UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo

Bruna Vital de Lima

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Bruna Vital de Lima

Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Profa. Dra. Rosangela de Carvalho Balaban (UFRN)

Co-orientadora: Dra. Rosangela Regia Lima Vidal (UFRN)

Natal/RN
2010

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Lima, Bruna Vital.

Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo/ Bruna Vital de Lima. Natal, RN, 2010.
110 f.

Orientadora: Rosangela de Carvalho Balaban.
Co-Orientadora: Rosangela Regia Lima Vidal.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C – Dissertação. 2 Grau de hidrólise – Dissertação. 3. Reologia - Dissertação. 4. Força iônica- Dissertação. 5. Temperatura - Dissertação. 6. Poliacrilamida hidrofobicamente modificada - Dissertação. I. Balaban, Rosangela de Carvalho. II. Vidal, Rosangela Regia Lima. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química CDU 543.429.23

BRUNA VITAL DE LIMA

HIDRÓLISE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIACRILAMIDA HIDROFOBICAMENTE MODIFICADA: AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 02 de fevereiro de 2010.

Comissão Examinadora:

Dr. Marcos Antonio Villetti – UFSM

Dr. Edson Noriyuki Ito – UFRN

Dra. Ana Maria da Silva Maia – UFRN

Dra. Rosangela de Carvalho Balaban – UFRN (orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela proteção diária, pela fé, pela saúde, pela sabedoria, pela força e inspiração para concluir esse trabalho.

A memória dos meus queridos avós, *José Freire da Cunha* e *Jorge Vital dos Santos,* que não tiveram a oportunidade de viver esse momento, mas acreditavam nessa conquista.

Aos meus pais:
Miguel, pelos ensinamentos de honestidade e perseverança;
Francisca, pelo carinho, paciência e dedicação.

Ao meu irmão Bruno e a minha irmã Patrícia pelo amor, atenção, confiança e apoio.

Agradeço de maneira carinhosa a minha tia Marlene, ao meu tio Júnior e aos meus primos Lucas e Yan pela acolhida, respeito, dedicação e amor. Obrigada tia pelos ensinamentos de vida de forma amorosa, que me fortalecem e me tornam uma pessoa melhor.

À professora Rosangela Balaban, por contribuir com a minha formação intelectual e profissional, pela confiança, amizade, paciência e apoio ao longo desse trabalho.

A minha co-orientadora Rosangela Vidal, pelo tempo dedicado as nossas discussões científicas, amizade e confiança.

Agradeço de maneira especial à Ana Maria, Jeanne Hemetério, Fábio Fagundes e Hugo Vitor, pela atenção, incentivo e apoio nas atividades do laboratório e nas discussões científicas compartilhadas.

À Cristiane Parpinelli, pela amizade e pelas análises de RMN.

Ao Dr. Maurício Borges, por gentilmente ensinar e realizar algumas análises no HPLC.

Ao meu amigo Cypriano Galvão, que sempre esteve presente em minha vida me alegrando, ajudando e incentivando com muito carinho e paciência.

As minhas amigas e amigos do Laboratório – Jaciara Alves, Nívia Marques, Keila Alves, Priscila Curti, Oldemar Cardoso, Telma Pitanga, Ítalo Guimarães, Isabella Soares, Isamara Rafaella, Bruno Araújo, Rayane Araújo, Luciana Carvalho, Alexsandra de Souza, Emanuella Layne, Ruza Gabriela, José Ernane, Gisele Pereira, Suzan Ialy e Jefferson Arruda, pelo respeito, apoio e convivência.

RESUMO

A reação de hidrólise em meio alcalino do polímero comercial poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5 trimetil-hexano) denominado HAPAM, contendo 0,75 % de grupos hidrofóbicos, foi realizada em soluções de NaCl 0,1 M e NaOH 0,25 M, variando a temperatura e o tempo reacional. Os polímeros foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C, Análise Elementar e Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). Os valores do grau de hidrólise foram obtidos por RMN ^{13}C. A viscosidade das soluções de HAPAM e HAPAM-10N-R foi avaliada em função da taxa de cisalhamento, força iônica e temperatura. À alta concentração polimérica (Cp), a viscosidade das soluções de HAPAM aumentou com a força iônica e diminuiu com o aumento da temperatura. A viscosidade das soluções de HAPAM-10N-R aumentou significantemente em água destilada, devido às repulsões entre os grupos carboxilato. À alta Cp, com o aumento da força iônica e da temperatura ocorreu uma diminuição da viscosidade, devido, principalmente, ao alto grau de hidrólise e à baixa quantidade de grupos hidrofóbicos. Estes resultados indicaram que os polímeros estudados apresentam propriedades mais adequadas para aplicação na recuperação avançada de petróleo (EOR) em reservatórios de baixa salinidade e temperatura moderada.

Palavras-chave: Ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C. Grau de hidrólise. Reologia. Força iônica. Temperatura. Poliacrilamida hidrofobicamente modificada.

ABSTRACT

The hydrolysis reaction in alkaline conditions of the commercial polymer poly(acrylamide-*co*-metacrylate of 3,5,5-trimethyl-hexane) called HAPAM, containing 0.75 % of hydrophobic groups, was carried out in 0.1 M NaCl and 0.25M NaOH solutions, varying the temperature and reaction time. The polymers were characterized by ^{1}H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Elemental Analysis and Size Exclusion Chromatography (SEC). The values of the hydrolysis degree were obtained by ^{13}C NMR. The viscosity of HAPAM and HAPAM-10N-R solutions was evaluated as a function of shear rate, ionic strength and temperature. At high polymer concentration (Cp), the viscosity of HAPAM solutions increased with the ionic strength and decreased with the temperature. The viscosity of HAPAM-10N-R solutions increased significantly in distilled water, due to repulsions between the carboxylate groups. At high Cp, with the increase of ionic strength and temperature, occurred a decrease of viscosity, due to mainly the high hydrolysis degree and the low amount of hydrophobic groups. These results indicated that the studied polymers have properties more suitable for the application in Enhanced Oil Recovery (EOR) in low salinity and moderate temperature reservoirs.

Keywords: ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance. Charge density. Rheology. Ionic strength. Temperature. Hydrophobically modified polyacrylamide.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....15
2 OBJETIVOS.....18
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....20
3.1 POLÍMERO.....20
3.2 POLIACRILAMIDA.....22
3.3 POLÍMERO HIDROSSOLÚVEL HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO E SEU DERIVADO PARCIALMENTE HIDROLISADO.....26
3.3.1 Técnicas de Determinação dos Grupos Hidrofóbicos e do Grau de Hidrólise.....36
3.3.1.1 Ressonância Magnética Nuclear.....36
3.3.1.2 Análise Elementar.....39
3.4 APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....41
3.4.1 Recuperação de Petróleo.....41
3.4.2 Controle da Produção de Água.....49
4 EXPERIMENTAL.....54
4.1 MATERIAIS.....54
4.2 EQUIPAMENTOS.....55
4.3 HIDRÓLISE DO POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO HAPAM.....56
4.3.1 Testes para Determinar as Condições Ideais de Hidrólise do Polímero.....56
4.3.2 Hidrólise e Purificação dos Polímeros.....56
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....57
4.4.1 Análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C.....57
4.4.2 Análise Elementar.....58
4.4.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho.....59
4.4.4 Reologia.....59
4.4.4.1 Preparação das Soluções Poliméricas.....59
4.4.4.2 Medidas Reológicas.....60

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....62
5.1 HIDRÓLISE DO POLÍMERO HAPAM.....62
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....65
5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H.....65
5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C.....67
5.2.3 Análise Elementar.....73
5.2.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho.....75
5.2.5 Comportamento Reológico.....81
5.2.5.1 Efeitos da Concentração de Polímero e da Taxa de Cisalhamento 81
5.2.5.2 Efeito da Força Iônica.....84
5.2.5.3 Efeito da Temperatura.....86
5.2.5.4 Efeito da Concentração.....87
6 CONCLUSÕES.....92
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....95
REFERÊNCIAS.....97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química de uma poliacrilamida: (a) homopolímero - PAM, (b) parcialmente hidrolisada - HPAM e (c) hidrofobicamente modificada - HAPAM.....24

Figura 2: Representação esquemática do meio reacional na copolimerização micelar, sendo: (○) monômero hidrossolúvel; (●) monômero hidrófobo; (o---) tensoativo; (*) iniciador.....30

Figura 3: Representação esquemática da influência da quantidade de monômeros hidrofóbicos por micela.....33

Figura 4: Estrutura química da goma xantana.....48

Figura 5: Fluxo livre do gelificante em meio poroso como se fosse uma solução polimérica ausente de ligações cruzadas.....51

Figura 6: (a) Formação parcial do gel em alguns trechos do meio poroso e (b) Todos os poros do meio poroso estão preenchidos com gel.....51

Figura 7: Estrutura química da HAPAM.....54

Figura 8: Reação química de hidrólise básica de uma poliacrilamida denominada poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano - HAPAM.....62

Figura 9: Espectros de RMN 1H do polímero HAPAM (a) e do seu derivado hidrolisado (HAPAM-10N-R) (b).....66

Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do polímero HAPAM.....68

Figura 11: Espectros de RMN ^{13}C dos polímeros (a) HAPAM-15A e (b) HAPAM-15N.....69

Figura 12: Espectros de RMN ^{13}C dos polímeros (a) HAPAM-15N-R e (b) HAPAM-10N-R.....70

Figura 13: Estrutura química de uma poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada, com 0,75 % de unidades hidrofóbicas.....73

Figura 14: Cromatogramas dos padrões de dextrana DXT com massas molares ponderais médias de (a) 4,9 x 10^6 g/mol; (b) 1,7 x 10^5 g/mol; (c) 9,7 x 10^4 g/mol; (d) 2,7 x 10^4 g/mol e (e) 5,7 x 10^3 g/mol.....77

Figura 15: Curva de calibração usada para obter as massas molares ($\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$) e a polidispersão dos polímeros estudados.....78

Figura 16: Cromatograma do polímero HAPAM - poliacrilamida hidrofobicamente modificada (poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano)) com 0,75 % de grupos hidrofóbicos.....80

Figura 17: Cromatograma do polímero HAPAM-15N-R – poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada, com grau de hidrólise de 49,43% (RMN ^{13}C).....80

Figura 18: Cromatograma do polímero HAPAM-10N-R - poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada, com grau de hidrólise de 44,64% (RMN ^{13}C).....81

Figura 19: Tensão em função da taxa de cisalhamento dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N-R, nas concentrações de 0,5 a 5 g/L, em água destilada, à 25 °C.....82

Figura 20: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N-R, nas concentrações de 0,5 a 5 g/L em água destilada, à 25 °C.....83

Figura 21: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N-R, na concentração de 5 g/L, em diferentes solventes, à 25 °C.....85

Figura 22: Curva de ln η versus 1/T das soluções dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N, nas concentrações de 1 e 5 g/L, em diferentes solventes, à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}.....86

Figura 23: Energia de ativação em função da concentração dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N, nas concentrações de 1 a 5 g/L, em diferentes solventes: (a) H_2O Destilada, (b) NaCl 0,5 M e (c) $CaCl_2$ 0,5 M.....88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ligações covalentes comuns em polímeros.....21
Tabela 2: Distância e energias médias das ligações de hidrogênio.....22
Tabela 3: Propriedades da poliacrilamida neutra.....23
Tabela 4: Resumo dos parâmetros usados na análise de RMN ^{13}C de copolímeros de acrilamida.....38
Tabela 5: Condições reacionais para obtenção de polímeros hidrofobicamente modificados e parcialmente hidrolisados com diferentes graus de hidrólise.....56
Tabela 6: Força iônica das soluções salinas.....60
Tabela 7: Grau de hidrólise das amostras poliméricas hidrolisadas (*RMN ^{13}C).....71
Tabela 8: Composição elementar percentual (C, H, N, O) das poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas e parcialmente hidrolisadas.....74
Tabela 9: Grau de hidrólise das poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas e parcialmente hidrolisadas determinado por análise elementar e RMN ^{13}C.....75
Tabela 10: Tempo de retenção e massa molar dos padrões de dextrana, em NaCl 0,1M.....78
Tabela 11: Massa molar média e polidispersão para o polímero hidrofobicamente modificado e seus derivados parcialmente hidrolisados.....79
Tabela 12: Valores de R^2 e n obtidos a partir da lei de potência aplicada à curva de fluxo para as soluções dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R, em água destilada, à 25 ºC.....82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PAM – poliacrilamida

HPAM – poliacrilamida parcialmente hidrolisada

HAPAM – poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano)

HAPAM-15A, 15N, 15N-R, 10N-R – poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada

EOR (*ENHANCED OIL RECOVERY*) – recuperação avançada de petróleo

IOR (*IMPROVED OIL RECOVERY*) – recuperação melhorada de petróleo

RMN – ressonância magnética nuclear

^{13}**C** – carbono 13

^{1}**H** – próton

SEC – cromatografia de exclusão por tamanho

pH – potencial hidrogeniônico

SDS – dodecilsulfato de sódio

CMC – concentração micelar crítica

NOE – efeito nuclear de overhauser

FR – fator de resistência

FRR – fator de resistência residual

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência

PD – polidispersão

$\mathbf{t_R}$ – tempo de retenção

DXT – padrão monodisperso de dextrana

MPR – modificador de permeabilidade relativa

DMSO – dimetilsulfóxido

AMPS – 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato

NVP - 1-vinil-2-pirrolidona

LISTA DE SÍMBOLOS

$\overline{M}_w$ – massa molar ponderal média

$\overline{M}_n$ – massa molar numérica média

N_H – quantidade inicial de monômeros hidrofóbicos por micela

$[M_H]$– concentração molar de monômeros hidrofóbicos

N_{ag} – número de agregação

T_1 – tempo de relaxação dos *spins*

Cp – concentração polimérica

M – razão de mobilidade da água em relação ao óleo

λ_w – mobilidade da água

λ_o – mobilidade do óleo

μ_o – viscosidade do óleo

μ_w – viscosidade da água

K – permeabilidade

μ – força iônica

C_n – concentração molar dos íons

Z_n – carga dos íons

σ – tensão de cisalhamento

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

n – índice de fluxo

R^2 – coeficiente de correlação linear

E_a – energia de ativação de fluxo aparente

R – constante universal dos gases

T – temperatura absoluta

η_o - constante pré-exponencial

η – viscosidade da solução

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O controle e a modificação da viscosidade de sistemas aquosos podem ser conseguidos com sucesso a partir de polímeros (principalmente polieletrólitos) de alta massa molar ($\overline{M}_w \cong 10^7$ g/mol) a baixas concentrações (BIGGS; SELB; CANDAU, 1993).

As poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) e a goma xantana são os polímeros mais usados na indústria de petróleo. Esses polímeros conduzem ao aumento da viscosidade da água, conferindo um maior poder de varredura à solução polimérica utilizada nos processos de recuperação de petróleo, de forma a diminuir a formação de caminhos preferenciais (*fingers*) promovida pela água (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1998; YANG et al., 2009).

No entanto, esses polímeros apresentam algumas limitações. O polímero HPAM de alta massa molar é susceptível à degradação sob altas taxas de cisalhamento, levando à perda de viscosidade quando a solução retorna às condições de cisalhamento tendendo a zero. A viscosidade das soluções HPAM também diminui rapidamente com o aumento da salinidade ou dureza do meio aquoso, devido à blindagem dos grupos iônicos favorecer a redução das repulsões eletrostáticas e causar a redução do volume hidrodinâmico da cadeia polimérica. Dessa forma, os grupos iônicos do HPAM na presença de alta concentração de íons divalentes podem levar à precipitação do polímero. Já a goma xantana, apresenta um custo maior do que o da poliacrilamida e alta susceptibilidade à biodegradação. Entretanto, a goma xantana é bastante utilizada nas formulações dos fluidos de perfuração por ser menos susceptível à degradação por cisalhamento. Além disso, as soluções de ambos os polímeros apresentam diminuição nos valores de viscosidade com o aumento da temperatura (MAIA; BORSALI; BALABAN, 2009; NEEDHAM; DOE, 1987; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1998).

Uma alternativa para evitar esses problemas é a utilização de poliacrilamidas hidrossolúveis hidrofobicamente modificadas, de massa molar em torno de $\overline{M}_w$ = 10^6 g/mol, contendo uma pequena quantidade de grupos hidrofóbicos (< 2 mol %) distribuídos ao longo da cadeia principal hidrofílica ou nas suas extremidades (FENG et al., 2005; GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009).

As poliacrilamidas hidrossolúveis hidrofobicamente modificadas e seus derivados hidrolisados são candidatos promissores como agentes viscosificantes ou modificadores reológicos em várias aplicações da indústria do petróleo, tais como nas formulações empregadas na recuperação aumentada de petróleo, nos fluidos de perfuração e no fraturamento hidráulico (GAO; JIANG; LIU, 2007; MYLONAS et al., 2006; XUE et al., 2004; ZHU et al., 2007).

As principais características dos polímeros associativos, em solução aquosa, estão relacionadas à obtenção de soluções de viscosidades altas a baixas concentrações poliméricas, com interessantes propriedades reológicas e maior estabilidade em meio salino do que os seus precursores poliacrilamida (PAM) e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM). Esse comportamento resulta do fato de, quando dissolvidos em água, os grupos hidrofóbicos que estão distribuídos ao longo da cadeia principal polimérica tenderem a se associar entre si formando interações intra ou intermoleculares (GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009; ZHU et al., 2007).

A maioria dos polímeros à base de acrilamida usados nas atividades de produção de petróleo é parcialmente hidrolisada, ou seja, apresenta grupos carboxilato incorporados a cadeia principal polimérica. A presença de unidades carregadas melhora a solubilidade do polímero em água e aumenta o volume hidrodinâmico da cadeia polimérica, devido às repulsões eletrostáticas entre os grupos iônicos e, consequentemente, favorece o aumento da viscosidade da solução (ZHU et al., 2007).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos dessa Dissertação de Mestrado consistiram em hidrolisar o polímero comercial poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5 trimetil-hexano) – (HAPAM) com 0,75 % de grupos hidrofóbicos e realizar a caracterização do polímero comercial e dos seus derivados hidrolisados, visando a sua utilização em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os polímeros abordados nesse trabalho foram caracterizados por RMN ^{1}H e ^{13}C; Análise Elementar, Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) e Reologia.

A presença dos grupos hidrofóbicos incorporados na cadeia hidrofílica do polímero foi analisada através dos espectros de RMN de ^{1}H e o grau de hidrólise dos polímeros hidrolisados foi determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C.

Já a Análise Elementar foi realizada para validar os resultados obtidos por RMN ^{13}C.

Enquanto o SEC foi usado para determinar a massa molar e a polidispersão dos polímeros estudados.

Por sua vez, o comportamento reológico das soluções desses polímeros foi avaliado em função da concentração de polímero, da taxa de cisalhamento, da força iônica do meio e da temperatura, com o intuito de verificar as mudanças promovidas pela hidrólise no polímero precursor contendo grupos hidrofóbicos.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMERO

Polímero é uma macromolécula, de massa molar da ordem de 10^3 a 10^6, que possui em sua estrutura unidades químicas repetidas (meros), interligadas por ligações primárias fortes. Essas ligações são intramoleculares e, geralmente, covalentes. Já as cadeias poliméricas ou segmentos de uma mesma cadeia se atraem por forças secundárias relativamente fracas (CANEVAROLO, 2002; MANO, 1994).

Os átomos presentes em uma molécula podem ser ligados entre si por ligações primárias fortes, podendo ser de vários tipos: (1) Ligação iônica ou eletrovalente resultante da atração eletrostática de íons com cargas opostas. A ligação iônica ocorre, por exemplo, nos ionômeros, materiais termoplásticos, que contêm grupos carboxílicos ionizáveis, podendo promover ligações iônicas entre os grupos iônicos. (2) Ligação coordenada ocorre quando um átomo contribui com um par de elétrons para a formação da ligação. Este tipo de ligação é, comumente, observado para polímeros inorgânicos ou semi-orgânicos. (3) Ligação metálica acontece quando íons metálicos são incorporados ao polímero. Esta ligação é pouco comum em polímeros. (4) Ligação covalente consiste no compartilhamento de elétrons entre os átomos. A ligação covalente normalmente envolve curtas distâncias e altas energias. A **Tabela 1** mostra algumas ligações covalentes comuns em polímeros (CANEVAROLO, 2002).

Tabela 1: Ligações covalentes comuns em polímeros

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)	Distância de ligação (Á)	Posição da ligação (*)	Exemplo de polímero
C≡N	892	1,16	GL	Poliacrilonitrila
C=O	716	1,23	GL	Poliéster
C=C	616	1,34	CP, GL	Polidienos
O-H	465	0,96	GL	Polióis
C-H	415	1,09	GL	Polietileno
N-H	389	1,01	GL	Nylons
C-O	352	1,43	CP, GL	Poliéter, Poliéster
C-C	348	1,54	CP	Polietileno
C-N	293	1,47	CP	Nylons

(CANEVAROLO, 2002) - *CP = cadeia principal; GL = grupo lateral

As forças moleculares secundárias fracas ocorrem entre os segmentos de cadeias poliméricas, que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com o aumento da distância entre moléculas. Estas podem ser de dois tipos: forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. As forças de van der Waals são subdivididas em (i) interação dipolo-dipolo – ocorre entre dois dipolos permanentes de sinais opostos que se aproximam; (ii) interação dipolo-dipolo induzido (ou forças de indução) – ocorre devido à presença de um dipolo permanente que pode induzir um desbalanceamento de cargas em uma molécula próxima, originando um dipolo induzido; e (iii) forças de dispersão - ocorrem em moléculas apolares, devido às flutuações momentâneas da nuvem eletrônica que podem induzir uma polarização instantânea na molécula, provocando interação com suas vizinhanças. Já as ligações de hidrogênio são interações que ocorrem entre o hidrogênio e um elemento eletronegativo, geralmente, flúor (F), oxigênio (O) ou nitrogênio (N). Esse tipo de força secundária fraca envolve longas distâncias e baixas energias. As distâncias e energias médias características deste tipo de força são mostradas na **Tabela 2** (CANEVAROLO, 2002).

Tabela 2: Distância e energias médias das ligações de hidrogênio

Ligação	Distância de ligação (Å)	Energia de ligação (kJ/mol)
O-H...O	2,7	13 a 25
N-H...N	3,1	13 a 21
N-H...O	2,9	17

(CANEVAROLO, 2002)

Os polímeros podem ser sintéticos ou de origem natural, homopolímero ou copolímero (estatístico, alternado, em bloco ou graftizado) de acordo com a variedade de meros e as suas cadeias podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas. Eles são largamente utilizados em diversas aplicações industriais, tais como floculantes, para promover a purificação da água; viscosificantes, em formulações de tintas; nos cosméticos, devido aos efeitos polieletrolíticos e dos grupos hidrofóbicos; e na recuperação melhorada de petróleo, como modificadores de mobilidade da água (CAULFIELD et al., 2003; MA et al., 2003; MANO, 1994; SHASHKINA et al., 2003; TALWAR et al., 2009).

3.2 POLIACRILAMIDA

Poliacrilamida é o termo atribuído aos polímeros que contêm o monômero acrilamida como principal constituinte. Em geral, os polímeros contendo acrilamida são homopolímeros neutros, aniônicos (gerados pela hidrólise parcial dos grupamentos amida) ou modificados quimicamente. A poliacrilamida é classificada como um polímero sintético, hidrossolúvel e de cadeia flexível. É um sólido branco, quebradiço, contendo, geralmente, 5-15 % de umidade. O pó é higroscópico, podendo tornar-se ainda mais higroscópico com o aumento do caráter iônico do polímero. Algumas propriedades físicas da poliacrilamida neutra são listadas na **Tabela 3** (HAVEROEN; MACKINNON; FEDORAK, 2005; LIPP et al., 1991).

Tabela 3: Propriedades da poliacrilamida neutra

Massa específica (g/cm^3)	1,302
Solventes	água, etileno glicol, formamida
Não-solventes	acetona, hidrocarbonetos, éteres, álcool

(LIPP et. al. 1991)

A poliacrilamida pode ser obtida a partir da polimerização do monômero acrilamida via radical livre ou através da copolimerização entre dois ou mais monômeros. A **Figura 1** mostra as estruturas químicas da poliacrilamida neutra (homopolímero), parcialmente hidrolisada e um exemplo de poliacrilamida hidrofobicamente modificada (HAVEROEN; MACKINNON; FEDORAK, 2005; KIATKAMJORNWONG; SUWANMALA, 1997; LEUNG; AXELSON; SYME, 1985; PEFFERKORN, 1999).

