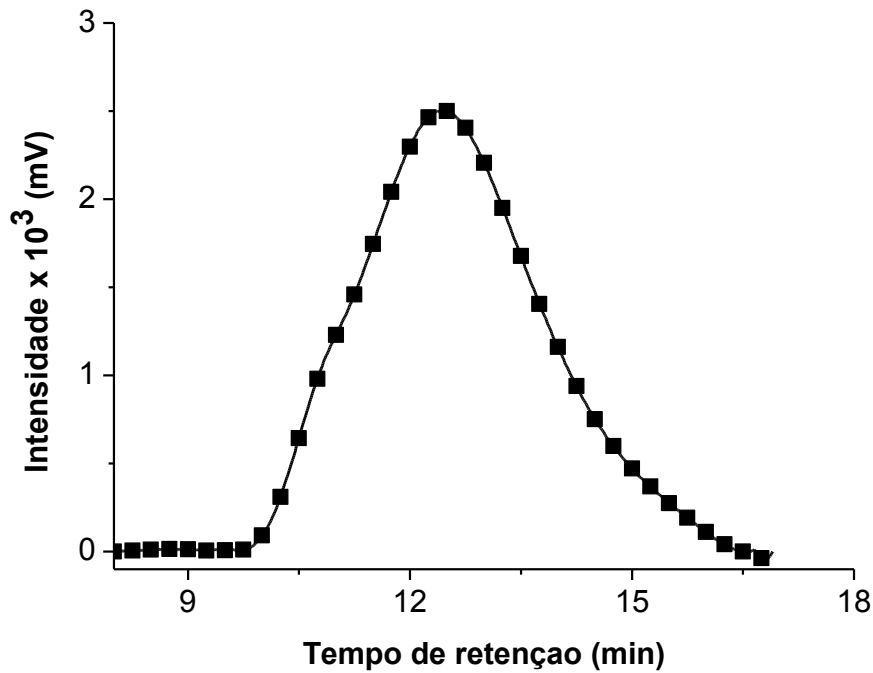


Fonte: do autor.

6.1.5.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O copolímero PMAA-*co*-PMAAm (3:2) apresenta uma larga distribuição monomodal de massa molar com 12,49 minutos de tempo de máxima retenção (Figura 48). A massa molar para o tempo de máxima retenção é igual a 69.738 Da. Dentro deste valor da massa molar, é possível estimar a presença de 814 unidades monoméricas repetitivas na cadeia polimérica admitindo razão molar de 3:2 entre MAA e MAAm. Os valores calculados de PDI, \bar{M}_n e \bar{M}_w para este copolímero foram 2,54, 35.924 e 91.338 Da, respectivamente.

Figura 48 - Cromatograma do copolímero PMAA-*co*-PMAAm (3:2).



Fonte: do autor.

6.2 VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Nas seções seguintes serão demonstrados os resultados obtidos nas análises viscosimétricas realizadas com os materiais sintetizados. Para esse estudo, os materiais foram utilizados em soluções aquosas, sendo submetidas a variadas condições.

6.2.1 Viscosidade das soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹

Os testes de viscosidade foram realizados conforme descrito na seção 5.4. Em um primeiro ensaio foram preparadas soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ variando a concentração de polímero presente na solução de 0,5 à 15 mg.mL⁻¹.

Primeiramente foi realizada a medida da viscosidade do solvente utilizado nas soluções poliméricas, que neste caso foi a solução com tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹. Essa viscosidade foi utilizada para a realização dos cálculos das viscosidades relativas, específicas e reduzidas (demonstrados na seção 2.1). Salientando que a viscosidade analisada diretamente no viscosímetro é a viscosidade absoluta, que é fornecida a partir de uma relação com a

viscosidade de um líquido com viscosidade conhecida (neste caso, a água). As viscosidades absolutas (η) das soluções poliméricas obtidas neste primeiro estudo seguem na Tabela 3:

Tabela 3 - Viscosidade absoluta (η) das soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η (mPa.s)	PMAA RAFT η (mPa.s)	PMAA-co-PMAAm (4:1) η (mPa.s)	PMAA-co-PMAAm (3:1) η (mPa.s)	PMAA-co-PMAAm (3:2) η (mPa.s)
0,5	1,35	1,49	0,90	0,97	1,08
1,0	1,45	1,68	0,92	1,15	1,21
2,5	1,93	2,31	1,11	1,81	1,48
5,0	3,05	3,28	1,15	2,75	2,63
10,0	5,17	5,38	1,47	5,20	4,25
15,0	8,35	6,93	1,77	6,43	5,29

Fonte: do autor.

A viscosidade absoluta do solvente (η_0), foi de 0,86 mPa.s à 25°C. Esta viscosidade e as viscosidades obtidas na Tabela 3 foram utilizadas para calcular as viscosidades relativas, específicas e reduzidas, demonstradas nas Tabelas 4, 5 e 6, a seguir:

Tabela 4 - Viscosidade relativa (η/η_0) da solução em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η_{rel}	PMAA RAFT η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (4:1) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:1) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:2) η_{rel}
0,5	1,57	1,73	1,26	1,13	1,05
1,0	1,68	1,95	1,41	1,34	1,07
2,5	2,24	2,69	1,72	2,10	1,29
5,0	3,55	3,81	3,06	3,20	1,34
10,0	6,01	6,26	4,94	6,04	1,71
15,0	9,71	8,06	6,15	7,48	2,06

Fonte: do autor.

Tabela 5 - Viscosidade específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) da solução em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η_{sp}	PMAA RAFT η_{sp}	PMAA-co-PMAAm (4:1) η_{sp}	PMAA-co-PMAAm (3:1) η_{sp}	PMAA-co-PMAAm (3:2) η_{sp}
0,5	0,57	0,73	0,26	0,13	0,05
1,0	0,68	0,95	0,41	0,34	0,07
2,5	1,24	1,69	0,72	1,10	0,29
5,0	2,55	2,81	2,06	2,20	0,34
10,0	5,01	5,26	3,94	5,04	0,71
15,0	8,71	7,06	5,15	6,48	1,06

Fonte: do autor.

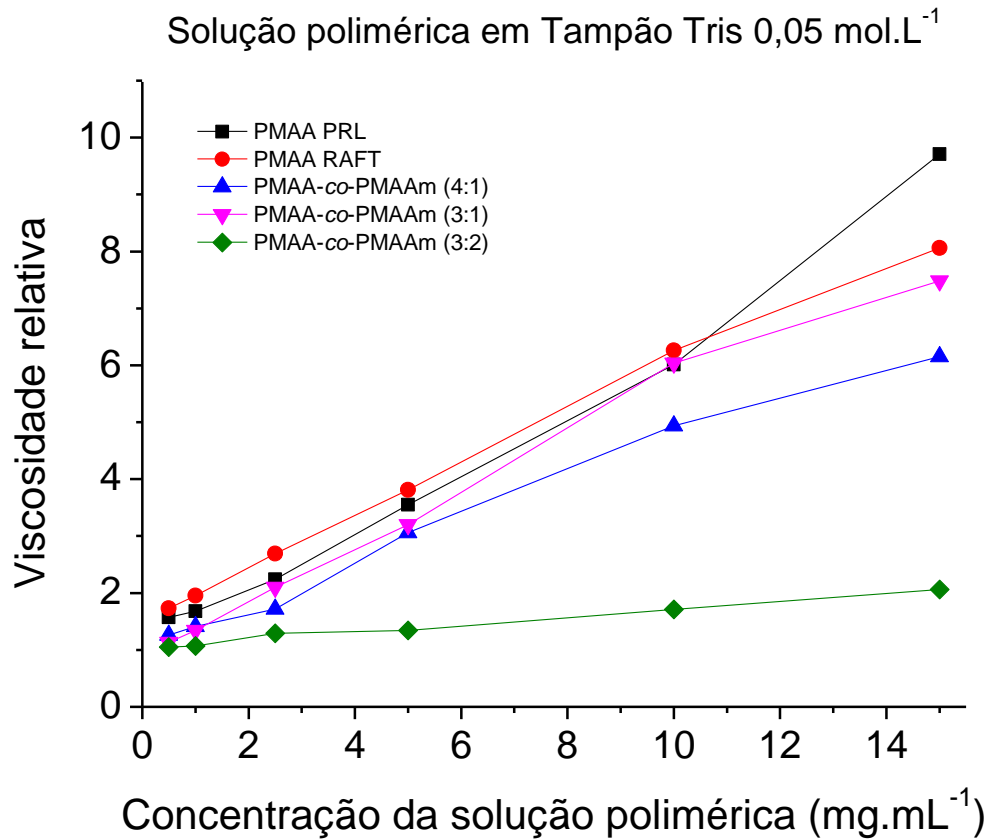
Tabela 6 - Viscosidade reduzida (η_{red}) [η_{sp}/C] da solução em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA RAFT η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA-co-PMAAm (4:1) η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA-co-PMAAm (3:1) η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA-co-PMAAm (3:2) η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)
0,5	1,14	1,46	0,52	0,26	0,1
1,0	0,68	0,95	0,41	0,34	0,07
2,5	0,50	0,68	0,29	0,44	0,12
5,0	0,51	0,56	0,41	0,44	0,07
10,0	0,50	0,53	0,39	0,50	0,07
15,0	0,58	0,47	0,34	0,43	0,07

Fonte: do autor.

O gráfico da Figura 49 foi obtido a partir dos dados da Tabela 4 (viscosidade relativa dos materiais sintetizados) e demonstra a variação da viscosidade das soluções analisadas perante o aumento da concentração de (co)polímero.

Figura 49 - Gráfico demonstrando a variação na viscosidade relativa em função da variação de concentração do polímero em solução.

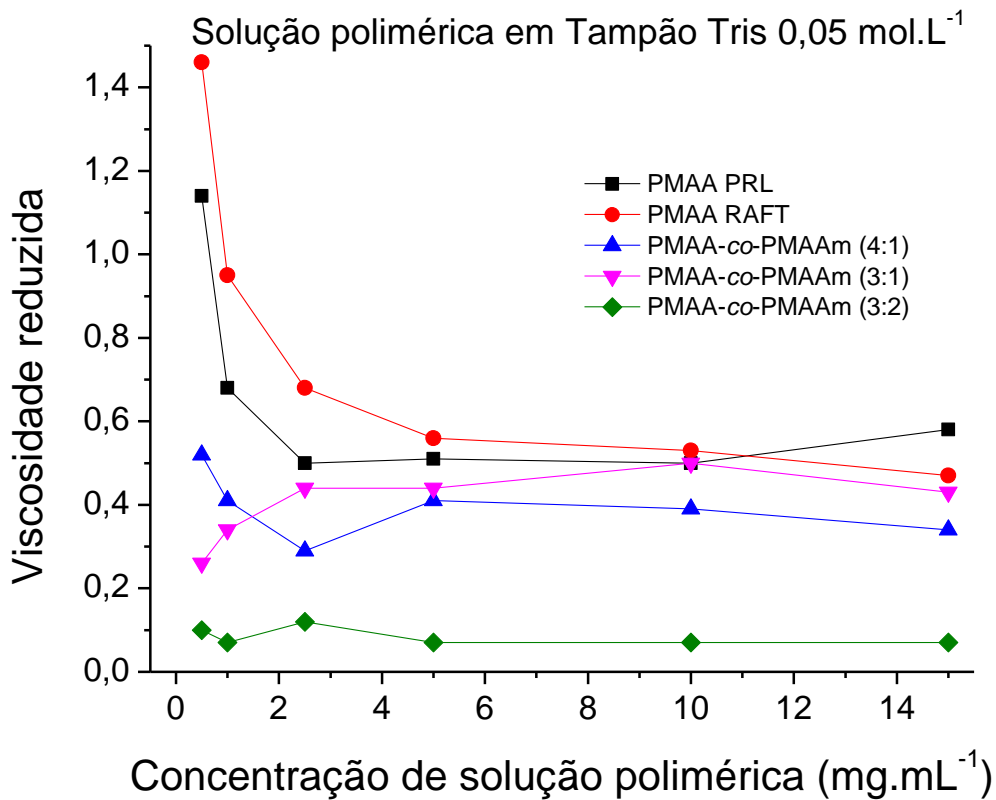


Fonte: do autor.

Analisando a figura 49 percebe-se que os homopolímeros apresentam maior efeito na viscosidade relativa do que os copolímeros, ainda que a diferença não seja grande, o que não inviabiliza o potencial dos copolímeros como viscosificantes. Apenas o copolímero PMAA-co-PMAAm (3:2) demonstrou um efeito sobre a viscosidade bastante reduzido. Cabe destacar que a massa molar média é um fator importante e será discutida em perspectiva mais adiante.

Ainda com relação à análise dos dados obtidos no estudo da viscosidade das soluções quando se variou a concentração dos co(polímeros), apenas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹, foi elaborado um gráfico (Figura 50) a partir da Tabela 6.

Figura 50 - Gráfico da viscosidade reduzida das soluções poliméricas em função da variação da concentração do material polimérica.



Fonte: do autor.

Neste gráfico percebe-se que a viscosidade reduzida, que é o incremento da viscosidade por massa de polímero, não apresenta comportamento linear como esperado para polímeros neutros, mas esse comportamento não é incomum para polímeros carregados (LECLERCQ et al. 1999).

Esse comportamento apresentado ocorre, pois volume hidrodinâmico sofre influência de outros fatores como a condensação iônica, a repulsão eletrostática e outros, que levam a um comportamento diferente daquele apresentado por polímeros neutros (comportamento linear).

Devido a esse comportamento não foi possível determinar a viscosidade intrínseca dos materiais, pois para conseguir determinar a viscosidade intrínseca a curva fornecida pelo gráfico deveria ser uma reta (HAN et al. 2013; MOREIRA; SILVA; WANG, 2004; NISHIDA et al. 2002; PODZIMEK, et al. 2010).

Cabe destacar aqui que em altas concentrações os copolímeros PMAA-*co*-PMAAm (4:1) e PMAA-*co*-PMAAm (3:1) passam a apresentar viscosidade reduzida próxima a dos homopolímeros.