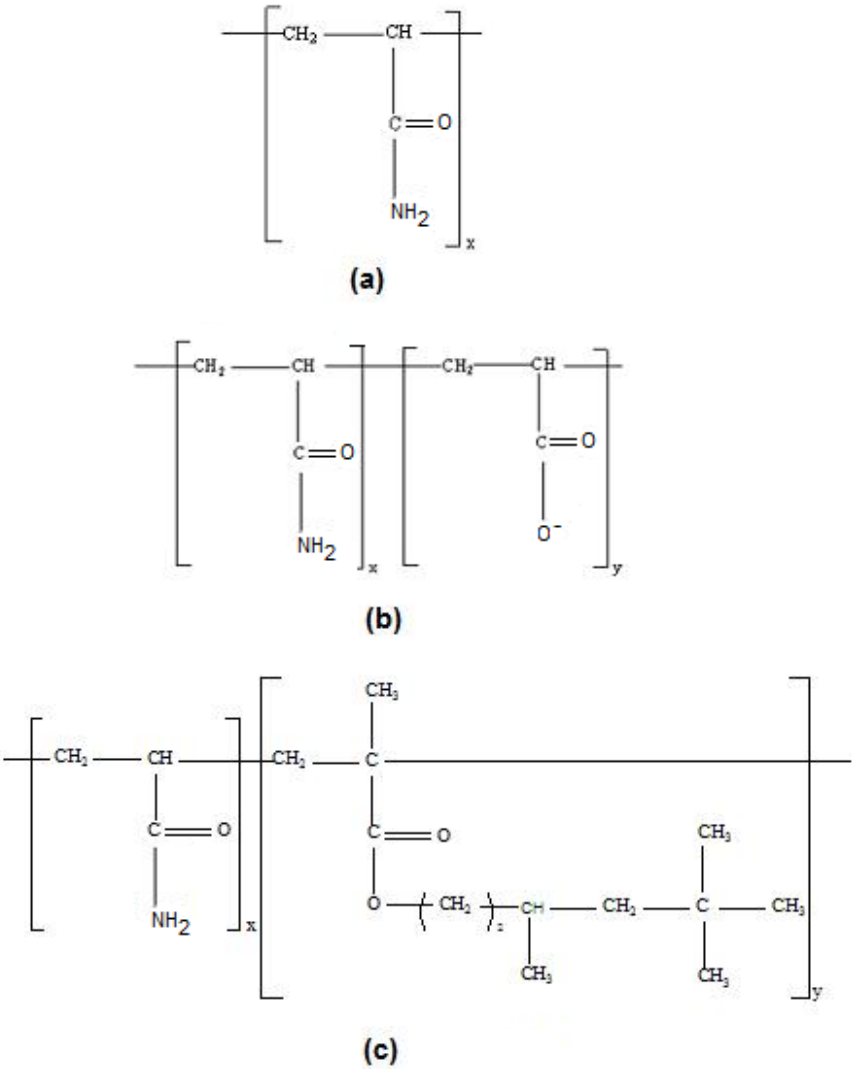

Figura 1: Estrutura química de uma poliacrilamida: (a) homopolímero – PAM, (b) parcialmente hidrolisada – HPAM e (c) hidrofobicamente modificada – HAPAM

A poliacrilamida pode ser utilizada em várias aplicações industriais, tais como nos processos de tratamento de água para aumentar a sedimentação de sólidos, nas operações de mineração, nos fluidos de perfuração e como controlador da mobilidade da água nas formulações empregadas para recuperação aumentada de petróleo.

As várias aplicações da poliacrilamida podem ser atribuídas aos seguintes fatores: versatilidade na densidade de cargas (o polímero pode ser neutro, catiônico ou aniônico); possibilidade de inclusão de grupos hidrofóbicos na cadeia polimérica; obtenção de polímeros de massas molares diversas; soluções de alta viscosidade e formação de ligações de hidrogênio fortes com partículas minerais (HAVEROEN; MACKINNON; FEDORAK, 2005; LEUNG; AXELSON; SYME, 1985; PEFFERKORN, 1999; ZURIMENDI; GUERRERO; LEON, 1984).

No caso da poliacrilamida neutra, a viscosidade das soluções é menos sensível à salinidade. Em temperatura e/ou pH elevados, o grupo amida da poliacrilamida sofre hidrólise, resultando na formação de grupos carboxilato ($R'COO^-$). As cargas aniônicas dos grupos carboxilato promovem repulsões eletrostáticas que causam um aumento do volume hidrodinâmico das moléculas poliméricas em meio aquoso e, consequentemente, da viscosidade da solução. No entanto, as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas apresentam algumas limitações, como por exemplo, a viscosidade das suas soluções diminui rapidamente com o aumento da temperatura, mudanças de pH e com o aumento da salinidade. O aumento da salinidade promove à blindagem dos grupos iônicos, que favorece a redução das repulsões eletrostáticas e, consequentemente, a diminuição da viscosidade. E na presença de cátions divalentes, a solução polimérica pode sofrer separação de fase, com precipitação do polímero. Além disso, a altas taxas de cisalhamento, a cadeia desse polímero sofre degradação mecânica, levando a uma diminuição irreversível da viscosidade (LEVITT; POPE, 2008; MCCORMICK; ELLIOTT; BLACKMON, 1986; NEEDHAM; DOE, 1987; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1998).

A reação de hidrólise da poliacrilamida pode ocorrer das seguintes formas: (a) hidrólise direta do homopolímero na presença de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), com formação de grupos carboxilato ($R'COO^-$) ao longo da cadeia polimérica; (b) hidrólise ácida ou neutra do grupo amida da poliacrilamida, geralmente, sob elevada temperatura e (c) copolimerização dos monômeros acrilamida com o ácido acrílico, geralmente, seguido pela precipitação do copolímero obtido. O grau de hidrólise pode ser controlado variando a concentração de polímero, a concentração dos íons da base, a temperatura ou o tempo de duração da reação. Vários métodos podem ser utilizados para determinar o grau de hidrólise da poliacrilamida, tais como titulações potenciométrica e condutométrica, espectroscopia na região do Infravermelho, Análise Elementar e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) (BIGGS; SELB; CANDAU, 1993; LIPP et al., 1991; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; TRUONG et al., 1986; ZURIMENDI; GUERRERO; LEON, 1984).

3.3 POLÍMERO HIDROSSOLÚVEL HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO E SEU DERIVADO PARCIALMENTE HIDROLISADO

Polímero hidrossolúvel hidrofobicamente modificado é um polímero associativo formado por uma cadeia principal hidrofílica, que contém grupos hidrofóbicos (< 5 mol %) distribuídos ao longo da cadeia principal polimérica ou nas suas extremidades. Os grupos hidrofóbicos são geralmente alifáticos ou uma mistura de grupos alifáticos e aromáticos. Esse polímero possui grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, por isso, apresenta afinidade química por meios polares e apolares (ANDRADE et al., 2001; FENG et al., 2002; GAO; JIANG; LIU, 2007; GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009; HANSEN; NYSTRÖM; WALDERHAUG, 1996; IYER et al., 2005; MA et al., 2003).

Os polímeros associativos podem ser classificados em vários grupos principais, de acordo com a composição química (HANSEN; NYSTRÖM; WALDERHAUG, 1996) ou com base na posição dos grupos hidrofóbicos (FENG et al., 2002). Os tipos mais comuns são apresentados a seguir. (1) Polímeros telequélicos, isto é, polímeros que contêm grupos reativos nas duas extremidades da cadeia. Por exemplo, poli (óxido de etileno) hidrofobicamente modificado (HMPOE) e poliuretana etoxilada com as extremidades da cadeia hidrofobicamente modificadas (HEUR); (2) Copolímeros em bloco à base de monômeros hidrofóbicos solúveis em óleo, que funcionam de forma oposta aos polímeros hidrossolúveis. Os grupos associativos podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos, desde que apresentem polaridades diferentes da cadeia principal polimérica. Estes polímeros são preparados pela copolimerização em solução; (3) Poli (ácido acrílico) hidrofobicamente modificado obtido através da copolimerização micelar via radical livre do ácido acrílico (ou ácido metacrílico) com um monômero hidrofóbico ou pela pós-modificação do poli (ácido acrílico). Como este polímero é um polieletrólito, as suas propriedades podem ser afetadas pelos efeitos eletrostáticos e pelas associações hidrofóbicas; (4) Poliacrilamida hidrofobicamente modificada (HAPAM), que também pertence ao grupo dos poliacrilatos hidrofobicamente modificados. Pode ser obtida pela copolimerização da acrilamida com uma pequena quantidade de monômeros hidrofóbicos. Um importante processo utilizado para obter esse tipo de polímero é a copolimerização com solubilização dos monômeros hidrofóbicos dentro das micelas de tensoativos. O foco das pesquisas tem sido as HAPAMs devido ao seu caráter promissor para utilização em processos de recuperação melhorada de petróleo (ANDRADE et al., 2001; FENG et al., 2002; HANSEN; NYSTRÖM; WALDERHAUG, 1996).

As principais características dos polímeros associativos em meio aquoso são: (1) a obtenção de soluções de polímeros de viscosidades altas, acima da concentração crítica; (2) maior tolerância a sais e a altas temperaturas, comparada aos seus precursores poliacrilamida (PAM) e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM). Esse comportamento resulta do fato de que, quando dissolvidos em meio aquoso, os grupos hidrofóbicos que estão distribuídos ao longo da cadeia principal polimérica tendem a se associar entre si, formando interações intra ou intermoleculares (FENG et al., 2005; IYER et al., 2005; ZHU et al., 2007).

O comportamento reológico do polímero associativo depende eminentemente da concentração de polímero. Em regime diluído, as interações hidrofóbicas intramoleculares prevalecem sobre as intermoleculares, levando à diminuição do volume hidrodinâmico e, consequentemente, à diminuição da viscosidade da solução. Já em regime semidiluído, as interações hidrofóbicas intermoleculares prevalecem sobre as intramoleculares, levando à construção de uma rede transitória, que induz o aumento da viscosidade da solução e, consequentemente, conduz a propriedades viscosificantes equivalentes às observadas para os homopolímeros de alta massa molar. Sob altas taxas de cisalhamento, os polímeros hidrossolúveis hidrofobicamente modificados sofrem menos degradação mecânica, uma vez que, as associações hidrofóbicas intermoleculares são desfeitas. Com a redução da taxa de cisalhamento, as associações hidrofóbicas podem ser refeitas e a alta viscosidade pode ser recuperada. Essa propriedade dos polímeros associativos evita que ocorra a degradação irreversível da cadeia polimérica, muito comum em homopolímeros de massa molar muito elevada (ARGILLIER et al., 1996; CANDAU et al., 1994; EOFF et al., 2003; FENG et a., 2002; FENG et al., 2005; HILL; CANDAU; SELB, 1993; PENOTT-CHANG et al., 2007).

As poliacrilamidas hidrossolúveis com grupos hidrofóbicos associativos e seus derivados parcialmente hidrolisados são candidatos promissores como agentes viscosificantes ou modificadores reológicos em várias aplicações da indústria do petróleo, tais como no fraturamento hidráulico, nas formulações empregadas nos fluidos de perfuração e na recuperação aumentada de petróleo (BIGGS et al., 1992; FENG et a., 2005; TORRES et al., 2006).

A maioria dos polímeros à base de acrilamida, associativos ou não, usados nas atividades de produção de petróleo, é parcialmente hidrolisada, ou seja, apresenta grupos carboxilato incorporados à cadeia polimérica. A presença de unidades carregadas melhora a solubilidade do polímero em água e aumenta o volume hidrodinâmico da cadeia, devido à repulsão eletrostática entre os grupos iônicos e, consequentemente, aumenta a viscosidade da solução (ZHU et al., 2007).

Como consequência, nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na síntese e nas propriedades dos polímeros hidrossolúveis hidrofobicamente modificados. Dependendo do método de síntese, os grupos hidrofóbicos podem ser incorporados nas extremidades da cadeia polimérica (copolímeros telequélicos) ou distribuídos aleatoriamente ou em bloco na cadeia principal do polímero. Esses polímeros podem ser obtidos através da copolimerização dos monômeros adequados (hidrofílicos e hidrofóbicos) ou da modificação química de um polímero pré-existente (ARGILLIER et al., 1996; CANDAU et al., 1994; CANDAU; SELB, 1999; GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009; HILL; CANDAU; SELB, 1993).

A síntese do copolímero de acrilamida com comonômero hidrofóbico pode ser feita através da copolimerização micelar via radical livre. De acordo com esse método, o monômero hidrofóbico é solubilizado no interior das micelas e o monômero hidrofílico é dissolvido em meio aquoso contínuo (**Figura 2**). Os monômeros hidrofóbicos são derivados de acrilato, metacrilato ou acrilamida. Esses monômeros podem conter grupos hidrofóbicos lineares ou ramificados, de comprimento variado, geralmente, C8 a C12. Além disso, podem conter grupos aromáticos, como arila ou alquilarila. O principal representante do monômero hidrofílico é a acrilamida.

A síntese do copolímero apresenta algumas dificuldades devido à insolubilidade dos monômeros hidrofóbicos em água. Este problema pode ser resolvido usando uma solução aquosa de tensoativo para assegurar a solubilização dos monômeros hidrofóbicos dentro das micelas. A polimerização ocorre, normalmente, via radical livre, utilizando iniciadores solúveis em água. O polímero resultante contém monômeros hidrofóbicos distribuídos geralmente em forma de bloco ao longo da cadeia principal e as suas características podem ser controladas a partir da seleção de alguns parâmetros, tais como concentração de monômero, concentração de tensoativo, tipo de iniciador e temperatura. Além disso, esse polímero pode ser recuperado por precipitação em um não-solvente. A composição química do polímero preparado a partir do processo micelar pode mudar, devido ao aumento da reatividade do monômero hidrofóbico quando solubilizado dentro das micelas. Com base nesse processo micelar e sob condições experimentais idênticas, as amostras poliméricas PAM e HAPAM, com massas molares similares, são difíceis de serem obtidas. Dessa forma, o estudo comparativo das propriedades da poliacrilamida não-modificada e modificada também é difícil. Entretanto, a técnica de polimerização micelar é bastante adequada para preparar copolímeros com boas propriedades viscosificantes (ANDRADE et al., 2001; HILL; CANDAU; SELB, 1993; CANDAU; SELB, 1999).

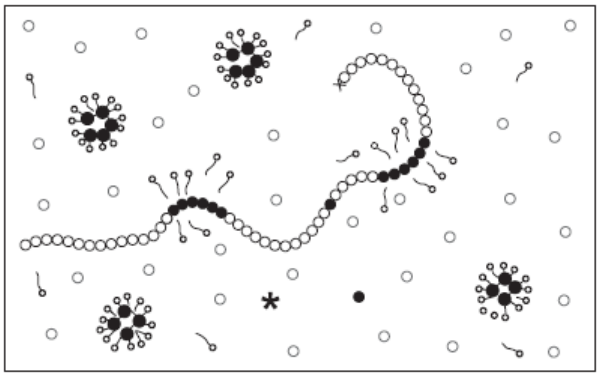

Figura 2: Representação esquemática do meio reacional na copolimerização micelar, sendo: (○) monômero hidrossolúvel; (●) monômero hidrófobo; (o---) tensoativo; (*) iniciador (CANDAU et al., 1994)

Já a modificação química de um polímero pré-existente tem sido realizada utilizando um polímero hidrossolúvel como material de partida, resultando em um polímero associativo que pode apresentar monômeros hidrofóbicos distribuídos estatisticamente, provavelmente, devido ao meio reacional homogêneo. Essa modificação química possibilita o controle de alguns parâmetros da microestrutura, tais como quantidade de grupos hidrofóbicos ou estrutura hidrofóbica, mantendo a massa molar e a distribuição dos grupos hidrofóbicos constantes. Estas vantagens têm sido registradas devido à preparação de alguns polímeros, tais como: hidroxietil celulose hidrofobicamente modificada (HMHEC), poli (óxido de etileno) hidrofobicamente modificado (HMPEO) e poli (ácido acrílico) hidrofobicamente modificado (FENG et al., 2002).

Deguchi e Lindman (1999) modificaram uma poliacrilamida de baixa massa molar com brometo de alquila em dimetilsulfóxido (DMSO), resultando na formação das poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas (HAPAMs). Entretanto, o método aplicado não apresentou resultados promissores para poliacrilamidas de alta massa molar (FENG et al., 2002).

As propriedades das HAPAMs e dos seus derivados hidrolisados, preparados pela modificação química de um polímero pré-existente, têm sido extensivamente estudadas. A partir desse método, é possível produzir amostras poliméricas hidrolisadas e neutras com os mesmos valores de massa molar, distribuição de massa molar, quantidade de grupos hidrofóbicos e distribuição de grupos hidrofóbicos. Dessa forma, estudos comparativos podem ser feitos entre esses polímeros (FENG et al., 2005).

Apesar das vantagens do processo de modificação de um polímero pré-existente e dos problemas encontrados na polimerização micelar, a rota mais empregada para obter polímeros associativos tem sido a polimerização micelar, devido a sua simplicidade e a produção de polímeros com maior viscosidade em meio aquoso (FENG et al., 2002; GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009).

Segundo Hill; Candau e Selb (1993), os primeiros artigos publicados sobre copolimerização micelar sugeriam uma distribuição aleatória dos comonômeros na cadeia polimérica e, nos artigos posteriores, o problema da estrutura foi algumas vezes mencionado ou geralmente omitido. A literatura mostra que Peer (1987 apud VOLPERT, 1996) sugeriu a formação de um copolímero com estrutura em forma de bloco, enquanto Downling e Thomas (1990) e McCormick et al. (1994) apresentaram evidências experimentais, através de estudos fotofísicos, da formação da estrutura em bloco das poliacrilamidas contendo estiril, naftil ou pirenil como grupos hidrofóbicos. Uma característica atrativa da copolimerização micelar é a possibilidade de controlar a microestrutura do copolímero variando o número de monômeros hidrofóbicos por micela, N_H.

Vários autores têm mostrado que a presença de uma elevada quantidade de monômeros hidrofóbicos nas micelas favorece a incorporação destes monômeros na forma de blocos na cadeia principal do polímero. Por isso, as propriedades dos copolímeros dependem muito da razão monômero hidrofóbico/tensoativo durante a síntese, ou seja, da quantidade de monômeros hidrofóbicos por micela. Além disso, o comprimento e a quantidade de blocos hidrofóbicos podem ser modificados variando a razão monômero hidrofóbico/tensoativo. Dessa forma, a sequência da distribuição dos monômeros hidrofóbicos na cadeia polimérica depende, principalmente, da quantidade inicial de monômeros hidrofóbicos por micela, N_H, que pode ser calculado pela Equação 1, em que $[M_H]$ é a concentração molar inicial do monômero hidrofóbico *N,N*-dihexilacrilamida; $[SDS]$ é a concentração molar do tensoativo dodecilsulfato de sódio; CMC é a concentração micelar crítica do SDS e N_{ag} é o número de agregação (CMC_{SDS} = 9,2 X 10^{-3} mol/L e N_{ag} = 60, para temperatura de polimerização de 50 °C) (CANDAU et al., 1994; VOLPERT; SELB; CANDAU, 1996; VOLPERT; SELB; CANDAU, 1998; ZHU et al., 2007).

$$N_H = \frac{[M_H]}{([SDS] - CMC)/N_{ag}} \quad (1)$$

De acordo com a Equação (1), o aumento da concentração de tensoativo ou a diminuição da concentração de monômero hidrofóbico conduz a um N_H menor ou igual a 1. Esse valor indica que cada micela pode conter um único monômero hidrofóbico. Nesse caso, os monômeros hidrofóbicos estarão distribuídos de forma aleatória na estrutura do copolímero. Por sua vez, mantendo constante a concentração de monômeros hidrofóbicos ou aumentando-a e diminuindo a concentração de tensoativo, o N_H aumenta. Nessa situação, os monômeros hidrofóbicos estarão distribuídos em forma de bloco na cadeia principal do copolímero. Dessa forma, quanto maior for N_H, maior será o tamanho dos blocos hidrofóbicos (**Figura 3**). Por este motivo, as propriedades associativas são mais influenciadas pelo comprimento dos blocos do que pela quantidade de blocos hidrofóbicos presentes na cadeia polimérica, uma vez que, quanto maior o comprimento do bloco, mais favorável será a formação das interações hidrofóbicas (CANDAU et al., 1994; VOLPERT; SELB; CANDAU, 1998; ZHU et al., 2007).

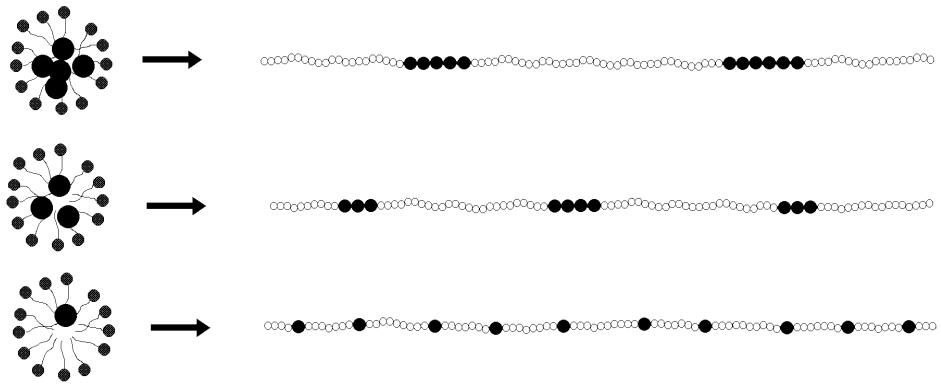

Figura 3: Representação esquemática da influência da quantidade de monômeros hidrofóbicos por micela (CANDAU et al, 1994)

O principal problema relativo à polimerização micelar foi atribuído ao aumento da reatividade do monômero hidrofóbico, quando solubilizado nas micelas. Quando foram utilizados *N*-(4-butilfenil)-acrilamida e *N*-(4-etilfenil)-acrilamida, como monômeros hidrofóbicos, verificou-se que o comonômero hidrofóbico é consumido mais rapidamente que acrilamida. Estes monômeros apresentam a vantagem de serem ativos no ultravioleta, o que facilita a determinação da baixa quantidade de grupos hidrofóbicos (≤ 3 mol %). Apesar de todas as evidências experimentais indicarem que a solubilização dos monômeros hidrofóbicos nas micelas conduz a uma estrutura em bloco, deve-se salientar que não existe uma informação tão precisa relativa à microestrutura do polímero, a quantidade e comprimento dos blocos hidrofóbicos, uma vez que a modificação na composição resulta em polímeros heterogêneos, tornando impossível identificar precisamente o tipo de estrutura polimérica (VOLPERT; SELB; CANDAU, 1996; VOLPERT; SELB; CANDAU, 1998).

A variação da composição polimérica não é uma característica geral do processo de copolimerização micelar, já que o aumento da reatividade do comonômero hidrofóbico, devido à sua solubilização dentro das micelas, ocorre apenas no caso das acrilamidas *N*-monossubstituídas. Esse comportamento pode ser atribuído à capacidade das acrilamidas *N*-monossubstituídas formarem ligações de hidrogênio intramoleculares. Isso causa um aumento na reatividade dos monômeros hidrofóbicos contidos nas micelas, devido à baixa polaridade do meio. Por outro lado, o uso dos derivados de acrilamida *N,N*-dissubstituídos não muda a composição do copolímero final, qualquer que seja a quantidade inicial de monômero hidrofóbico por micela (CANDAU; REGALADO; SELB, 1998; VOLPERT; SELB; CANDAU, 1998; XUE et al., 2004).

Em geral, a quantidade de grupos hidrofóbicos na poliacrilamida hidrofobicamente modificada é limitada, visando manter a sua solubilidade em meio aquoso. Consequentemente, a determinação da quantidade de hidrofóbicos incorporados, frequentemente, é difícil, principalmente, quando o comonômero hidrofóbico consiste de cadeias alquila. Neste caso, todos os estudos assumem que a quantidade de grupos hidrofóbicos incorporados corresponde à quantidade fornecida na alimentação (VOLPERT; SELB; CANDAU, 1996).

Outro problema está relacionado com a dificuldade de preparar copolímeros com associatividade alta e boa solubilidade em água. De acordo com McCormick, Nonaka e Johnson (1988), polímeros associativos com mais de 0,5 mol% de monômeros hidrofóbicos (dodecilacrilamida), distribuídos em bloco ao longo da cadeia polimérica, são insolúveis em água. Já comonômeros com cadeias alquila menores, como o octilacrilamida, podem ser incorporados em quantidades maiores, no entanto, os polímeros formados apresentam fracas propriedades associativas. Por sua vez, o uso de comonômeros dissubstituídos, tal como *N*,*N*-dihexilacrilamida, pode atenuar o problema, levando à formação de amostras poliméricas homogêneas com fortes propriedades associativas e uma boa solubilidade em água. Consequentemente, de uma forma geral, a modificação hidrofóbica é bastante limitada, uma vez que o polímero resultante dessa modificação deve apresentar propriedades melhoradas em relação ao polímero não modificado e, além disso, a sua solubilidade em água deve ser mantida. Por sua vez, as propriedades reológicas não podem ser tão bem controladas acima de uma determinada quantidade de monômeros hidrofóbicos incorporados, devido ao método de copolimerização micelar resultar em um copolímero de estrutura heterogênea (VOLPERT; SELB; CANDAU, 1996; VOLPERT; SELB; CANDAU, 1998).

3.3.1 Técnicas de Determinação dos Grupos Hidrofóbicos e do Grau de Hidrólise

3.3.1.1 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) estuda a microestrutura dos polímeros, de forma versátil e confiável. Esta técnica permite realizar estudos de polímeros tanto em solução, como em gel ou no estado sólido (CANEVAROLO, 2003).

A elucidação da estrutura molecular de um polímero hidrofobicamente modificado e parcialmente hidrolisado pode ser feita por espectroscopia de RMN de ^{1}H e de ^{13}C, a fim de quantificar a porcentagem de monômero hidrofóbico incorporado e o grau de hidrólise, respectivamente (FENG et al., 2002).

É possível quantificar grupos hidrofóbicos não-cromóforos incorporados na cadeia de um polímero hidrofobicamente modificado em quantidade tão baixa quanto 0,5 mol% por RMN de ^{1}H (FENG et al., 2002; GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009).

Já a RMN ^{13}C é um método absoluto e preciso, utilizado, frequentemente, na determinação do grau de hidrólise das poliacrilamidas hidrolisadas. Além disso, através dessa técnica, também é possível determinar a taticidade em homopolímeros, a regiorregularidade, as sequências em copolímeros e terpolímeros, calcular as razões de reatividade e determinar os mecanismos de reação. A validade deste método tem sido confirmada a partir dos resultados obtidos através da análise elementar (CANEVAROLO, 2003; ZHU et al., 2007).

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) podem fornecer medidas quantitativas de duas formas diferentes: (I) certificando-se que os valores do tempo de relaxação dos *spins* (T_1) e do NOE (*Efeito nuclear de Overhauser*) para os dois núcleos são idênticos e (II) programando o tempo de ciclo entre os pulsos maior que $5T_1$, a fim de minimizar o NOE (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994).

É possível quantificar a hidrólise do grupo amida na cadeia da poliacrilamida, a partir dos picos referentes aos carbonos carbonílicos ou metínicos. Os picos que correspondem aos carbonos carbonílicos das unidades acrilamida e acrilato, encontram-se a 181 e 184 ppm, respectivamente. Esses picos são insensíveis aos efeitos da taticidade e aparecem na forma de *singlete*. Já os picos referentes aos carbonos metínicos (CH) da acrilamida podem ser observados na região de 41 a 45 ppm e os do acrilato na região de 45 a 48 ppm. Embora, o tempo de ciclo dos carbonos metínicos seja menor do que o dos carbonílicos, os resultados obtidos são concordantes. Por outro lado, os picos que correspondem aos carbonos metilênicos (CH_2) não são úteis para quantificar os monômeros no copolímero, devido à sobreposição na região entre 35 e 40 ppm (FENG et al., 2002; LEUNG; AXELSON; SYME, 1985; ZHU et al., 2007).

De acordo com Halverson, Lancaster e O'Connor (1985), os valores de T_1 iguais a 1,9-2,0 s e 2,7-2,8 s são referentes aos carbonos carbonílicos da acrilamila e do grupo carboxilato, respectivamente. Enquanto os valores de T_1 iguais a 0,22-0,23 s correspondem aos carbonos metínicos dos grupos CH ligados à amida e ao grupo carboxilato. Por sua vez, o NOE referente aos carbonos carbonílicos e metínicos apresentam valores em torno de 2,2 e 2,6 s, respectivamente. Leung, Axelson e Syme (1985) e Hutchinson e McCormick (1986) determinaram o grau de hidrólise a partir dos carbonos metínicos das poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas. Eles usaram tempos de acumulação entre os pulsos maiores que $5T_1$, eliminaram o NOE usando desacoplamento *inverse-gated*, e perceberam que os métodos de RMN, Potenciometria e Condutometria fornecem dados concordantes. Alguns parâmetros experimentais encontrados na literatura são mostrados na **Tabela 4** (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994).

Tabela 4: Resumo dos parâmetros usados na análise de RMN ^{13}C de copolímeros de acrilamida

Referência	Maurer et al. (1988)	Zurimendi et al. (1984)	Moradi-Araghi et al. (1988)	Halverson et al. (1985)	Inoue et al. (1983)	Lancaster and O'Connor (1982)	Leung et al. (1985)
Concentração de polímero (g/L)	50	50	50-70	80-100	100	160	NR
Solvente	D_2O	NaCl (10 g/L) em H_2O	H_2O	D_2O	D_2O	H_2O	H_2O
Largura do tubo de ressonância (mm)	10	12	10	NR	8	NR	10
Campo (MHz)	75,47	25,2	50,31	100,6 ou 50,3	25,1	100,62	50,3
Scans (número de varreduras)	> 20.000	8.190	40.000	60.000	3.000	3.000	3.000-25.000
Tempo de aquisição (s)	0,5	0,4	1,0	0,8-1,0	NR	0,8	NR
Ciclo de tempo (s)	2,5	0,8-1,0	1,5	0,8-1,0	1,5	0,8	3
Ângulo do pulso	45º	30º	90º	30º-60º	90°	60º	70º
Temperatura	NR	NR	40 ºC	30-70 ºC	100 ºC	70 ºC	NR

(TAYLOR et al., 1994)
NR = NÃO REPORTADO

Diante do interesse em executar medidas de RMN com tempo reduzido, se faz necessário preparar soluções poliméricas com alta concentração (50-100 g/L). Entretanto, a viscosidade alta das soluções concentradas de poliacrilamida conduz à diminuição da sensibilidade do núcleo de ^{13}C com o aumento de T_1. Para evitar que isso ocorra, o polímero em solução pode ser degradado por cisalhamento antes da análise ou se adicionar cloreto de sódio (NaCl) ao meio para reduzir a viscosidade da solução polimérica. Temperaturas mais altas também reduzem a viscosidade da amostra, mas podem promover o aumento do grau de hidrólise. Seguindo esses procedimentos, as medidas geralmente exigem tempos de aquisição de 1 a 6 horas (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994).

3.3.1.2 Análise Elementar

A elucidação da estrutura molecular dos polímeros hidrofobicamente modificados por métodos tradicionais tal como a análise elementar é limitada devido à pequena quantidade de monômeros hidrofóbicos incorporados na cadeia polimérica. Por esta razão, a maioria dos estudos realizados com polímeros hidrofobicamente modificados considera que a quantidade de grupos hidrofóbicos incorporados é igual à fornecida na alimentação. Esta consideração, provavelmente, conduz a erro, uma vez que a composição do polímero hidrofobicamente modificado obtido a altas conversões, através da polimerização micelar, varia. Considerando que o comonômero hidrofóbico é consumido mais rapidamente do que a acrilamida, devido ao aumento da sua reatividade dentro das micelas, o polímero obtido a altas conversões apresenta composição heterogênea. Já a incorporação de comonômeros hidrofóbicos contendo cromóforos tais como fenil ou outros grupos aromáticos, pode ser identificada através da espectroscopia na Região do Ultravioleta (CANDAU; SELB, 1999; FENG et al. 2002; ZHU et al. 2007).

A análise elementar tem sido utilizada para determinar o grau de hidrólise das poliacrilamidas, através da quantidade total de nitrogênio do polímero seco. De acordo com Muller et al. (1979) os baixos valores referentes à quantidade de nitrogênio podem ser atribuídos à presença da água ou de outras impurezas, devido à hidrofilicidade do material polimérico utilizado. A fim de evitar este problema, Zurimendi e colaboradores (1984) desenvolveram um método para tratar os dados de C e N. Eles verificaram que, esses dados devem ser tratados ignorando a presença da água e de outras impurezas, já que estes materiais não contêm C ou N. Por isso, o grau de hidrólise, $\mathrm{GH}\,(\%)$, pode ser calculado a partir da correlação direta entre a razão molar do C e do N na amostra polimérica que está sendo analisada, utilizando a Equação 2 (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994).

$$\mathrm{GH}\,(\%) = \left(1 - \frac{C_p/C_{st}}{N_p/N_{st}}\right) \text{ x } 100 \qquad (2)$$

Em que C_p e C_{st} são as quantidades de carbono presentes nas amostras de polímero e padrão, e N_p e N_{st} são as de nitrogênio presentes nas amostras de polímero e padrão, respectivamente, obtidas a partir das voltagens de saída fornecidas pelo equipamento referentes aos elementos de carbono (C) e nitrogênio (N).

Como pode ser observado na Equação 2, os valores das massas da amostra polimérica e do padrão não são usados para calcular o grau de hidrólise, indicando que uma pesagem precisa não é necessária (ZURIMENDI; GUERRERO; LEON, 1984).

3.4 APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

3.4.1 Recuperação de Petróleo

A recuperação primária de petróleo ocorre a partir da energia natural do reservatório (resultado da pressão e temperatura da jazida), que vai sendo reduzida ao longo do tempo de produção do óleo. Dessa forma, para manter a produção do petróleo em níveis economicamente vantajosos, algumas operações são implementadas, que envolvem processos denominados "recuperação secundária". Através da recuperação secundária, uma quantidade adicional de óleo é obtida por suplementação da energia primária com energia secundária, artificialmente transferida para a jazida, ou por meios que tendem a tornar a energia primária mais eficiente. Assim, os objetivos dessa recuperação são o aumento da eficiência de recuperação e a aceleração da produção. De uma forma geral, a eficiência de recuperações secundárias bem sucedidas pode ser superior a 60 %, embora, o valor mais frequentemente divulgado seja de 30 a 50 %, para os métodos convencionais (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006; WANG; LIU; GU, 2003).

Nas últimas décadas, os métodos de recuperação secundária têm sido classificados em *métodos convencionais de recuperação secundária* (antigamente conhecidos simplesmente como métodos de recuperação secundária) e *métodos especiais de recuperação secundária* (antigamente denominados métodos de recuperação terciária). Na literatura internacional, os métodos especiais de recuperação secundária são conhecidos pelas siglas *EOR* (*Enhanced Oil Recovery),* que poderia ser traduzido como "Recuperação Aumentada ou Avançada de Petróleo" e *IOR* (*Improved Oil Recovery),* que pode ser traduzido como "Recuperação Melhorada de Petróleo". A diferença entre os dois termos é que a denominação IOR passou a englobar quaisquer métodos ou técnicas não convencionais ou modernas que tenham como objetivo aumentar a recuperação e/ou acelerar a produção em relação à produção primária e/ou secundária (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Como métodos convencionais de recuperação secundária podem ser citados a injeção de água e a injeção de gás. Esses métodos visam injetar um fluido em um reservatório com a finalidade única de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, através de um comportamento puramente mecânico, isto é, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha. Já os métodos especiais de recuperação secundária incluem, entre outros, injeção de vapor, combustão *in situ*, injeção de solução de tensoativos e injeção de solução de polímeros. Nesses métodos, interações químicas entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório ou entre estes fluidos e a rocha podem ser observadas. Os métodos especiais de recuperação são empregados para atuarem nos pontos onde o processo convencional falhou ou falharia caso fosse utilizado (THOMAS, 2004; ZHAO et al., 2008).

A quantidade de petróleo descoberto e não recuperado é maior que a de petróleo produzido e que poderá ser futuramente descoberto. Por isso, atualmente, a meta da recuperação melhorada de petróleo é produzir esse petróleo, e, consequentemente, aumentar a rentabilidade do campo petrolífero e a sua vida útil. No Brasil, a maioria dos reservatórios se encontra em mar, aproximadamente 90 %. Por sua vez, a produção de petróleo da PETROBRAS é de 1,9 milhões de barris por dia. Sendo que, a maior parte desta produção, 79 %, é oriunda de campos *offshore* (localizados em mar). A maior parte deste petróleo é classificada como sendo do tipo médio e leve. Além disso, se encontra a enormes profundidades, aumentando os desafios desta produção (SILVA et al., 2007).

A produção de petróleo obtida a partir de um projeto de injeção de fluidos pode ser avaliada de forma quantitativa, em qualquer época, através de parâmetros denominados eficiências de varrido horizontal, de varrido vertical e de deslocamento (THOMAS, 2004).

A eficiência de varrido horizontal representa, em termos percentuais, a área em planta do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado até um determinado instante, enquanto, a eficiência de varrido vertical representa o percentual da área da seção vertical do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado. Por sua vez, o produto desses dois parâmetros define a chamada eficiência volumétrica, que é a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total do fluido injetado. A eficiência volumétrica não é suficiente para a determinação da quantidade de óleo deslocado, mas informa quanto do reservatório foi alcançado pelo fluido injetado. O parâmetro que mede a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha é denominado eficiência de deslocamento. Entretanto, para se obter boas recuperações, todas as eficiências devem ser altas (THOMAS, 2004).

Quando as eficiências de varrido são baixas, o fluido injetado simplesmente encontra caminhos preferenciais e se dirige rapidamente para os poços de produção, deixando grandes porções do reservatório de petróleo intactas. Quando a eficiência de deslocamento é baixa, mesmo que as eficiências de varrido sejam altas, o fluido injetado não desloca apropriadamente o óleo para fora da região invadida. A eficiência de varrido pode ser afetada negativamente por muitos fatores, tais como: razão de mobilidade água/óleo desfavorável (maior que 1) e heterogeneidade dos reservatórios. De uma maneira geral, quase todos os reservatórios são heterogêneos devido às variações na porosidade, permeabilidade e presença de fratura. Por sua vez, a presença de fratura nos reservatórios possibilita o aumento da razão de mobilidade e a existência de caminhos preferenciais, levando a uma baixa eficiência de varrido (SHEDID, 2006; THOMAS, 2004).

A injeção de água tem sido muito utilizada na indústria do petróleo. A água de injeção pode ter quatro origens diferentes: (i) água subterrânea, coletada de mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim; (ii) água de superfície, coletada em rios, lagos, etc. (iii) água do mar; e (iv) água produzida, ou seja, a água que vem associada à produção de petróleo. De uma maneira geral, a água antes de ser injetada, deve ser submetida a um tratamento, a fim de torná-la mais adequada ao reservatório e aos fluidos nele existentes. Segundo Craig (1980), as razões da aplicação dessa injeção podem ser atribuídas: (1) a disponibilidade da água; (2) a facilidade de injetá-la e (3) ao fato da água fluir facilmente no meio poroso. Por outro lado, uma das desvantagens dessa injeção é devido à baixa eficiência de varrido e, por conseqüência, uma recuperação muito baixa de petróleo (SHEDID, 2006; THOMAS, 2004).

Dessa forma, a injeção de polímero (solução de polímeros hidrossolúveis) é sugerida como uma boa alternativa para melhorar a razão de mobilidade e a eficiência de varrido. Depois da recuperação primária e secundária, o óleo contido no reservatório pode variar de 50 a 60 % do óleo inicial. Por isso, a principal meta desse processo de recuperação melhorada de petróleo é minimizar o óleo remanescente através do aumento da eficiência de varrido, reduzindo a razão de mobilidade para um valor menor ou igual a 1 (SHEDID, 2006; ZHAO et al., 2008).

A razão de mobilidade (M) é a razão de mobilidade da água em relação ao óleo. A razão de mobilidade pode ser calculada a partir da Equação 3 (NEEDHAM; DOE, 1987; SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2003):

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{K_w / \mu_w}{K_o / \mu_o} = \frac{K_w \mu_o}{\mu_w K_o} \qquad (3)$$

M é a razão de mobilidade da água (**w**) em relação ao óleo (**o**), λ é a mobilidade, μ é a viscosidade e K é a permeabilidade.

Os polímeros podem melhorar a razão de mobilidade reduzindo a permeabilidade do meio poroso à água (K_w) ou aumentando a viscosidade da água (μ_w), dessa forma, a razão de mobilidade diminuirá e melhorará a eficiência de varrido. Um valor de 1 para **M** significa que a água injetada e o óleo do reservatório podem fluir através do meio poroso com a mesma facilidade ou mobilidade. Quando **M** apresenta um valor igual a 10, por exemplo, implica que a capacidade da água fluir é 10 vezes maior que a do óleo e, consequentemente, a água tende a se mover através do óleo na direção dos poços produtores, deixando parte da área do reservatório sem ser varrida. Assim, as maiores eficiências de varrido são alcançadas com razões de mobilidades baixas (NEEDHAM; DOE, 1987; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

De acordo com Lutchmansingh et al. (1988), a injeção de solução polimérica melhora a eficiência de varrido devido a três mecanismos: (1) aumento da viscosidade da água, (2) redução da permeabilidade do meio rochoso à água e (3) capacidade de varrer uma enorme área do reservatório. A solução polimérica é usada como um bom agente de controle de mobilidade devido à habilidade de reduzir a permeabilidade do meio rochoso à água sem afetar a permeabilidade da rocha ao óleo (SHEDID, 2006; SHIRIF, 2000).

Jennings et al. (1971) definiu a razão de mobilidade da água em relação à solução polimérica como fator de resistência (FR). Esse fator está relacionado com a diminuição da mobilidade da água devido ao aumento da viscosidade da fase aquosa, promovida pela presença do polímero. Dessa forma, é possível avaliar a eficiência da solução polimérica no controle de mobilidade da água. Em reservatórios de alta permeabilidade, os polímeros de alta massa molar são selecionados para atingir um fator de resistência mais adequado. O fator de resistência é calculado pela Equação (4) (DU; GUAN, 2004; HODAIE; BAGCI, 1993):

$$FR = \frac{\lambda_w}{\lambda_p} = \frac{K_w / \mu_w}{K_p / \mu_p} = \frac{K_w \mu_p}{\mu_w K_p} \quad (4)$$

λ é a mobilidade da água (**w**) e da solução de polimérica (**P**), respectivamente; μ é a viscosidade e K é a permeabilidade.

Já o fator de resistência residual (FRR) mede a redução de permeabilidade do meio rochoso à água devido à adsorção do polímero. O FRR fornece uma indicação quantitativa da redução de permeabilidade à água, o que pode ser útil para controlar os caminhos preferenciais da água após a injeção da solução polimérica (OGUNBERU; ASGHARI, 2006; SHEDID, 2006).

Os polímeros utilizados nos processos IOR podem ser classificados em dois grupos: polímeros sintéticos e biopolímeros. Os polímeros sintéticos são representados pelas poliacrilamidas, enquanto os biopolímeros, pela goma xantana (DU; GUAN, 2004; NEEDHAM; DOE, 1987).

De uma forma geral, o desempenho da poliacrilamida no processo de injeção de polímero depende da massa molar e do grau de hidrólise. Por sua vez, o grau de hidrólise ótimo depende da aplicação, da composição da água de injeção e das condições do reservatório (CLARK, 1996; DU; GUAN, 2004).

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada contém grupos carboxilato, que causam a expansão da cadeia polimérica devido às repulsões eletrostáticas entre esses grupos iônicos, conduzindo a alta viscosidade em meio aquoso. Em água doce, esse polímero apresenta viscosidade máxima quando o grau de hidrólise é em torno de 35 % (CLARK, 1996; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1995).

As poliacrilamidas adsorvem sobre a superfície da rocha, favorecendo a redução da permeabilidade do meio rochoso. Além disso, esses polímeros podem ser empregados em reservatório de baixa salinidade sob temperatura máxima de 107 a 121 °C. Porém, as poliacrilamidas tendem a degradar sob altas taxas de cisalhamento, tais como aquelas encontradas nas bombas (em torno de 10^5 s^{-1}). Além disso, esses polímeros apresentam baixa viscosidade em meio de alta salinidade, especialmente, contendo íons Ca^{2+} (cálcio) e Mg^{2+} (magnésio) e podem precipitar a 77 °C na presença dos íons Ca^{2+} (cálcio). Dessa forma, os íons divalentes reduzem mais a viscosidade da solução polimérica em meio salino do que os íons monovalentes (CLARK, 1996; MAERKER, 1975; NEEDHAM; DOE, 1987).

A aplicação das poliacrilamidas em reservatório de alta salinidade é possível, desde que o grau de hidrólise varie de 10 a 15 %, para evitar a precipitação do polímero (CLARK, 1996; MAIA, 2008).

Já os copolímeros resultantes da copolimerização da HPAM (poliacrilamida parcialmente hidrolisada) com os monômeros 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato (AMPS) ou 1-vinil-2-pirrolidona (NVP) são mais tolerantes aos sais, por isso, podem ser adicionados à água de injeção contendo alta salinidade e alta concentração de íons divalentes. A aplicação desses copolímeros em processos de recuperação melhorada de petróleo é bastante atraente, pois reduz a hidrólise indesejável dos grupos amida, além de apresentar uma maior estabilidade térmica e melhor solubilidade em reservatórios contendo sais. Uma desvantagem desses copolímeros em relação à poliacrilamida parcialmente hidrolisada é o seu alto custo (CLARK, 1996; KIATKAMJORNWONG; SUWANMALA, 1997; SERIGHT et al., 2009).

Por outro lado, a goma xantana é produzida através da bactéria *Xanthomonas campestris*. A rigidez da sua cadeia (**Figura 4**) lhe confere excelente poder viscosificante em meio de alta salinidade e alta resistência à degradação por cisalhamento. Entretanto, em meio aquoso de baixa salinidade, a goma xantana tem um poder viscosificante menor do que a poliacrilamida. Esse polímero não adsorve na superfície da rocha, portanto, não contribui com o fator de resistência residual (FRR). Além disso, a goma xantana é muito susceptível a degradação microbiana, degrada em temperatura acima de 93 °C e apresenta problemas de injetividade devido à presença de resíduos insolúveis (CLARK, 1996; DU; GUAN, 2004; NEEDHAM; DOE, 1987; ROSALAM; ENGLAND, 2006; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1995).

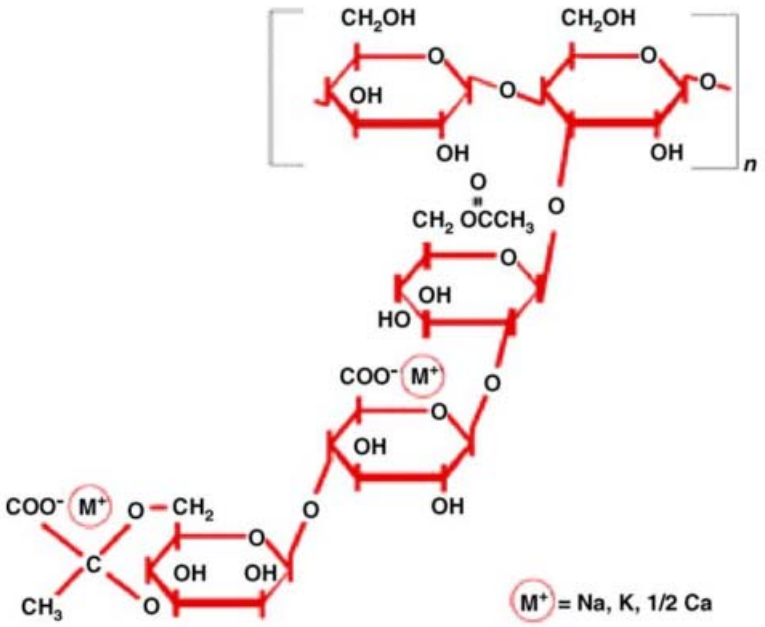

Figura 4: Estrutura química da goma xantana (ROSALAM; ENGLAND, 2006)

3.4.2 Controle da Produção de Água

A produção excessiva de água através dos poços produtores de petróleo é indesejável na indústria de petróleo, devido ao rápido declínio de produtividade e ao aumento nos custos operacionais causados pela manipulação e tratamento de uma enorme quantidade de água. Além disso, outros problemas secundários são induzidos, tais como: produção de areia, rápida corrosão dos equipamentos do poço, danos ao meio ambiente entre outros, resultando no fechamento prematuro dos poços (FRY et a., 2006; NASR-EL-DIN; TAYLOR, 2005; OGUNBERU; ASGHARI, 2006; RANJBAR; SCHAFFIE, 2000).