6.2.2 Viscosidade das soluções poliméricas em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ com adição de NaCl 0,55 mol.L⁻¹

Esse ensaio difere do anterior apenas pelo fato de acrescentar à solução uma elevada concentração de sal (NaCl 0,55 mol.L⁻¹), com a finalidade propiciar uma condição semelhante a encontrada nas águas dos mares (salinidade igual a 0,6 mol.L⁻¹) e verificar o comportamento dos materiais sintetizados nessas condições. A Tabela 7 apresenta as viscosidades absolutas (η) das soluções em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L⁻¹, variando a concentração de material polimérico.

Tabela 7 - Viscosidade absoluta (η) das soluções em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η (mPa.s)	PMAA RAFT η (mPa.s)	PMAA- <i>co</i> -PMAAm (4:1) η (mPa.s)	PMAA- <i>co</i> -PMAAm (3:1) η (mPa.s)	PMAA- <i>co</i> -PMAAm (3:2) η (mPa.s)
0,5	1,30	1,00	0,88	1,00	1,01
1,0	1,30	1,00	0,90	1,09	1,03
2,5	1,53	1,10	1,03	1,19	1,14
5,0	1,84	1,26	1,06	1,59	1,38
10,0	2,25	1,69	1,35	2,24	1,97
15,0	3,00	1,99	1,55	3,50	2,58

Fonte: do autor.

A viscosidade absoluta do solvente (tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L⁻¹) foi igual à 0,88 mPa.s, e a partir dela e das viscosidades obtidas na Tabela 7 calculou-se as viscosidades relativas, específicas e reduzidas das soluções poliméricas, demonstradas nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8 - Viscosidade relativa (η/η_0) das soluções em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η_{rel}	PMAA RAFT η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (4:1) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:1) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:2) η_{rel}
0,5	1,47	1,13	1,15	1,20	1,00
1,0	1,44	1,14	1,17	1,24	1,02
2,5	1,74	1,25	1,30	1,35	1,17
5,0	2,09	1,43	1,57	1,81	1,20
10,0	2,56	1,92	2,24	2,56	1,53
15,0	3,41	2,26	2,93	3,98	1,76

Fonte: do autor.

Tabela 9 - Viscosidade específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$) da solução de tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η_{sp}	PMAA RAFT η_{sp}	PMAA-co-PMAAm (4:1) η_{sp}	PMAA-co-PMAAm (3:1) η_{sp}	PMAA-co-PMAAm (3:2) η_{sp}
0,5	0,47	0,13	0,15	0,20	0,00
1,0	0,44	0,14	0,17	0,24	0,02
2,5	0,74	0,25	0,30	0,35	0,17
5,0	1,09	0,43	0,57	0,81	0,20
10,0	1,56	0,92	1,24	1,56	0,53
15,0	2,41	1,26	1,93	2,98	0,76

Fonte: do autor.

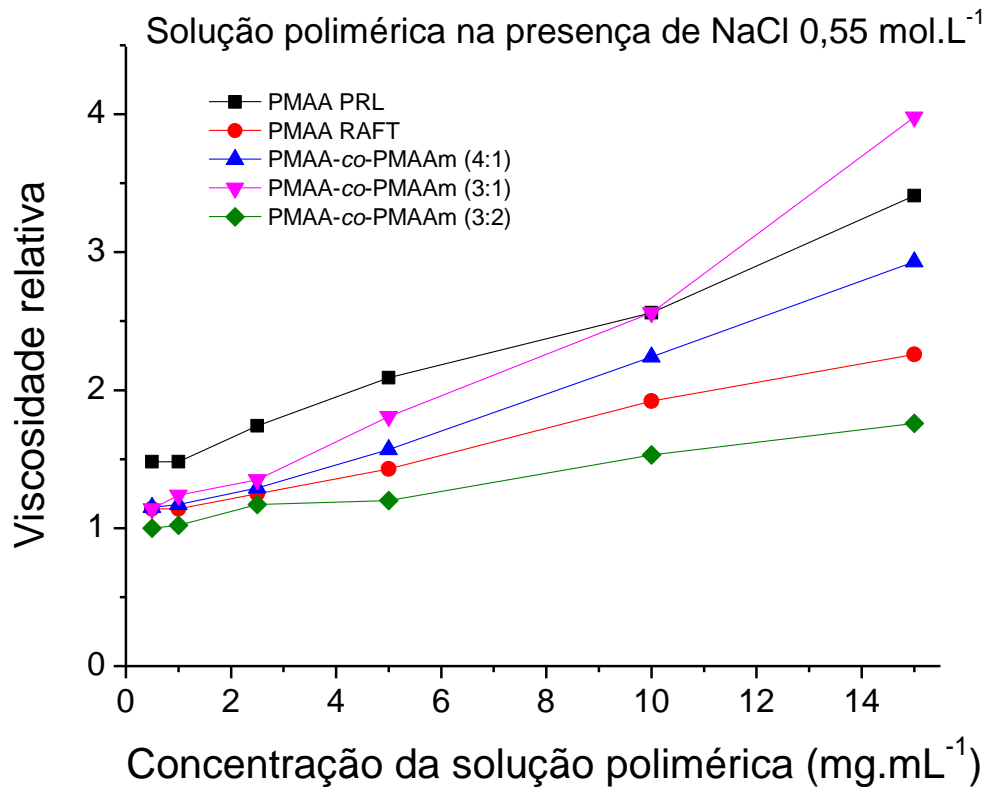
Tabela 10 - Viscosidade reduzida (η_{red}) [η_{sp}/C] da solução em tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹ + NaCl 0,55 mol.L⁻¹.

Concentração do polímero (mg.mL ⁻¹)	PMAA PRL η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA RAFT η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA-co-PMAAm (4:1) η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA-co-PMAAm (3:1) η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)	PMAA-co-PMAAm (3:2) η_{red} (cm ³ .mg ⁻¹)
0,5	0,94	0,26	0,03	0,4	0,00
1,0	0,44	0,14	0,17	0,24	0,02
2,5	0,30	0,10	0,12	0,14	0,07
5,0	0,22	0,09	0,11	0,16	0,04
10,0	0,16	0,09	0,12	0,16	0,05
15,0	0,16	0,08	0,13	0,20	0,05

Fonte: do autor.

O gráfico da Figura 51 foi elaborado a partir dos dados presentes na Tabela 8 e demonstra a variação da viscosidade relativa das soluções analisadas perante o aumento da concentração de (co)polímero na presença de NaCl 0,55 mol.L⁻¹.

Figura 51 - Gráfico demonstrando a variação na viscosidade relativa em função da adição de NaCl na solução.



Fonte: do autor.

Nota-se que o copolímero PMAA-co-PMAAm (3:1) apresenta considerável aumento na viscosidade relativa quando comparado aos demais materiais analisados. O copolímero PMAA-co-PMAAm (4:1), que na ausência de sal não se apresentava muito eficiente em relação ao aumento da viscosidade quando comparado aos demais materiais (vide Figura 49), na presença de sal apresentou uma melhora na sua viscosidade, ultrapassando os valores apresentados pelo homopolímero PMAA RAFT, e se encontrando entre os três materiais mais viscosos. Portanto, pode-se afirmar que os copolímeros analisados em elevada concentração salina apresentam melhora na sua reologia, quando comparados aos homopolímeros, observando os estudos na presença e na ausência de NaCl.