Vários métodos mecânicos e químicos são utilizados como tecnologias *Water Shutoff*, para controlar a produção de água nos poços produtores onde a área da água deve ser isolada do óleo. As tecnologias *Water Shutoff* objetivam: (I) controlar a produção de água sem afetar a produção de óleo, (II) maximizar a penetração do agente bloqueante (por exemplo, géis) no meio poroso que contém água e, por outro lado, minimizar essa penetração nas áreas que contêm hidrocarbonetos e, (III) maximizar a redução de permeabilidade do meio poroso à água e minimizar a redução de permeabilidade aos hidrocarbonetos (NASR-EL-DIN; TAYLOR, 2005; SERIGHT, 2004).

Os métodos mecânicos incluem perfuração de poços horizontais e multi-laterais, o uso de dispositivos mecânicos (*bridge plugs, packers*), entre outros. Em geral, esses métodos exigem o uso de uma plataforma de exploração de petróleo, tornando-os mais caros. Por outro lado, os métodos químicos incluem a aplicação de cimentos, substâncias químicas (tais como carbonato de cálcio), géis de silicato de sódio, polímeros gelificantes, que podem alcançar grandes profundidades na jazida. Esses materiais formam um precipitado ou um gel que atua como uma barreira física, bloqueando o fluxo de água por um longo período de tempo. O tempo de duração desse bloqueio depende das características do reservatório, do gel e do fluxo de água presente no reservatório (CHIAPPA et al., 1999; NASR-EL-DIN; TAYLOR, 2005; SERIGHT, 2004).

Por outro lado, dependendo do tipo de rocha reservatório, da temperatura e da salinidade da salmoura presente no meio rochoso, alguns polímeros podem ser empregados como modificadores de permeabilidade relativa (MPR), com o objetivo de controlar a produção de água criando uma barreira impermeável ou seletiva no reservatório. Os polímeros geralmente usados são poliacrilamidas e polissacarídeos. As poliacrilamidas podem ser parcialmente hidrolisadas e modificadas hidrofobicamente, enquanto os polissacarídeos são representados pela goma xantana. As poliacrilamidas podem ser comercializadas na forma de pó, emulsão, soluções concentradas e géis. (RANJBAR; SCHAFFIE, 2000).

A injeção de polímeros ou soluções gelificantes não exige isolamento da área entre óleo ou gás e água e pode ser aplicada até mesmo nos poços cujas produções de água e de óleo não são facilmente distinguíveis. Uma vez dentro da formação, o gel é formado ou o polímero adsorve na superfície do meio poroso. Esses materiais são indicados para reduzir a permeabilidade do meio poroso à água mais do que a permeabilidade ao óleo, particularmente, nos poços que produzem água e óleo da mesma área. Este fenômeno de redução de permeabilidade seletiva é denominado Modificação de Permeabilidade Relativa (MPR), que resulta na redução da permeabilidade do meio poroso. Neste caso, a adsorção das moléculas de polímero na superfície da formação rochosa reduz o diâmetro de poro e, consequentemente, cria uma barreira seletiva, restringindo apenas o fluxo de água (GRATTONI et al., 2004; OGUNBERU; ASGHARI, 2006; RANJBAR; SCHAFFIE, 2000).

A temperatura do reservatório determina, entre outros fatores, o tempo de gelificação (gelation time), ou seja, o tempo necessário para formar o gel e a estabilidade dele. Dessa forma, quando uma solução polimérica (HPAM) reage com um agente reticulante (Cr^{3+}), ocorre à formação de um gel. No início do processo de gelificação, a mistura (solução polimérica + agente reticulante)l apresenta poucas ligações cruzadas, por isso, pode fluir livremente no meio poroso como se fosse uma solução polimérica ausente de ligações cruzadas, conforme mostra a **Figura 5** (NASR-EL-DIN; TAYLOR, 2005; SERIGHT, 2004).

Figura 5: Fluxo livre do gelificante em meio poroso como se fosse uma solução polimérica ausente de ligações cruzadas (SERIGHT, 2004)

Entretanto, ao encerrar o tempo de gelificação, de aproximadamente 5 horas, o gel formado não pode fluir através do meio poroso, uma vez que apresenta uma estrutura tridimensional formada por ligações cruzadas, bloqueando completamente os poros do meio poroso (**Figura 6**) (SERIGHT, 2004).

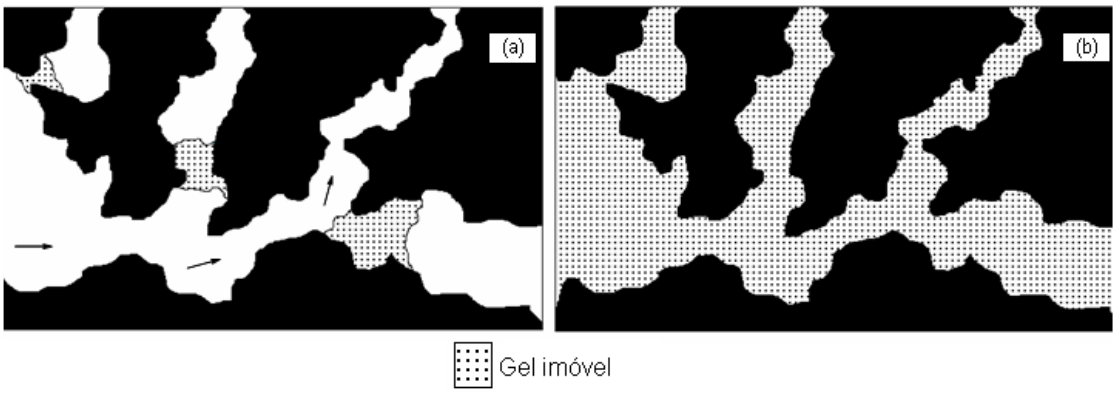

Figura 6: (a) Formação parcial do gel em alguns trechos do meio poroso e (b) Todos os poros do meio poroso estão preenchidos com gel (SERIGHT, 2004)

Entretanto, a aplicação de tecnologias envolvendo polímeros para atuar na modificação de permeabilidade apresenta várias limitações, tais como: profundidade de injeção limitada, perda de injetividade, tamponamento de áreas de baixa permeabilidade, precipitação e degradação polimérica sob condições severas do reservatório (RANJBAR; SCHAFFIE, 2000).

Por outro lado, em muitos casos, a injeção direta de polímeros ou géis nos poços produtores tem provado ser um método eficiente para prevenir a produção excessiva de água (OGUNBERU; ASGHARI, 2006).

Os polímeros hidrossolúveis hidrofobicamente modificados são candidatos promissores como modificadores de permeabilidade relativa, uma vez que eles possuem propriedades físicas e químicas que reduzem o fluxo de água na região tratada do poço produtor. Além disso, as soluções poliméricas diluídas não degradam sob cisalhamento e apresentam uma baixa viscosidade, que conduz a uma adsorção rápida no meio rochoso (FRY et al., 2006; ROMO et al., 2007).

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Foi utilizada uma amostra comercial de poliacrilamida hidrofobicamente modificada (poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano)), gentilmente doada pela FLOEGER e denominada HAPAM, com 0,75 % de grupos hidrofóbicos e $\overline{M}_w$ = 7,7 x 10^6 g/mol, esses dados referentes a quantidade de grupos hidrofóbicos e a massa molar ponderal média foram obtidos a partir do artigo do ARGILLIER et al., 1996. A estrutura química do polímero é mostrada na **Figura 7**.

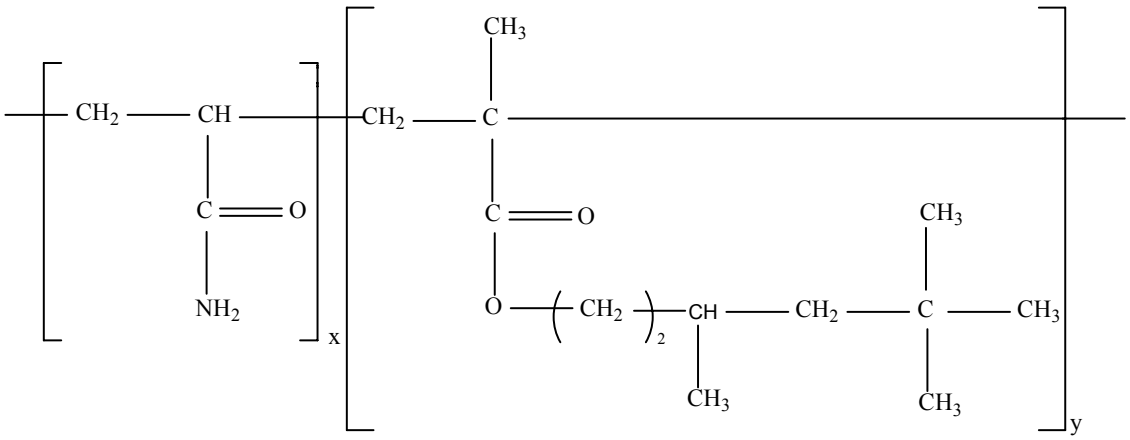

Figura 7: Estrutura química da HAPAM

Os demais produtos químicos e respectivos fabricantes são descritos a seguir:

- Cloreto de Sódio P.A. (M = 58,44 g/mol) - NaCl, fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;

- Hidróxido de Sódio P.A. (M = 40 g/mol) - NaOH, fornecido pela SYNTH LABSYNTH Produtos para Laboratórios Ltda;

- Álcool Etílico P.A. (C_2H_5OH), fornecido pela CROMOLINE QUÍMICA FINA LTDA;

- Acetona P.A. $(CH_3)_2CO$, fornecido pela Quimex. Fabricado por F. MAIA Indústria e Comércio Ltda;

- Brometo de Lítio P.A. (M = 86,85 g/mol) - LiBr, fornecido pela VETEC Química Fina Ltda.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para realizar esse trabalho foram:

- Balança analítica eletrônica – METTLER TOLEDO– LAPET – DQ/UFRN;

- Agitadores magnéticos – LAPET - DQ/UFRN;

- Condutivímetro MC 226 METTLER TOLEDO – LAPET - DQ/UFRN;

- Liofilizador ModuloyoD da Thermo Savant – LAPET – DQ/UFRN;

- Espectrômetro de RMN VARIAN Mercury 200 MHz – DQ/UFRN;

- Analisador CHNS/O, Series II 2400, da Perkin-Elmer– NEPGN /UFRN;

- Reômetro RheoStress RS150, acoplado a um banho termostático DC50, da Haake – LAPET – DQ/UFRN;

4.3 HIDRÓLISE DO POLÍMERO HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO - HAPAM

4.3.1 Testes para Determinar as Condições Ideais de Hidrólise do Polímero

O polímero HAPAM, na concentração de 7,1 g/L, foi dissolvido em solução aquosa de NaCl 0,1 M. O sistema foi mantido sob agitação constante por 24 h. Em seguida, a solução aquosa de NaOH 0,25 M foi adicionada ao sistema sob agitação constante, a fim de converter os grupos amida em carboxilato (FENG et al., 2002; TRUONG et al., 1986; BIGGS; SELB; CANDAU, 1993), obedecendo o tempo reacional mostrado na **Tabela 5**. Dessa forma, foram obtidos polímeros em condições reacionais diferentes com diferentes graus de hidrólise.

Tabela 5: Condições reacionais para obtenção de polímeros hidrofobicamente modificados e parcialmente hidrolisados com diferentes graus de hidrólise

Condição	Atmosfera	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	Ar	15	50
2	Nitrogênio	15	50
3	Nitrogênio	10	40

4.3.2 Hidrólise e Purificação dos Polímeros

A partir da **Tabela 5**, foram selecionadas as condições reacionais 2 e 3, a fim de eliminar a influência da atmosfera de oxigênio na reação de hidrólise. O polímero HAPAM foi hidrolisado durante 15 min a 50 °C (condição 2). Em seguida, o sistema foi resfriado e o polímero precipitado em acetona. Após esta etapa, foi adicionado $NaCl_{(s)}$ para auxiliar na precipitação do polímero hidrolisado. Já na condição 3, o tempo reacional foi de 10 min a 40 °C.

O meio reacional foi resfriado e o polímero recuperado por precipitação em acetona e $NaCl_{(s)}$. As suspensões foram mantidas em repouso na geladeira, a 2 °C, até a precipitação completa dos polímeros. Depois da precipitação, os polímeros foram armazenados no dessecador. Após 24 h, as amostras poliméricas foram dissolvidas em água destilada e liofilizadas. Em seguida, as amostras foram maceradas até a obtenção de um pó, a fim de facilitar a remoção do NaCl através das lavagens com etanol. A remoção do NaCl foi acompanhada por medidas de condutividade no sobrenadante (etanol), até obtenção de valores próximos a 20 µS/cm. Os polímeros foram nomeados de acordo com o tempo e a condição em que foram submetidos à hidrólise, como descrito a seguir: HAPAM-15A, HAPAM-15N, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R, amostras correspondentes a tempos de hidrólise de, 15 e 10 minutos e atmosfera ar (A) ou de nitrogênio (N), respectivamente. O R referenciado no nome dos polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R indica que o volume do meio reacional utilizado para preparar esses polímeros foi de 500 mL (5 vezes maior que o da HAPAM-15A e HAPAM-15N).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.4.1 Análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C foram realizadas utilizando um espectrômetro de RMN VARIAN Mercury 200 MHz, a 27 °C, usando como solvente água deuterada (D_2O), a fim de determinar a incorporação de grupos hidrofóbicos e o grau de hidrólise, respectivamente. Os espectros de ^{1}H foram obtidos a 200 MHz enquanto que os de ^{13}C a 50 MHz com 60.000 transientes coletados. Os polímeros foram solubilizados em concentrações de 50 e 20 g/L, sob agitação magnética constante, em tubos hermeticamente fechados, durante uma noite, sendo, em seguida, transferidos para tubos de ressonância.

Para que as análises de RMN ^{13}C, das amostras poliméricas em água deuterada (D_2O) a 50 g/L, fossem quantitativas, o pulso aplicado nos núcleos dos átomos de carbono 13 foi de 7,4 μs, o tempo de relaxação dos spins de 3 segundos e o tempo de acumulação de cada medida de 3 dias. A fim de obter espectros com picos mais bem resolvidos, foi diminuída a concentração de polímero para 20 g/L, aumentado o tempo de relaxação para 15 segundos e o tempo de acumulação das medidas para 10 dias. Esse procedimento está de acordo com as condições descritas na literatura (ZHU et al. 2007; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; MCCORMICK; ELLIOTT; BLACKMON, 1986).

4.4.2 Análise Elementar

As medidas de análise elementar foram realizadas em um analisador CHNS/O, Series II 2400, da Perkin-Elmer, utilizando acetanilida (C_8H_9NO) como padrão. As amostras poliméricas foram analisadas em ar sintético, empregando oxigênio como gás de combustão e hélio como gás de arraste. As temperaturas de combustão e de redução foram de 925 e 640 °C, respectivamente. Essas medidas foram realizadas visando determinar a composição elementar dos polímeros estudados em relação ao conteúdo de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), para confirmar o grau de hidrólise das amostras hidrolisadas. As amostras poliméricas foram maceradas, secas sob vácuo, por, aproximadamente, três dias e, depois, pesadas e analisadas.

4.4.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho

As massas molares ($\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$) e a polidispersão dos polímeros foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, marca Varian 9002-SDS, equipado com uma pré-coluna PWXL, uma coluna TSK-GEL GMPWXL TOSOH (300 x 7,8) mm, injetor Rheodyne, modelo 7125, detector de índice de refração, modelo Star 9040 e interface STAR 800. O software Galaxie Chromatography Workstation 1.8508.1 da VARIAN foi utilizado para gerar os dados. Os dados foram processados usando o programa Galaxie GPC 1.0.0.2 da VARIAN. Padrões monodispersos de dextrana DXT 5000K, 165K, 97K, 27K, 6K, com massas molares ponderais médias 4.900.000, 165.500, 97.000, 27.000, 5.700, respectivamente, foram usadas para a elaboração da curva de calibração. O eluente foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 M. As amostras dos padrões e dos polímeros HAPAM, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R foram dissolvidas no eluente. Essas amostras foram preparadas a 1 g/L. As soluções dos padrões foram filtradas em membranas de 0,45 μm, enquanto as soluções dos polímeros foram filtradas em membranas de 0,45 e 0,2 μm. As medidas foram realizadas a 60 °C, com vazão de 0,8 mL/min e volume de injeção de 20 μL.

4.4.4 Reologia

4.4.4.1 Preparação das Soluções Poliméricas

Foram preparadas soluções aquosas dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R à concentração de 5 g/L com diferentes forças iônicas, através da solubilização do polímero em soluções aquosas de NaCl 0,5 mol/L e $CaCl_2$ 0,5 mol/L. A força iônica foi calculada através da Equação 5. Os valores obtidos são mostrados na **Tabela 6**.

$$\mu = \frac{1}{2}\left(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + ... + C_n Z_n^2\right) \quad (5)$$

Onde C_1, C_2, ..., C_n são as concentrações molares dos íons, e Z_1, Z_2, ... , Z_n são as respectivas cargas.

Tabela 6: Força iônica das soluções salinas

Solução salina	Força iônica (μ)
NaCl 0,5 mol/L	0,5
$CaCl_2$ 0,5 mol/L	1,5

As soluções foram mantidas sob agitação constante, à temperatura ambiente, por, aproximadamente, 24 h. Após este tempo, as soluções poliméricas foram diluídas, com os respectivos solventes, para a obtenção das concentrações 4,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,5 e 0,1 g/L.

4.4.4.2 Medidas Reológicas

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro RheoStress RS 150 da Haake, acoplado a um banho termostatizado, utilizando sensor do tipo cilindros coaxiais DG41. O comportamento reológico foi analisado a diferentes concentrações dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R (0,5 a 5,0 g/L), em água destilada, em soluções aquosas de NaCl 0,5 mol/L e de $CaCl_2$ 0,5 mol/L.

A viscosidade das soluções desses polímeros foi medida em função da taxa de cisalhamento. E a faixa de cisalhamento estudada foi de 10 a 100 s^{-1}, à temperatura constante (25 ºC). Também foi avaliado o comportamento reológico a taxa de cisalhamento constante (7,3 s^{-1}), variando as temperaturas de 25 a 55 °C, para as concentrações dos polímeros de 1 e 5 g/L, em meio aquoso com diferentes forças iônicas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HIDRÓLISE DO POLÍMERO HAPAM

Em condições neutra, ácida ou básica, sob aquecimento, as poliacrilamidas são susceptíveis à hidrólise. De acordo com a literatura, algumas evidências indicam que, na hidrólise básica de uma poliacrilamida, o íon hidróxido (OH^-) da base ($NaOH$) atua como nucleófilo. Na primeira etapa, o íon hidróxido da base ataca o carbono carbonílico do grupo amida formando um composto aniônico. Na segunda etapa, o íon hidróxido remove um próton desse composto aniônico para dar um diânion. Na etapa final, o diânion perde uma molécula de amônia (ou de amina). Esta etapa ocorre em sintonia com a transferência de um próton da água, devido à basicidade do NH_2^- resultando na formação de uma poliacrilamida hidrolisada, conforme mostra a **Figura 8** (SOLOMONS, 1983).

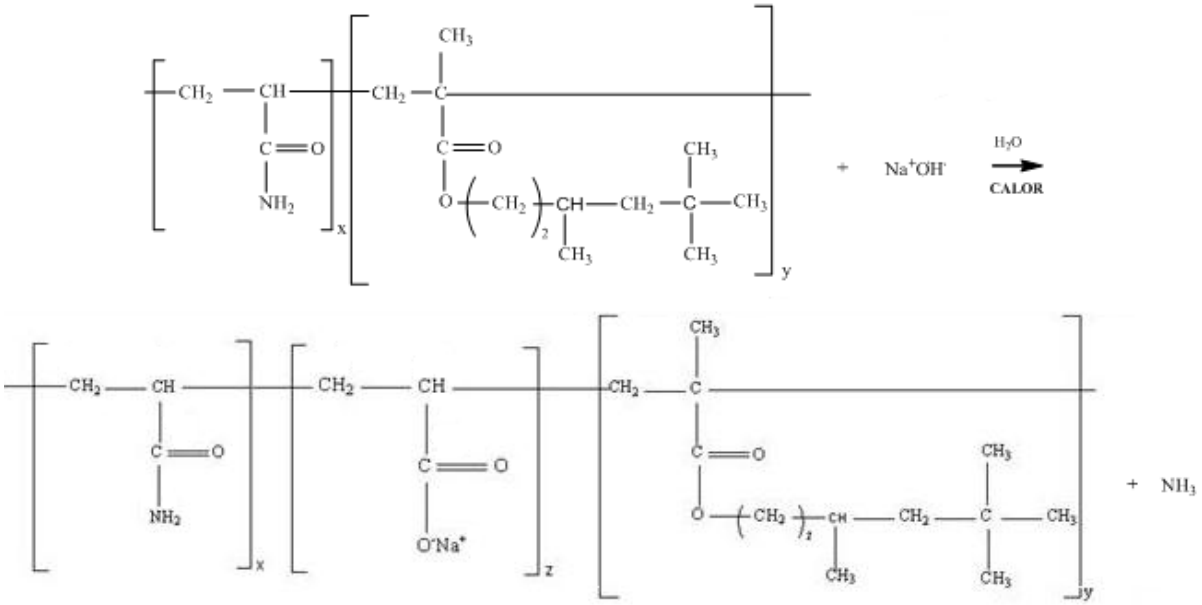

Figura 8: Reação química de hidrólise básica de uma poliacrilamida denominada poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano) - HAPAM

Neste trabalho, o polímero HAPAM foi hidrolisado em meio básico sob diferentes condições de atmosfera, tempo de reação e temperatura, resultando na obtenção de quatro polímeros hidrofobicamente modificados e parcialmente hidrolisados denominados HAPAM-15A, HAPAM-15N, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R.

Foi observado que o início de cada uma das reações de hidrólise foi identificado, de forma qualitativa, a partir da mudança na turbidez da solução polimérica, sob diferentes condições reacionais. Por sua vez, foi verificado que a hidrólise de uma solução de poliacrilamida depende fundamentalmente dos íons hidroxila da base hidróxido de sódio (NaOH), uma vez que apenas sob aquecimento, não foi verificado mudança na turbidez e a solução polimérica não apresentou ganho de viscosidade. Por outro lado, após adicionar a solução aquosa de NaOH, que atua convertendo os grupos amida em carboxilato, a solução polimérica apresentou mudança na turbidez e aumento de viscosidade.

Os polímeros HAPAM-15A e HAPAM-15N foram obtidos sob as condições reacionais 1 e 2, respectivamente, visando identificar a influência da atmosfera na reação de hidrólise. Com base nos valores do grau de hidrólise dos polímeros HAPAM-15A (GH = 36,31 %) e HAPAM-15N (GH = 11,69 %) obtidos por RMN ^{13}C, pôde-se confirmar que o oxigênio contribuiu com o aumento do grau de hidrólise. Essas amostras poliméricas apresentaram uma boa solubilidade em água e baixos valores de grau de hidrólise, que são propriedades desejáveis em muitas aplicações das poliacrilamidas, considerando que esses polímeros são frequentemente injetados em reservatórios de alta salinidade (CLARK, 1996; LIPP et al., 1991; MAIA, 2008). Entretanto, a massa final obtida para ambos os polímeros foi baixa, em torno de 0,5 g. Por sua vez, o rendimento desses polímeros liofilizados e purificados com etanol foi de apenas 27,24% (HAPAM-15-A) e 30,1% (HAPAM-15-N), que pode ser atribuído a parcial solubilidade da pequena quantidade de massa desses polímeros em solução aquosa de etanol e, consequentemente, a perda de polímero durante as lavagens com o não-solvente (etanol). Dessa forma, foi realizado apenas medidas de RMN de ^{13}C desses polímeros devido à pequena quantidade de polímero obtido.

Como as condições reacionais acima citadas conduzem a formação de polímeros com um grau de hidrólise interessante, foi realizada uma 3° reação de hidrólise seguindo a condição reacional 2, sendo que, o volume de solução polimérica variou de 100 mL (HAPAM-15A e HAPAM-15N) para 500 mL (HAPAM-15N-R). Dessa forma, o polímero HAPAM-15N-R apresentou um grau de hidrólise bem maior do que o esperado, ou seja, de 49,43% (RMN ^{13}C). Esse valor pode ser justificado pelo aumento do volume da solução, que pode ter contribuído com o aumento na concentração de oxigênio no meio, uma vez que, a atmosfera inerte de nitrogênio montada não assegura a eliminação total do oxigênio. O polímero HAPAM-15N-R apresentou boa solubidade em água e um bom rendimento, de 81,42 %. A massa final obtida foi de 2,89 g. Por sua vez, essa quantidade maior de material possibilitou realizar medidas por RMN, Análise Elementar e SEC.

Com intuito de obter um polímero com um grau de hidrólise menor do que o obtido para o polímero HAPAM-15N-R, a 4° reação de hidrólise ocorreu sob a condição 3. O polímero HAPAM-10N-R obtido ($V_{solução}$ = 500 mL) apresentou um grau de hidrólise de 44,64 % (RMN ^{13}C). Isso sugere que o tempo reacional ainda continua alto, ou seja, é preciso diminuir o tempo reacional, e, consequentemente, o tempo de atuação do íon hidroxila nos grupos amida para diminuir a formação de grupos carboxilato. O rendimento dessa última reação foi de 88,5 % e a quantidade de massa liofilizada e purificada foi de 3,14 g. Como os valores do grau de hidrólise dos polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R são semelhantes, foi decidido realizar um estudo reológico apenas dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R, pois conduzem a praticamente as mesmas propriedades reológicas. O grau de hidrólise das amostras hidrolisadas nesse trabalho é mostrado na **Tabela 7** (Pág. 52).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A **Figura 9** mostra os espectros de ^1H dos polímeros HAPAM (poliacrilamida hidrofobicamente modificada) e HAPAM-10N-R (poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada obtida com 10 min de hidrólise e sob atmosfera de nitrogênio). Para o polímero HAPAM, os picos a 1,1 e 0,9 ppm, correspondentes aos prótons dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral hidrofóbica, indicam a presença de grupos hidrofóbicos incorporados na cadeia do polímero (FENG et al., 2002). Já, com relação ao espectro de ^1H do seu derivado hidrolisado, não foram observados picos referentes aos prótons do grupo hidrofóbico, devido, provavelmente, a alta viscosidade da solução polimérica, que pode ser atribuída ao alto grau de hidrólise do polímero, reduzindo o tempo de relaxação da molécula e, consequentemente, resultando no não aparecimento desses picos, uma vez que de acordo com Feng et al. (2002) a reação de hidrólise não degrada os grupos hidrofóbicos.

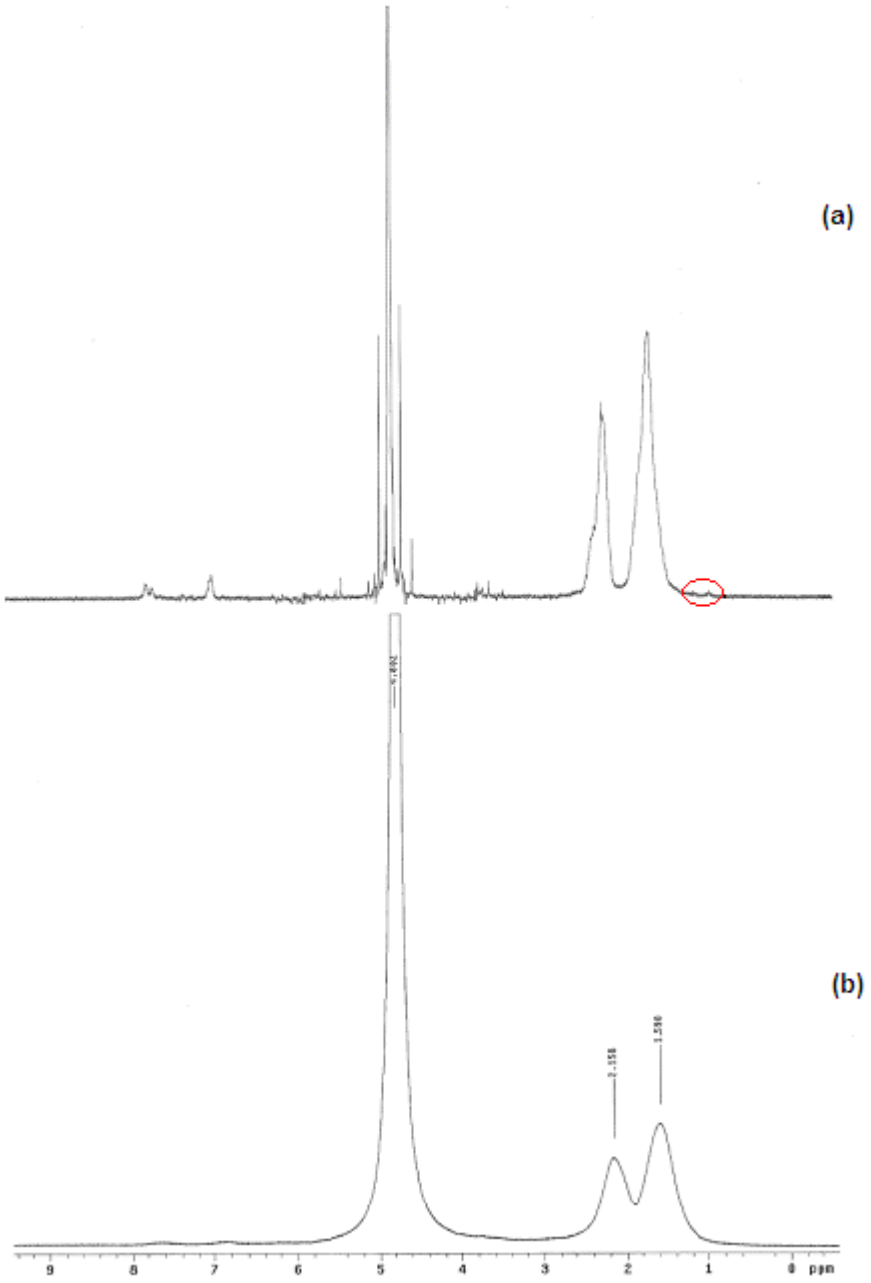

Figura 9: Espectros de RMN ^{1}H do polímero HAPAM (a) e do seu derivado hidrolisado (HAPAM-10N-R) (b)

A confirmação da concentração de meros hidrofóbicos fornecida por Argillier et al. (1996), na poliacrilamida hidrofobicamente modificada (HAPAM) por RMN ^{1}H, não foi possível, utilizando-se a relação entre as áreas dos picos correspondentes aos prótons do grupo CH_3 do mero hidrofóbico (0,9 ppm) e do grupo CH da cadeia polimérica (2,3 ppm), conforme mostra Xue et al. (2004). Isso deve ter ocorrido, provavelmente, devido à estrutura química e/ou a baixa quantidade de grupos hidrofóbicos incorporados (0,75 %), que resulta em picos de pequena intensidade e, assim, de difícil observação e quantificação.

A solubilidade dos polímeros hidrofobicamente modificados é um parâmetro importante para sua aplicação, uma vez que a maioria deles é empregada em sistemas aquosos, como nos processos de recuperação de petróleo, onde a boa solubilidade do polímero em água é fundamental. Em geral, a solubilidade dos polímeros associativos é governada, principalmente, pela sua estrutura e composição química (FENG et al., 2005).

Dessa forma, de acordo com a literatura, poliacrilamida associativa, em bloco, com 0,5 ou 0,75 mol % de grupos hidrofóbicos incorporados é solúvel em água, desde que a cadeia lateral seja formada por menos de 12 átomos de carbono (FENG et al., 2005).

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Na **Figura 10**, o espectro do polímero precursor sem hidrólise (HAPAM) apresentou apenas um pico intenso a 180 ppm (c), correspondente ao carbono carbonílico do grupo amida. Além disso, o espectro também apresentou pico em 41 ppm, correspondente ao carbono metínico (CH) das unidades acrilamida (b), e em 36 ppm, referente ao carbono metilênico (CH_2) das unidades acrilamida (a). Esses picos podem ser subdivididos, devido às diversas taticidades que podem ser encontradas ao longo da cadeia principal do polímero.

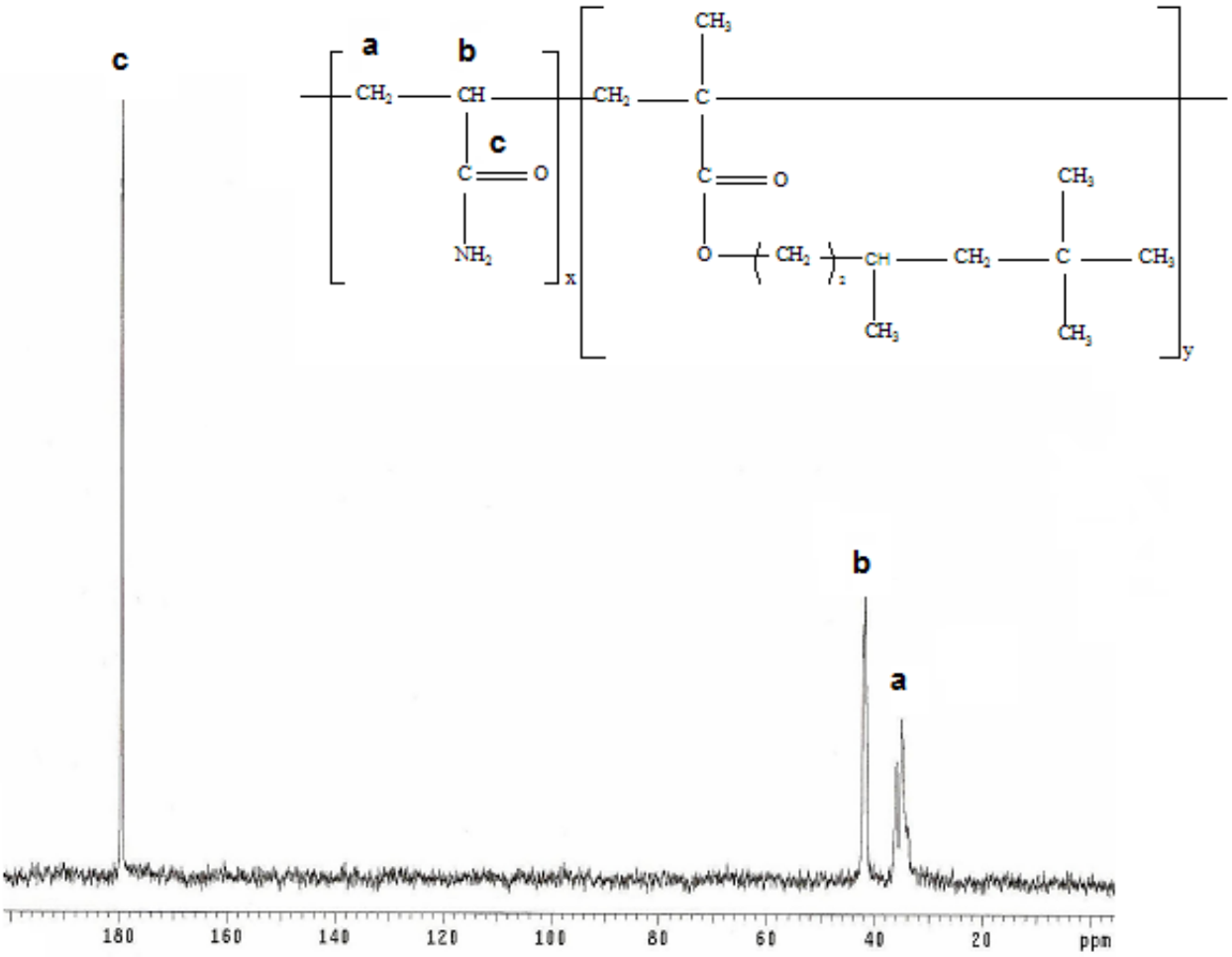

Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do polímero HAPAM

Os espectros mostrados nas **Figuras 11** e **12** representam, de forma satisfatória, as amostras poliméricas hidrolisadas denominadas HAPAM-15A, HAPAM-15N, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R, em que foram observados os seguintes picos: carbonos metilênicos (a_1 e a_2) a 34-38 ppm; carbono metínico (b_1) ligado ao grupo amida a 41-44 ppm; carbono metínico (b_2), ligado ao grupo carboxilato, a 44-46 ppm; carbono carbonílico (c_1), do grupo amida a 179-181 ppm e carbono carbonílico (c_2) do grupo carboxilato a 182-184 ppm.

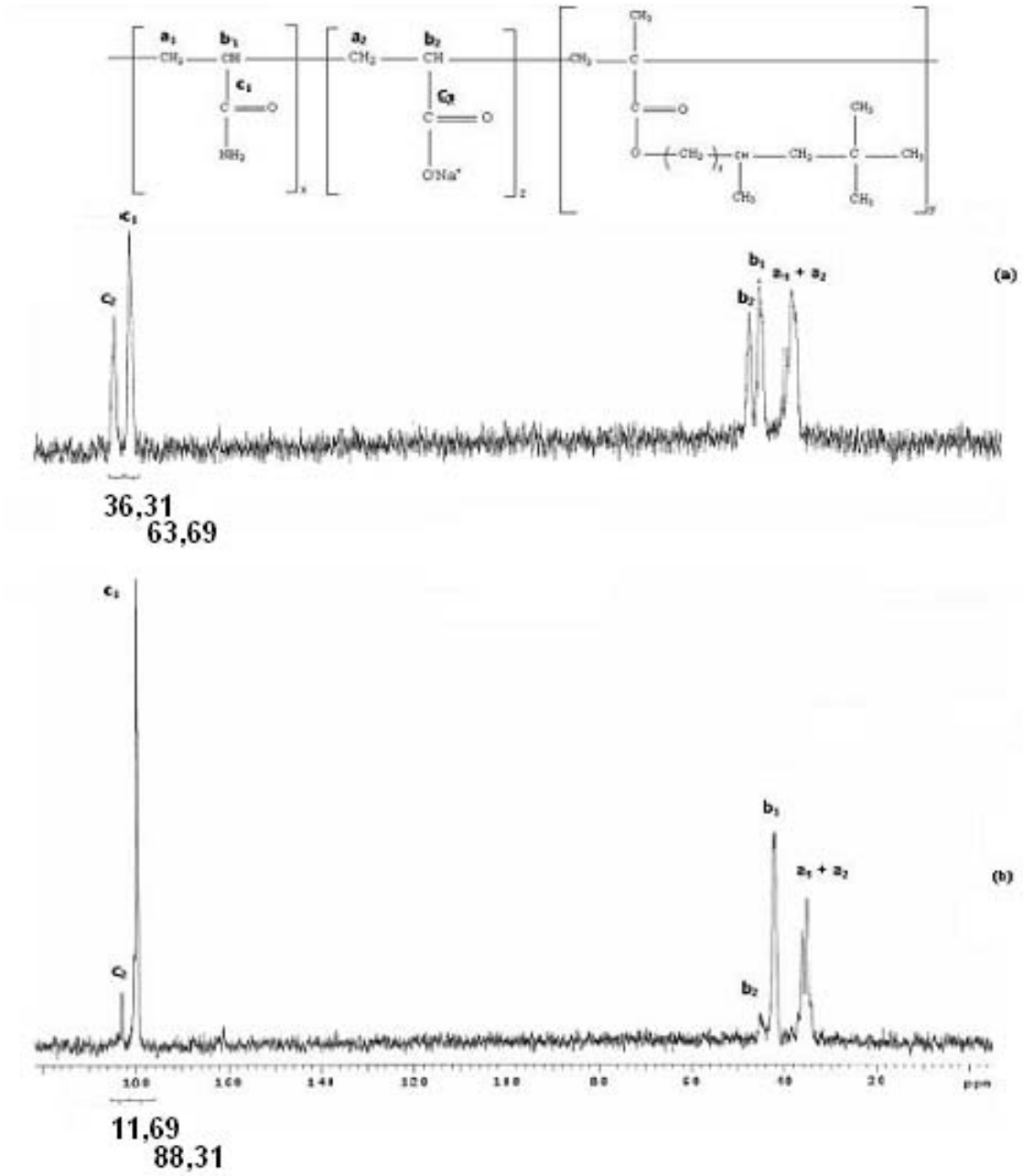

Figura 11: Espectros de RMN ^{13}C dos polímeros (a) HAPAM-15A e (b) HAPAM-15N

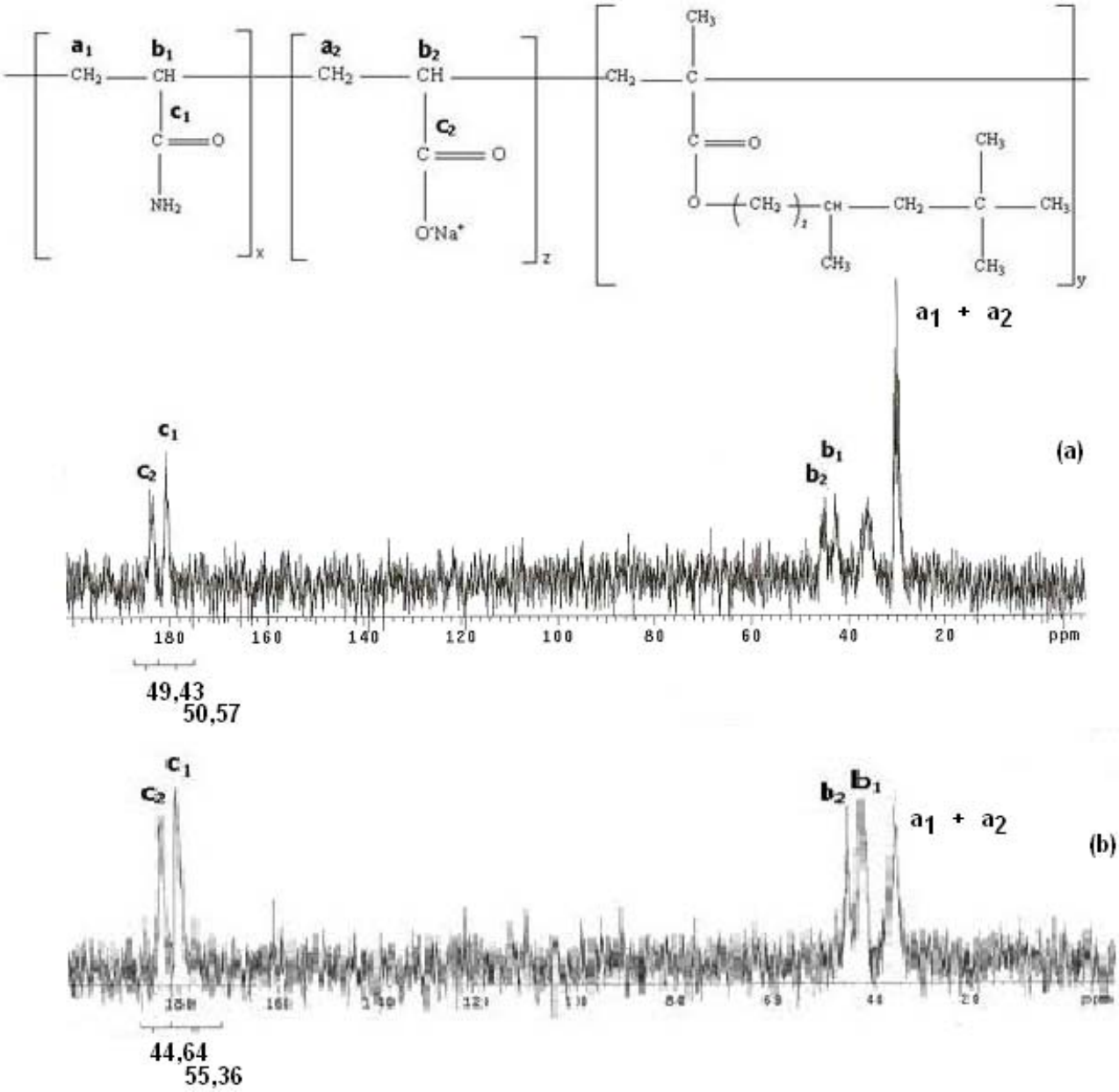

Figura 12: Espectros de RMN ^{13}C dos polímeros (a) HAPAM-15N-R e (b) HAPAM-10N-R

O grau de hidrólise de todas as amostras poliméricas hidrolisadas em meio básico foi calculado através da fórmula $GH\,(\%) = 100\left[\frac{A_{COO^-}}{A_{CONH_2} + A_{COO^-}}\right]$, em que A_{COO^-} e A_{CONH_2} são, respectivamente, as áreas dos picos correspondentes aos carbonos carbonílicos da cadeia principal ligados às unidades acrilato e acrilamida, encontrados a 182-184 ppm e 179-181 ppm no espectro de RMN ^{13}C quantitativo. Para que as análises de ^{13}C fossem consideradas quantitativas, o pulso aplicado nos núcleos dos átomos de carbono 13 foi de 7,4 μs, o tempo de relaxação dos spins de 15 segundos e o tempo de acumulação de cada medida de 10 dias (FENG et al., 2002; TRUONG et al., 1986). A **Tabela 7** mostra os valores referentes ao grau de hidrólise calculados para os polímeros estudados.

Tabela 7: Grau de hidrólise das amostras poliméricas hidrolisadas (*RMN ^{13}C)

Experimento	Polímero	*Grau de hidrólise (%)
I	HAPAM-15A	36,31
II	HAPAM-15N	11,69
III	HAPAM-15N-R	49,43
IV	HAPAM-10N-R	44,64

De acordo com Biggs; Selb; Candau (1993) e Seright et al. (2009), a reação de hidrólise em meio básico pode ser influenciada por vários fatores, tais como concentração de polímero, íons da base $NaOH$, temperatura, tempo reacional e atmosfera. Neste trabalho, a influência da atmosfera, tempo reacional e temperatura na reação de hidrólise básica foi estudada. Os demais fatores foram mantidos constantes, conforme mostra o item 3.3.1.

Inicialmente, os experimentos (I) e (II) foram realizados para avaliar a influência da atmosfera na reação de hidrólise. De acordo com os valores do grau de hidrólise dos polímeros HAPAM-15A e HAPAM-15N mostrados na **Tabela 7**, ficou evidenciado que a atmosfera, mais especificamente, o oxigênio, contribui com o aumento do grau de hidrólise. Segundo a literatura, a presença apenas do oxigênio dissolvido pode, provavelmente, não interferir na estabilidade das poliacrilamidas. Entretanto, as poliacrilamidas podem ser degradadas por radicais livres, se o oxigênio for combinado com metais (especialmente, o íon ferroso, Fe^{2+}), iniciadores residuais, ou outros radicais livres gerados através de substâncias químicas, uma vez que os radicais livres possuem elétrons de valência desemparelhados, e, portanto, são altamente reativos (SERIGHT et al., 2009). Por isso, a atmosfera selecionada para realizar as demais reações de hidrólise foi a de nitrogênio ($N_{2(g)}$), inerte. O experimento (III) foi realizado com o objetivo de produzir uma quantidade maior de polímero com grau de hidrólise semelhante ao anterior (≈12 %). Para isso, as condições experimentais foram mantidas constantes em relação ao experimento anterior, com exceção do volume preparado de solução polimérica, que variou de 100 mL para 500 mL. Esse aumento de volume da solução polimérica, provavelmente, contribuiu para o aumento da concentração de oxigênio dissolvido no meio e, consequentemente, o grau de hidrólise, apesar do borbulhamento constante de nitrogênio no meio durante a reação.