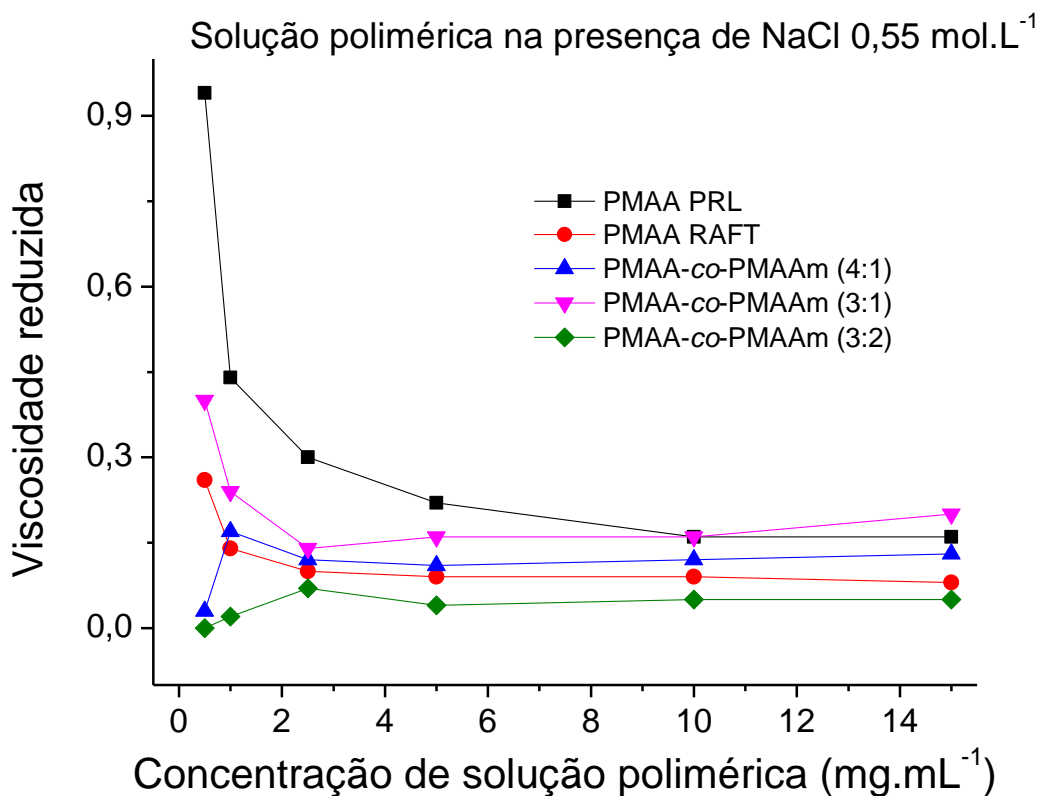
Isso se deve, provavelmente, ao fato das cadeias poliméricas nos homopolímeros apresentarem maior condensação iônica devido ao aumento de sal no meio, diminuindo assim

seu volume hidrodinâmico. Esse fenômeno ocorre com maior intensidade nos homopolímeros pelo fato do PMAA ser um polieletrólito carregado negativamente e na presença de íons carregados positivamente, neste caso o sódio (Na^+), ocorrer uma “blindagem” nas cargas desse polímero e consequente diminuição na viscosidade. Isso pode ser explicado pelo fato que quanto maior a repulsão eletrostática entre os grupos carregados do polímero (carboxilato), mais estendida se torna a cadeia e maior a viscosidade da solução polimérica. Quando há uma diminuição nessa repulsão com a neutralização das cargas iguais há uma diminuição da viscosidade.

O efeito proporcional de sal sobre as soluções de copolímeros é bem menor, pois em sua cadeia há presença de monômero neutro (MAAm), esse monômero mantém a cadeia polimérica mais estendida evitando uma condensação iônica mais acentuada e consequentemente a viscosidade nos copolímeros na presença de sais será maior que a dos homopolímeros se comparada quando esses sais estão ausentes.

Para demonstrar a viscosidade reduzida apresentada pelas soluções poliméricas na presença de NaCl $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$, foi elaborado o gráfico (Figura 52), a seguir:

Figura 52 - Gráfico demonstrando a viscosidade reduzida das soluções poliméricas em função da variação da concentração do material polimérica na presença de NaCl $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: do autor.

Neste gráfico percebe-se um comportamento semelhante em baixas concentrações de (co)polímero, ao estudo realizado na ausência de sal (Figura 50), podendo ser notado uma diminuição da viscosidade reduzida, como explicado anteriormente.

É importante ressaltar o comportamento apresentado pelos copolímeros com a elevação da concentração destes em solução. Há uma constante elevação da viscosidade reduzida dos copolímeros na faixa de concentração analisada, enquanto os homopolímeros apresentam gradativo decaimento. Possivelmente, se a faixa analisada fosse estendida para maiores concentrações de polímeros, os copolímeros analisados apresentassem maiores viscosidades relativas se comparados aos homopolímeros.

6.2.3 Viscosidade das soluções poliméricas mantendo a concentração de polímeros e variando a concentração de sal

Nesse ensaio foi verificado o comportamento da viscosidade das soluções poliméricas durante a variação na concentração de sal (NaCl), fixando a concentração de polímero em 2 pontos (5 e 10 mg.mL⁻¹). Foi analisada a viscosidade das soluções poliméricas variando a concentração de NaCl: sem adição do sal (apenas polímero e tampão Tris 0,05 mol.L⁻¹) até a condição de máxima concentração salina estudada, que foi 0,55 mol.L⁻¹. Os resultados obtidos estão demonstrados nas Tabelas 11 e 12, a seguir:

Tabela 11 - Viscosidade relativa dos materiais poliméricos, mantendo a concentração da solução em 5 mg.mL⁻¹ e variando a concentração de NaCl.

Concentração de NaCl (mol.L ⁻¹)	PMAA PRL (5mg.mL ⁻¹) η_{rel}	PMAA RAFT (5mg.mL ⁻¹) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (4:1) (5mg.mL ⁻¹) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:1) (5mg.mL ⁻¹) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:2) (5mg.mL ⁻¹) η_{rel}
0	3,55	3,81	3,06	3,20	1,34
0,05	2,85	1,78	2,34	2,48	1,33
0,1	2,48	1,69	2,03	2,18	1,30
0,2	2,41	1,59	1,90	1,90	1,28
0,4	2,18	1,44	1,70	1,82	1,24
0,55	2,09	1,43	1,57	1,81	1,20

Fonte: do autor.