A temperatura é um outro fator que controla a reação de hidrólise. Quanto maior for a temperatura reacional, maior será a quantidade de grupos amida convertidos em carboxilato. Para longos períodos de aquecimento, o grau de hidrólise de uma poliacrilamida aumenta com o tempo reacional. No experimento (IV), o tempo reacional e a temperatura foram reduzidos para 10 min e 40 °C, na tentativa de se obter um polímero com um grau de hidrólise um pouco mais baixo. Entretanto, o polímero HAPAM-10N-R obtido continuou apresentando um alto grau de hidrólise (44,64%). Esse resultado pode ser atribuído ao tempo e à temperatura ainda não adequados para obtenção de um polímero com baixo grau de hidrólise, assim como à presença de oxigênio em concentração ainda significativa para esse tipo de reação.

Segundo Seright et al (2009), concentrações baixas de oxigênio (na faixa de ppb), especialmente na presença de resíduos de iniciadores de polimerização ou quaisquer outros geradores de radicais livres, são suficientes para acentuar a hidrólise e a decomposição térmica das poliacrilamidas.

5.2.3 Análise Elementar

A análise elementar foi utilizada para confirmar o grau de hidrólise (GH) dos polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R obtido por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C.

Na **Figura 13**, o índice y indica que apenas 0,75 % da cadeia polimérica é constituída por unidades hidrofóbicas, enquanto 99,25 % por unidades acrilamida e acrilato (x + z) (ARGILLIER et al., 1996). Dessa forma, devido à baixa quantidade de hidrofóbicos incorporados, uma equação matemática (Equação 6) foi obtida com base na estrutura química dos polímeros para determinar o grau de hidrólise por análise elementar.

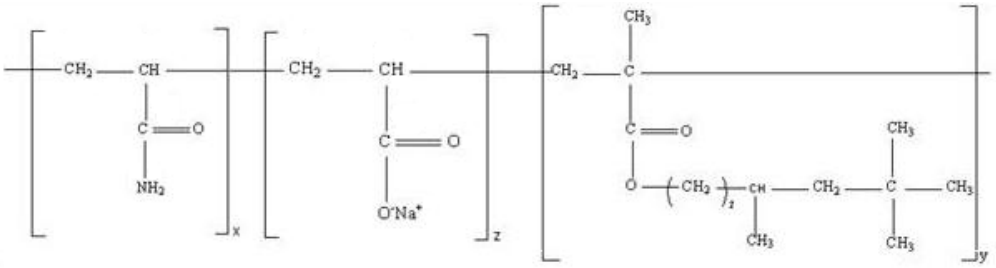

Figura 13: Estrutura química de uma poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada, com 0,75 % de unidades hidrofóbicas

A **Tabela 8** mostra os resultados referentes à composição elementar percentual (C, H, N, O) dos polímeros estudados neste trabalho. De acordo com esses resultados, é possível confirmar qualitativamente que os polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R foram hidrolisados, uma vez que esses polímeros apresentaram quantidades menores de hidrogênio e nitrogênio, e maiores de oxigênio, quando comparados com o polímero HAPAM.

Esses dados de composição elementar foram utilizados também para calcular o grau de hidrólise usando a Equação 6.

Tabela 8: Composição elementar percentual (C, H, N, O) das poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas e parcialmente hidrolisadas

Polímero	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
HAPAM	45,0	8,2	16,6	30,2
HAPAM – 15N-R	28,2	5,9	4,9	61,1
HAPAM – 10N-R	30,8	6,5	6,4	56,3

$$GH\ (\%) = \left(1 - \frac{3n_N}{n_C}\right) x100 \qquad (6)$$

Em que, GH (%) é o grau de hidrólise; n_N e n_C são as quantidades totais (%) de nitrogênio e de carbono, respectivamente, obtidas a partir da análise elementar dos polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R.

Os valores de grau de hidrólise dos polímeros calculados a partir da Equação 6 e os obtidos por RMN ^{13}C são mostrados na **Tabela 9**. É possível observar que os valores de grau de hidrólise obtido por análise elementar para os polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R tendem aqueles obtidos por RMN ^{13}C. Por esta razão, a análise elementar é utilizada para confirmar o grau de hidrólise obtido pela técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C. Entretanto, a pequena diferença entre esses valores pode ser atribuída à sensibilidade das técnicas. Também foi verificado que o polímero HAPAM apresentou um grau de hidrólise nulo, como já seria esperado, devido à ausência de grupos carboxilato. Já a análise dos polímeros HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R, com tempos de hidrólise de, respectivamente, 15 e 10 minutos e atmosfera de nitrogênio, confirmou que o grau de hidrólise é influenciado pelo tempo de hidrólise, conforme descrito na literatura (BIGGS; SELB; CANDAU, 1993).

Por este motivo, aumentando o tempo de hidrólise de 10 para 15 minutos, o íon hidróxido que atua na reação de hidrólise básica converte uma quantidade maior de grupos amida em carboxilato, aumentando, por consequência, o grau de hidrólise.

Tabela 9: Grau de hidrólise das poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas e parcialmente hidrolisadas determinado por análise elementar e RMN ^{13}C

Polímero	GH (%)	
	Análise Elementar	RMN ^{13}C
HAPAM	-	-
HAPAM – 15N-R	47,87	49,44
HAPAM – 10N-R	37,66	44,64

5.2.4 Cromatografia de Exclusão por Tamanho

As massas molares ponderal média ($\overline{M}_w$) e numérica média ($\overline{M}_n$), e a polidispersão (**PD**) das amostras poliméricas HAPAM, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R foram determinadas através da cromatografia de exclusão por tamanho, SEC, empregando-se um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A cromatografia de exclusão por tamanho é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas de um polímero, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução (CANEVAROLO Jr., 2003).

A determinação da massa molar exige a escolha de um solvente adequado, que promova a dispersão do polímero hidrofobicamente modificado e do seu derivado parcialmente hidrolisado sem formar agregados moleculares, uma vez que os agregados podem conduzir a resultados errados de massa molar (CANDAU; SELB, 1999; FENG et al., 2005; GOUVEIA; GRASSL; MÜLLER, 2009).

Diferentes solventes foram testados, a fim de diminuir as interações hidrofóbicas e obter soluções molecularmente dispersas. A utilização das soluções aquosas de NaCl 0,25 M e LiBr 0,1 M não foi bem sucedida, devido, provavelmente, à formação dos agregados hidrofóbicos com enormes volumes hidrodinâmicos. Pôde ser observado que, em elevadas concentrações de sal, NaCl 0,25 M, a solvatação das cadeias poliméricas hidrofobicamente modificadas resulta em soluções mais turvas, o que pode ser atribuído a presença de enormes agregados. De acordo com Argillier et al. (1996), no caso dos polímeros hidrofobicamente modificados, o Li^+ atua modificando o arranjo formado pelas moléculas de água em torno dos grupos hidrofóbicos e, consequentemente, diminui a tendência de agregação entre as cadeias poliméricas. Entretanto, a solução aquosa LiBr 0,1 M não atuou como um bom solvente para os polímeros estudados, uma vez que conduziu à obtenção de cromatogramas com picos largos e valores incoerentes (superestimados) de $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ e **PD**.

Por isso, a solução aquosa de NaCl 0,1 M foi usada como eluente. Embora ARGILLIER et al. (1996) relatem que a determinação da massa molar de polímeros associativos em solução eletrolítica de NaCl não seja possível por espalhamento de luz, uma vez que o favorecimento das interações hidrofóbicas entre as cadeias poliméricas induz a formação de agregados. Entretanto, o estudo realizado mostrou que a solução aquosa de NaCl 0,1 M apresentou resultados satisfatórios como solvente para os polímeros estudados, usando a técnica SEC para determinar as massas molares dos polímeros.

Em geral, a solubilidade de um polímero associativo depende da estrutura química, da composição química, da natureza do solvente e do processo de preparação da solução. De acordo com a literatura, uma poliacrilamida associativa com 0,5 ou 0,75 mol% de grupos hidrofóbicos incorporados é considerada solúvel em água desde que o grupo hidrofóbico seja constituído por menos de 12 átomos de carbono (FENG et al., 2005).

Como os polímeros estudados (HAPAM; HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R) apresentam apenas 0,75 mol% de grupos hidrofóbicos e, além disso, esses grupos são constituídos apenas por 9 átomos de carbono, foi possível preparar as soluções poliméricas adicionando o pó do polímero no meio aquoso. Essa mistura foi mantida em repouso durante uma noite, antes de iniciar a agitação magnética, a fim de obter uma solução polimérica mais homogênea e sem bolhas. Em seguida, o sal NaCl em pó foi adicionado a solução aquosa do polímero, formando uma solução polimérica em meio salino (FENG et al., 2005).

Os cromatogramas das amostras dos padrões monodispersos de dextrana DXT 5000K, 165K, 97K, 27K, 6K, com massas molares ponderais médias de 4.900.000, 165.500, 97.000, 27.000, 5.700, respectivamente, são mostrados na **Figura 14**.

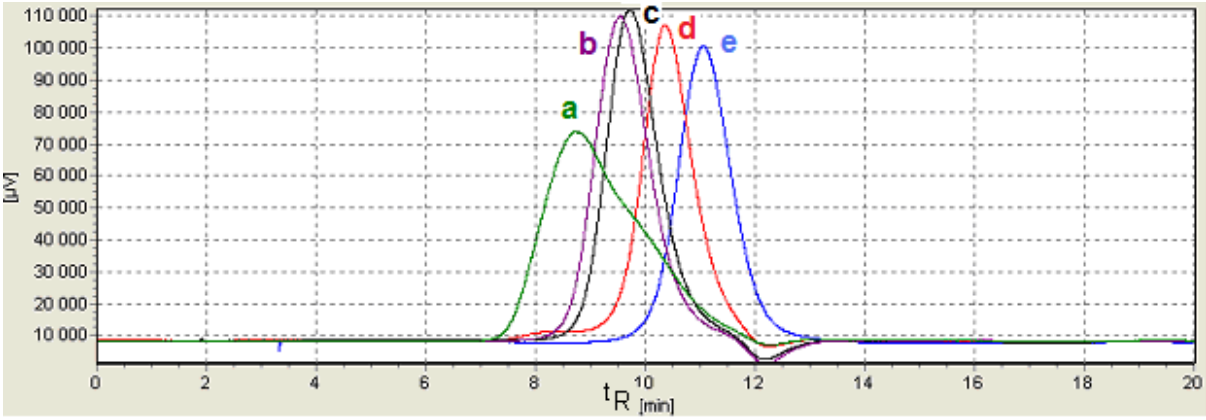

Figura 14: Cromatogramas dos padrões de dextrana DXT com massas molares ponderais médias de (a) 4,9 x 10^6 g/mol; (b) 1,7 x 10^5 g/mol; (c) 9,7 x 10^4 g/mol; (d) 2,7 x 10^4 g/mol e (e) 5,7 x 10^3 g/mol

A partir dos cromatogramas das amostras dos padrões de dextrana (**Figura 14**), o tempo de retenção (t_R) característico de cada amostra padrão pode ser obtido, conforme mostra a **Tabela 10**.

Tabela 10: Tempo de retenção e massa molar dos padrões de dextrana, em NaCl 0,1M

Padrão de Dextrana	t_R (min)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	Log $\overline{M}_w$
6K	11,70	5.700	3,76
27K	10,68	27.000	4,43
97K	9,84	97.000	4,99
165K	9,52	165.500	5,22
5000K	8,84	4.900.000	6,69

Com os dados da **Tabela 10**, a curva de calibração foi construída plotando no Excel os dados referentes ao Log $\overline{M}_w$ em função de t_R (**Figura 15**).

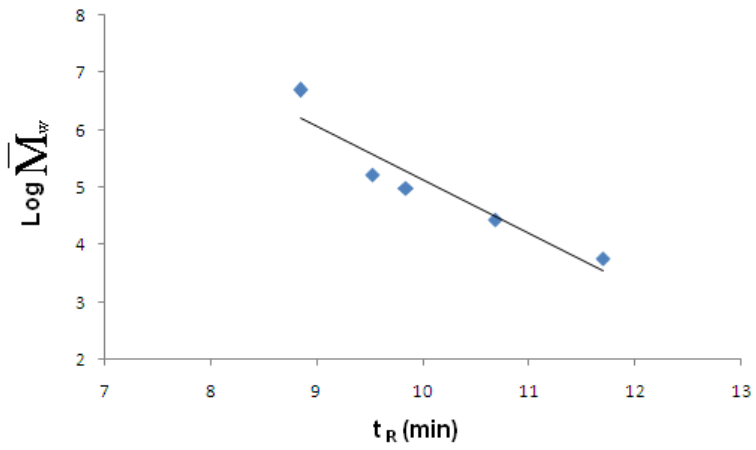

Figura 15: Curva de calibração usada para obter as massas molares ($\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$) e a polidispersão dos polímeros estudados

A partir da curva de calibração, é possível executar os cálculos para obter as massas molares ($\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$) e a polidispersão (**PD =** $\overline{M}_w / \overline{M}_n$) de cada amostra polimérica.

A **Tabela 11** mostra os resultados referentes a $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ e **PD** dos polímeros HAPAM, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R em solução aquosa de NaCl 0,1 M (μ = 0,1). As soluções dos polímeros foram analisadas em regime de concentração diluída (1 g/L). É possível observar que o valor $\overline{M}_w$ do polímero comercial HAPAM determinado por SEC neste trabalho (5,94 x 10^6 g/mol) é semelhante ao valor fornecido por Argillier et al. (1996) (7,7 x 10^6 g/mol), determinado por espalhamento de luz, apesar de Argillier et al considerarem a solução aquosa de NaCl inadequada para a completa solubilização do polímero. O resultado obtido sugere que nas condições utilizadas (concentração de polímero e de NaCl), a formação de agregados hidrofóbicos é minimizada, tornando possível a determinação da massa molar do polímero. Já os polímeros hidrolisados (HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R), em regime diluído e na presença de NaCl, apresentaram maiores valores de $\overline{M}_w$, devido, provavelmente, ao favorecimento das repulsões eletrostáticas entre os grupos carboxilato parcialmente blindados pelo sal, consequentemente, levando ao aumento do volume hidrodinâmico. Dessa forma, os analitos com maiores volumes hidrodinâmicos apresentaram tempos de retenção menores e eluíram primeiro, por percorrerem um caminho menor ao longo da coluna cromatográfica de separação (MCCORMICK; MIDDLETON; CUMMINS, 1992; POPOVICI; SCHOENMAKERS, 2005).

Tabela 11: Massa molar média e polidispersão para o polímero hidrofobicamente modificado e seus derivados parcialmente hidrolisados

Polímero	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	PD
HAPAM	5,94 x 10^6	1,85 x 10^6	3,2
HAPAM-15N-R	1,87 x 10^7	5,20 x 10^6	3,6
HAPAM-10N-R	1,55 x 10^7	3,18 x 10^6	4,9

Comparando os cromatogramas das **Figuras 16**, **17** e **18** foi possível observar que o cromatograma do polímero HAPAM (**Figura 16**) apresenta um pico mais estreito e, consequentemente, um valor de polidispersão menor, isto é, 3,2. Entretanto, os valores da polidispersão dos polímeros hidrolisados não variaram de forma significativa, o que significa que a reação de hidrólise não promove acentuada degradação polimérica.

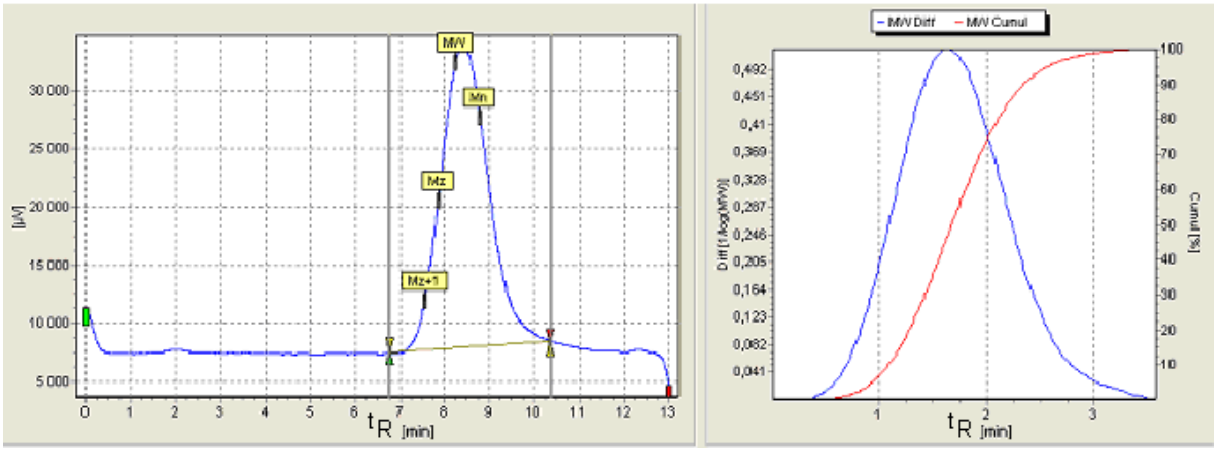

Figura 16: Cromatograma do polímero HAPAM - poliacrilamida hidrofobicamente modificada (poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano)) com 0,75 % de grupos hidrofóbicos

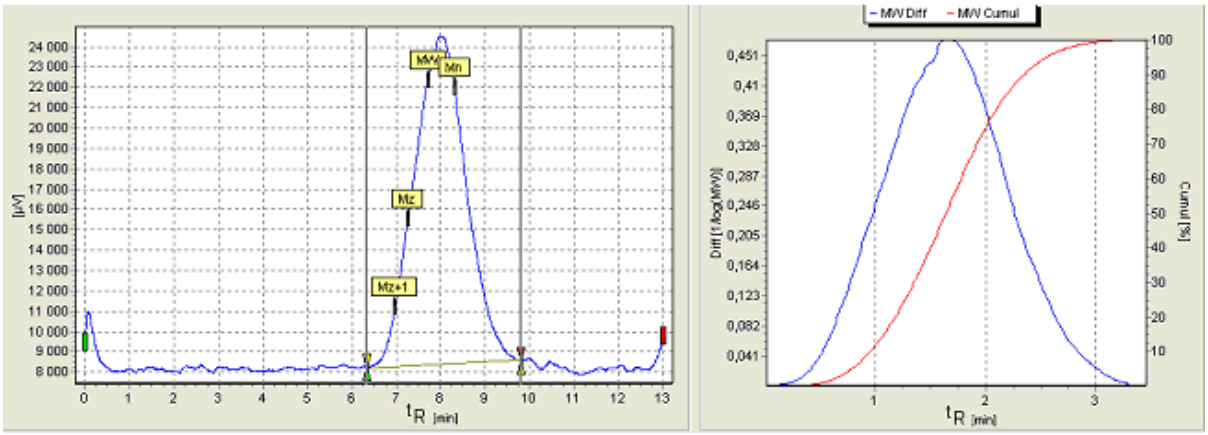

Figura 17: Cromatograma do polímero HAPAM-15N-R – poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada, com grau de hidrólise de 49,43% (RMN ^{13}C)

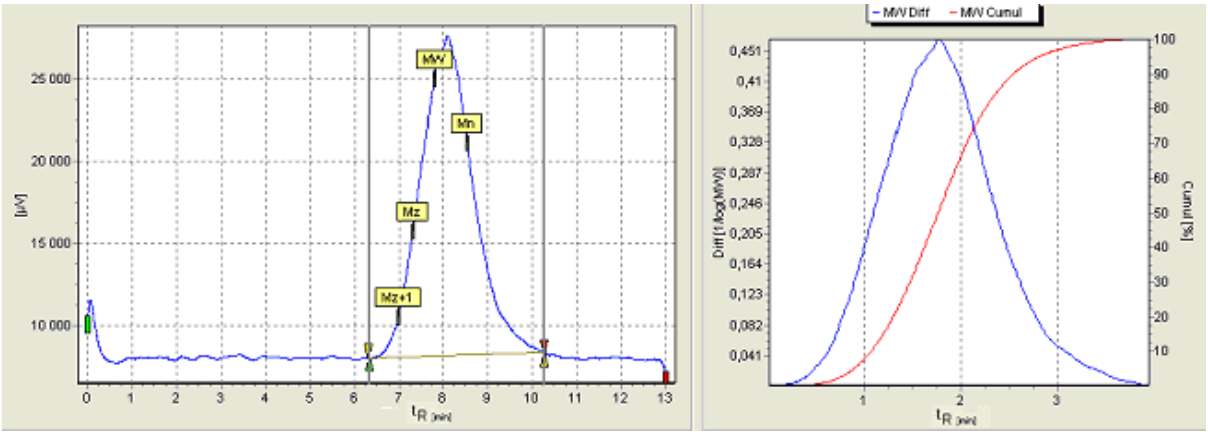

Figura 18: Cromatograma do polímero HAPAM-10N-R - poliacrilamida hidrofobicamente modificada e parcialmente hidrolisada, com grau de hidrólise de 44,64% (RMN ^{13}C)

5.2.5 Comportamento Reológico

5.2.5.1 Efeitos da Concentração de Polímero e da Taxa de Cisalhamento

A **Figura 19** apresenta as curvas de fluxo para as soluções de HAPAM e HAPAM-10N-R, em diferentes concentrações de polímero, em água destilada, à 25 °C. É possível observar que nas **Figuras 19 (a)** e **(b)**, a tensão de cisalhamento aumentou com a taxa de cisalhamento e com a concentração de polímero no meio. Esse efeito foi mais significativo para o seu derivado hidrolisado, devido às repulsões eletrostáticas entre os grupos carboxilato em meio aquoso. As soluções poliméricas apresentam uma relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento que segue a lei de potência ($\tau = K\gamma^n$), em que **n** (índice de fluxo) indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano. Para fluidos pseudoplásticos o **n** deve apresentar valores entre 0 e 1, e para fluidos Newtonianos **n** é igual a 1. A **Tabela 12** mostra os valores de R^2 e **n** obtidos a partir da curva de fluxo (**Figura 19**) para a HAPAM e HAPAM-10N-R, na faixa de taxa de cisalhamento de 10 a 100 s^{-1}. Os valores de **n** para as soluções de HAPAM e HAPAM-10N-R indicaram que, na faixa de cisalhamento avaliada, os fluidos apresentam comportamentos Newtoniano (**n** muito próximo de 1) e pseudoplástico ($0 < n < 1$), respectivamente.

Também foi observado que os valores de R^2 (coeficiente de correlação linear) para os polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R foram bem próximos de 1, indicando um bom ajuste da curva correspondente à equação matemática definida pela lei de potência aos dados experimentais.

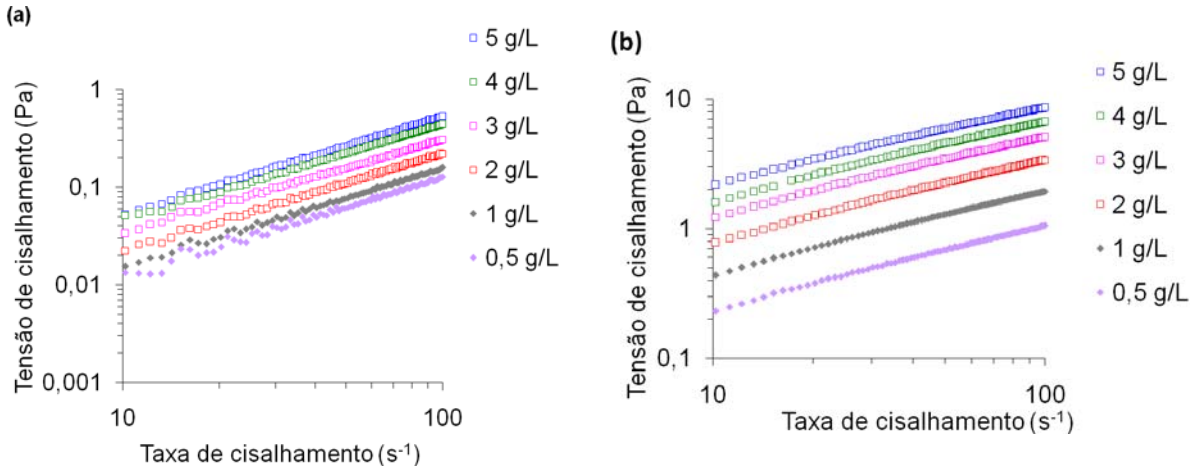

Figura 19: Tensão em função da taxa de cisalhamento dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N-R, nas concentrações de 0,5 a 5 g/L, em água destilada, à 25 °C

Tabela 12: Valores de R^2 e n obtidos a partir da lei de potência aplicada à curva de fluxo para as soluções dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R, em água destilada, à 25 ºC

Polímero	C (g/L)	R^2 a partir da Equação $\tau = K\gamma^n$	n da Equação $\tau = K\gamma^n$
HAPAM	5	0,998	0,99
	4	0,980	0,98
	3	0,998	0,95
	2	0,998	0,99
	1	0,997	0,99
	0,5	0,990	1,01
HAPAM-10N	5	0,998	0,59
	4	0,997	0,61
	3	0,998	0,61
	2	0,998	0,63
	1	0,988	0,64
	0,5	0,998	0,65

A **Figura 20** mostra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a diferentes concentrações poliméricas, em água destilada, a 25 °C, para os polímeros HAPAM (**Figura 20a**) e HAPAM-10N-R (**Figura 20b**).

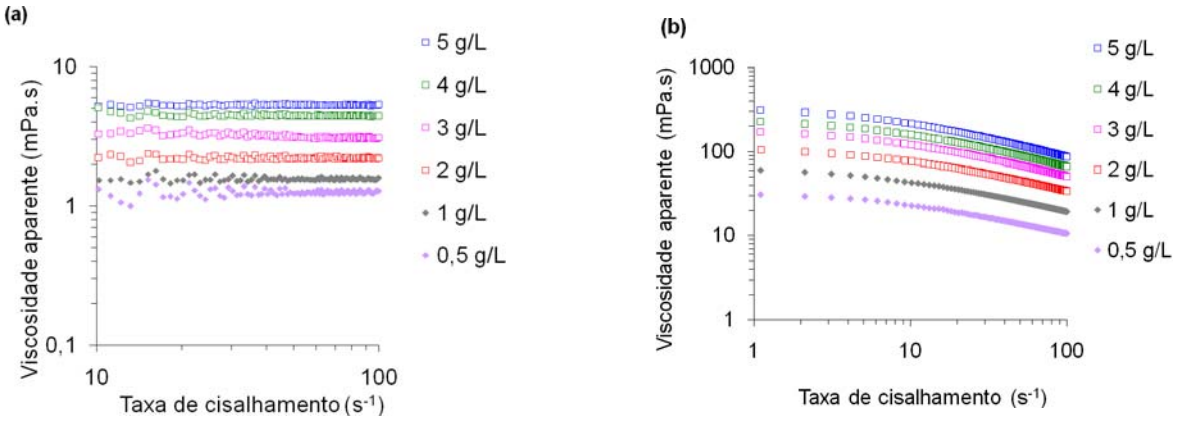

Figura 20: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N-R, nas concentrações de 0,5 a 5 g/L em água destilada, à 25 °C

É possível observar que a viscosidade das soluções aumentou com a concentração de polímero no meio. Sendo que as soluções da HAPAM apresentaram menor viscosidade do que as da HAPAM-10N-R. Os baixos valores de viscosidade observados para a HAPAM, mesmo em regime semidiluído, podem ser atribuídos à pequena quantidade de grupos hidrofóbicos. Por outro lado, o ganho de viscosidade observado para a solução de polímero HAPAM-10N-R pode ser atribuído, principalmente, às repulsões eletrostáticas entre os grupos carboxilato (COO^-).

Também foi observado que as viscosidades das soluções do polímero hidrofobicamente modificado e não hidrolisado (HAPAM) não variaram com o aumento da taxa de cisalhamento, na faixa de 10 a 100 s^{-1}, confirmando o comportamento Newtoniano indicado pela lei de potência. Já as soluções do polímero hidrolisado (HAPAM-10N-R) apresentaram uma região de pseudoplasticidade, gerada pela expansão do novelo polimérico devido às repulsões eletrostáticas entre os grupos carboxilato. Em altas taxas de cisalhamento, a redução da viscosidade pode ser atribuída à maior deformação desses novelos expandidos, ao desenovelamento das cadeias poliméricas sob cisalhamento e enfraquecimento das interações intermoleculares.

Os polímeros estudados nessa dissertação, com cadeia lateral hidrofóbica de 9 carbonos, conteúdo hidrofóbico de 0,75 % e grupos carboxilato, são facilmente solúveis em água destilada do ponto de vista macroscópico, e exibem propriedades reológicas particulares em solução, devido ao efeito do grau de hidrólise e do processo de dissociação reversível das interações inter e intramoleculares sob cisalhamento.

5.2.5.2 Efeito da Força Iônica

O efeito da força iônica dos solventes, no comportamento das soluções dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R, a 5 g/L e à 25 °C, pode ser observado na **Figura 21**. Na faixa de taxa de cisalhamento estudada, 10 a 100 s^{-1}, as viscosidades das soluções do polímero HAPAM (**Figura 21a**) apresentaram uma tendência de aumento com a força iônica, em um perfil de fluxo Newtoniano. Esse resultado pode ter ocorrido pelo aumento das interações intermoleculares entre os grupos hidrofóbicos. Já as soluções de HAPAM-10N-R sofreram mudanças bem mais significativas, devido à presença dos grupos carboxilato. Em água destilada a 10 s^{-1}, a viscosidade obtida foi da ordem de 200 mPa.s e o perfil de comportamento foi pseudoplástico com o aumento da taxa de cisalhamento. Na presença de sais, a viscosidade caiu drasticamente (2 a 10 mPa.s) e a solução passou a ter comportamento Newtoniano. Para as soluções de HAPAM, os maiores valores de viscosidade ocorreram na presença do sal de maior força iônica ($CaCl_2$ 0,5 M), indicando que as interações hidrofóbicas intermoleculares foram favorecidas na presença de sal. No entanto, com o aumento da força iônica das soluções de HAPAM-10N-R (**Figura 21b**) foi observado um comportamento inverso, comparado ao HAPAM.

O ganho significativo de viscosidade em água destilada pode ser explicado através das repulsões eletrostáticas entre os grupos iônicos (COO^-), favorecidas na ausência de sal. Esse resultado parece indicar que as repulsões eletrostáticas foram mais significativas do que as interações entre os grupos hidrofóbicos, provavelmente, devido ao alto valor do grau de hidrólise (≈45 %) e a baixa quantidade de grupos hidrofóbicos (0,75 %). Já na presença de sais, a viscosidade da solução do polímero HAPAM-10N-R diminuiu, devido à blindagem parcial das cargas dos grupos carboxilato. Esse efeito foi mais significativo no solvente de maior força iônica.

Por outro lado, um ligeiro ganho de viscosidade foi observado para o polímero HAPAM-10N-R na presença de NaCl 0,5 M. Esse resultado pode ser atribuído à soma de dois efeitos: (i) aumento de viscosidade, pela redução da qualidade do solvente, que favorece a formação de agregados hidrofóbicos e (ii) aumento de viscosidade, gerada pela repulsão eletrostática entre os grupos carboxilato que não foram blindados pelos cátions monovalentes. À alta concentração de polímero, esses efeitos contribuíram para um ligeiro aumento de viscosidade da HAPAM-10N-R, quando comparada a da HAPAM.

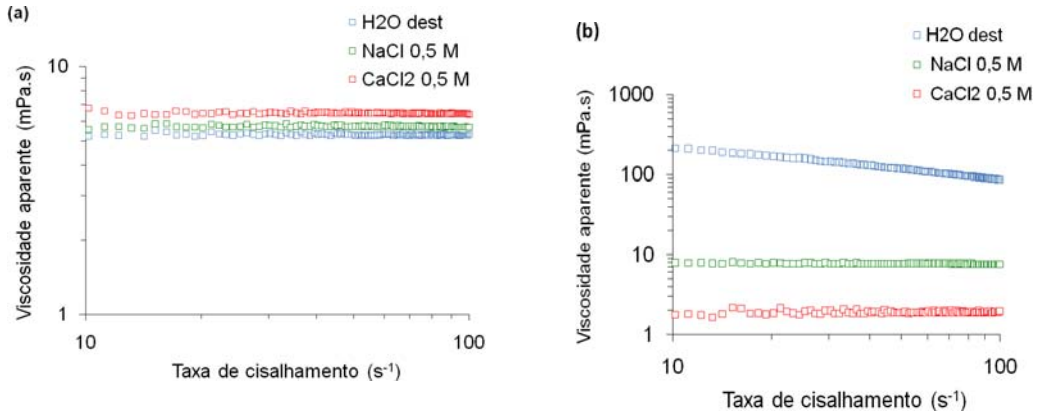

Figura 21: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N-R, na concentração de 5 g/L, em diferentes solventes, à 25 °C

5.2.5.3 Efeito da Temperatura

O efeito do aumento da temperatura na viscosidade das soluções da HAPAM e HAPAM-10N-R foi avaliado através da Equação de Carrancio, utilizando o gráfico logaritmo neperiano da viscosidade das soluções poliméricas em função do inverso da temperatura absoluta (**Figura 22**). As **Figuras 22a** e **22b** mostram que o ln η aumenta com o inverso da temperatura, ou seja, a viscosidade das soluções diminui com o aumento da temperatura, nas concentrações de polímero de 1 e 5 g/L, em diferentes solventes, devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, que conduz à diminuição das interações intermoleculares. Sendo que, para as soluções da HAPAM, os maiores valores de viscosidade foram observados na presença de sais, indicando a formação de agregados hidrofóbicos, devido à diminuição da polaridade do meio, que favorece o aumento das interações polímero-polímero. Esse efeito foi mais significativo a 5 g/L. Já para as soluções da HAPAM-10N-R, foi observado um comportamento inverso, devido ao alto grau de hidrólise, como foi mostrado na **Figura 22b**.

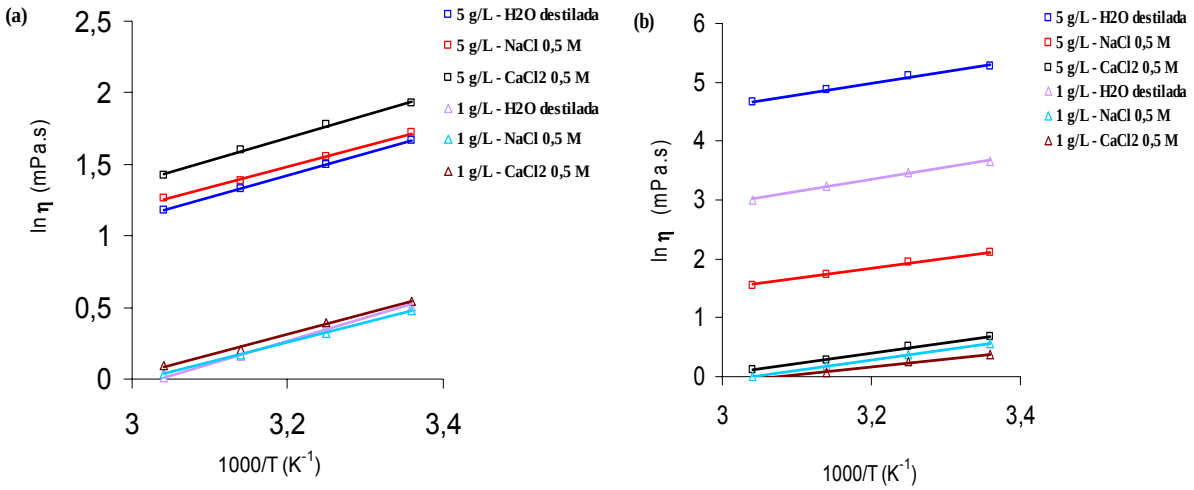

Figura 22: Curva de ln η versus 1/T das soluções dos polímeros (a) HAPAM e (b) HAPAM-10N, nas concentrações de 1 e 5 g/L, em diferentes solventes, à taxa de cisalhamento de 7,3 s^{-1}

5.2.5.4 Efeito da Concentração

De acordo com Vasconcelos et al. (2000), os parâmetros E_a e η_0 da equação de Carrancio ($\ln\eta = \ln\eta_0 + E_a/RT$), atuam como indicadores de mudança do regime de fluxo das soluções poliméricas, em que η_0 representa a constante pré-exponencial; E_a é a energia de ativação de fluxo aparente ou energia necessária para iniciar o fluxo entre camadas moleculares (kJ/mol); R é a constante universal dos gases (8,314 x10^{-3} kJ/mol) e T, a temperatura absoluta (K).

A **Figura 23** mostra que a identificação da mudança de fluxo a partir de E_a é favorecida com a blindagem das cargas dos polímeros e com a redução da qualidade do solvente, uma vez que facilita a identificação do ponto referente à inclinação da reta, e, consequentemente, a determinação da concentração crítica (**c^***). Por isso, foi verificado que a concentração na qual ocorre a mudança do regime diluído para o semidiluído, isto é, a concentração crítica foi determinada no solvente de maior força iônica $CaCl_2$ 0,5 M. Essa mudança de fluxo ou de regime ocorre devido as interações moleculares intramoleculares (regime diluído) exigirem uma quantidade menor de energia inicial para ativar o fluxo entre as camadas moleculares do que as interações intermoleculares presentes no regime semidiluído (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1995). Dessa forma, de acordo com a **Figura 23c**, a concentração crítica dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R, em solução aquosa de $CaCl_2$ 0,5 M, é igual a 3 g/L.

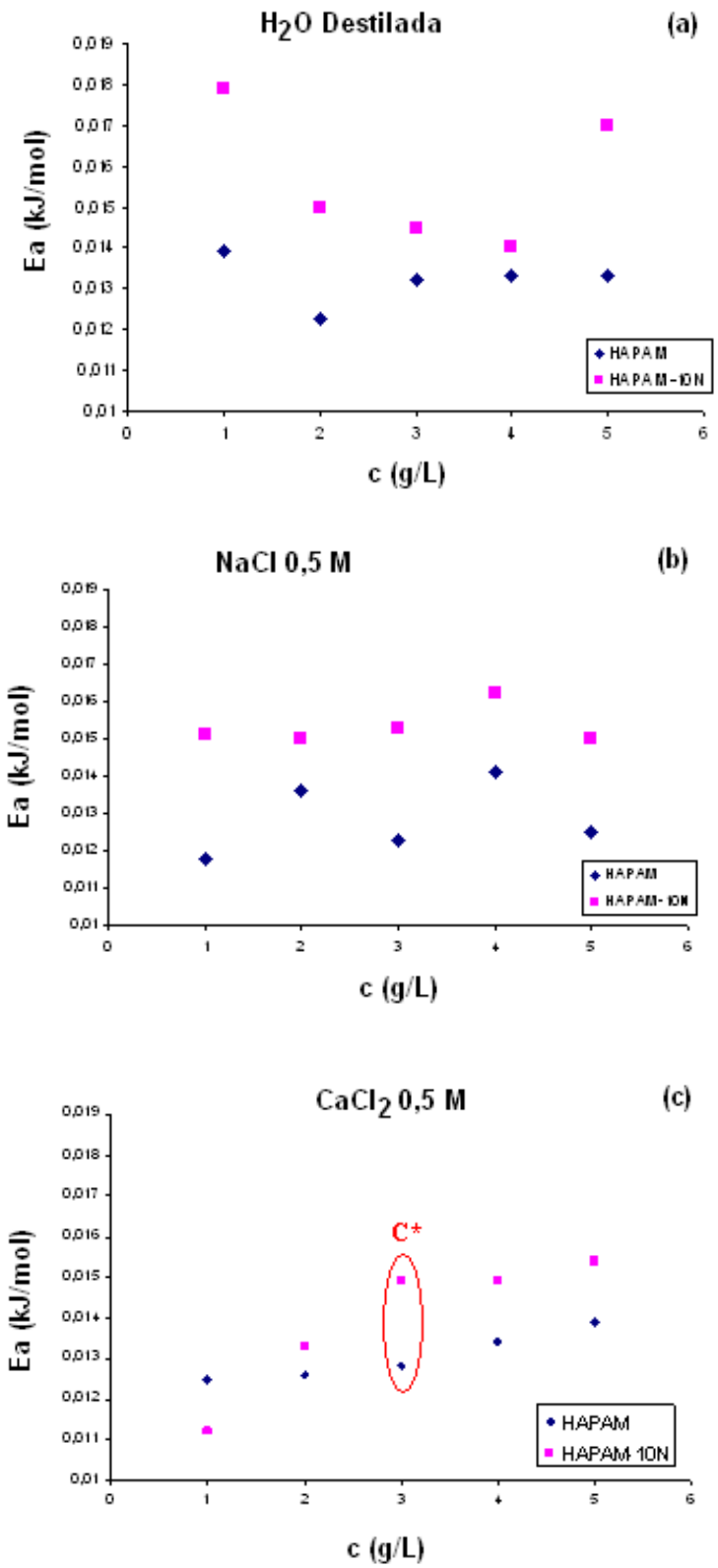

Figura 23: Energia de ativação em função da concentração dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N, nas concentrações de 1 a 5 g/L, em diferentes solventes: (a) H_2O Destilada, (b) NaCl 0,5 M e (c) $CaCl_2$ 0,5 M

Por sua vez, a energia de ativação do polímero HAPAM-10N-R, em diferentes solventes, de uma forma geral, apresenta maiores valores do que as do HAPAM, uma vez que o polímero parcialmente hidrolisado (HAPAM-10N-R) é mais viscoso para a mesma concentração de polímero. Esse resultado pode ser atribuído à soma dos efeitos resultantes das interações entre os grupos hidrofóbicos e da presença de cargas. Em água destilada, o polímero HAPAM, em regime diluído, apresentou uma diminuição nos valores de E_a, nas concentrações de 1 a 2 g/L, devido, provavelmente, ao não favorecimento das interações intramoleculares entre os grupos hidrofóbicos nas moléculas poliméricas distribuídas como novelos isolados, devido à pequena quantidade de grupos hidrofóbicos (0,75 %) incorporados na cadeia polimérica. Em regime semidiluído, de 3 a 5 g/L, o aumento da quantidade de moléculas poliméricas no meio, contribuiu com o aumento das interações intermoleculares e, consequentemente, com o aumento nos valores de E_a. Por sua vez, o polímero HAPAM-10N-R em água destilada, e, em regime diluído, apresentou valores de E_a que diminuíram mais acentuadamente com o aumento da concentração de polímero, devido ao não favorecimento da formação das interações hidrofóbicas intramoleculares atribuído ao efeito polieletrólito. Já em regime semidiluído, de 4 a 5 g/L, o polímero HAPAM-10N-R apresentou valores de E_a maiores, podendo ser atribuído aos efeitos das interações intermoleculares e a presença de cargas.

Na presença de NaCl 0,5 M, meio de menor força iônica (μ = 0,5), não foi observado uma variação significativa nos valores de E_a para o polímero HAPAM, provavelmente, devido à baixa força iônica do meio e à pequena quantidade de grupos hidrofóbicos (0,75 %) presente na cadeia polimérica, que não contribuem significativamente com a formação das interações hidrofóbicas. Já o polímero HAPAM-10N-R apresentou valores de E_a maiores do que do HAPAM. Esse comportamento pode ser atribuído a dois efeitos: (i) a redução da qualidade do solvente, que favorece a formação das interações hidrofóbicas e (ii) a blindagem parcial dos grupos carboxilato presentes na cadeia polimérica, que reduz a repulsão entre os grupos iônicos e também favorece as interações hidrofóbicas.

Dessa forma, os dois efeitos contribuem de forma significativa, com o aumento da energia de ativação (**Figura 23b**).

Na **Figura 23c**, em meio salino de maior força iônica (μ = 1,5), é possível observar que o polímero HAPAM apresenta um ligeiro aumento nos valores de E_a com o aumento da concentração de polímero, indicando que as interações hidrofóbicas tornaram-se mais significativas, devido, principalmente, à redução da qualidade do solvente, que favorece o aumento das interações polímero-polímero e, consequentemente, um ligeiro aumento no tamanho dos agregados hidrofóbicos formados. Já o polímero HAPAM-10N-R com grau de hidrólise de aproximadamente 45%, em todas as concentrações analisadas, apresentou maiores valores de E_a do que o HAPAM, devido à soma dos dois efeitos na presença de sal. Além disso, foi notado que a forma da curva também é diferente comparado a do polímero não-carregado. Dessa forma, é possível identificar os dois regimes de fluxo, diluído e semidiluído, para os polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R, a partir da mudança de inclinação da reta.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A hidrólise em meio alcalino do polímero comercial poli(acrilamida-*co*-metacrilato de 3,5,5-trimetil-hexano), denominado HAPAM, foi verificada por RMN ^{13}C e confirmada pela Análise Elementar. O grau de hidrólise das amostras hidrolisadas variou de, aproximadamente, 12 a 50 %.

A quantificação da concentração de grupos hidrofóbicos no polímero HAPAM e nos seus derivados hidrolisados não foi possível por RMN ^{1}H, em termos quantitativos, devido à estrutura química e/ou a baixa quantidade de grupos hidrofóbicos (0,75 %) incorporados na cadeia polimérica.

As massas molares dos polímeros HAPAM, HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R foram determinadas por SEC, usando como solvente NaCl 0,1 M. O resultado obtido sugeriu que nas condições utilizadas (concentração de polímero e de NaCl), a formação de agregados poliméricos foi minimizada, tornando possível a determinação da massa molar do polímero HAPAM. Já os polímeros hidrolisados (HAPAM-15N-R e HAPAM-10N-R), em regime de concentração diluída e na presença de NaCl, apresentaram maiores valores de $\overline{M}_w$, devido, provavelmente, ao favorecimento das repulsões eletrostáticas entre os grupos carboxilato parcialmente blindados pelo sal, consequentemente, levando ao aumento do volume hidrodinâmico.

As soluções de HAPAM-10N, em água destilada, apresentaram maiores valores de viscosidade que às de HAPAM, devido ao alto grau de hidrólise (45 %) e à pequena quantidade de grupos hidrofóbicos incorporados à cadeia polimérica (0,75%).

Para as soluções da HAPAM, a viscosidade aumentou com o aumento da força iônica do meio, enquanto que para as soluções da HAPAM-10N a viscosidade diminuiu, evidenciando a grande sensibilidade dos íons carboxilato à presença de sais. Entretanto, à alta concentração de polímero, as soluções de HAPAM-10N em NaCl 0,5 M, solvente de menor força iônica, apresentaram um leve aumento de viscosidade quando comparado ao HAPAM não hidrolisado, indicando formação de agregados hidrofóbicos intermoleculares.

A viscosidade das soluções da HAPAM e HAPAM-10N diminuiu com o aumento da temperatura, devido à diminuição das interações intermoleculares, promovida pelo aumento da mobilidade e, também, à baixa quantidade de grupos hidrofóbicos. Para as soluções da HAPAM, os valores de E_a apresentaram um leve aumento em meio salino, indicando que as interações hidrofóbicas são favorecidas com a redução da qualidade do solvente. Já com relação à HAPAM-10N, foi observado que esses valores aumentaram um pouco mais com o aumento da força iônica do meio, devido à redução da qualidade do solvente e a blindagem dos grupos carboxilato, favorecerem as interações hidrofóbicas.

Os polímeros estudados, por possuírem alto grau de hidrólise e baixa quantidade de grupos hidrofóbicos, apresentaram propriedades interessantes à aplicação em reservatórios em condições brandas, ou seja, de baixas salinidade e temperatura moderada.

CAPÍTULO 7
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimizar a reação de hidrólise em meio alcalino, visando produzir polímeros com valores de grau de hidrólise mais baixos, em torno, de 20 a 30 %.

Determinar as massas molares ponderal média ($\overline{M}_w$) e numérica média ($\overline{M}_n$) e a polidispersão (**PD)** das amostras poliméricas estudadas por SEC, usando solventes considerados mais efetivos para os compostos que contêm grupos hidrofóbicos, tal como solução aquosa de $LiNO_3$, já que ambos os íons (Li^+ e NO_3^-) atuam como quebradores da estrutura química da água, a fim de confirmar os resultados obtidos neste trabalho.

Analisar as soluções dos polímeros hidrofobicamente modificados e dos seus derivados hidrolisados por viscosimetria, a fim de confirmar os regimes diluído e semidiluído.

Realizar testes de deslocamento das soluções poliméricas em meio poroso, variando a temperatura e o meio salino, com o intuito de prever o desempenho reológico dos polímeros nos reservatórios de petróleo.