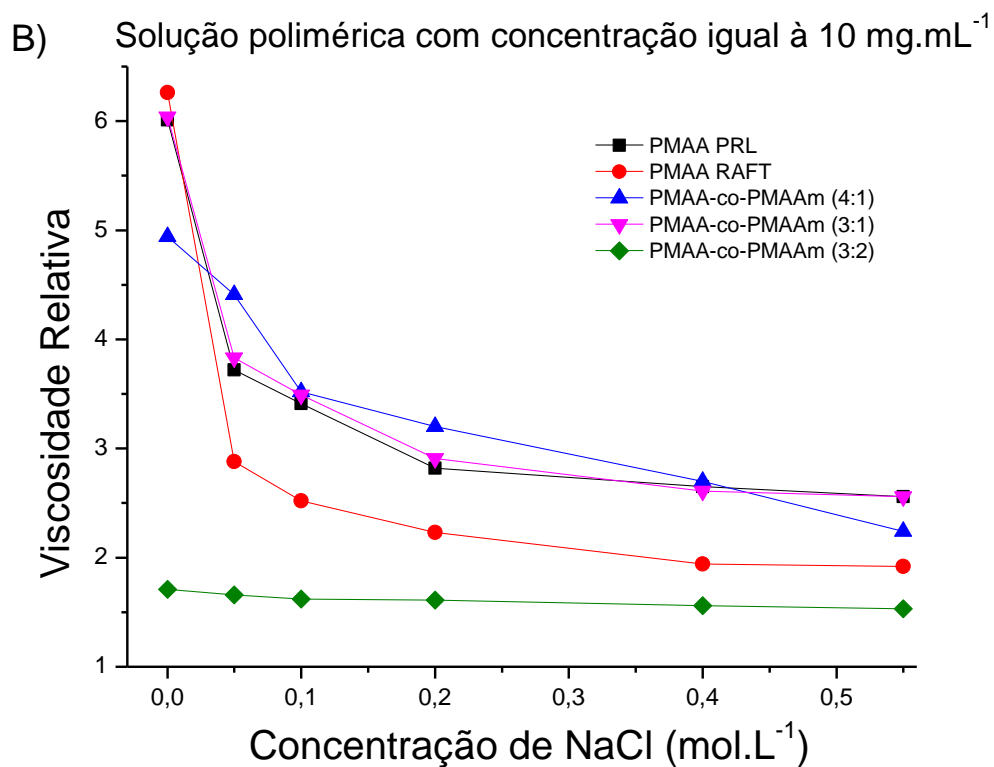
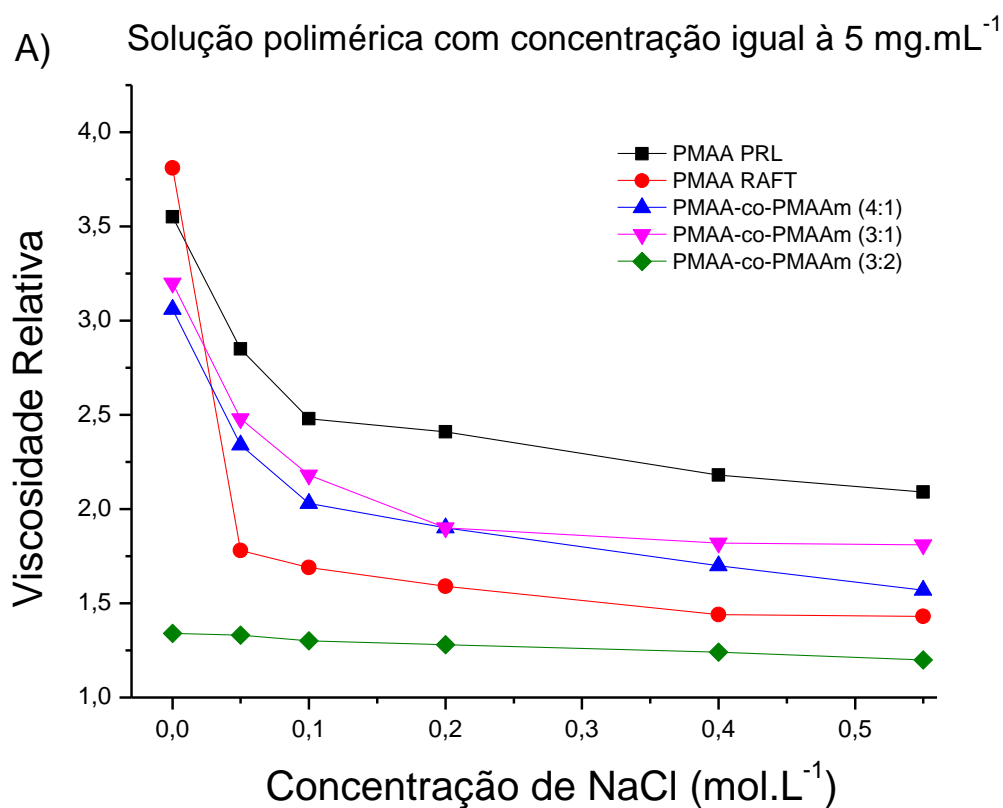
Tabela 12 - Viscosidade relativa dos materiais poliméricos, mantendo a concentração da solução em 10 mg.mL^{-1} e variando a concentração de NaCl.

Concentração de NaCl (mol.L^{-1})	PMAA PRL (10mg.mL^{-1}) η_{rel}	PMAA RAFT (10mg.mL^{-1}) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (4:1) (10mg.mL^{-1}) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:1) (10mg.mL^{-1}) η_{rel}	PMAA-co-PMAAm (3:2) (10mg.mL^{-1}) η_{rel}
0	6,01	6,26	4,94	6,04	1,71
0,05	3,72	2,88	4,41	3,83	1,66
0,1	3,41	2,52	3,52	3,49	1,62
0,2	2,82	2,23	3,20	2,91	1,61
0,4	2,65	1,94	2,70	2,61	1,56
0,55	2,56	1,92	2,24	2,56	1,53

Fonte: do autor.

Os gráficos da Figura 53 foram elaborados a partir dos dados presentes nas Tabelas 11 e 12 e demonstram a variação da viscosidade relativa das soluções analisadas perante o aumento da concentração de NaCl fixando a concentração de co(polímero) em 5 mg.mL^{-1} e 10 mg.mL^{-1} .

Figura 53 - Gráficos demonstrando a viscosidade relativa em função da variação da concentração de NaCl. A) Estudo com as soluções poliméricas de concentração igual a 5 mg.mL^{-1} . B) Estudo com as soluções poliméricas de concentração igual a 10 mg.mL^{-1} .



Assim como já notado nas seções anteriores, o efeito nos copolímeros do sal é menor, pois em sua cadeia há presença de monômero neutro (MAAm), esse monômero mantém a cadeia polimérica mais estendida evitando uma condensação iônica mais acentuada e conseqüentemente a viscosidade nas soluções contendo copolímeros na presença de sais será maior que a dos homopolímeros, comparando quando esses sais estão ausentes.

A fim de verificar a porcentagem de decaimento na viscosidade das soluções poliméricas analisadas, foi elaborada uma tabela (Tabela 13), nela estão demonstradas as porcentagens de decaimento com adição da menor quantidade de sal estudada ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e da maior concentração de sal ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 13 - Porcentagem de decaimento na viscosidade relativa das soluções analisadas em função do aumento da concentração de sal comparadas com a viscosidade relativa das soluções sem adição de NaCl, nas menores e maiores concentrações de sal estudadas.

(Co)polímero	[material polimérico] = 5 mg.mL^{-1}		[material polimérico] = 10 mg.mL^{-1}	
	[NaCl] = $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	[NaCl] = $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$	[NaCl] = $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	[NaCl] = $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$
PMAA PRL	19,72%	41,13%	38,10%	57,40%
PMAA RAFT	53,28%	62,47%	54,00%	69,33%
PMAA-co-PMAM 4:1	23,53%	48,70%	10,73%	54,66%
PMAA-co-PMAM 3:1	22,50%	48,70%	36,59%	57,62%
PMAA-co-PMAM 3:2	0,75%	10,45%	2,93%	10,53%

Fonte: do autor.

Ao analisar os dados obtidos quando se utilizou apenas 5 mg.mL^{-1} do material polimérico pode-se notar um perfil de decaimento semelhante entre os copolímeros que apresentam em sua cadeia proporções de MAA e MAAM de 4:1 e 3:1, o homopolímero PMAA PRL apresentou pouca diferença com relação a esses materiais. Já o PMAA RAFT apresentou um decaimento muito elevado na sua viscosidade relativa com o aumento da concentração de sal e o copolímero PMAA-co-PMAAm (3:2), apesar de apresentar baixa viscosidade quando comparado aos demais materiais estudados, ele é o que apresenta menor variação na viscosidade relativa perante o aumento da concentração de sal.

Os dados obtidos no estudo da viscosidade utilizando a concentração de 10 mg.mL^{-1} demonstram que os três copolímeros apresentam menor decaimento na viscosidade na maior concentração de sal analisada ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$), confirmando o que foi descrito anteriormente. O homopolímero PMAA PRL apresentou um perfil semelhante a esses materiais. Ainda assim, o uso de homopolímeros pode ser vantajoso se for levado em consideração o aspecto da solubilidade, tanto em relação à concentração máxima atingível como também a uma melhor cinética de dissolução.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos no estudo de viscosidade, deve-se levar em consideração o grau de polimerização (fornece a ideia do tamanho das cadeias poliméricas) do material utilizado como viscosificante (GOMES; BORGES; PINTO, 2000; RUSHING; HESTER, 2003).

A partir dos resultados obtidos no GPC e na viscosimetria foi montado uma tabela (Tabela 14) onde está demonstrada a viscosidade relativa das soluções poliméricas na maior concentração analisada (15 mg.mL^{-1}) sem adição de sal e com adição da concentração máxima de NaCl ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$) em função do grau de polimerização do material.

Tabela 14 - Viscosidade relativa dos materiais poliméricos com concentração igual à 15 mg.mL^{-1} sem adição de NaCl e com adição de $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ do sal, relacionada com o grau de polimerização, que foi determinado pelo GPC.

Materiais poliméricos	Grau de Polimerização	η_{rel}	η_{rel}
		[polímero] = 15 mg.mL^{-1} e [NaCl] = 0 mol.L^{-1}	[polímero] = 15 mg.mL^{-1} e [NaCl] = $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$
PMAA PRL	697	9,71	3,41
PMAA RAFT	852	8,06	2,26
PMAA-co-PMAM (4:1)	1186	6,15	2,93
PMAA-co-PMAM (3:1)	1177	7,48	3,98
PMAA-co-PMAM (3:2)	814	2,06	1,76

Fonte: do autor.

O que é esperado nessa correlação é que o material polimérico com maior grau de polimerização, ou seja, maior tamanho de cadeia apresente maior elevação na viscosidade da

solução na ausência de sal. Além do tamanho das cadeias deve-se levar em consideração também a composição monomérica dos materiais.

Pode ser observado a partir dos dados apresentados na tabela que os homopolímeros apesar de possuírem baixo grau de polimerização (tamanho pequeno de cadeia) possuem elevado aumento na viscosidade na ausência de sal (apenas em tampão), isso ocorre, pois eles possuem em sua constituição monômeros carregados (ácido metacrílico), fazendo com que haja uma elevação na viscosidade de soluções aquosas por aumentarem o volume hidrodinâmico do polímero.

Com o aumento da força iônica (aumento da concentração de NaCl) fica evidente o menor efeito deste nos copolímeros, sendo que para a mesma concentração do material polimérico (15 mg.mL^{-1}) o PMAA-*co*-PMAAm (3:1) apresenta a solução mais viscosa (viscosidade relativa igual à 3,98), mesmo não sendo o material com maior tamanho de cadeia.

O que pode ser notado também é que as soluções com os copolímeros sofrem menor decaimento nas suas viscosidades em relação aos homopolímeros quando comparados na ausência ($\text{NaCl} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$) e presença de sal ($\text{NaCl} = 0,55 \text{ mol.L}^{-1}$). O PMAA PRL sofreu uma diminuição na viscosidade relativa de 6,3 (viscosidade relativa na ausência de sal era 9,71 passou a apresentar 3,41 com o aumento da força iônica) e o PMAA RAFT sofreu uma diminuição de 5,8, enquanto os copolímeros PMAA-*co*-PMAAm (4:1), PMAA-*co*-PMAAm (3:1) e PMAA-*co*-PMAAm (3:2) apresentam diminuições de 3,22, 3,5 e 0,3, respectivamente.

6 CONCLUSÃO

Foi realizado nesse trabalho a análise viscosimétrica de soluções poliméricas contendo homopolímeros de ácido metacrílico e copolímeros apresentando em sua cadeia proporções distintas de ácido metacrílico e metacrilamida. Esses materiais analisados foram obtidos a partir de síntese por Polimerização via Radical Livre (homopolímero PMAA PRL) e por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) (homopolímero PMAA RAFT, e copolímeros PMAA-*co*-PMAAm nas proporções 4:1, 3:1 e 3:2).

Os 5 materiais sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e cromatográficas e posteriormente submetidos à análise viscosimétrica. Foram testados todos os materiais que variaram quanto à sua massa molar média, índice de polidispersão e composição, na busca pelos fatores que influenciam na viscosidade de soluções aquosas.

Como já era esperado, os homopolímeros PMAA sintetizados tanto por PRL quanto RAFT apresentaram uma elevação maior na viscosidade relativa quando se elevou a concentração do polímero na solução contendo apenas o tampão Tris $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, quando comparados aos copolímeros.

Os copolímeros analisados em elevada concentração salina apresentaram aumento considerável na viscosidade quando comparados aos demais materiais poliméricos, em especial o copolímero PMAA-*co*-PMAAm (3:1), que apresentou maior elevação na viscosidade dentre os materiais estudados. Isto demonstra que a presença de monômero neutro (metacrilamida) na cadeia polimérica é uma boa alternativa para diminuir o efeito do aumento na força iônica nas soluções poliméricas.

Os resultados obtidos na análise das viscosidades das soluções poliméricas variando a concentração de sal, demonstrou que os 3 copolímeros apresentaram menor porcentagem de decaimento na viscosidade na maior concentração de sal analisada ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$).

O efeito da força iônica na viscosidade indicou que a incorporação de monômero neutro (metacrilamida) parece diminuir o efeito de sal sobre a viscosidade da solução, favorecendo a aplicação em regimes de alta concentração iônica, como na água do mar. Além dos materiais sintetizados poderem se apresentar com potencial para aplicação direta, esse estudo auxiliou no entendimento das relações entre estrutura e viscosidade, contribuindo para a racionalização da produção de materiais poliméricos com aplicações específicas o que pode proporcionar economia de recursos naturais e financeiros.

Mais estudos ainda são necessários para se determinar com precisão o efeito da composição na capacidade dos copolímeros em aumentar a viscosidade de soluções aquosas, embora este trabalho tenha indicado direções a serem seguidas.

REFERÊNCIAS

A&D COMPANY LIMITED. Disponibiliza informações sobre Viscosímetros Vibracionais. Disponível em: <http://www.aandd.jp/products/test_measuring/sv10/sv10spec.html>. Acesso em: 14 Jul. 2014.

AMORIM, L. V. 2003. 290f. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

ANUFRIEVA, E. V et al. The models of the denaturation of globular proteins. Hydrophobic interactions and conformational transition in polymethacrylic acid. **Journal of Polymer Science Part C: polymer symposia**, v. 16, p. 3519-3531, 1968.

ARINAITWE, E.; PAWLIK, M. Dilute solution properties of carboxymethyl celluloses of various molecular weights and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 423– 431, 2014.

BABADAGLI, T. Mature field development: a review. **Society of Petroleum Engineers**, p. 1-20, 2005.

BAJPAI, S. K.; SINGH, S. Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 431-440, 2006.

BORGES, C. D. et al. Comportamento reológico de xantana produzida por xanthomonas arboricola pv pruni para aplicação em fluido de perfuração de poços de petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 160-165, 2009.

BLEAKLEY, W. B. Husky's varied programs capture heavy crude. **Oil & Gas Journal**, v. 67, p. 104–106, 1969.

BORN, K.; LANGENDORFF, V.; BOULENGUER, P. Xanthan. In: VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S.; STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers**. Weinheim: Wiley – VCH, 2004. cap. 11, p. 259-269.

BROUWER, H. et al. living radical polymerization in miniemulsion using reversible addition-fragmentation chain transfer. **Macromolecules**. v. 33, p. 9239-9246, 2000.

CAENN, R. et al. Drilling fluids : state of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. USA: Westport technology Center; Civil engineering department, University of Southern California. jun. 1995.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5 ed. São Paulo: LTC, 2002.

CANNON INSTRUMENT COMPANY. Disponibiliza informações sobre Viscosímetros capilares de vidro. Disponível em: <<https://www.cannoninstrument.com/glassviscometers.htm>>. Acesso em: 15 Jul. 2014.

CHADUC, I. et al. RAFT polymerization of methacrylic acid in water, **Macromolecules**, v. 45, p. 1241–1247, 2012.

CHASSENIEUX, C.; NICOLAI, T.; BENYAHIA, L. Rheology of associative polymer solutions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, p. 18–26, 2011.

CHEN, B.; LO, S.; LEE, S. Temperature responsive methacrylamide polymers with antibacterial activity. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 28, n. 4, p. 607–613, 2010.

CHIEFARI, J. et al. Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the raft process. **Macromolecules**, v. 31, p. 5559–5562, 1998.

COLOMBANI, D. Chain-growth control in free radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 1649–1720, 1997.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**, 5. ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1988.

DAVIS, K. A.; MATYJASZEWSKI, K. Statistical, gradient, block and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations. **Advances in Polymer Science**, v. 159, p. 1–13, 2002.

DIRECT INDUSTRY. Disponibiliza informações sobre Equipamentos de Cromatografia em: <www.directindustry.com/prod/shimadzu-europe/high-performance-liquid-chromatographs-hplc-systems-25210-56987.html>. Acesso em: 06 Ago. 2014.

EL-MOHDY, A. H. L et al. Synthesis, characterization and properties of radiation-induced starch/(EG-co-MAA) hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

ELLIOT, C.E., FERRER G. J. **Recovery of viscous oil from stratified reservoirs using polymer solutions**. SPE-European Spring Meeting 1974 of the SPE of AIME, Held in Amsterdam, The Netherlands, 1974.

FAVIER, A.; CHARREYRE, M. T. Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) process. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, p. 653-692, 2006.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 100–105, 2008.

FORTUNY, M. et al. Distribuição de massa molecular em poliolefinas: contribuição ao estudo da bimodalidade e da desconvolução. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 194-200, 2004.

GARCÍA, D. M. et al. Synthesis and characterization of poly(methacrylic acid) hydrogels for metoclopramide delivery. **European Polymer Journal**, v.40, p. 1637–1643, 2004.

GEORGES, M. K. et al. Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process. **Macromolecules**, v. 26, p. 2987-2988, 1993.

GOMES, D.; BORGES, C. P.; PINTO, J. C. Evaluation of parameter uncertainties during the determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions. **Polymer**, v. 41, p. 5531–5534, 2000.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. **Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta**, 4º PDPETRO, Campinas – SP, 2007.

GREIN, A. et al. Estudo físico-químico da goma *Acacia mearnsii* de wild (Acácia-negra) comparado com uma goma de acácia comercial por viscosimetria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12, 2013, Florianópolis. Associação Brasileira de Polímeros, 2013, p. 4.

HARDING, S. E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**. v. 68, p. 207-262, 1997.

HOSNY, A. M.; ZOROMBA, M. S.. Polymetacrylic acid as a new precursor of CuO nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1027, p.128-132, 2012.

HAN, K. H. et al. Prediction of solubility parameter from intrinsic viscosity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1130–1136, 2013.

HEITZ, C.; RAWISO, M.; FRANCOIS, J. X-ray scattering study of a poly(methacrylic acid) sample as a function of its neutralization degree. **Polymer Journal**, v. 40, p. 1637–1650, 1999.

RUSHING, T. S.; HESTER, R. D. Intrinsic viscosity dependence on polymer molecular weight and fluid temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2831–2835, 2003.

JENKINS, A.; JONES, R.; MOAD, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization. **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, p. 483–491, 2010.

KASAAI, M. R. Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. **Carbohydrate Polymers**. v. 68, p. 477–488, 2007.

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN. Disponibiliza informações sobre Equipamentos de Termogravimetria em: <<http://sirius.mtm.kuleuven.be/Research/Equipment/fiches/simultaneous-DSC-and-TGA.html>>. Acesso em: 20 Jul. 2014.

KJØNIKSEN, A, L. et al. Modified polysaccharides for use in enhanced oil recovery applications. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 959–967, 2008.

KUMAR, N.; RAVIKUMAR, M. N. V.; DOMB, A. J. Biodegradable block copolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 23–44, 2001.

KUPSKÁ, I. et al. The viscometric behaviour of sodium hyaluronate in aqueous and KCl solutions. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**. v. 454, p. 32–37, 2014.

LANSALOT, M. et al. RAFT polymerization of methacrylic acid in water. **Macromolecules**, v. 45, p. 1241–1247, 2012.

LECLERCQ et al. Conformation of water soluble copolymers of methacrylic acid and benzyl methacrylate. **European Polymer Journal**, v. 35, p.185–193, 1999.

LI, G. et al. Current tertiary oil recovery in China. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 21, p. 367–408, 2000.

LOWE, A. B.; MCCORMICK, C. L. Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 283–351, 2007.

MANDEL, M.; LEYTE, J. C.; STADHOUDER, M. G. The conformational transition of poly(methacrylic acid) in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, p. 603-612, 1967.

MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: atom transfer radical polymerization. **Chemistry - A European Journal**, v. 5, p. 3095-3102, 1999.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of Radical Polymerization**, New York: John Wiley & Sons, 2002.

MAYADUNNE R. T. A, RIZZARDO E. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents. ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps. **Macromolecules**, v. 33, p. 243-245, 2000.

MANNING, G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. IV. The approach to the limit and the extraordinary stability of the charge fraction. **Biophysical Chemistry**. v. 7, p. 95-102, 1977.

MCCORMICK, C. L.; LOWE, A. B. Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co)polymers with controlled structures. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, p. 312-325, 2004.

MCNEILL, I. C.; SADEGHI, S. M. T. Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 1- Poly(acrylic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 29, p.233-246, 1990.

MELLO, I. L. et al. Polibutadieno alto-cis: estudo viscosimétrico em tolueno e ciclo-hexano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 53-60, 2006.

MELO, K, C.; DANTAS, T, N, C.; BARROS NETO, E. Influência da temperatura na reologia de fluidos de perfuração preparados com carboximetilcelulose, goma xantana e bentonita, **Holos**, v. 5, p. 3-18, 2013.

MELO, M.; LUCAS, E. Characterization and selection of polymers for future research on Enhanced Oil Recovery, **Chemistry & Chemical Technology**, v. 2, p. 295-303, 2008.

MENEZES et al. Produção biotecnológica de goma xantana em alguns resíduos agroindustriais, caracterização e aplicações, **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 8, n. 8, p. 1761-1776, set./dez. 2012.

MOAD, G. et al. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. **Polymer**, v. 49, p. 1079-1131, 2008.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process – a first update, **Australian Journal of Chemistry**, v. 58, p. 669-692, 2006.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process. **Australian Journal of Chemistry**, v. 59, p. 379-410, 2005.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process – a second update. **Australian Journal of Chemistry**, v. 62, p. 1402-1472, 2009.

MOAD, G.; SOLOMON, D. H. **The Chemistry of Free-Radical Polymerization**. Oxford: Elsevier, 1995.

MOAD, G.; SOLOMON, D. H. **The Chemistry of Free-Radical Polymerization**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2006.

MOREIRA, J. C.; SILVA, I. F.; WANG, S. H. Determinação das constantes K e α da equação de Mark-Houwink de poli(p-acetóxiestireno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 80-82, 2004.

NERY, T. B. R. et al. Biossíntese de goma xantana a partir da fermentação de soro de leite: rendimento e viscosidade. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1939-1941, 2008.

NISHIDA, K. et al. Determination of intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions. **Polymer**, p. 1295-1300, 2002.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, 2004.

PENCZEK, S.; MOAD, G. Glossary of terms related to kinetics, thermodynamics, and mechanisms of polymerization. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, p. 2163-2193, 2008.

PYE, D. J. **Transactions of the Society of Petroleum Engineers. Part: 1**, v. 231, p. 911–916, 1994.

POLYMER TESTING. Disponibiliza informações sobre GPC em:
<<http://my.safaribooksonline.com/book/chemical-engineering/9781606502426>>. Acesso em: 25 Jul. 2013.

PODZIMEK, S. et al. Solution properties of hyaluronic acid and comparison of SEC-MALS-VIS data with off-line capillary viscometry. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 116, p. 3013–3020, 2010.

QUINN, J. F. et al. Living free radical polymerisation under a constant source of gamma radiation—an example of reversible addition– fragmentation chain transfer or reversible termination. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 23, p. 717-721, 2002.

QUIRK, R. P.; LEE B. Experimental criteria for living polymerizations. **Polymer International**, v. 27, p. 359-367, 1992.

RAMOS, A. **Guia de Práticas de Físico-Química**. 3. ed. Aracaju: Universidade Tiradentes, 2004.

REDDY, G. J. et al. Poly(n-phenyl methacrylamide-co-ethyl methacrylate): synthesis, characterization and determination of reactivity ratios. **Malaysian Polymer Journal**, v. 5, n. 1, p. 68-80, 2010.

RIZZARDO, E. et al. RAFT Polymerization: adding to the picture, **Macromolecular Symposia**, v. 248, p. 104-116, 2007.

RIZZARDO, E.; SOLOMON, D. H. On the Origins of Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT), **Australian Journal of Chemistry**, v. 65, p. 945–969, 2012.

RUIZ-PÉREZ, L.. et al. Conformation of poly(methacrylic acid) chains in dilute aqueous solution. **Macromolecules**, v. 41, p. 2203-2211, 2008.

SCHILLI, C. M. et al. A new double-responsive block copolymer synthesized via RAFT polymerization: poly(n-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid) **Macromolecules**, v. 37, p. 7861-7866, 2004.

SEGUNDO, A. R. S. S. et al. Caracterização de poliacrilamidas comerciais visando sua aplicação na recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4, 2007. **Anais...** Campinas. Natal. Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás, 2007. p. 441-447.

SHAH, A. K.; ASHTAPUTRE, A. A. Evaluation of rheological properties of the exopolysaccharide of *Sphingomonas paucimobilis* GS-1 for application in oil exploration **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 23, p. 442–445, 1999.

SIGMA ALDRICH. Disponibiliza informações sobre RAFT. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/polymer-science/raft-polymerization.html>>. Acesso em: 01 Jul. 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOARES, B. G; LUCAS, E. F.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: E – papers, 2001.

SOLHI, L. et al. A novel dentin bonding system containing poly(methacrylic acid) grafted nanoclay: synthesis, characterization and properties. **Dental Materials**, v. 28, p. 1041-1050, 2012.

SOLOMON, D. H. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, p. 5748-5764, 2005.

SORDI, M. L. T. **Síntese e polimerização radicalar de monômeros metacrilatos contendo heterociclos como substituintes**. 2007. 133f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SORGARD, E. et al. **Design of Water Based Drilling Fluid Systems for Deepwater Norway**. In: SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam. Society of Petroleum Engineers, 2001.

SOUTAR, I.; SWANSON, L. Luminescence studies of polyelectrolyte behaviour in solution - I. Accessibility of naphthalene-based labels of poly(methacrylic acid) to mobile low molar mass species in aqueous media. **European Polymer Journal**, v. 29, p. 371-378, 1993.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**, 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

TATON, D.; WILCZEWSKA, A. Z.; DESTARAC, M. Direct synthesis of double hydrophilic statistical di and triblock copolymers comprised of acrylamide and acrylic acid units via the MADIX process. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, p. 1497-1503, 2001.

THOMAS, J. E. Perfuração. In: **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. cap.4, p. 81-87.

THOMAS S. Enhanced oil recovery - an overview. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 63, p. 9-19, 2008.

WANG, J., DONG M. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 67, p. 155-158, 2009.

WANG, J.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 5614-5615, 1995.

WEVER, D.A.Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1558- 1628, 2011.

XIU, A. et al. Rheological properties of Salecan as a new source of thickening agent. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1719-1725, 2011.