Fazer a análise térmica dos polímeros HAPAM e HAPAM-10N-R.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M.; TABAK, D. **Dicionário de Polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

ARGILLIER, J. F.; AUDIBERT, A.; LECOURTIER, J.; MOAN, M.; ROUSSEAU, L. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 113, p. 247-257, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFR-3V9CWW8-V-2&_cdi=5233&_user=687335&_pii=0927775796035753&_orig=search&_coverDate=08%2F10%2F1996&_sk=998869996&view=c&wchp=dGLzVlb-zSkWA&md5=cc725756f4bc768d1fdfb4086d480991&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 08 set 2008.

BIGGS, S.; SELB, J.; CANDAU, F. Copolymers of acrylamide/N-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions. **Polymer**. v. 34, p. 580-591, 1993.

BIGGS, S.; HILL, A.; SELB, J.; CANDAU, F. Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micelar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure. **The Journal of Physical Chemistry.** v. 96, p. 1505-1511, 1992.

BLAGODATSKIKH, I. V.; VASIL'EVA, O. V.; IVANOVA, E. M.; BYKOV, S. V.; CHUROCHKINA, N. A.; PRYAKHINA, T. A.; SMIRNOV, V. A.; PHILIPPOVA, O. E.; KHOKHLOV, A. R. New approach to the molecular characterization of hydrophobically modified polyacrylamide. **Polymer,** v. 45, p. 5897-5904, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-4CWBKTV-5-N&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386104006226&_orig=search&_coverDate=08%2F05%2F2004&_sk=999549982&view=c&wchp=dGLzVzz-zSkWA&md5=2e941f31334ad4ff5e98bd5dba37ae3f&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 10 set 2008.

BRANHAM, K. D.; DAVIS, D. L.; MIDDLETON, J. C.; MCCORMICK, C. L. *Water-soluble polymers: 59.* Investigation of the effects of polymer microstructure on the associative behaviour of amphiphilic terpolymers of acrylamide , acrylic acid and N-[(4-decyl)phenyl] acrylami*de.* **Polymer.** v. 35, p. 4429-4436, 1994.

CANDAU, F.; BIGGS, S.; HILL, A.; SELB, J. Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 24, p. 11-19, 1994.

CANDAU, F.; REGALADO, E. J.; SELB, J. Scaling behavior of the zero shear viscosity of hydrophobically modified poly(acrylamide)s. **Macromolecules**, v. 31, p. 5550-5552, 1998. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma9802982>. Acesso em: 15 set 2008.

CANDAU, F.; SELB, J. Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 79, p. 149-172, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V5F-3VHWC1S-4-M&_cdi=5785&_user=687335&_pii=S0001868698000773&_orig=search&_coverDate=02%2F01%2F1999&_sk=999209997&view=c&wchp=dGLbVzW-zSkzk&md5=e2fad3ffc43dc8533d134276f6ddd914&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 16 set 2008.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2003.

CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. **Polymer.** v. 44. p. 1331-1337, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-47RJK18-N-M&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S003238610300003X&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F2003&_sk=999559994&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkzk&md5=2e1d64cdaa42d10a3574566f1e0ee836&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 23 set 2008.

CHIAPPA, L.; MENNELLA, A.; LOCKHART, T. P.; BURRAFATO, G. Polymer adsorption at the brine/rock interface: the role of electrostatic interactions and wettability. **Journal of Petroleum Science & Engineering.** v. 24. p. 113-122, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-3YS98BJ-5-T&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S0920410599000352&_orig=search&_coverDate=12%2F31%2F1999&_sk=999759997&view=c&wchp=dGLzVzb-zSkzk&md5=187a5719844b592392b40321805f1b50&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 24 set 2008.

CLARK, R. K. Enhanced Oil Recovery. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. Encyclopedia of Chemical Technology. 4. ed. USA: John Wiley & Sons. 1996.

CRAIG Jr., F. F. The reservoir engineering aspects of water-flooding. **Society of Petroleum Engineers of AIME.** 1980.

DEGUCHI, S.; LINDMAN, B. Novel approach for the synthesis of hydrophobe modified polyacrylamide. Direct N-alkylation of polyacrylamide in dimethyl sulfoxide. **Polymer.** v. 40, p. 7163-7165, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-3X7MC87-10-5&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386199003067&_orig=search&_coverDate=12%2F31%2F1999&_sk=999599974&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkWA&md5=402e5c9eeb37f1da67fe9906d60dcecc&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 24 set 2008.

DOWLING, K. C.; THOMAS, J. K. A novel micellar synthesis and photophysical characterization of water-soluble acrylamide –styrene block copolymers. **Macromolecules.** v. 23, p. 1059-1064, 1990. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00206a025>. Acesso em: 25 set 2008.

DU, Y.; GUAN, L. Field-scale polymer flooding: Lessons learnt and experiences gained during past 40 years. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 91787.** 2004.

EOFF, L.; DALRYMPLE, D.; REDDY, B. R.; MORGAN, J.; FRAMPTON, H. Development of a hydrophobically modified water-soluble polymer as a selective bulhead system for water-production problems. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 80206**. 2003.

FENG, Y.; BILLON, L.; GRASSL, B.; BASTIAT, G.; BORISOV, O.; FRANÇOIS, J. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. **Polymer**, v. 46, p. 9283-9295, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-4GYH7W5-1-1H&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386105010529&_orig=search&_coverDate=10%2F24%2F2005&_sk=999539977&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkzV&md5=c5c3134ae8b5217f2248c6c986e4de86&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 2 out 2008.

FENG, Y.; BILLON, L.; GRASSL, B.; KHOUKH, A.; FRANÇOIS, J. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. **Polymer**. v. 43, p. 2055-2064, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-44KVVG0-1-N&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386101007741&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F2002&_sk=999569992&view=c&wchp=dGLzVlz-zSkzS&md5=7f8a67e47c4d2bea06fd263385ac13b0&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 3 out 2008.

FRY, L.; EVERETT, D.; MOODY, M.; HINA, B.; GESSEL, J.; GESSEL, S. Successful application of relative-permeability modifiers to control water production in rose run fracturing. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 104572**. 2006.

GAO, B.; JIANG, L.; LIU, K. Microstructure and association property of hydrophobically modified polyacrylamide of a new family. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4530-4540, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TWW-4NFXDM4-1-15&_cdi=5573&_user=687335&_pii=S0014305707001899&_orig=search&_coverDate=10%2F31%2F2007&_sk=999569989&view=c&wchp=dGLbVlz-zSkzV&md5=79b51e70b1fe8448450b9fbdde9ff1ee&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 7 out 2008.

GOUVEIA, L. M.; GRASSL, B.; MÜLLER, A. J. Synthesis and rheological properties of hydrophobically modified polyacrylamides with lateral chains of poly(propylene oxide) oligomers. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 333, p. 152-163, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6WHR-4VHSDH4-5-N&_cdi=6857&_user=687335&_pii=S0021979709001520&_orig=search&_coverDate=05%2F01%2F2009&_sk=996669998&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkzk&md5=17f79fdf6cb0a13dbadc69c580c933c7&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 7 out 2008.

GRATTONI, C. A.; LUCKHAM, P. F.; JING, X. D.; NORMAN, L.; ZIMMERMAN, R. W. Polymers as relative permeability modifiers: adsorption and the dynamic formation of thick polyacrylamide layers. **Journal of Petroleum Science & Engineering.** v. 45. p. 233-245, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-4D75MYR-2-1&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S0920410504001019&_orig=search&_coverDate=12%2F15%2F2004&_sk=999549996&view=c&wchp=dGLzVlz-zSkWA&md5=34e6295dff310c9371e014f43160bbe7&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 7 out 2008.

HALVERSON, F.; LANCASTER, J. E.; O'CONNOR, M. N. Sequence distribution of carboxyl groups in hydrolyzed polyacrylamide. **Macromolecules.** v. 18, p. 1139-1144, 1985. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00148a016>. Acesso em: 8 out 2008.

HANSEN, F. K.; NYSTRÖM, B.; WALDERHAUG, H. Associating polymers 1995 – Introduction. **Colloids and Surfaces A**, v. 112, p. 85-89, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFR-49815YD-6-1&_cdi=5233&_user=687335&_pii=S092777579690076X&_orig=search&_coverDate=07%2F31%2F1996&_sk=998879997&view=c&wchp=dGLzVzz-zSkzk&md5=d01cfa92c40df6ce6cd52297f9ba7316&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 10 out 2008.

HAVEROEN, M. E.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Polyacrylamide added as a nitrogen source stimulates methanogenesis in consortia from various wastewaters. **Water Research**. v. 39, p. 3333-3341, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V73-4GMJ903-2-C&_cdi=5831&_user=687335&_pii=S0043135405002964&_orig=search&_coverDate=09%2F30%2F2005&_sk=999609985&view=c&wchp=dGLzVlz-zSkzk&md5=581b0b55908341c559ebafddff4dfcd9&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 10 out 2008.

HILL, A.; CANDAU, F.; SELB, J. Properties of Hydrophobically Associating Polyacrylamides: Influence of the Method of Synthesis. **Macromolecules**, v. 26, p. 4521-4532, 1993. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00069a017>. Acesso em: 10 out 2008.

HODAIE, H.; BAGCI, A. S. Polymer-augmented waterflooding in a reservoir with a bottomwater zone. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 25633**. 1993.

HUTCHINSON, B. H.; MCCORMICK, C. L. Water-soluble copolymers: 15. Studies of random copolymers of acrylamide with N-substituted acrylamides by ^{13}C NMR. **Polymer,** v. 27, p. 623-626, 1986.

IYER, N. P.; HOURDET, D.; BADIGER, M. V.; CHASSENIEUS, C.; PERRIN, P.; WADGAONKAR, P. P. Synthesis and swelling behavior of hydrophobically modified responsive polymers in dilute aqueous solutions. **Polymer**, v. 46, p. 12190-12199, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-4HKD00F-5-1J&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386105016137&_orig=search&_coverDate=12%2F12%2F2005&_sk=999539973&view=c&wchp=dGLzVzb-zSkWA&md5=e12cb7048f64017fc642b9f247ea0331&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 10 out 2008.

JENNINGS, R. R.; ROGERS, J. H.; WEST, T. J. Factors influencing mobility control by polymer solution. **Journal of Petroleum Technology, SPE 2867**, v. 23, p. 391-401, 1971.

KIATKAMJORNWONG, S.; SUWANMALA, P. Effect of total dose on water absorption of partially hydrolyzed acrylamide-pyrrolidone copolymers. **Radiation Physics and Chemistry.** v. 50, p. 617-624, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TVT-3SR3KK7-H-3&_cdi=5543&_user=687335&_pii=S0969806X97001011&_orig=search&_coverDate=12%2F31%2F1997&_sk=999499993&view=c&wchp=dGLzVtb-zSkzS&md5=6a98427ed9e808838bc5eadcd78f7a32&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 15 out 2008.

LEUNG, W. M.; AXELSON, D. E.; SYME, D. Determination of charge density of anionic polyacrylamide flocculants by NMR and DSC. ***Colloid and Polymer Science***, v. 263, p. 812-817, 1985.

LEVITT, D. B.; POPE, G. A. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 113845**. 2008.

LIPP, D.; KOZAKIEWICZ, J. Acrylamide Polymers. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. USA: John Wiley & Sons, 1991. v. 1, p. 266 – 270.

LUTCHMANSINGH, P. M.; MARIETTA, C.; ERTEKIN, T.; ABOU-KASSEM, J. H. Quantitative analysis of performance of polymer slug injection. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 18534**. 1988.

MA, J.; LIANG, B.; CUI, P.; DAI, H.; HUANG, R. Dilute solution properties of hydrophobically associating polyacrylamide: fitted by different equations. **Polymer**. v. 44, p. 1281-1286, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-47N7DWX-1F-K&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386102008510&_orig=search&_coverDate=02%2F28%2F2003&_sk=999559995&view=c&wchp=dGLzVzb-zSkzk&md5=9cd798ceb9fb090f2448d1dc14a7b5e2&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 15 out 2008.

MAERKER, J. M. Shear degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 5101**. 1975.

MAIA, A. M. S. **Síntese e caracterização de poliacrilamidas modificadas para utilização na indústria do petróleo**. Natal. 2008. 140 p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008.

MAIA, A. M. S.; BORSALI, R.; BALABAN, R. C. Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core. **Materials Science and Engineering C.** v. 29, p. 505-509, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXG-4TG9HRY-2-C&_cdi=5590&_user=687335&_pii=S0928493108002324&_orig=search&_coverDate=03%2F01%2F2009&_sk=999709997&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkzk&md5=990fdbdfcfb16ceceabf2c901eb49bdd&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 7 jan 2010.

MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. p. 2-5, 1994.

MCCORMICK, C. L.; ELLIOTT, D. L.; BLACKMON, K. P. Water-Soluble Copolymers. 18. Copolymers of Acrylamide with Sodium 3-Methacrylamido-3-methylbutanoate: Microstructural Studies and Solution Properties. **Macromolecules**. v. 19, p. 1516-1522, 1986. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00160a005>. Acesso em: 7 jan 2009.

MCCORMICK, C. L.; MIDDLETON, J. C.; CUMMINS, D. F. Water-soluble copolymers. 37. Synthesis and characterization of responsive hydrophobically-modified polyelectrolytes. **Macromolecules,** v. 25, p. 1201-1206, 1992. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00030a001>. Acesso em: 12 fev 2009.

MCCORMICK, C. L.; NONAKA, T.; JOHNSON, C. B. Water-soluble copolymers: 27. Synthesis and aqueous solution behaviour of associative acrylamide/N-alkylacrylamide copolymers. **Polymer.** v. 29, p. 731-739, 1988.

MULLER, G.; LAINE, J. P.; FENYO, J. C. High-molecular-weight hydrolyzed polyacrylamides. I. Characterization. Effects of salts on the conformational properties. **Journal of Polymer Science.** v. 17, p. 659-672, 1979.

MYLONAS, Y.; BOKIAS, G.; ILIOPOULOS, I.; STAIKOS, G. Interpolymer association between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and poly(N-isopropylacrylamide) in water: The role of hydrophobic interactions and polymer structure. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 849-857, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TWW-4HHP577-1-F&_cdi=5573&_user=687335&_pii=S0014305705003794&_orig=search&_coverDate=04%2F30%2F2006&_sk=999579995&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkzk&md5=922ac5f9b9574684592850185957bc23&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 11 mar 2009.

NASR-EL-DIN, H. A.; TAYLOR, K. C. Evaluation of sodium silicate/urea gels used for water shut-off treatments. **Journal of Petroleum Science & Engineering.** v. 48. p. 141-160, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-4GSTPG8-1-1J&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S0920410505001166&_orig=search&_coverDate=09%2F15%2F2005&_sk=999519996&view=c&wchp=dGLbVzW-zSkzk&md5=6cab6a486c70ed5c9d69d615fd111244&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 11 mar 2009.

NEEDHAM, R. B.; DOE, P. H. Polymer Flooding Review. **Journal of Petroleum Technology**. p. 1503-1507, 1987.

OGUNBERU, A. L.; ASGHARI, K. Curtailing water production in oil Wells: A case for anionic polymers. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 50, p. 176-194, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-4J73026-2-14&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S0920410506000027&_orig=search&_coverDate=03%2F16%2F2006&_sk=999499996&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkzk&md5=4cdd26b2a2b8c9e2f2de70b80e737f34&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 16 mar 2009.

PEFFERKORN, EMILE. Polyacrylamide at solid/liquid interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 216, p. 197-220, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6WHR-45GMV4C-79-1&_cdi=6857&_user=687335&_pii=S0021979799963129&_orig=search&_coverDate=08%2F15%2F1999&_sk=997839997&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkzk&md5=fc2b09d9252c518b05f57cd448bb8c68&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 16 mar 2009.

PENOTT-CHANG, E. K.; GOUVEIA, L.; FERNÁNDEZ, I. J.; MÜLLER, A. J.; DÍAZ-BARRIOS, A.; SÁEZ, A. E. Rheology of aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamides and surfactants. **Colloids and Surfaces A**, v. 295, p. 99-106, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFR-4KPNVSB-3-16&_cdi=5233&_user=687335&_pii=S0927775706006571&_orig=search&_coverDate=03%2F01%2F2007&_sk=997049998&view=c&wchp=dGLzVlz-zSkWb&md5=059beda32aaa0838c4c73b0d9ec40766&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 16 maio 2009.

POPOVICI, S. T.; SCHOENMAKERS, P. J. Fast size-exclusion chromatography-theoretical and practical considerations. **Journal of Chromatography A,** v. 1099, p. 92-102, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TG8-4H2PJMM-2-1D&_cdi=5248&_user=687335&_pii=S002196730501722X&_orig=search&_coverDate=12%2F16%2F2005&_sk=989009998&view=c&wchp=dGLbVzb-zSkzS&md5=bcb4e251c70c6aa7fb007b160641981c&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 20 maio 2009.

RANJBAR, M., SCHAFFIE, M. Improved treatment of acrylamide co- and terpolymers for water control in gas-producing and storage wells. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.26, p.133-141, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-412RX3K-G-H&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S0920410500000279&_orig=search&_coverDate=05%2F31%2F2000&_sk=999739998&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkWA&md5=9b0bfa81fba0f7796ca18dd0077f1fa0&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 20 maio 2009.

ROMO, G. A.; LEYVA, H. H.; AGUILAR, R. B.; CAMPOS, C. C.; EOFF, L.; DALRYMPLE, D. Advanced technology to reduce water CUT: case studies from the Pemes Southern Region. **Society of Petroleum Engineers Journal**, **SPE 1027711**. 2007.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 832 p.

ROSALAM, S.; ENGLAND, R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by Xanthomonas comprestris sp. **Ezyme and microbial technology**, v. 39, p. 197-207, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TG1-4HPD3T1-2-16&_cdi=5241&_user=687335&_pii=S0141022905004631&_orig=search&_coverDate=06%2F26%2F2006&_sk=999609997&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkWA&md5=806cf18b239cb6e3859959069c72709e&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 21 maio 2009.

SABHAPONDIT, A.; BORTHAKUR, A.; HAQUE, I. Water soluble acrylamidomethyl propane sulfonate (AMPS) copolymer as an enhanced oil recovery chemical. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 683-688, 2003. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef010253t>. Acesso em: 21 maio 2009.

SERIGHT, R. S. **Water Shutoff.** 2004. Disponível em: <HTTP://baervan.nmt.edu/randy/>. Acesso em: 27 ago. 2009.

SERIGHT, R. S.; CAMPBELL, A. R.; MOZLEY, P. S. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cation. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 121460**. 2009.

SHASHKINA, Y. A.; ZAROSLOV, Y. D.; SMIRNOV, V. A.; PHILIPPOVA, O. E.; KHOKHLOV, A. R.; PRYAKHINA, T. A.; CHUROCHKINA, N. A. Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration. **Polymer**. v. 44. p. 2289-2293, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-48120YC-3-1B&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386103000430&_orig=search&_coverDate=04%2F30%2F2003&_sk=999559991&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkzS&md5=61dbddb2e670090f0d057144e98d61fd&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 03 set 2009.

SHEDID, S. A. Influences of fracture orientation on oil recovery by water and polymer flooding processes: An experimental approach. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 50, p. 285-292, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-4J2M4HJ-1-8&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S0920410505001853&_orig=search&_coverDate=03%2F16%2F2006&_sk=999499996&view=c&wchp=dGLzVzz-zSkWb&md5=9319500bea8fd5a707faaedcb0dff401&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 10 set 2009.

SHIRIF, E. Mobility control by polymers under bottom-water conditions, experimental approach. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 64506**. 2000.

SILVA, I. P. G.; MELO, M. A.; LUVIZOTTO, J. M.; LUCAS, E. F. Polymer Flooding: A sustainable enhanced oil recovery in the current scenario. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 107727**. 2007.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica 3.** Rio de Janeiro: LTC, 1983.

TALWAR, S.; HARDING, J.; OLESON, K. R.; KHAN, S. A. Surfactant-mediated modulation of hydrophobic interactions in associative polymer solutions containing cyclodextrin. **Langmuir.** v. 25. p. 794-802, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la803056e>.
Acesso em: 10 set 2009.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p. 9-23, 1994.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.19, p. 265-280, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6VDW-3VY58WR-C-6&_cdi=5993&_user=687335&_pii=S092041059700048X&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F1998&_sk=999809996&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkzV&md5=0a415920a4116e898818530456ed1f27&ie=/sdarticle.pdf>.
Acesso em: 10 set 2009.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TORRES, A.; PEANO, J.; LOPEZ, E.; RAMIREZ, R.; DALRYMPLE, D. Conformance while fracturing: Technology used to reduce water production in north mexico. **Society of Petroleum Engineers**, **SPE 104053**. 2006.

TRUONG, N. D.; GALIN, J. C.; FRANÇOIS, J.; PHAM, Q. T. Microstructure of acrylamide-acrylic acid copolymers: As obtained by alkaline hydrolysis. **Polymer**. v. 27, p. 459-466, 1986.

ZHAO, X.; LIU, L.; WANG, Y.; DAI, H.; WANG, D.; CAI, H. Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding. **Separation and Purification Technology,** v. 62, p. 199-204, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6THJ-4RNR700-1-N&_cdi=5284&_user=687335&_pii=S1383586608000300&_orig=search&_coverDate=08%2F01%2F2008&_sk=999379998&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkWb&md5=45468e4bbe765e114d7ff3905d9baebb&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 06 jan 2010.

ZHU, Z.; JIAN, O.; PAILLET, S.; DESBRIÈRES, J.; GRASSL, B. Hydrophobically modified associating polyacrylamide (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 824-834, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TWW-4MMWHKV-3-P&_cdi=5573&_user=687335&_pii=S0014305706004678&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F2007&_sk=999569996&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkzk&md5=45999c530b8f755ff721db808c265087&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 06 jan 2010.

ZURIMENDI, J. A.; GUERRERO, S. J.; LEON, V. The determination of the degree of hydrolysis in poly(acrylamides): simple methods using C^{13} n.m.r., and elementary analysis. **Polymer**, v. 25, p. 1314-1316, 1984.

VASCONCELOS, C. L.; AZEVEDO DE, F. G.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Viscosity-temperature-concentration relationship for starch-DMSO-water solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 181-184, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFD-3XVPGKV-9-11&_cdi=5224&_user=687335&_pii=S0144861799000788&_orig=search&_coverDate=02%2F29%2F2000&_sk=999589997&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkzS&md5=8182571fcdcb6ea3b02623e7ae8caf4f&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 06 out 2009.

VOLPERT, E.; SELB, J.; CANDAU, F. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micelar copolymerization. **Macromolecules**, v. 29, p. 1452-1463, 1996. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma951178m>. Acesso em: 07 out 2009.

VOLPERT, E.; SELB, J.; CANDAU, F. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide. **Polymer**, v. 39, p. 1025-1033, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TXW-3SYPS13-2B-2&_cdi=5601&_user=687335&_pii=S0032386197003935&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F1998&_sk=999609994&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkWA&md5=1482dc5dcccf985b778982dc9c58c565&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 07 out 2009.

WANG, W.; LIU, Y.; GU, Y. Application of a novel polymer system in chemical enhanced oil recovery (EOR). **Colloid and Polymer Science**, v. 281, p. 1046-1054, 2003. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/kvfx1prn3klr06dh/fulltext.pdf>. Acesso em: 15 out 2009.

XUE, W.; HAMLEY, I. W.; CASTELLETTO, V.; OLMSTED, P. D. Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 47-56, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TWW-49WPFVC-12-2K&_cdi=5573&_user=687335&_pii=S001430570300226X&_orig=search&_coverDate=01%2F31%2F2004&_sk=999599998&view=c&wchp=dGLbVzb-zSkWA&md5=6129e238fdb6bb63f275d9480d639bc7&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 03 nov 2009.

YANG, F.; LI, G.; HE, Y-G.; REN, F-X.; WANG, G-X. Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 95-99, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFD-4W4CWNJ-5-F&_cdi=5224&_user=687335&_pii=S0144861709002215&_orig=search&_coverDate=08%2F04%2F2009&_sk=999219998&view=c&wchp=dGLbVtb-zSkzV&md5=5679b1bef23f5d77e5522c7a8e5d1af1&ie=/sdarticle.pdf>. Acesso em: 12 nov 2009.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo