



ESTRATÉGIAS BASEADAS EM RETICULAÇÃO DE POLÍMEROS PARA EVITAR PERDAS DE CIRCULAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Bruna Camara Trampus

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Marcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Abril de 2016

ESTRATÉGIAS BASEADAS EM RETICULAÇÃO DE POLÍMEROS PARA
EVITAR PERDAS DE CIRCULAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Bruna Camara Trampus

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
ABRIL DE 2016

Trampus, Bruna Camara

Estratégias baseadas em reticulação de polímeros para evitar perdas de circulação em poços de petróleo/Bruna Camara Trampus. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XX, 161 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 136 – 141.

1. PVA. 2. Reticulação. 3. Perda de circulação. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"Julgue seu sucesso pelas
coisas que você teve que
renunciar para conseguir"*
Dalai Lama

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por colocar em meu caminho pessoas que me cercam de amor, carinho e que são fundamentais para o meu crescimento pessoal, intelectual e moral.

A meus pais Solange e Luciano. Dedico especialmente esse trabalho a eles, que não apenas me deram a vida, mas se doaram por inteiro para que eu a trilhasse com muito amor, carinho, dedicação, dignidade e cheia de esperanças. Muitas vezes eles renunciaram dos próprios sonhos para que eu pudesse alcançar os meus. Meu eterno agradecimento por vocês serem extremamente presentes na minha vida, pelo apoio, incentivo, compreensão, colo nos momentos mais difíceis e torcida para os momentos de conquistas.

A minha irmã Marcelle, pelo carinho, incentivo, compreensão nos momentos de impaciência e por compartilhar a vida comigo, dividindo aquelas gargalhadas e brincadeiras que tanto me fazem bem.

A meus padrinhos Cid, Thereza e Ana Paula, e a todos os meus familiares, por todo carinho, apoio e incentivo.

A meus amigos de infância, do Colégio Pedro II, da UERJ, enfim, aos amigos de cada etapa da minha vida, pelos muitos momentos de descontração e extremo prazer e alegria. Vocês sem dúvida fazem toda a diferença.

A meus orientadores José Carlos Pinto e Marcio Nele, pela oportunidade, confiança, carinho, atenção, apoio no desenvolvimento desse projeto e pronta disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas, compartilhando comigo uma parte de seus conhecimentos.

A minhas mais que queridas amigas da COPPE, Letícia, Priscila e Mayara, como eu costumo falar: vocês são os presentes que a COPPE me deu; sem vocês, as muitas horas de estudo e de laboratório não seriam as mesmas. Muito obrigada pelo carinho, risadas, micos em grupo, conselhos, pelo abraço apertado nos momentos de desespero e por essa amizade sincera que vai ficar pra sempre.

A todos os amigos feitos ao longo do mestrado, principalmente a Priscila, Mayara, Letícia, Afrânio, Mariana, Pedroca, Carol, Hudson, Kalil, Grazi e Flavinha, que estiveram presentes na maior parte dos momentos especiais ao longo desses dois anos de mestrado, dividindo lágrimas, conselhos, gargalhadas e muitas histórias para contar.

Aos queridos amigos Kalil, Nasser e Pedro, pelas muitas caronas de volta para casa, tornando as 2h de trânsito na linha amarela bem mais agradáveis.

Aos amigos do laboratório LMSCP, por toda a ajuda, troca de conhecimento, brincadeiras e gargalhadas, que tornaram meus dias menos exaustivos e mais prazerosos.

Ao CNPq, à CAPES e à FAPERJ pelo auxílio financeiro.

Nenhum trabalho é realizado por um esforço individual; ele é consequência de uma ação conjunta de pessoas que contribuíram direta ou indiretamente. Assim sendo, sou profundamente grata a todos que fizeram e fazem parte da minha vida, e que de alguma forma me agregaram valores e conhecimento.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTRATÉGIAS BASEADAS EM RETICULAÇÃO DE POLÍMEROS PARA EVITAR PERDAS DE CIRCULAÇÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

Bruna Camara Trampus

Abril/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Operações de perfuração que apresentam elevada eficiência e permitem bom controle do poço constituem tema de extremo interesse na área de exploração de óleo e gás, estando diretamente ligado aos aspectos de segurança pessoal, ambiental e econômica. Vários procedimentos devem ser executados para atingir bom controle do poço. Dentre eles, é essencial manter a pressão hidrostática ao longo do poço superior à pressão dos poros da formação rochosa, a fim de evitar o fluxo de fluidos da rocha para o interior do poço. A necessidade de manter elevada pressão hidrostática pode ocasionar fraturas nas formações rochosas, levando à perda do fluido de perfuração para a formação e, conseqüentemente, causando a redução da pressão hidrostática. Diante do problema, o trabalho estudou estratégias para o desenvolvimento de fluidos tamponantes, baseados na reticulação do poli(álcool vinílico) (PVA), com o objetivo de selar as fissuras das formações rochosas e assim evitar a perda de circulação. O estudo explorou a capacidade de reticulação química do PVA, procurando entender como o tipo de agente reticulante, o tempo e a temperatura, afetam a formação do material reticulado. Além disso, avaliou-se o emprego do hidrogel reticulado para a obstrução de fissuras. Os resultados mostraram que a proposta desenvolvida é muito promissora, pois hidrogéis reticulados e formados em tempo inferior a 30 min foram capazes de suportar uma pressão de até 100 psi por mais de uma hora, sem que fosse observado no período qualquer tipo de vazamento de fluido em ensaios de laboratório que simulam a operação do poço.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STRATEGIES BASED ON CROSSLINKING OF POLYMER TO AVOID LOSS CIRCULATION IN OIL WELLS

Bruna Camara Trampus

April/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Drilling operations with high efficiency and control is a topic of utmost interest in the exploration of oil and gas because it is directly linked to aspects of personal, environmental and economic safety. Many procedures should be performed for good control of the well. Among them, it is essential to maintain the well hydrostatic pressure higher than the pore pressure of the exposed formation, in order to avoid fluid influx, such as gas or oil, from the rock formation into the well. The need for a high hydrostatic pressure can lead to fractures in the rock formations, or they can be originally fractured, leading to a loss of drilling fluid into the formation and therefore the reduction of the hydrostatic pressure. Considering the facts mentioned, the present work aims to develop plugging fluids based on the crosslinking of poly (vinyl alcohol) (PVA) to seal the cracks of the rock formations and to prevent circulation loss. The study is conducted with respect to chemical crosslinking of the PVA, aiming to understand how the type of crosslinking agent, time, and temperature affect the crosslinked material. In addition, it assessed the use of crosslinked hydrogel for fissure obstruction. The results indicate that this methodology is very promising, because hydrogels crosslinked by the time under 30 min were able to withstand a pressure of 100psi for an hour without any leak.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xviii
Lista de Abreviaturas	xix
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo Geral	4
1.2.1 Objetivos Específicos	4
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Operações de perfuração	6
2.2 O poli(álcool vinílico) (PVA)	12
2.2.1 Aplicações do PVA	15
2.3 Hidrogéis de PVA reticulado	16
2.3.1 Glutaraldeído	20
2.3.2 Poli(ácido acrílico)-(PAA)	22
2.3.3 Persulfato de potássio	26
2.3.4 Ácidos dicarboxílicos	29
2.3.5 Outros reticulantes	31
2.4 Caracterização	35
2.4.1 Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	35
2.4.2 Propriedades mecânicas	39
2.4.3 Reologia	42
3 Materiais e Métodos	44
3.1 Testes de screening	44

3.1.1	Materiais	45
3.1.2	Metodologia	46
3.1.3	Caracterização	49
3.2	Testes de Reticulação	50
3.2.1	Análise reológica	51
3.2.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .	55
3.2.3	Ensaio mecânicos	56
3.3	Eficiência de tamponamento	58
3.3.1	Tubos de ensaio	59
3.3.2	Unidade pressurizada	61
3.4	Análise Estatística	65
4	Resultados e Discussões	67
4.1	Testes de <i>screening</i>	69
4.2	Testes de Reticulação	80
4.2.1	Análise reológica	86
4.2.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .	109
4.2.3	Ensaio mecânicos	121
4.3	Eficiência de tamponamento	127
5	Conclusões e sugestões	132
5.1	Conclusões	132
5.2	Sugestões	134
	Referências Bibliográficas	136
A	Curvas de viscosidade	142
A.1	PVA com persulfato de potássio	142
A.2	PVA com Ácido acrílico	148
A.3	PVA com Glutaraldeído	155

Lista de Figuras

1.1	Esquema da localização do pré-sal.	1
1.2	Plataforma Deepwater Horizon no Golfo do México, antes e depois a explosão.	2
1.3	Mancha de óleo proveniente da explosão do poço Macondo no Golfo do México, vista por satélite.	3
2.1	Esquema ilustrativo das operações de perfuração.	7
2.2	Perda de circulação em uma formação rochosa cavernosa.	8
2.3	Esquema ilustrativo da obtenção do PVA.	12
2.4	Solubilidade do PVA em função do grau de hidrólise.	13
2.5	Diversas áreas de aplicação do PVA.	15
2.6	Inchamento do hidrogel (a) aniônico e (b) catiônico.	17
2.7	Estrutura molecular do glutaraldeído.	20
2.8	Reação de reticulação do PVA com o glutaraldeído.	21
2.9	Estrutura molecular do ácido acrílico.	22
2.10	Esquema ilustrativo de síntese do poli(ácido acrílico).	23
2.11	Reação de reticulação do PVA com o PAA.	24
2.12	Estrutura molecular do persulfato de potássio.	26
2.13	Radicais gerados pelo persulfato de potássio em meio aquoso.	27
2.14	Ativação do persulfato por calor.	28
2.15	Reação de reticulação do PVA com o ácido oxálico.	30
2.16	Reação de reticulação do PVA com o ácido maleico.	31
2.17	Reação de reticulação do PVA com o ácido succínico.	31
2.18	Reação de reticulação do PVA com nanopartículas de ouro funcionalizadas com grupo carboxílico.	32
2.19	Reação de reticulação do PVA com ácido bórico.	33
2.20	Reação de reticulação do PVA com dimetilol-uréia.	33
2.21	Reação de reticulação do PVA com silanotetraol.	34
2.22	Representação da estrutura reticulada de PVA/Glu/TEOS.	34
2.23	Modos de vibração molecular. O sinal X representa o movimento para fora do plano.	36

2.24	Estrutura do PVA, evidenciando as funções químicas e as respectivas ligações características.	36
2.25	Gráfico de tensão x deformação convencional de um material dúctil	40
2.26	Gráfico de tensão x deformação convencional sendo: A = material dúctil sem patamar de escoamento e B = material frágil.	40
2.27	Classificação dos fluidos quanto ao comportamento reológico.	42
3.1	Unidade experimental utilizada para os testes preliminares de reticulação.	46
3.2	Geometria de cilindros concêntricos liso dos ensaios de reologia.	50
3.3	Geometria de cilindros concêntricos ranhurado nos ensaios de reologia.	54
3.4	Espectrômetro de FTIR com acessório de ATR.	56
3.5	Equipamento EMIC usado nos teste de tração.	56
3.6	Placa molde usada para a confecção dos corpos de prova para os testes de tração.	57
3.7	Placa molde para os testes de tração.	58
3.8	Aparato experimental usado para preparo da solução usada nos testes em tubo de ensaio.	60
3.9	Tubos de ensaio utilizados nos testes de tamponamento.	60
3.10	Tubos de ensaio utilizados nos testes de tamponamento após a fixação das telas.	61
3.11	Unidade experimental pressurizada com o tubo de policarbonato.	63
3.12	Unidade experimental pressurizada com o tubo de aço.	63
4.1	Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.	68
4.2	Agentes reticulantes e suas respectivas estruturas moleculares.	69
4.3	Hidrogel reticulado de 6% PVA com 10% glutaraldeído e 5% ácido clorídrico.	71
4.4	Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido itacônico a 70 °C.	73
4.5	Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido succínico a 70 °C.	73
4.6	Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido cítrico a 70 °C.	74
4.7	Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido adípico a 70 °C.	74
4.8	Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido maleico a 70 °C.	75
4.9	Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido tartárico a 70 °C.	75

4.10	Reticulação do PVA com o ácido bórico a 80 °C - (A) 3% PVA e 1,5% ácido bórico e (B) 3% PVA e 2% ácido bórico.	77
4.11	Reticulação do PVA com o ácido bórico a 80 °C - (A) 6% PVA e 2% ácido bórico e (B) 6% PVA e 3,5% ácido bórico.	77
4.12	Géis formados pela reticulação do PVA com persulfato de potássio a 70 °C - (A) 9% PVA e 1,8% persulfato de potássio e (B) 8,3% PVA e 3,3% persulfato de potássio.	78
4.13	Gel reticulado preparado a 70 °C, partindo da concentração 7,6% PVA e 4,6% persulfato de potássio.	79
4.14	Géis formados pela reticulação do PVA com ácido acrílico a 70 °C- (A) 7:3 , PVA/AA e (B) 3:7 , PVA/AA.	80
4.15	Proposta de mecanismo da reação do PVA com o glutaraldeído na presença do ácido metanossulfônico.	82
4.16	Proposta de mecanismo da reação do PVA com o persulfato de potássio.	83
4.17	Proposta de mecanismo da reação do PVA com o PAA.	85
4.18	Curvas de viscosidade das soluções de PVA com concentrações de polímero de 3%, 6% e 9% em massa, nas temperaturas de 60 °C e 80 °C.	86
4.19	Curva de viscosidade da solução 9% de PVA e 3,5% de persulfato, à 60°C e 80°C.	87
4.20	Geometria do ensaio reológico após um ensaio de reticulação.	88
4.21	Evolução da viscosidade da solução de 3% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 60°C.	89
4.22	Evolução da viscosidade da solução de 3% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 80°C.	89
4.23	Evolução da viscosidade da solução de 6% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 60°C.	90
4.24	Evolução da viscosidade da solução de 6% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 80°C.	90
4.25	Evolução da viscosidade da solução de 9% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 60°C.	91
4.26	Evolução da viscosidade da solução de 9% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 80°C.	91
4.27	Evolução da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PVA e 2% de persulfato de potássio, a 60°C.	92
4.28	Evolução da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PVA e 3,5% de persulfato de potássio, a 60°C.	92
4.29	Relação entre a variável experimental e a predita pelo modelo com temperatura e concentração de persulfato constante.	94

4.30	Relação entre a variável experimental e a predita pelo modelo com temperatura constante.	95
4.31	Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de ácido acrílico e de persulfato de potássio, a 60°C. . .	97
4.32	Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de ácido acrílico e de persulfato de potássio, a 80°C. . .	98
4.33	Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA.	98
4.34	Evolução da viscosidade das soluções com 6% de PVA.	99
4.35	Evolução da viscosidade das soluções com 4,5% de PVA, 20% ácido acrílico e 0,5% persulfato.	99
4.36	Evolução da viscosidade das soluções preparadas com diferentes concentrações de PVA.	100
4.37	Evolução da viscosidade das soluções preparadas com mesma concentração de AA.	101
4.38	Evolução da viscosidade da solução preparada com 4,5% PVA, 20% ácido acrílico e 0% persulfato, a 70°C.	101
4.39	Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de glutaraldeído e de ácido metanossulfônico, a 25°C. . .	104
4.40	Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de glutaraldeído e de ácido metanossulfônico, a 35°C. . .	105
4.41	Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA.	105
4.42	Evolução da viscosidade das soluções com 9% de PVA.	106
4.43	Evolução da viscosidade das soluções com 6% de PVA, 2% glutaraldeído e 0,5% ácido metanossulfônico.	106
4.44	Evolução da viscosidade das soluções com 6% de PVA e 2% glutaraldeído e com e sem ácido metanossulfônico, a 30°C.	107
4.45	Evolução da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PVA, glutaraldeído e ácido metanossulfônico, a 25°C.	107
4.46	Espectro de infravermelho do copolímero de PVA e PVAc.	110
4.47	Espectro de infravermelho do gel de PVA reticulado com persulfato de potássio, na concentração 9% PVA e 2% persulfato.	112
4.48	Espectro de infravermelho do gel de PVA reticulado com persulfato de potássio, na concentração 9% PVA e 3,5% persulfato.	112
4.49	Espectros de infravermelho do PVA puro e reticulado com persulfato de potássio.	113
4.50	Espectros de infravermelho do PVA reticulado com persulfato de potássio, variando as concentrações.	114
4.51	Espectros de infravermelho do PVA puro e PVA reticulado com ácido acrílico.	115

4.52	Espectros de infravermelho do PVA reticulado PAA e diferentes concentrações de persulfato de potássio.	116
4.53	Espectro de infravermelho do PVA reticulado com PAA e persulfato de potássio, variando a concentração de AA.	117
4.54	Espectro de infravermelho do PVA puro e reticulado com Glutaraldeído na presença do ácido metano sulfônico.	119
4.55	Espectros de infravermelho do PVA reticulado com glutaraldeído variando a concentração de ácido metanossulfônico presente.	120
4.56	Espectros de infravermelho do PVA reticulado com glutaraldeído na presença do ácido metanossulfônico e variando a concentração de glutaraldeído.	120
4.57	Corpo de prova com composição de 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.	122
4.58	Tensão de tração X deformação nominal do PVA reticulado com persulfato de potássio.	123
4.59	Tensão de tração X deformação nominal do PVA reticulado com PAA	124
4.60	Corpos de prova do PVA reticulado com glutaraldeído.	126
4.61	Gráfico de comparação das propriedades mecânicas, sendo (1) 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio e (2) 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.	126
4.62	Tubo de ensaio obstruído pelo PVA reticulado com o persulfato. . . .	128
4.63	Tubo de ensaio obstruído pelo PVA reticulado com o glutaraldeído. . .	129
4.64	Unidade pressurizada de policarbonato com PVA reticulado.	131

Lista de Tabelas

2.1	Catalisadores de ação retardada e seus respectivos produtos.	11
2.2	Influência da massa molar (MW) e do grau de hidrólise (GH) do PVA sobre as propriedades finais.	13
2.3	Principais monômeros aniônicos utilizados para a síntese dos hidrogéis.	17
2.4	Principais monômeros catiônicos utilizados para a síntese dos hidrogéis.	18
2.5	Agentes reticulantes do PVA.	20
2.6	Principais propriedades físico-químicas do glutaraldeído.	21
2.7	Propriedades físico químicas do ácido acrílico.	23
2.8	Principais propriedades físico-químicas do persulfato de potássio.	27
2.9	Modos vibracionais e respectivos números de onda para funções químicas do PVA.	37
2.10	Principais bandas de FTIR associadas ao copolímero de PVA e PVAc.	37
3.1	Estudos preliminares com o glutaraldeído.	47
3.2	Estudos preliminares com os ácidos dicarboxílicos sem catálise ácida.	48
3.3	Estudos preliminares com os ácidos dicarboxílicos com a catálise ácida.	48
3.4	Estudos preliminares com o ácido bórico.	48
3.5	Estudos preliminares com $K_2S_2O_8$	49
3.6	Testes prliminares de reticulação do PVA com PAA.	49
3.7	Planejamento experimental para os testes de reticulação com o persulfato de potássio.	52
3.8	Planejamento experimental para os testes de reticulação com o glutaraldeído e o ácido acrílico.	53
3.9	Códigos usados para o plano experimental com o glutaraldeído.	53
3.10	Códigos usados para o plano experimental com o ácido acrílico	54
4.1	Matriz de correlações para o processo de formação de hidrogel de PVA com persulfato de potássio.	93
4.2	Modelo empírico que descreve a variação da viscosidade do hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio, variando a concentração de PVA e mantendo a temperatura e concentração de persulfato em -1.	94

4.3	Modelo empírico que descreve a variação da viscosidade do hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio, variando a concentração de PVA e de persulfato, e mantendo a temperatura constante em 1.	95
4.4	Matriz de correlações para o processo de preparação do hidrogel de PVA com PAA.	102
4.5	Matriz de correlação para o hidrogel de PVA com Glutaraldeído.	108
4.6	Principais modos vibracionais do copolímero de PVA e PVAc.	110
4.7	Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, para a composição 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio.	122
4.8	Valores de tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo de elasticidade para a composição de 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio.	123
4.9	Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, para a composição 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.	124
4.10	Valores de tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo de elasticidade para a composição 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.	125
5.1	Iniciadores azo solúveis em água.	134

Lista de Símbolos

E	Modulo elástico ou módulo de Young [Pa], p. 40
η	Viscosidade [Pa.s], p. 72
ρ	Massa específica [kg/m^3], p. 129
σ	Tensão [Pa], p. 40
ε	Deformação nominal, p. 40
t	Tempo [min], p. 72
A	Absorvância [%], p. 35
CO	Comprimento de onda [cm^{-1}], p. 110
P	Pressão [Pa], p. 129
T	Transmitância [%], p. 35
g	Aceleração da gravidade [m/s^2], p. 129
h	Altura de coluna d'água [m], p. 129

Lista de Abreviaturas

AA	Ácido acrílico, p. 22
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , p. 41
ATR	Reflectância Total Atenuada, p. 38
DMF	Dimetilformamida, p. 13
DMSO	Dimetilsulfóxido, p. 13
DMU	Dimetilol-uréia, p. 32
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Radiation</i> , p. 21
GH	Grau de hidrólise, p. 13
LCM	<i>Lost Circulation Material</i> , p. 9
MW	massa molar, p. 13
NE	Número de experimentos, p. 51
NL	Número de níveis, p. 51
NR	Número de réplicas, p. 51
NV	Número de variáveis de entrada, p. 51
PAA	Poli(ácido acrílico), p. 5
PBI	Produto Interno Bruto, p. 1
PVA-Au	Estrutura reticulada de poli(álcool vinílico) e ouro, p. 31
PVA-B	Estrutura reticulada de poli(álcool vinílico) e boro, p. 32
PVA	Poli(álcool vinílico), p. 4
PVAc	Poli(acetato de vinila), p. 12

RMN	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear, p. 32
TDI	Diisocianato de tolueno, p. 34
TEOS	Tetraetoxisilano, p. 33

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O petróleo tem grande importância para a civilização, pois ele é uma das principais fontes de energia e matéria prima moderna para a produção de derivados que são utilizados na manufatura de diferentes produtos, estando portanto presente nos mais diversos setores industriais. A enorme gama de aplicações do petróleo o torna indispensável para o cotidiano humano e levou ao expressivo crescimento das indústrias petrolíferas. Por exemplo, entre 2000 e 2014, a participação do segmento de petróleo e gás natural no PIB do Brasil aumentou de 3% para 13% (PETROBRAS).

Visando a atender a demanda, a busca continuada por novos reservatórios de petróleo não cessa. Recentemente, reservatórios localizados em profundidades cada vez maiores vêm sendo descobertos, como no caso da camada pré-sal da costa marítima brasileira, como mostrado na Figura 1.1.

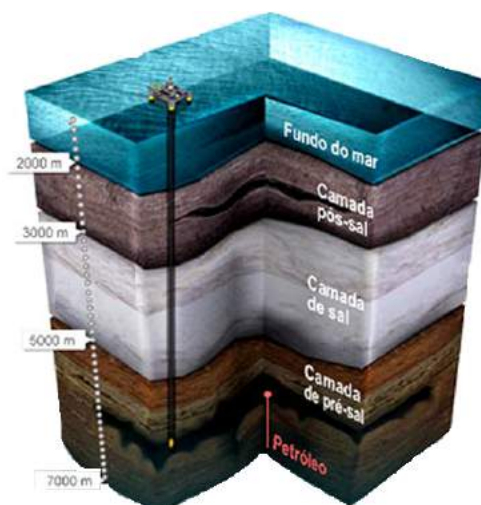


Figura 1.1: Esquema da localização do pré-sal.
Adaptado de FERREIRA (2016).

Em 2006 a Petrobras anunciou a descoberta de petróleo na camada do pré-sal na Bacia de Santos. Esse feito colocou o Brasil em posição de destaque, já que esses campos podem conter reservas de bilhões de barris. Em 2015 a Petrobras atingiu a produção de mais de 800 mil barris por dia na região do pré-sal, comprovando que a elevada produção dos poços da camada de pré-sal representa um importante marco para a indústria de petróleo *offshore*. No entanto, essa atividade trouxe consigo o aumento dos custos de operação e gerou novos desafios tecnológicos (PETROBRAS).

Se extrair petróleo a cerca de 2000 m de profundidade (pós-sal) já constituía um grande desafio, a cerca de 6000 m (pré-sal), o desafio da exploração se tornou ainda maior. Paralelamente, gerou-se a necessidade de desenvolver técnicas de exploração e controle de poço mais adequadas para este novo cenário.

Operações de perfuração com elevada eficiência constitui tema de extremo interesse, estando diretamente ligado aos aspectos de segurança pessoal, ambiental e econômica. Nas últimas décadas a indústria de exploração *offshore* passou a dar especial atenção ao tema segurança. Lições importantes foram aprendidas em vários acidentes marcantes, como no caso do acidente no Golfo do México em abril de 2010.

O poço Macondo no Golfo do México era um poço exploratório. Durante a etapa de cimentação, o poço apresentou alguns problemas de pressão, resultando em um *kick* (influxo descontrolado de fluido da formação rochosa para o interior do poço), *blowout* e explosão, como ilustrado na Figura 1.2. A explosão em 20 de Abril de 2010, levou à morte de 11 tripulantes. Foram 87 dias de vazamento continuado, gerando o derramamento de 4,9 milhões de barris de petróleo no Golfo do México. Apenas 20% desse petróleo foi recuperado, o que resultou em grande desastre ecológico que atingiu a costa de quatro estados norte-americanos, como pode ser observado na Figura 1.3 (FERREIRA, 2016; VIEGAS, 2010).



Figura 1.2: Plataforma Deepwater Horizon no Golfo do México, antes e depois a explosão.

Adaptado de FERREIRA (2016).

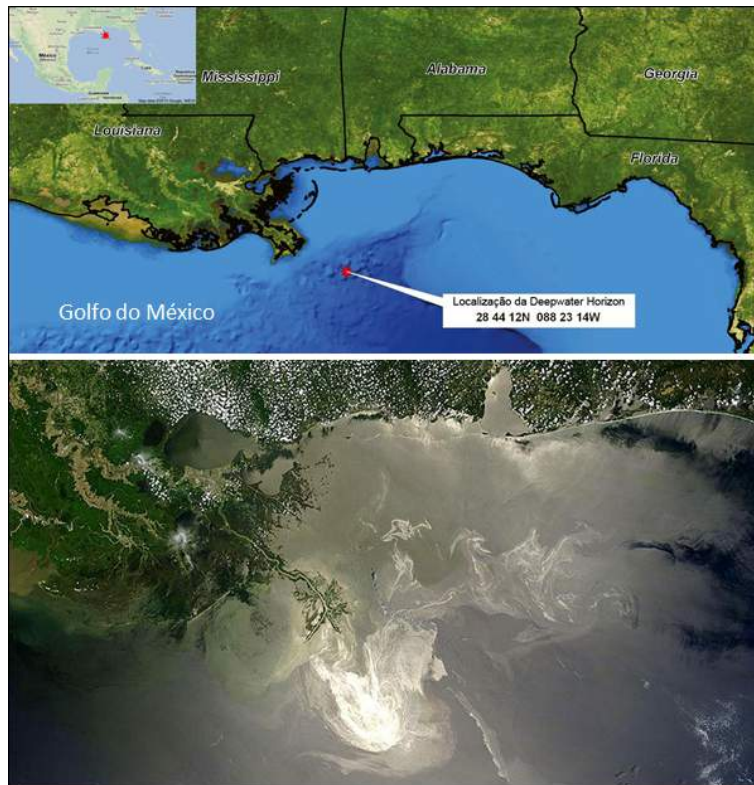


Figura 1.3: Mancha de óleo proveniente da explosão do poço Macondo no Golfo do México, vista por satélite.

Adaptado de FERREIRA (2016).

Vários procedimentos devem ser executados para que se atinja um bom controle de operação do poço. Dentre eles, é de extrema importância manter o controle da pressão hidrostática no poço, pois a pressão do fluido de perfuração deve ser mantida superior à dos fluidos contidos nos poros da rocha a ser perfurada, de forma a evitar que ocorra um *kick*. Uma das principais causas para a redução da pressão hidrostática do poço é a perda de fluido de perfuração para a formação rochosa, problema conhecido genericamente como perda de circulação. A perda pode resultar em grave problema no processo de perfuração, pois possibilita a ocorrência de *kick* e *blowout*, que levam não só ao aumento dos custos, devido à perda de materiais e necessidade de implementar processos para recuperação do poço, mas também pode ocasionar impactos ambientais severos (AKEJU *et al.*, 2014; HOWARD *et al.*, 1951; MABERRY *et al.*, 2004).

A técnica convencional utilizada pela indústria de exploração *offshore* para o combate a este tipo de problema é o uso de cimento. Uma vez identificada a perda de circulação no processo de perfuração, interrompe-se a perfuração do poço e bombeia-se cimento, com o intuito de selar a formação rochosa. Porém, o uso desta técnica tem algumas desvantagens. Diante desse fato, vêm sendo realizadas buscas por estratégias alternativas de uso de fluidos tamponantes. Nesse contexto, o uso de polímeros reticulados vem ganhando espaço (MABERRY *et al.*, 2004).

1.2 Objetivo Geral

O principal objetivo perseguido no presente estudo é o desenvolvimento de estratégias baseadas na reticulação de polímeros, em particular do poli(álcool vinílico) (PVA), como alternativa de produção de fluidos tamponantes para a obstrução de fissuras, evitando a perda de circulação em processos de perfuração.

1.2.1 Objetivos Específicos

Diante do exposto, o presente trabalho objetivou elucidar efeitos da temperatura de reação, da concentração de polímero e da concentração de agentes reticulantes, no processo de reticulação. Analisou-se a influência de diferentes agentes reticulantes, mostrando como estes agentes afetam a velocidade de reticulação e as propriedades do gel final. Verificou-se também se os géis formados apresentam resistência suficiente para obstruir as fissuras presentes nas formações rochosas, para uso eventual como alternativa de fluido tamponante durante o processo de perfuração de poços de petróleo.

1.3 Estrutura da dissertação

Essa dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos, além das referências bibliográficas e dos apêndices. Este primeiro capítulo discute de forma sucinta a importância do petróleo e os principais problemas e riscos encontrados nos processos de perfuração, apresentando também os principais objetivos perseguidos nesse estudo.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os principais estudos relacionados aos tópicos abordados no trabalho. Assim, o Capítulo 2 faz inicialmente uma discussão sucinta sobre a técnica de perfuração de poços de petróleo, os principais problemas encontrados no processo e os métodos de combate empregados para resolver esses problemas. Em seguida, apresentam-se os dados referentes ao poli(álcool vinílico), que é o principal polímero utilizado neste trabalho como base para o desenvolvimento de materiais de combate à perda de circulação. Discutem-se as características, aplicações, técnicas de reticulação e estudos prévios de reticulação já realizados. Destacam-se em particular os seus principais agentes reticulantes utilizados, com maior ênfase nos três agentes em que se baseou o estudo experimental

proposto: glutaraldeído, persulfato de potássio e poli(ácido acrílico) (PAA). No fim, a uma apresentação das principais formas de caracterização dos materiais estudados.

O Capítulo 3 apresenta em detalhes a metodologia experimental empregada em cada etapa da pesquisa, incluindo a metodologia aplicada para cada caso de reticulação, as técnicas de caracterização empregadas e os testes finais usados para a caracterização da eficiência de tamponamento.

No Capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos nas etapas experimentais, avaliando-se comparativamente os desempenhos das reações de reticulação estudadas. Faz-se também neste capítulo a apresentação de um modelo empírico utilizado para interpretação quantitativa dos dados.

O Capítulo 5 fecha o estudo, reunindo as principais conclusões encontradas e baseadas nos resultados obtidos, apresentados e discutidos.

O Apêndice A apresenta todos os gráficos de viscosidade em função do tempo que foram obtidos, permitindo visualizar a evolução das reações de reticulação com a variação da temperatura e das concentrações dos reagentes.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Polímeros (Engepol), no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) e no Laboratório de Engenharia de Colóides (Engecol) do Programa de Engenharia Química da COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Operações de perfuração

Com o crescimento da demanda por petróleo, é necessária a obtenção desta matéria prima em larga escala. Com a intensificação da busca por novos reservatórios, chegou-se a camada do pré-sal, tornando necessário o aprimoramento das técnicas utilizadas para perfuração e controle dos poços em águas profundas e ultra profundas (PETROBRAS).

O processo de perfuração de poços de petróleo consiste basicamente na inserção de uma coluna de perfuração que contém uma broca na extremidade. O movimento rotacional da broca leva a fragmentação da rocha. No interior da coluna, injeta-se um fluido que atravessa a broca e retorna à superfície pelo espaço anular entre a coluna de perfuração e as paredes do poço, como pode ser observado na Figura 2.1. Este fluido é conhecido como fluido de perfuração e tem a finalidade de carrear os cascalhos gerados pela fragmentação das rochas, e de resfriar e lubrificar a broca e a coluna de perfuração (CAENN e GRAY, 2013; ROCHA *et al.*, 2011).

Outra importante função dos fluidos de perfuração é exercer e controlar a pressão hidrostática em relação as rochas perfuradas. As rochas contêm fluidos nos poros a elevadas pressões, conhecida como pressão de poros. Conforme as rochas são atravessadas para a construção do poço, cria-se uma ligação entre as rochas e a superfície, permitindo assim a migração dos fluidos contidos no interior da rocha. Diante disso, o fluido de perfuração deve exercer pressão hidrostática suficiente para evitar que fluidos migrem do interior da rocha para o poço, atingindo consequentemente a superfície (CAENN e GRAY, 2013; ROCHA *et al.*, 2011).

O fluxo indesejável de fluidos da formação para o interior do poço é conhecido como *Kick*. Quando o *Kick* ocorre de forma incontrolável, tem-se o *blowout*.

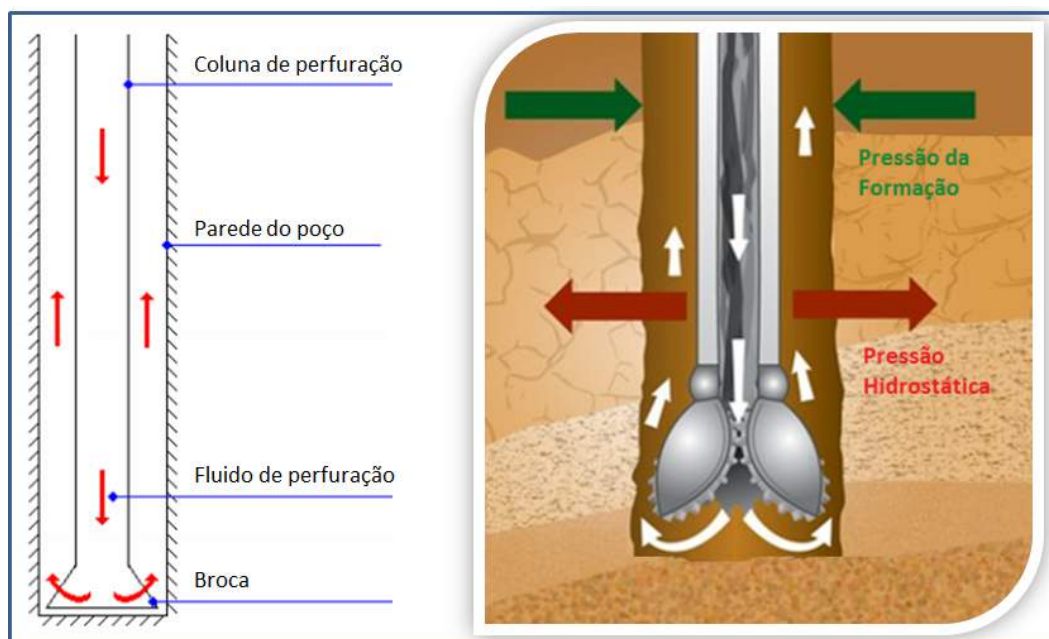


Figura 2.1: Esquema ilustrativo das operações de perfuração.
Adaptado de 3M.

O controle do poço durante o processo de perfuração pode ser conduzido com medidas executadas para impedir o fluxo dos fluidos da formação rochosa para o poço, além dos métodos de combate, caso ocorra essa migração. O controle primário é referente ao controle da pressão hidrostática em relação a rocha. Para evitar que ocorra o fluxo dos fluidos da rocha para o poço, a pressão hidrostática deve ser mantida superior à pressão dos poros da formação. Por outro lado, a pressão hidrostática não pode ser muito mais elevada que a pressão do interior da formação rochosa, a fim de evitar que o fluido de perfuração penetre a formação, danificando-a (AKEJU *et al.*, 2014; HOWARD *et al.*, 1951; MABERRY *et al.*, 2004; SANDIFORD *et al.*, 1987).

A perda de circulação é um dos problemas mais frequentemente encontrado durante a perfuração de poços. A perda de circulação consiste na perda do fluido de perfuração contido entre o espaço anular e a formação rochosa para espaços porosos dessa formação (AKEJU *et al.*, 2014; HOWARD *et al.*, 1951; MABERRY *et al.*, 2004; SANDIFORD *et al.*, 1987). A perda de fluido de perfuração entre o espaço anular e a formação rochosa, reduz o volume de fluido no anular, podendo resultar na redução gradual do nível de fluido ou na completa interrupção da vazão de retorno. A perda de circulação também pode ocorrer durante a operação de cimentação, ocasionando a perda da pasta de cimento para a formação (AKEJU *et al.*, 2014; HOWARD *et al.*, 1951).

Vários trabalhos relatam que é natural que ocorra uma certa penetração de fluido para a formação rochosa, sendo estabelecido que a perda máxima deve ser da ordem

de 1 bbl/h ($0,16 \text{ m}^3/h$). Medidas corretivas devem ser tomadas quando se excede esse valor. AKEJU *et al.* (2014) propõem que a perda de circulação seja classificada de acordo com a vazão do fluido de perfuração para a formação rochosa, sendo considerada como uma infiltração quando a perda ocorre na faixa entre 1 a 10 bbl/h ($0,16$ a $1,6 \text{ m}^3/h$), como perda parcial quando a vazão se encontra na faixa entre 10 a 500 bbl/h ($1,6$ a $79,5 \text{ m}^3/h$), ou como uma perda completa quando a perda é maior ou igual a 500 bbl/h ($79,5 \text{ m}^3/h$). Segundo SANDIFORD *et al.* (1987), nos casos mais graves de perda de circulação, podem ocorrer vazamentos de até 756 bbl/h, com grandes prejuízos para a operação.

Estudos revelam que a perda de circulação pode ocorrer por diferentes motivos. Dentre eles, podem-se atingir formações rochosas originalmente fraturadas, cavernosas e de alta permeabilidade. A necessidade de usar elevada pressão hidrostática pode também ocasionar fraturas nas formações rochosas, levando à perda do fluido de perfuração para a formação, como pode ser observado na Figura 2.2 (AKEJU *et al.*, 2014; COMPLETION, 1994; HOWARD *et al.*, 1951).



Figura 2.2: Perda de circulação em uma formação rochosa cavernosa.
Adaptado de HALLIBURTON.

Segundo HOWARD *et al.* (1951) e SANDIFORD *et al.* (1987), não é incomum o abandono de poços devido à incapacidade de recuperar a circulação. Diante disso, o problema da perda de circulação deve ser tratado com auxílio de medidas preventivas e corretivas. Observando-se a ocorrência de uma perda de circulação, esta deve ser localizada e eliminada tão rapidamente quanto possível.

A indústria de exploração *offshore* desenvolveu basicamente três tipos de metodologia para combater a perda de circulação: a inserção de materiais com diferentes distribuições de tamanhos de partícula e resistentes a elevados diferenciais de pressão, a cimentação e o uso de gelificantes, sendo muitas vezes necessário repetir o procedimento inúmeras vezes para atingir os objetivos perseguidos (CORPORATION *et al.*).

MABERRY *et al.* (2004) e AKEJU *et al.* (2014), relatam que a técnica convencional utilizada pela indústria de exploração *offshore* para o combate ao problema de perda de circulação é a inserção dos chamados materiais de perda de circulação (LCM - *lost circulation material*) no fluido de perfuração. LCM's são utilizados para vedar as zonas porosas ou fraturadas, podendo ser constituídos por materiais granulares, flocos, fibras ou misturas. LCM's podem conter materiais celulósicos, ou minérios, como a mica. AKEJU *et al.* (2014) relatam em particular que os materiais granulares são os mais eficientes para aplicação em problemas de perda de circulação. Estes materiais devem ser classificados de acordo com o tamanho médio das partículas, sendo aplicados em concordância com o tamanho máximo de fratura das formações. Segundo COMPLETION (1994), contudo, as misturas apresentam melhor eficiência para o combate à perda de circulação, documentando o desenvolvimento e a utilização com êxito de uma mistura de fibras vegetais e polímero de médio porte para uso como LCM.

Segundo a Chevron Phillip (2005) apud AKEJU *et al.* (2014), um tipo importante de LCM são os materiais à base de carbono na forma de grafite, já que estes materiais podem ser inseridos em qualquer fluido de perfuração, penetrando a formação e podendo se contrair ou expandir sem que seja desalojado do poro. No entanto, por apresentarem elevado custo, podem ser misturados com carbonato de cálcio para melhorar o desempenho econômico. AKEJU *et al.* (2014) relatam ainda o uso de conchas de ostras trituradas como LCM, já que esses materiais são ricos em carbonato de cálcio. As conchas das ostras apresentaram excelente desempenho nos testes de perda de circulação em fraturas médias, a pressões de 1000 psi e temperatura de 426°C, revelando-se como bom substituto para os LCM convencionais.

Se a utilização de concentrações elevadas dos LCM (43 a 57 Kg/m³, segundo CORPORATION *et al.*), não for suficiente para restaurar a circulação do fluido de perfuração, interrompe-se a perfuração do poço e bombeia-se um tampão de cimento, com o intuito de selar a formação rochosa (MABERRY *et al.*, 2004). No entanto, segundo SANDIFORD *et al.* (1987), o uso desta técnica apresenta algumas desvantagens, como:

- ☞ o tampão de cimento precisa ser perfurado posteriormente para dar continuidade à perfuração;
- ☞ a aplicação do cimento é ineficiente em zonas com elevada perda, não permitindo que o cimento assente;
- ☞ o cimento apresenta pequeno poder de penetração, com a presença de partículas de elevado diâmetro;
- ☞ a inserção do tampão de cimento pode eventualmente danificar o poço.

Diante desse cenário, vêm sendo realizadas buscas por fluidos tamponantes alternativos. Polímeros reticulados vem ganhando espaço nessa área, pois estudos mostram que sistemas químicos que geram materiais maleáveis e com elevada viscosidade podem ser utilizados para selar as formações rochosas de forma eficiente.

A utilização de géis de polímeros reticulados para o combate da perda de circulação tem a desvantagem de que muitas vezes essas reações de reticulação se iniciam na superfície, podendo levar à gelificação prematura fora das zonas de vazamento, ocasionando falha na operação. Por conta disso, tal objetivo tem sido perseguido por meio do encapsulamento do agente reticulante. Devido ao cisalhamento imposto pela broca ou ao elevado diferencial de pressão, ocorre a liberação do agente reticulante no meio, resultando na formação do gel (JOHNSON *et al.*, 2004).

A técnica de manter o agente reticulante encapsulado pode ser vantajosa, pois permite inclusive que o fluido fique armazenado por semanas sem reagir, ocorrendo a reticulação apenas quando o agente reticulante é bombeado e atravessa a broca. Porém, em muitos casos o gel reticulado é pouco rígido em temperaturas elevadas, devido à quebra das ligações de reticulação (JOHNSON *et al.*, 2004). Por isso, um desafio importante é desenvolver um material reticulado que apresente boa estabilidade térmica, química e física.

JOHNSON *et al.* (2004) desenvolveram um fluido tamponante para ser aplicado nas zonas com perda de circulação que consiste em uma emulsão que contém de 2,4 a 4 Kg de cimento por litro de óleo, enquanto a fase aquosa contém de 12 a 16 g de polissacarídeo por litro de água. A proporção referente ao volume de óleo e de água varia entre 20:80 e 25:85. O processo de combate à perda de circulação ocorre com o cisalhamento provocado pela broca, que promove o rompimento das gotículas da emulsão, liberando cimento na fase aquosa e levando à formação de um gel, por conta da reticulação induzida pelos íons metálicos divalentes (Ca^{+2}) e os grupos hidroxila da cadeia polimérica do polissacarídeo.

FITCH e HORTON (2012) estudaram a produção de polímeros e hidrogéis sensíveis à temperatura a partir de copolímeros à base de poli(ácido acrílico)/poli(etileno glicol) e poli(etileno glicol)/poli(ácido lático), para aplicação como material redutor de perda de circulação.

Diferentes estudos relatam a utilização de hidrogéis de PVA reticulado com glutaraldeído para reduzir a permeabilidade das formações rochosas, evitando a perda de circulação e o fluxo de fluidos da formação para o poço (AUDEBERT *et al.*, 1998; SANDIFORD *et al.*, 1987, 1989). Algumas das vantagens dos hidrogéis de PVA e glutaraldeído, em oposição ao cimento, são o poder de penetrar distâncias muito maiores nas formações rochosas do tipo areia ou carbonato, terem a capacidade de manter a estrutura reticulada, proporcionarem uma fácil limpeza do poço, terem uma maior estabilidade térmica (principalmente quando comparada a outros

géis, tais como os de poliacrilamida, que não são estáveis em temperaturas superiores a 65 °C, e poderem ser preparados utilizando salmoura em vez de água pura (SANDIFORD *et al.*, 1987, 1989).

SANDIFORD *et al.* (1987) relatam o desenvolvimento de uma formulação para a reticulação do PVA com glutaraldeído na presença de um catalisador ácido. Segundo os autores, a combinação da quantidade de ácido e glutaraldeído provoca o ajuste no tempo de gelificação do material, com tempos de formulação variando entre 1 segundo e 10 minutos. No entanto, assim como mencionado, não se deseja que ocorra a reticulação fora da zona de vazamento. por conta disso, os autores desenvolveram a formulação de tal forma que o ácido é adicionado apenas no fundo do poço ou perto da zona de perda.

Segundo SANDIFORD *et al.* (1987), uma forma de controlar a gelificação do material PVA-glutaraldeído é usar catalisadores ácidos com ação retardada. Esses catalisadores são formados por substâncias que não são ácidas, mas que geram lentamente um catalisador ácido quando interagem com a água na temperatura de interesse. Desta forma, pode-se controlar a formação do gel períodos que variam de alguns minutos a dias, proporcionando assim tempo suficiente para que o fluido penetre nos poros das formações rochosas antes de gelificar. A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos de catalisadores de ação retardada e os produtos por eles formados.

Tabela 2.1: Catalisadores de ação retardada e seus respectivos produtos.

Catalisador de ação retardada	Catalisador ácido produzido
Formato de etila	Ácido fórmico
Glicerol diacetato	Ácido acético
Persulfato de sódio	Ácido sulfúrico
Dodecilsulfato de sódio	Ácido sulfúrico
Metanossulfonato de metila	Ácido metanossulfônico

Adaptado de SANDIFORD et al. (1987)

Diante de tudo que foi descrito nessa seção, pode-se dizer que polímeros podem constituir bons materiais para combater a perda de circulação, porque penetram os poros da formação rochosa, impedindo que ocorra a perda de circulação e o fluxo dos fluidos nela contidos para o poço. Com base nos resultados relatados de eficientes aplicações de géis de poli(álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído para redução da perda de circulação, selecionou-se este polímero como base para desenvolver um estudo detalhado referente aos processos de reticulação.

2.2 O poli(álcool vinílico) (PVA)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético, hidrossolúvel, atóxico, anfílico, com uma estrutura química simples e possível de sofrer modificações por meio de reações químicas simples. O PVA foi produzido pela primeira vez por Herrman e Haehnel, em 1924, através da reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) (ARANHA e LUCAS, 2001). Esta forma de obtenção do PVA representa até hoje a metodologia mais utilizada industrialmente. inicialmente faz-se a polimerização via radicais livres do acetato de vinila, produzindo assim o poli(acetato de vinila) (PVAc). Posteriormente promove-se a hidrólise do PVAc, como pode ser observado na Figura 2.3 (HASSAN e PEPPAS, 2000).

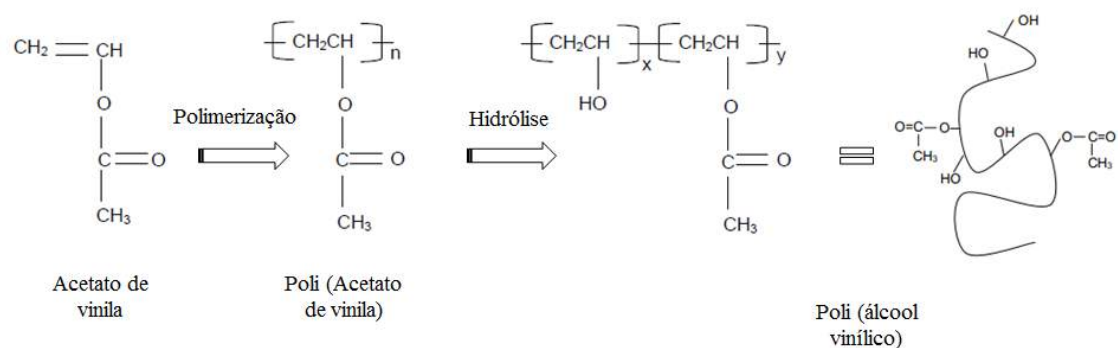


Figura 2.3: Esquema ilustrativo da obtenção do PVA.

Dependendo da extensão da reação, a hidrólise do PVAc pode não ser completa, formando-se um copolímero de PVA e PVAc. Diante de tal fato, o PVA encontra-se disponível comercialmente com diferentes distribuições de massa molar e vários graus de hidrólise, sendo o grau de hidrólise definido como a relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final e o número inicial de grupos acetila (HASSAN e PEPPAS, 2000).

Segundo ARANHA e LUCAS (2001) e MANSUR *et al.* (2008), diante da diversidade de produtos comerciais, os diferentes tipos de PVA são classificados em relação ao grau de hidrólise em parcialmente hidrolisados e completamente hidrolisados. Com relação à massa molar (grau de polimerização), os diferentes tipos de PVA são classificados como de baixa viscosidade (5 cp), média viscosidade (20-30 cp) e alta viscosidade (40-80 cp).

É muito difícil atribuir propriedades físicas específicas para o sólido de PVA, pois estas são influenciadas pelas condições de polimerização do acetato de vinila, pelas condições operacionais da etapa de hidrólise e pelos processos de secagem e moagem do produto final (KRUMOVA *et al.*, 2000).

O grau de hidrólise e o grau de polimerização conferem diferentes propriedades aos diversos tipos de PVA, afetando a solubilidade em água, a cristalinidade e a viscosidade intrínseca (HASSAN e PEPPAS, 2000). A Tabela 2.2 apresenta a influência dessas duas características sobre as propriedades do PVA.

Tabela 2.2: Influência da massa molar (MW) e do grau de hidrólise (GH) do PVA sobre as propriedades finais.

Crescendo o GH e o MW do PVA
Aumenta a resistência à água
Diminui a solubilidade
Aumenta a viscosidade
Diminui a flexibilidade
Aumenta a resistência à tração
<i>Adaptado de HASSAN e PEPPAS (2000)</i>

Com relação à solubilidade, o PVA é solúvel em solventes polares e hidrófilos, tais como acetamida, glicóis, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), sendo a água o melhor solvente. A solubilidade do PVA em água depende da temperatura, do grau de hidrólise e do grau de polimerização. Na Figura 2.4 observa-se a solubilidade de amostras de PVA com massa molar média de 77000 Da, com diferentes graus de hidrólise e em dois valores de temperatura, sendo possível observar a influência destes fatores sobre a solubilidade (HASSAN e PEPPAS, 2000).

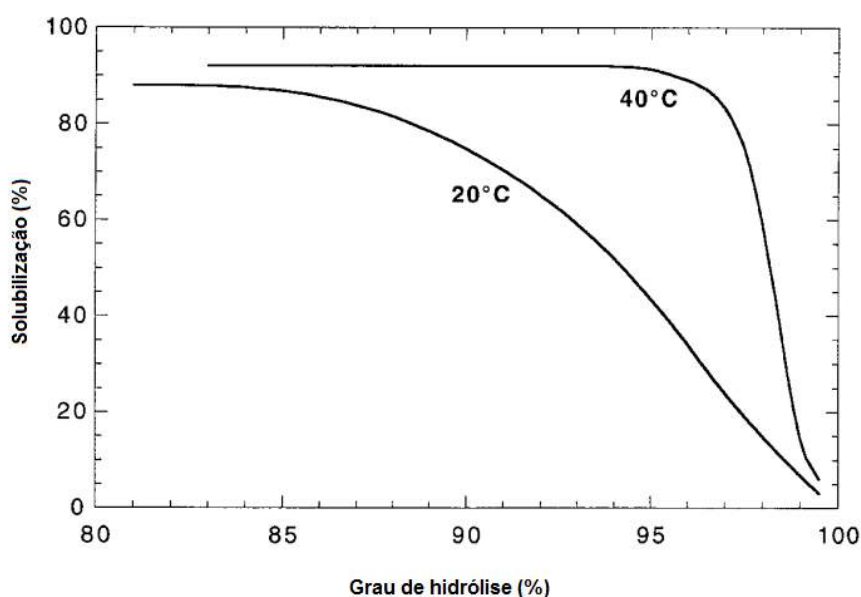


Figura 2.4: Solubilidade do PVA em função do grau de hidrólise. *Adaptado de HASSAN e PEPPAS (2000).*

Segundo HASSAN e PEPPAS (2000), quanto maior o grau de hidrólise, menor a solubilidade do PVA em água, pois o aumento da concentração de hidroxilas faz com que ocorram fortes ligações de hidrogênio intra e intermolecular, impedindo a solubilização. No entanto, a presença do grupo acetato residual hidrófobo enfraquece a ligação de hidrogênio do grupo hidroxila adjacente, facilitando a solubilização.

A influência da temperatura na solubilidade do PVA está relacionada à quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. O aumento da temperatura leva ao crescimento da solubilidade devido à redução das forças intra e intermoleculares, com o rompimento das ligações de hidrogênio. No entanto, o aumento da temperatura pode quebrar também as ligações de hidrogênio com a água, diminuindo a solubilidade (HASSAN e PEPPAS, 2000). Assim, para solubilizar PVAs com elevados graus de hidrólise, requerem-se temperaturas mais elevadas, pois assim se obtém energia suficiente para romper as ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas. De acordo com HASSAN e PEPPAS (2000), faz-se necessário o uso de temperaturas superiores a 70°C para que ocorra a dissolução de PVA com elevado grau de hidrólise na água.

Segundo ARANHA e LUCAS (2001), quando se compara o PVA 98% hidrolisado com o PVA 88% hidrolisado, para o PVA 98% hidrolisado a solubilidade aumenta conforme o grau de polimerização decresce, enquanto que para o PVA 88% hidrolisado a solubilidade não depende do grau de polimerização. Com relação à sua viscosidade em solução aquosa, a viscosidade aumenta com o crescimento da massa molar do PVA em ambos os casos.

O PVA é muito estável na forma seca, sendo comercializado como um pó branco, inodoro e sem gosto, contendo uma mistura de estruturas estereoquímicas diferentes (isotático, sindiotático e atático), como usual em polímeros produzidos por via radicalar.

PEREIRA (1997) relata que o PVA é pouco afetado pela presença de gorduras, hidrocarbonetos, óleo animal e vegetal, e apresenta elevada estabilidade física e química frente a solventes orgânicos. Como o PVA é atóxico, não há risco quando o produto entra em contato com a pele.

Diante das excelentes propriedades relatadas, o PVA é um dos polímeros mais utilizados comercialmente em um número vasto de aplicações e formulações industriais.

2.2.1 Aplicações do PVA

Devido ao excelente conjunto de propriedades, o PVA está presente industrialmente em inúmeras aplicações. Sua primeira comercialização ocorreu em 1950, para uso na produção de fibras. Posteriormente, o PVA encontrou usos nas mais diversas áreas, como têxtil, de adesivos, de filmes, alimentícia, farmacêutica, cosmética e médica, como exemplificado na Figura 2.5 (CHEMICAL WEEKLY, 2010).



Figura 2.5: Diversas áreas de aplicação do PVA.

Na indústria têxtil, o PVA é utilizado frequentemente como adesivo para fios, com o objetivo de impedir a ruptura durante a tecelagem, pois filmes de PVA apresentam elevada resistência à abrasão, alongacional e boa flexibilidade. Filmes de PVA são utilizados nos mais variados graus de hidrólise e de polimerização, definidos de acordo com as necessidades do processo, como o tipo do fio ou da máquina, a viscosidade necessária para processamento e a resistência à abrasão. O PVA parcialmente hidrolisado apresenta maior aderência ao poliéster, permitindo a produção de fios e filmes com maior resistência que o totalmente hidrolisado. Após a etapa da tecelagem, a solução de PVA pode ser facilmente removida com água (CHEMICAL WEEKLY, 2010).

As soluções de PVA são também utilizadas na indústria de papel e adesivos como revestimento, proporcionando maior resistência mecânica e proteção a solventes. Similarmente à indústria têxtil, os graus de polimerização e de hidrólise do PVA aplicado, dependem das propriedades desejadas do produto final (CHEMICAL WEEKLY, 2010).

Quando usado na forma de hidrogel polimérico, o PVA tem grande potencial de aplicação no campo farmacêutico e biomédico, devido principalmente às características de baixa toxicidade, não carcinogênicas e de fácil processamento. O gel apresenta grande elasticidade e alto grau de inchamento em água, possibilitando simular um tecido natural facilmente aceito pelo copo humano. Por isso, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de géis de PVA para as mais diversas aplicações, como na produção de lentes de contato, de revestimento de próteses cardiovasculares, na reconstrução das cordas vocais, de cartilagem articular, de catéteres, de pele artificial, de pâncreas artificial, de membranas para aplicação em máquinas de hemodiálise e em sistemas de liberação controlada de fármacos (BOLTO *et al.*, 2009; CHEMICAL WEEKLY, 2010; HASSAN e PEPPAS, 2000; OKA *et al.*, 1990; PEPPAS *et al.*, 1980; PEPPAS e MONGIA, 1997)

2.3 Hidrogéis de PVA reticulado

Géis são geralmente produzidos a partir de reações de polimerização em solução ou em massa (polimerização no próprio monômero), na presença de agentes reticulantes. Géis normalmente apresentam estrutura de rede, formada pelas interações químicas ou físicas entre cadeias poliméricas. As interações podem ter como origem forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals ou emaranhamento físico. Géis são estruturas macroscópicas, com características semi-sólidas, que apresentam comportamento elástico quando submetidos a forças aplicadas sobre a sua superfície (HASSAN e PEPPAS, 2000; MANSUR *et al.*, 2004).

Os hidrogéis constituem uma classe especial de géis poliméricos, pois possuem forte afinidade pela água e pela maioria das soluções aquosas. Hidrogéis podem ser definidos como redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas, com a capacidade de reter diferentes quantidades de água no interior da estrutura, sem se dissolver (MANSUR *et al.*, 2004; WANG, 2004). O alto conteúdo de água, a permeabilidade, a hidrofiliçidade e a consistência similar à de uma borracha macia são algumas das propriedades apresentadas pelos hidrogéis (WANG, 2004).

PEPPAS *et al.* (2000) relatam que os hidrogéis podem ser classificados em neutros ou iônicos, de acordo com a natureza dos grupos laterais das cadeias que os constituem, também podem ser formados por homopolímeros ou copolímeros, dependendo do método de preparo.

Segundo GUPTA *et al.* (2002) e QIU e PARK (2001), hidrogéis neutros não são afetados pela mudança de pH. Já hidrogéis formados por cadeias que apresentam grupos laterais ácidos ou básicos mudam o estado de ionização como resposta às mudanças do pH. Nesse caso, pequenas mudanças do pH podem resultar em alterações

significativas do inchamento do hidrogel, pois os grupos laterais podem se ionizar e desenvolver cargas fixas, afetando as forças eletrostáticas repulsivas responsáveis pelo inchamento do hidrogel. Hidrogéis formados por cadeias com grupos laterais aniônicos são ionizados em um pH acima do pH de equilíbrio neutro do polímero; já os hidrogéis formados por cadeias que apresentam grupos laterais catiônicos apresentam comportamento, como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 2.6.

Nas Tabelas 2.3 e 2.4 apresentam-se os principais monômeros aniônicos e catiônicos utilizados para a síntese de hidrogéis sensíveis ao pH (QIU e PARK, 2001).

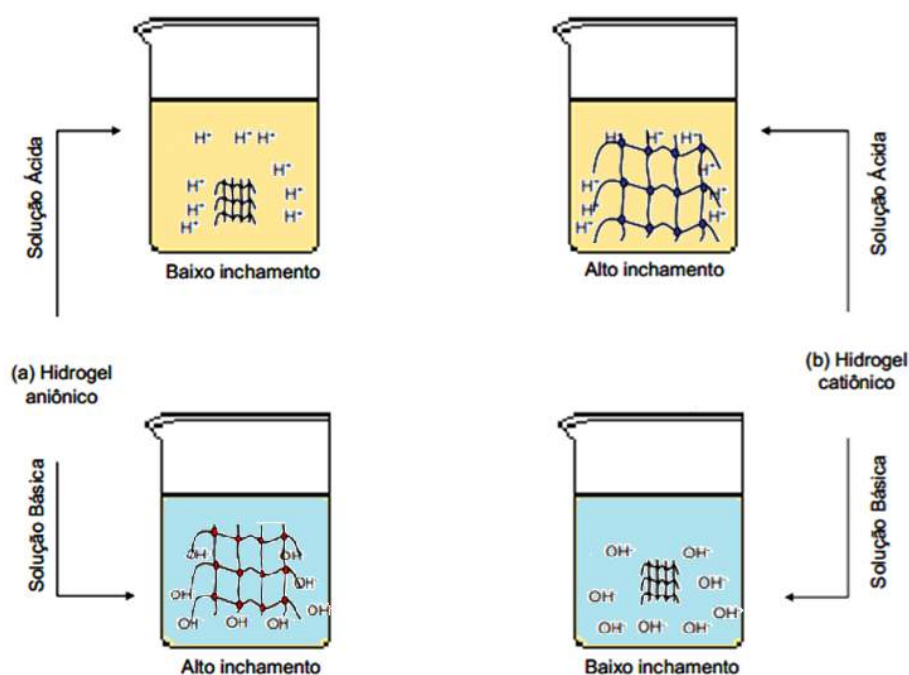


Figura 2.6: Inchamento do hidrogel (a)aniônico e (b)catiônico.
Adaptado de GUPTA *et al.* (2002).

Tabela 2.3: Principais monômeros aniônicos utilizados para a síntese dos hidrogéis.

Nome	Fórmula química
Ácidos acrílicos	$CH_2CR\text{COOH}$
Ácido p-estireno sulfônico	$CH_2CHC_6H_4SO_3H$
Ácido itacônico	$CH_2C(COOH)CH_2COOH$

Tabela 2.4: Principais monômeros catiônicos utilizados para a síntese dos hidrogéis.

Nome	Fórmula química
Vinil piridina	$CH_2CHNC_5H_5$
Aminoetil metacrilatos	$CH_2C(R)COO(CH_2)_2NR_1(R_2)$
4-Vinil piridina	$CH_2CHC_5H_4N$

A maior desvantagem que os hidrogéis possuem é a baixa resistência mecânica, mas este problema pode ser resolvido por manipulação do grau de reticulação. O processo de reticulação consiste na formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímeros. Normalmente, a formação da estrutura reticulada ocorre a partir da ação de um agente reticulante sobre o polímero em solução. Assim, é necessário que os reagentes envolvidos (monômero, agente reticulante e iniciadores), estejam solubilizados em um solvente comum, formando no início da reação uma única fase (GUPTA *et al.*, 2002).

GUPTA *et al.* (2002) relatam que os polímeros mais comumente utilizados em processos de reticulação apresentam grupos laterais nas cadeias como hidroxila, amino, amida, éter e carboxila.

O grau de reticulação define as propriedades físico-químicas dos hidrogéis, sendo usualmente estabelecido como a razão molar entre o agente de reticulação e o número de unidades de repetição do polímero. Assim, quanto maior é o grau de reticulação, maior é a quantidade de agente reticulante incorporado ao polímero, permitindo obter quase sempre um hidrogel com maior resistência mecânica (PEPPAS *et al.*, 2000).

A estrutura química e o grau de reticulação dos polímeros afetam o inchamento do hidrogel. Comparando-se hidrogéis com graus de reticulação distintos, observa-se que quanto maior é o grau de reticulação, menor é o inchamento. Com relação à estrutura química, os polímeros que contêm grupos hidrofílicos incham mais que os polímeros que contêm grupos hidrófobos, pois estes colapsam na presença de água, minimizando a área de contato com o meio (PEPPAS *et al.*, 2000).

Hidrogéis sintéticos vêm ganhando atenção significativa principalmente na área médica, devido a ótima compatibilidade com tecidos vivos. Vários tipos de hidrogéis vêm sendo estudados, mas um dos mais amplamente utilizados é formado a partir do PVA. Devido a algumas características do PVA, como a sua boa solubilidade em água e o fato de não ser tóxico e nem carcinogênico, os hidrogéis de PVA vêm sendo amplamente explorados para numerosas aplicações (MANSUR *et al.*, 2004).

Na forma de hidrogel, o PVA pode conter uma quantidade muito grande de água, e apresentar uma baixa resistência mecânica, justificando o fato de ser reticulado para uso em diversas aplicações, principalmente na área médica e farmacêutica (BOLTO *et al.*, 2009; KRUMOVA *et al.*, 2000). O aumento da resistência química do hidrogel de PVA com a reticulação pode ser realizado por métodos químicos, físicos ou por irradiação, gerando materiais com diferentes estruturas reticuladas (BOLTO *et al.*, 2009; HASSAN e PEPPAS, 2000).

A reticulação por irradiação ocorre devido à exposição a raios γ , em doses de 0,5 a 40 mRad, a taxas de até 153 kRad/h. Porém os produtos formados por irradiação apresentam uma estrutura mais aberta, inchando com quantidades de água até 10 vezes maiores que nos produtos oriundos da reticulação química (BOLTO *et al.*, 2009).

Na reticulação física, usam-se agentes complexantes, como titânio, alumínio e cobre, ou ciclos de congelamento. Nos ciclos de congelamento, formam-se regiões cristalinas que atuam como reticulantes. No entanto, a reticulação física não é forte nem tão estável quanto a reticulação química. (BOLTO *et al.*, 2009; HASSAN e PEPPAS, 2000).

A exposição do PVA ao calor pode promover também a reticulação, que ocorre por produção de insaturações, cisão da cadeia e posterior reticulação por ligação química. Quanto mais elevada for a temperatura de exposição, mais fechada e resistente será a estrutura formada (BOLTO *et al.*, 2009).

HASSAN e PEPPAS (2000) relatam que inúmeros compostos podem ser utilizados para promover a reticulação química. Esses compostos permanecem em quantidades residuais no gel de PVA, impedindo em alguns casos a utilização médica e farmacêutica. Diante de tal fato, nas áreas médica e farmacêutica há preferência pela reticulação física e por irradiação, pois estas técnicas não usam agentes reticulantes tóxicos.

Muitos métodos de reticulação química vêm sendo estudados com diferentes objetivos. Como o PVA é um polímero hidrofílico que apresenta grupos hidroxila livres, reagentes que possam se ligar a estes grupos podem ser utilizados para também ligar as cadeias poliméricas. Assim sendo, todo composto bifuncional capaz de reagir com o grupo hidroxila do PVA pode ser utilizado para reticular o PVA (HASSAN e PEPPAS, 2000; KRUMOVA *et al.*, 2000).

Vários tipos de compostos que apresentam grupos ácidos, aldeídos e anidridos multifuncionais, podem ser utilizados para a reticulação química do PVA (BOLTO *et al.*, 2009; SINGHA *et al.*, 2009). Com base nesses trabalhos, a Tabela 2.5, apresenta alguns reticulantes que podem ser usados para promover a reticulação do PVA.

Tabela 2.5: Agentes reticulantes do PVA.

Glutaraldeído	Persulfato
Formaldeído	Ácido bórico
Ureia-formaldeído	Poli (ácido acrílico)
Ácido oxálico	Ácido fumárico
Ácido cítrico	Ácido trimésico
Ácido maleico	Diisocianato de tolueno
Anidrido maleico	1,2-dibromoetano
Ácido málico	Ácido adípico
Ácido malônico	Ácido itacônico

Estudos mostram experimentalmente que a eficiência de reticulação é mais alta em soluções mais concentradas em monômeros e agentes reticulantes. Assim, a eficiência de reticulação depende certamente da composição do meio de reação. Portanto as propriedades do PVA reticulado dependem do tipo e das quantidades de agente reticulantes incorporados. Pode-se também admitir que o grau de inchamento do hidrogel, e a conseqüente fragilidade mecânica, é afetada pelo grau de reticulação e pela composição do meio de reação (DAS *et al.*, 2011).

2.3.1 Glutaraldeído

O glutaraldeído ou 1,5-pentanodial é um dialdeído alifático com fórmula estrutural apresentada na Figura 2.7. O glutaraldeído apresenta odor forte e característico, sendo que na temperatura ambiente é um líquido amarelado. As principais propriedades físico-químicas do glutaraldeído estão apresentadas na Tabela 2.6.

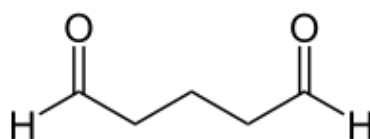


Figura 2.7: Estrutura molecular do glutaraldeído.

Aldeídos como o glutaraldeído, o formaldeído e o acetaldeído podem ser utilizados como agentes reticulantes do PVA. Quando estes aldeídos estão na presença de um ácido, formam-se hidrogéis de PVA reticulado por conta da formação de pontes acetais com o grupo hidroxila do PVA. Diversos estudos mostram que o glutaraldeído é o dialdeído que apresenta a reticulação mais eficiente com o PVA. A reação de reticulação pode ser observada na Figura 2.8 (DAS *et al.*, 2011; HASSAN e PEPPAS, 2000).

Tabela 2.6: Principais propriedades físico-químicas do glutaraldeído.

Propriedades físico químicas do glutaraldeído	
Fórmula	$C_5H_8O_2$
Peso molecular	100,1 g/mol
Densidade a 20°C	1,13
Solubilidade:	
na água	solúvel
em sol. orgânico	solúvel
Temp. de auto ignição	>220°C
Temp. de ebulição a 760 mmHg	95°C
Ponto de fusão	-20

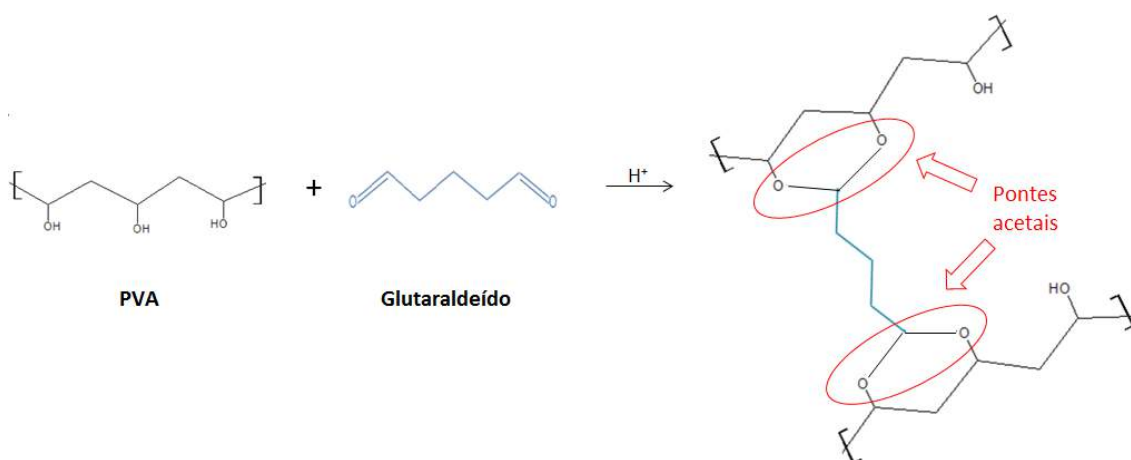


Figura 2.8: Reação de reticulação do PVA com o glutaraldeído.
Adaptado de MANSUR et al. (2008).

SANDIFORD *et al.* (1987) relatam em particular que todos os catalisadores apresentados na Tabela 2.1 são eficientes para acelerar a reticulação do PVA na presença de glutaraldeído. Segundo esses estudos, pode-se variar a proporção entre o glutaraldeído e o catalisador ácido, de forma a promover a gelificação do material na temperatura desejada, em tempo não superior a 12 minutos.

Segundo KIM *et al.* (1993) e AHMAD *et al.* (2012), pode-se controlar o grau de reticulação do PVA com o glutaraldeído por meio do tempo de reticulação. Quanto maior é o tempo, maior é o grau de reticulação do material. Segundo esses autores, tal fenômeno pode ser comprovado por análises de FTIR, em que se consegue observar a redução da banda referente à hidroxila do PVA, devido ao seu consumo na formação das pontes acetais.

A capacidade de absorção de água do hidrogel reticulado com glutaraldeído é afetada pelo grau de reticulação, decrescendo abruptamente com o crescimento do grau de reticulação (KIM *et al.*, 1993).

A reticulação do PVA com o glutaraldeído foi estudada para o combate à perda de circulação. SANDIFORD *et al.* (1987) relatam a utilização de diferentes formulações para a formação dos hidrogéis de PVA-glutaraldeído, que são eficientes para combater rapidamente a perda de circulação. Segundo os autores, a concentração de glutaraldeído pode variar de 0,03 a 10% em massa, enquanto que a de PVA pode variar de 0,1 a 5% em massa. A massa molar do PVA deve preferencialmente estar entre 100.000 e 1.000.000 Da. Pesos moleculares mais elevados também podem ser utilizados, porem aumentam muito a viscosidade da solução inicial.

AUDEBERT *et al.* (1998) estudaram diferentes formulações para reticulação do PVA com glutaraldeído e descreveram que pequenas concentrações de PVA, glutaraldeído e HCl já são suficientes para produzir géis com boa capacidade de combate à perda de circulação.

SANDIFORD *et al.* (1987) e AUDEBERT *et al.* (1998) relatam que para a reticulação do PVA com glutaraldeído, o pH da solução nunca deve ser maior que 5, devendo estar preferencialmente entre 3 e 4, em temperaturas inferiores a 150 °C.

Quanto maior é a concentração de glutaraldeído em pH baixo, mais rapidamente formam-se géis, tornando mais rápido o processo de redução da perda de circulação (SANDIFORD *et al.*, 1987).

2.3.2 Poli(ácido acrílico)-(PAA)

O poli(ácido acrílico) (PAA) é um polímero solúvel em água, produzido usualmente pela polimerização do ácido acrílico em água e capaz de formar hidrogéis. O ácido acrílico (AA) ou ácido propenóico, é um ácido monocarboxílico, insaturado, com fórmula estrutural apresentada na Figura 2.9. Nas condições ambiente, o AA é um líquido incolor, solúvel em água e com tendência a polimerizar espontaneamente. As propriedades físico-químicas mais importantes do AA estão apresentadas na Tabela 2.7 (CORPORATION *et al.*).

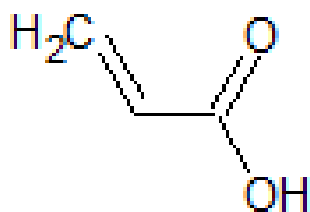


Figura 2.9: Estrutura molecular do ácido acrílico.

Tabela 2.7: Propriedades físico químicas do ácido acrílico.

Propriedades físico químicas do ácido acrílico	
Fórmula	$C_3H_4O_2$
Peso molecular	72,06
Densidade a 20°C	1,05 g/mL
Tensão superficial a 20°C	28,5 dinas/cm
Solubilidade:	
na água	infinita
em sol. orgânico	solúvel da maioria
Temp. de auto ignição	412°C
Temp. de ebulição a 760 mmHg	141°C
Ponto de congelamento	13°C
Pressão crítica	56 atm
Temp. crítica	342°C
Viscosidade:	
a 20°C	1,19 cp
a 50°C	0,73 cp
Calor de polimerização	77,5 KJ/gmol

O PAA é normalmente produzido pela polimerização via radicais livres em fase aquosa do ácido acrílico. Esta reação em cadeia ocorre por meio da insaturação da molécula de AA e leva ao crescimento pronunciado da cadeia polimérica, como pode ser observado na Figura 2.10.

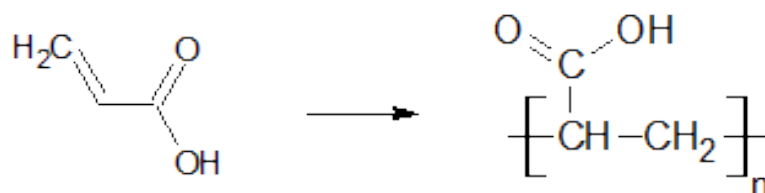


Figura 2.10: Esquema ilustrativo de síntese do poli(ácido acrílico).

Para dar início à reação de polimerização, faz-se necessária a presença de radicais livres, normalmente produzidos por um iniciador. Iniciadores são moléculas capazes de gerar radicais livres, como o persulfato de potássio.

O iniciador é comumente decomposto em radicais livres quando submetido a temperaturas elevadas, exposto à luz ultravioleta, exposto a radiações gama ou na presença de algum agente químico ativador. Os radicais formados atacam a ligação dupla da molécula do monômero, dando início à reação que se processa tipicamente com ao menos mais duas etapas além dessa: propagação e terminação (ODIAN, 2004).

Na propagação, a espécie química gerada na iniciação reage com uma molécula de monômero, originando uma espécie química com maior massa molar. Nesta etapa ocorre o crescimento da cadeia polimérica. Na etapa de terminação acontece a desativação do centro ativo, que pode ocorrer por meio da combinação de dois radicais ou pela formação de uma insaturação na extremidade da cadeia, por transferência do átomo de hidrogênio entre as cadeias (ODIAN, 2004).

Os grupos carboxílicos presentes na cadeia de PAA aumentam o poder de absorção de água, fazendo com que esses materiais possuam a capacidade de absorver muitas vezes o seu peso em água (JIANQI e LIXIA, 2002; KUMETA *et al.*, 2003).

O aumento da resistência mecânica dos hidrogéis de PVA pode também ser obtidos por meio da reticulação com PAA. Este agente reticulante possui características de alta solubilidade em água e alta miscibilidade a solução de PVA. O grupo funcional carboxílico é capaz de reagir com o grupo hidroxila do PVA, por intermédio de uma reação de esterificação, formando assim o polímero reticulado, como mostrado na Figura 2.11 (JIANQI e LIXIA, 2002; KUMETA *et al.*, 2003)

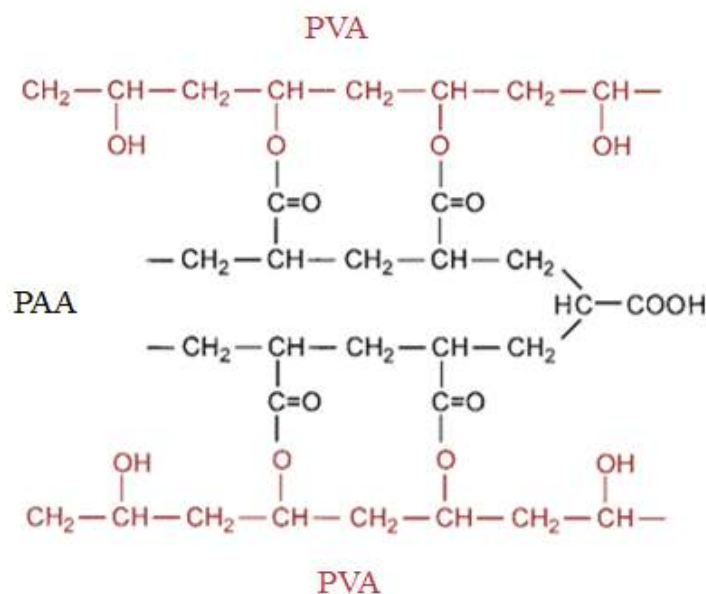


Figura 2.11: Reação de reticulação do PVA com o PAA.
Adaptado de KUMETA *et al.* (2003).

HILMIOGLU e TULBENTCI (2003) estudaram a reticulação do PVA com diferentes quantidades de PAA, mostrando que o aumento da concentração de PAA faz com que o material final apresente uma estrutura mais impermeável. JIANQI e LIXIA (2002) relatam que o polímero reticulado pode ser formado pelo simples aquecimento da mistura aquosa de PVA/PAA. BOLTO *et al.* (2009) relatam que a reticulação do PVA com o PAA pode ser promovida por tratamento térmico, produzindo membranas de PVA reticulado com PAA por aquecimento a 150 °C por

1h. KUMETA *et al.* (2003) evidenciam que o aumento da temperatura causa o crescimento da taxa de reticulação até o limite de 200 °C. Acima desse limite ocorre decomposição do PVA e do PAA.

De acordo com os estudos de Sussman and Katchalsky (1970) apud JIANQI e LIXIA (2002), o grau de reticulação devido à reação de esterificação entre o PVA e PAA com o aquecimento é baixo, sendo no máximo igual a 14% em relação à quantidade de grupos carboxílicos de PAA. Esse baixo grau de reticulação leva a muitos problemas práticos, pois permite que o gel formado possua alta capacidade de absorver água e inchar, tornando-o mais frágil e suscetível a vazamentos. Estudos como os de KUMETA *et al.* (2003) vêm sendo realizados para permitir o aumento do grau de reticulação do produto final.

KUMETA *et al.* (2003) estudaram a reticulação do PVA por esterificação, usando o PAA como agente reticulante, para a fabricação de filmes com elevada resistência a água. Os filmes foram preparados utilizando a razão PVA/PAA de 8/2 em base mássica e foram analisados para verificar o efeito do grau de neutralização do PAA e das condições do tratamento térmico, sobre o grau de reticulação obtido na reação. A neutralização do PAA foi realizada por adição de NaOH, convertendo o grupo carboxílico em carboxilato de sódio. Os resultados evidenciaram que o grau ótimo de neutralização do PAA foi de 10% em mol. Os autores mostraram que, no caso de um PAA não neutralizado, necessitam-se 20 min de tratamento térmico a 200 °C, para obter um grau de reticulação de 15% em relação aos grupos carboxílicos do PAA. Já com a neutralização parcial do PAA, o mesmo tratamento térmico resultou em grau de reticulação de 40% em relação aos grupos carboxílicos do PAA.

Vale ressaltar que KUMETA *et al.* (2003) mostraram com auxílio de análises de espectrometria de infravermelho que a reação atingia baixo grau de reticulação quando o PAA não estava neutralizado, com o grupo hidroxila do PVA sendo consumido por reação de oxidação ao invés da reação de esterificação. JIANQI e LIXIA (2002) deixaram a solução de PVA sob fluxo de N_2 por 1h antes de realizar a reticulação, com o objetivo de eliminar o oxigênio presente e melhorar com sucesso a eficiência da reticulação.

JIANQI e LIXIA (2002) prepararam fibras de hidrogel de PVA reticulado por intermédio da polimerização *in situ* do ácido acrílico, variando a proporção de AA/PVA de 7:3 até 3:7 em base mássica. Os autores mostraram que a reticulação do PVA com PAA não requer o uso necessariamente da forma polimerizada. Os autores utilizaram a temperatura de 50 °C por 5 h para conduzir a polimerização do ácido acrílico na mistura de PVA e ácido acrílico, elevando a temperatura no final para incrementar a reticulação.

O percentual de inchamento do gel reticulado de PVA/PAA e a resistência mecânica dependem tanto da concentração de PAA no interior da rede reticulada quanto do pH da mistura de PVA/PAA antes da reação e da temperatura de reticulação. Com o aumento da concentração dos grupos carboxílicos do PAA na rede reticulada, o percentual de inchamento do material também aumenta, devido ao caráter hidrofílico desses grupos. No entanto, para valores de pH entre 1 e 10, o aumento é constante com a concentração de PAA. Para valores de pH maiores que 10, observam-se saltos expressivos no percentual de inchamento. Isso ocorre porque a dissociação do PAA em meio aquoso é favorecida em pontos elevados, havendo predomínio da espécie e repulsão eletrostática pronunciada dos grupos carboxílicos residuais que se encontram ionizados. Quanto maior é a concentração de PAA no material reticulado, maior é a repulsão eletrostática, fazendo com que as cadeias poliméricas fiquem mais afastadas, permitindo maior retenção de água no gel reticulado. Os aumentos da temperatura e do tempo de reticulação não afetam o percentual de inchamento do material reticulado nas misturas de PVA/PAA preparadas em $\text{pH} < 10$. Na região de $\text{pH} > 10$, o percentual de inchamento diminui tanto com o aumento da temperatura quanto do tempo, pois ambos proporcionam crescimento nas reações de esterificação, fazendo com que ocorra a redução da propriedade hidrofílica do material (ATKINS, P.; JONES, 2006; JIANQI e LIXIA, 2002).

2.3.3 Persulfato de potássio

Iniciadores químicos têm sido muito usados para a síntese dos hidrogéis. Diversos tipos de iniciadores podem ser utilizados, tais como peróxidos, fotoiniciadores e outros agentes oxidantes. O persulfato de potássio é um dos reagentes mais utilizados para promover a oxidação química em diversas áreas, inclusive como iniciador de polimerização. Na temperatura e pressão ambiente, o persulfato de potássio é um sólido branco e apresenta baixa solubilidade em água, sendo esta dependente da temperatura de trabalho. Na Figura 2.12 pode-se observar a estrutura molecular do persulfato de potássio. A Tabela 2.8 mostra as principais propriedades do persulfato de potássio.

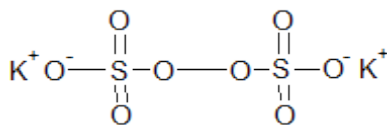


Figura 2.12: Estrutura molecular do persulfato de potássio.

Tabela 2.8: Principais propriedades físico-químicas do persulfato de potássio.

Propriedades físicas e químicas do persulfato	
Fórmula	$K_2O_8S_2$
Peso molecular	270,32 g/mol
Estado físico	Pó
cor	Branco
Ponto de fusão	100°C
Densidade	2,477 g/cm ³
Hidrossolubilidade	27 g/L a 20°C
pH	2,5 - 4,5 a 27 g/L a 20°C

As reações de oxidação promovidas pelo persulfato podem ser diretas ou por meio de radicais livres. Na oxidação direta, o persulfato reage diretamente por meio de transferência de elétrons. No entanto, o persulfato tem a propensão de gerar radicais livres. A dissociação em meio aquoso libera ânions de persulfato e o ânion reage, formando radicais. Os radicais sulfato e hidroxila são os radicais mais comumente gerados, conforme pode ser observado nas reações da Figura 2.13 (SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2001).

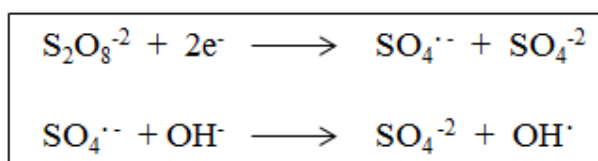


Figura 2.13: Radicais gerados pelo persulfato de potássio em meio aquoso.

O radical sulfato tem potencial de oxidação de aproximadamente 2,6 V, enquanto o potencial de oxidação do radical hidroxila é igual a 2,7 V, o que faz com que ambas as espécies sejam fortes oxidantes em meio aquoso.

A oxidação de compostos orgânicos pelo íon persulfato, via radicais livres, ocorre em três etapas. A primeira é a ativação, quando ocorre a formação dos radicais livres. Posteriormente, ocorre a propagação, que é a etapa em que o composto orgânico é oxidado pelos primeiros radicais. A terceira e última etapa é o terminação, quando a troca de elétrons deixa de ser ativa (SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2001).

Diversos agentes podem ser utilizados para a ativação do persulfato, como calor, catalisadores de metal de transição (por exemplo o ferro II), álcalis e peróxido de hidrogênio. A forma mais simples de ativação é a utilização de elevada temperatura, sendo o tempo de meia vida a 60 °C igual a 10 h. Na ativação térmica, o calor decompõe o persulfato por meio da cisão homolítica em dois radicais sulfatos, como

mostrado na Figura 2.14. Vale ressaltar que o íon persulfato, uma vez ativado, propaga continuamente até a formação dos radicais hidroxila (BOLTO *et al.*, 2009; SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2001)

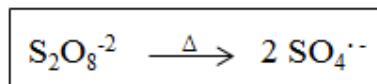


Figura 2.14: Ativação do persulfato por calor.

A ativação pelo íon Fe^{+2} , que é o metal de transição mais comumente utilizado como ativador, consiste na doação de elétrons do íon Fe^{+2} para a formação do radical sulfato, sendo este conseqüentemente oxidado a Fe^{+3} . No entanto, se utilizado em excesso, o ferro pode ocasionar a perda de desempenho do persulfato, devido à rápida decomposição (BOLTO *et al.*, 2009)

A oxidação de diversos compostos orgânicos por meio dos radicais provenientes do persulfato de potássio é muito comum, sendo aplicada para diferentes finalidades, inclusive para promover a insolubilidade do PVA (BOLTO *et al.*, 2009).

A produção de radicais fortemente oxidantes, promove o acoplamento entre os radicais de polímero, como no caso do PVA, conduzindo então a uma estrutura reticulada. Essa reação de reticulação torna-se completa com aquecimento entre 60°C e 100°C (IMMELMAN *et al.*, 1993).

Segundo IMMELMAN *et al.* (1993), deve-se definir de forma apropriada a taxa de reação, dada uma certa concentração de iniciador. Nas reações de reticulação induzidas por radicais livres se a taxa de reação for muito alta ou muito lenta pode ocorrer a formação de géis mecanicamente pouco resistentes. Assim, para a escolha do iniciador deve-se levar em conta a taxa de decomposição na temperatura desejada.

SASITHORNSONTI (2013) estudaram a influência da concentração do $K_2O_8S_2$ nas propriedades do PVA, mostrando que a viscosidade do PVA cresce com o aumento da concentração do persulfato de potássio, da temperatura e do tempo de reação. Os autores provaram assim, que o persulfato de potássio é ativado pelo calor e pode ser utilizado para a reticulação do PVA. SASITHORNSONTI (2013) mostraram ainda que o aumento da concentração do persulfato de potássio faz com que os hidrogéis formados retenham menos água, gerando assim materiais mais resistentes e mais reticulados.

2.3.4 Ácidos dicarboxílicos

Diversos ácidos dicarboxílicos vêm sendo utilizados para promover a reticulação do PVA, como o ácido maleico, succínico, cítrico, malônico, oxálico, dentre outros (DAS *et al.*, 2011).

KUDOH *et al.* (2013) e JIAN e MING (1987) relataram a influência da temperatura na reticulação do PVA com ácidos dicarboxílicos, sendo que o aumento da temperatura provoca maior reticulação do material. LANG *et al.* (1996) descreveram a reticulação do PVA com ácido málico para a produção de membranas. Durante o processo se a temperatura de cura utilizada fosse de 120 °C, a membrana apresentava 99% de rejeição a sal e um fluxo de 5 L/m²h; porém, se a cura ocorresse a uma temperatura de 70 °C, a rejeição ao sal caía para 60% com um fluxo de 29 L/m²h, evidenciando assim que a temperatura mais baixa, promovia menor reticulação do PVA.

A quantidade de átomos de carbono do ácido dicarboxílico também afeta significativamente as características do material reticulado, pois o crescimento do número de carbonos na cadeia do ácido aumenta o caráter apolar, diminuindo a afinidade do hidrogel pela água. No entanto, o crescimento da cadeia deixa a rede tridimensional mais aberta, permitindo maior absorção de água (JIAN e MING, 1987).

A utilização de ácidos dicarboxílicos para promover a reticulação do PVA faz com que grupos carboxílicos que não reagem estejam presentes na rede reticulada, aumentando assim a afinidade pela água (SINGHA *et al.*, 2009). Por outro lado, quanto maior é a concentração do ácido dicarboxílico utilizado como reagente reticulante, menor é a hidrofília do material, devido ao consumo dos grupo OH do PVA no processo de reticulação. Assim, quanto maior é a concentração do ácido dicarboxílico, mais reticulado e mais compacto fica o gel (HAN *et al.*, 2003).

Os ácidos dicarboxílicos são utilizados na reticulação do PVA principalmente para a produção de membranas. JIAN e MING (1987) estudaram a reticulação do PVA com os ácidos malônico, oxálico e cítrico, usando ácido sulfúrico como catalisador e a temperatura na faixa de 90 a 120 °C. Os autores relataram que os melhores resultados obtidos foram para o ácido oxálico, que apresentou 95% de rejeição ao sal, porém um fluxo bem pequeno de água a uma pressão de 4 MPa. Pensando na aplicação para obstruir fissuras, o baixo fluxo de água também indica uma excelente resposta do material reticulado na aplicação.

LANG *et al.* (1996) descreveram que o ácido málico é um agente reticulante mais eficiente que outros ácidos dicarboxílicos e aldeídos para a produção de membranas de ultrafiltração à base de PVA.

Com relação à utilização do ácido succínico como agente reticulante, KUDOH *et al.* (2013) relataram que os filmes de PVA são solúveis em água quente. Por isso, estudaram a dissolução em água quente de filmes de PVA reticulados com diferentes concentrações de ácido succínico, a fim de avaliar a influência da reticulação. Os autores mostraram que o aumento da temperatura de reticulação e o aumento da concentração de ácido succínico, levou a redução das taxas de dissolução dos filmes, devido à ocorrência da reação de reticulação entre a hidroxila do PVA e o grupo carboxílico do ácido succínico. Para uma concentração pequena de ácido succínico (6% em massa), a temperatura de reticulação devia ser igual ou superior a 180 °C para que a dissolução do filme fosse praticamente nula. Ao se atingir a concentração de saturação do ácido succínico (24% em massa), a temperatura de reticulação necessária para obter dissolução praticamente nula do filme reticulado era de 160°C, embora a temperatura de 140 °C também tenha permitido obter bons resultados, com o grau de dissolução inferior a 10% em massa.

Podem ser encontrados diversos estudos com relação à reticulação do PVA com ácidos dicarboxílicos. HUANG *et al.* (2006) relataram a utilização de ácido fumárico como agente reticulante do PVA, usando 0,05 mols do ácido por mol de PVA. HUANG e YEOM (1990) utilizaram ácido âmico para a reticulação do PVA a 150 °C. RIYAJAN *et al.* (2009) e SINGHA *et al.* (2009) relataram a reticulação do PVA com o ácido maleico a uma temperatura de 120 °C. No entanto, de forma geral os ácidos dicarboxílicos reagem por meio da reação de esterificação com a hidroxila do PVA, formando assim a ligação éster da rede reticulada. As Figuras 2.15 a 2.17 ilustram algumas dessas reações.

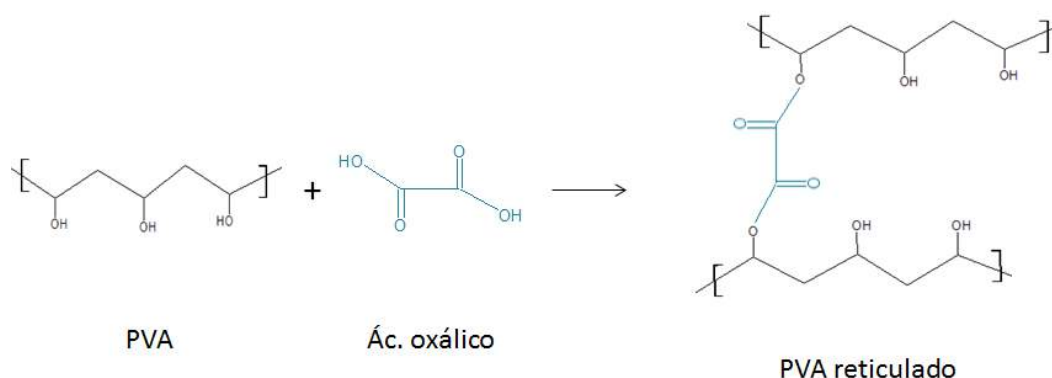


Figura 2.15: Reação de reticulação do PVA com o ácido oxálico.
Adaptado de DAS et al. (2011).

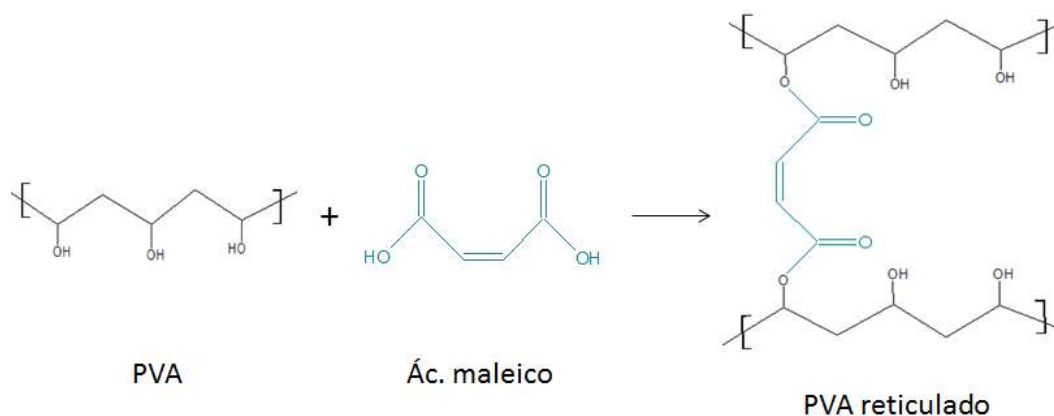


Figura 2.16: Reação de reticulação do PVA com o ácido maleico.
Adaptado de SINGHA et al. (2009) .

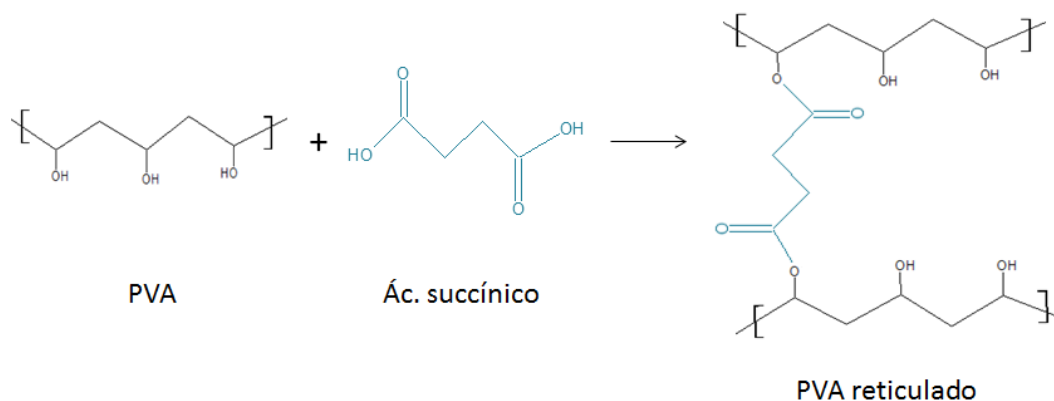


Figura 2.17: Reação de reticulação do PVA com o ácido succínico.
Adaptado de KUDOH et al. (2013) .

2.3.5 Outros reticulantes

Hidrogéis de PVA podem ser também obtidos utilizando como agente reticulante nanopartículas de ouro funcionalizadas com ácido carboxílico. MORENO *et al.* (2010) relataram a utilização de ácido cloroáurico (HAuCl_4) como fonte de ouro. Após a produção das nanopartículas funcionalizadas, estas foram dispersas no PVA por meio de um sonicador e a mistura foi congelada para evitar a deposição das nanopartículas durante a reação. A mistura foi descongelada na temperatura ambiente e aquecida a $85\text{ }^\circ\text{C}$, dando origem à rede tridimensional de PVA-Au. As análises de FTIR confirmaram a reticulação química por meio da reação de esterificação entre o grupo hidroxila do PVA e o grupo carboxílico das nanopartículas de ouro funcionalizadas, conforme pode ser observado na Figura 2.18, devido principalmente à observação do surgimento do pico em torno de 1700 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O. Esta banda não estava presente no espectro de PVA puro, pois foi utilizado nos ensaios um PVA 99% hidrolizado.

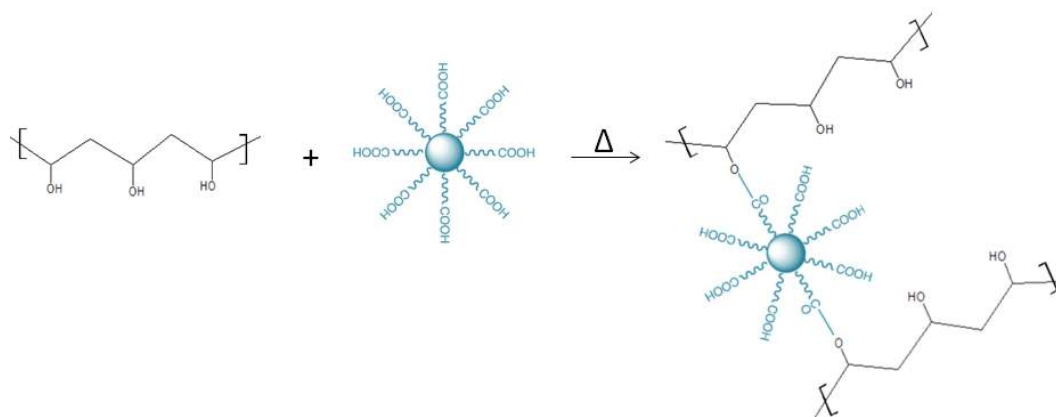


Figura 2.18: Reação de reticulação do PVA com nanopartículas de ouro funcionalizadas com grupo carboxílico.

Adaptado de MORENO et al. (2010).

Reagentes bóricos, cúpricos e titânicos também podem ser utilizados como reticulantes do PVA (SHIBAYAMA *et al.*, 1988). SHIBAYAMA *et al.* (1988), OCHIAI *et al.* (1981), BOLTO *et al.* (2009) e MARTENS e ANSETH (2000) relataram que uma solução de PVA tem forte tendência a reticular na presença de íons borato em condições de pH básicas, mesmo na temperatura ambiente.

SHIBAYAMA *et al.* (1988) utilizaram ácido bórico como agente reticulante, enquanto OCHIAI *et al.* (1981) fizeram uso de tetraborato de sódio. Apesar de não se ter um completo entendimento sobre o mecanismo de reticulação do PVA com os íons borato, os trabalhos relatam a existência da formação de pelo menos duas estruturas distintas, sendo elas um complexo monodiol e um complexo didiol, como ilustrado na Figura 2.19.

SHIBAYAMA *et al.* (1988) discorda de OCHIAI *et al.* (1981) em relação à formação da estrutura reticulada PVA-B. Segundo as análises de RMN de SHIBAYAMA *et al.* (1988), a estrutura do complexo didiol não ocorre. Esse conflito pode ser explicado pela diferença das temperaturas experimentais dos trabalhos, levando a concluir que o complexo didiol prevalece em baixas temperaturas (10-35 °C) e que o monodiol prevalece em temperaturas mais elevadas (40-80 °C). Segundo SHIBAYAMA *et al.* (1988), a reticulação do PVA com a formação do complexo monodiol por si só não provoca gelificação; o que explica tal acontecimento é a formação de pontes de hidrogênio entre o complexo monodiol e o PVA.

Dimetilol-uréia (DMU) também foi utilizado como agente reticulante do PVA. Segundo DAS *et al.* (2011), o DMU pode ser utilizado porque o grupo N-metilol sofre uma reação de condensação com a hidroxila do PVA, formando assim a ligação éter da rede tridimensional, como pode ser observado na Figura 2.20.

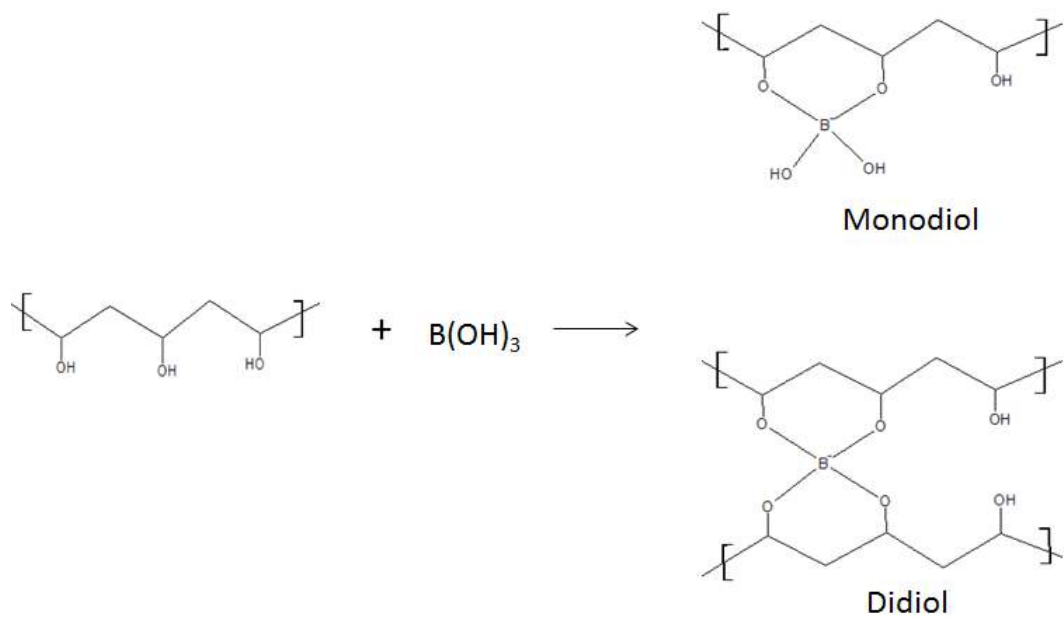


Figura 2.19: Reação de reticulação do PVA com ácido bórico.
Adaptado de SHIBAYAMA et al. (1988).

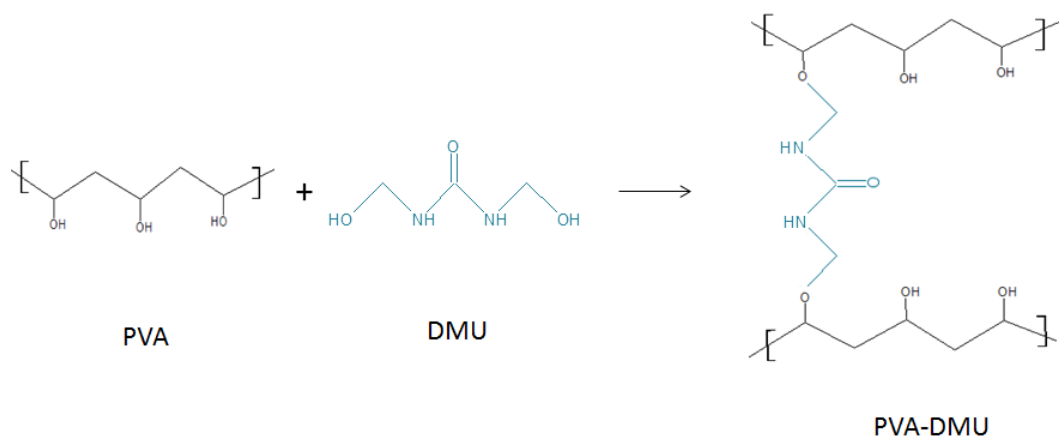


Figura 2.20: Reação de reticulação do PVA com dimetilol-uréia.
Adaptado de DAS et al. (2011).

DAS *et al.* (2011) e MANSUR *et al.* (2004) relataram também a utilização de tetraetoxissilano (C_2H_5O)₄Si (TEOS) como reticulante do PVA. Neste caso, necessita-se a presença de um ácido, para que primeiramente o TEOS seja hidrolisado, formando o silanol. Os grupos hidroxila então reagem com as hidroxilas do PVA, dando origem à ligação éter do material reticulado, como mostrado na Figura 2.21. Segundo MANSUR *et al.* (2004), pode-se formar também uma estrutura reticulada de PVA, glutaraldeído e TEOS, como ilustrado na Figura 2.22.

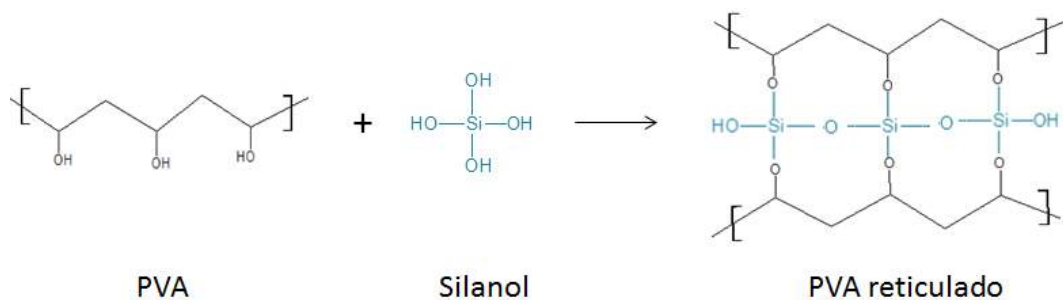


Figura 2.21: Reação de reticulação do PVA com silanotetraol.
Adaptado de DAS et al. (2011).

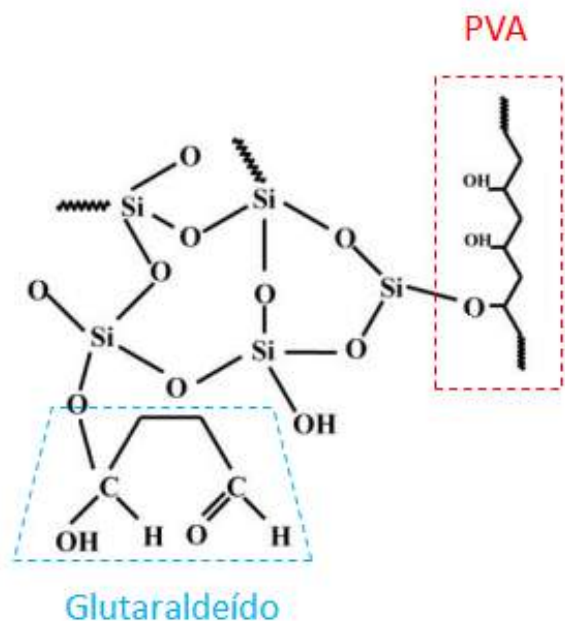


Figura 2.22: Representação da estrutura reticulada de PVA/Glu/TEOS.
Adaptado de MANSUR et al. (2004).

Acrilato de glicidila tem sido também usado para promover a reticulação do PVA sob condições ácidas (MARTENS e ANSETH, 2000). Acroleína ou propenal também foi utilizado para a formação de ligações químicas intermoleculares no PVA, na presença de ácido sulfúrico e a uma temperatura de 135 °C por 15 min (DAS *et al.*, 2011). O PVA pode ainda ser reticulado por outros agentes reticulantes, como o diisocianato de tolueno (TDI) (DICK e NICOLAS, 1975) e a epícloridrina por (GAUTHIER *et al.*, 2004).

2.4 Caracterização

Esta seção descreve as principais técnicas utilizadas no decorrer deste estudo para caracterizar os hidrogéis de PVA, possibilitando o entendimento dos aspectos fundamentais envolvidos em cada análise, e os resultados posteriormente discutidos.

2.4.1 Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho encontra extensa aplicação para identificação de compostos químicos, pois permite a elucidação de estruturas moleculares razoavelmente complexas. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado como uma das propriedades físico-químicas mais características, sendo muito utilizado para controle e acompanhamento de reações e processos, quantificação de substâncias orgânicas e determinação de pureza (CHART *et al.*, 2004).

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho se baseia no princípio de que as ligações químicas de uma substância apresentam frequências vibracionais específicas associadas a diferentes níveis de energia. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula, como consequência do movimento vibracional ou rotacional da molécula. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem frequência correspondente aos saltos das energias de vibração da amostra (BARBOSA, 2007).

A razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide é denominada transmitância. A intensidade das bandas de um espectro de infravermelho pode ser expressa em termos de transmitância (T) ou absorvância (A), sendo a absorvância usualmente expressa como o logaritmo na base 10 do inverso da transmitância, ou seja, $A = \log_{10}(1/T)$ (BARBOSA, 2007).

As vibrações moleculares podem ser classificadas genericamente como deformações axiais (ou estiramentos) e deformações angulares, que podem ser simétricas ou assimétricas. As deformações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. A vibração axial é referente ao movimento no eixo da ligação, que faz com que a distância interatômica varie. A vibração angular está relacionada a mudanças nos ângulos entre as ligações no próprio plano da ligação ou entre este plano e um outro de referência (BARBOSA, 2007). As classificações das vibrações moleculares podem ser observadas na Figura 2.23.

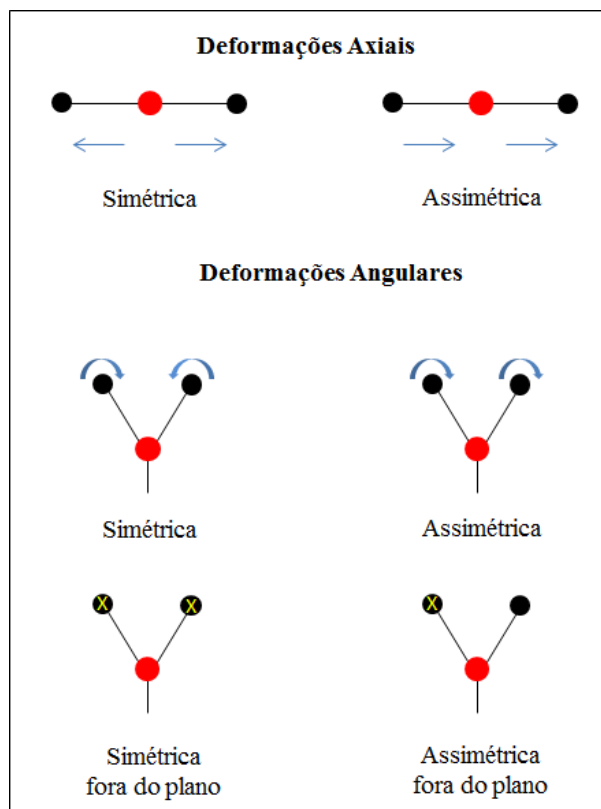


Figura 2.23: Modos de vibração molecular. O sinal X representa o movimento para fora do plano.

Como mostrado na Figura 2.24, na estrutura do PVA não totalmente hidrolisado observam-se grupos acetato e hidroxila. Ambos os grupos estão relacionados a bandas características, podendo ser analisados por espectroscopia na região do infravermelho, como pode ser observado na Tabela 2.9.

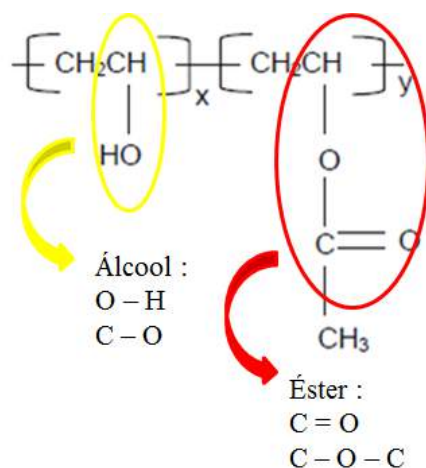


Figura 2.24: Estrutura do PVA, evidenciando as funções químicas e as respectivas ligações características.

Tabela 2.9: Modos vibracionais e respectivos números de onda para funções químicas do PVA.

Grupo característico	Número de onda cm^{-1}
O-H da ligação de hidrogênio	3650 - 3100
C=O	1750 - 1670
C-O	1300 - 1000
C-O-C	1150 - 1080

A Tabela 2.9, construída com base no livro do SOLOMONS, T.; FRYHLE (2001) e no artigo de CHART *et al.* (2004), que mostra um esquema para interpretar um gráfico de infravermelho, estabelecendo um caminho que permite identificar os principais grupos funcionais de uma amostra. No entanto, existem trabalhos como os de KUMETA *et al.* (2003), SASITHORNSONTI (2013), MANSUR *et al.* (2008) e MORENO *et al.* (2010) que estudam os espectros do PVA. Com base nesses trabalhos mais específicos, montou-se a Tabela 2.10, que contém os comprimentos de onda dos picos característicos do copolímero de PVA e PVAc e os respectivos grupos de referência.

Tabela 2.10: Principais bandas de FTIR associadas ao copolímero de PVA e PVAc.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo associado	Tipo de vibração
3550 - 3200	O-H (Alcoóis e aromáticos)	Estiramento
2937 - 2840	C-H (Alcanos)	Estiramento
1750 - 1712	C=O	Estiramento
1650 - 1630	O-H (Alcoóis)	Deformação angular
1461 - 1417	C - H ₂	Deformação angular
1325 (próximo)	C-OH (Alcoóis secundários)	Deformação angular
1200 (próximo)	=C-O-C (Acetato)	Estiramento
1150 - 1085	C-O-C	Estiramento

MANSUR *et al.* (2008) caracterizou hidrogéis de PVA com diferentes graus de hidrólise por FTIR, mostrando que a intensidade da banda entre 1750-1712 cm^{-1} é fraca para o PVA com alto grau de hidrólise, indicando assim que poucos grupos acetatos estão presentes na cadeia polimérica. Conforme o grau de hidrólise diminui, a intensidade dessa banda aumenta, devido à maior presença dos grupos acetatos. Diante de tal fato, os autores relataram que o grau de hidrólise do copolímero de PVA e PVAc pode ser estimado pela razão das bandas do espectro de FTIR referentes ao grupo C=O (1750-1712 cm^{-1}) e ao estiramento do grupo C-H (2937-2840 cm^{-1}), que permanece praticamente constante.

DAS *et al.* (2011); MANSUR *et al.* (2008); SINGHA *et al.* (2009) estudaram a reticulação do PVA com diferentes reticulantes e mostraram em análises de FTIR que a intensidade da banda responsável pelo estiramento O-H diminui do PVA puro para as amostras reticuladas, evidenciando assim que os grupamentos hidroxila foram parcialmente consumidos no processo de reticulação, indicativo da possível formação de pontes acetais. Segundo MORENO *et al.* (2010), se o agente reticulante possuir grupos hidroxilas, como nanopartículas de ouro funcionalizadas com grupo carboxílico ou o PAA, as hidroxilas dos grupos carboxílicos que não participam da reação de esterificação, permanecem no interior do gel reticulado, aumentando a intensidade da banda associada ao estiramento O-H.

MANSUR *et al.* (2008) relataram que, na reticulação do PVA com um aldeído bifuncional como o glutaraldeído, um grupo aldeído pode reagir com um grupo hidroxila do PVA, formando assim um hemi-acetal. Porém devido a limitações de conformação ou cinéticas, o outro grupo aldeído não reage. Assim, a reticulação do PVA com o glutaraldeído pode ser evidenciada pela presença das bandas referentes ao aldeído no espectro de FTIR: um duplê entre $2830 - 2695 \text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento C-H de aldeídos, e uma forte banda entre $1720-1740 \text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento da carbonila. No entanto, essas bandas características de aldeído podem estar sobrepostas pelas bandas referentes ao PVA: um duplê entre $2830 - 2695 \text{ cm}^{-1}$ pode estar sobreposto à banda entre $2937 - 2840 \text{ cm}^{-1}$, que é associada ao estiramento C-H de alcanos; e a banda da carbonila de aldeídos, pode estar sobreposta a banda da carbonila do éster, no caso de um PVA que não se encontra 100% hidrolisado.

DAS *et al.* (2011), utilizam um PVA 99% hidrolisado, diante disso, após a reticulação com o Glutaraldeído e com o ácido oxálico, faz-se presente o pico entre $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ referente a banda da carbonila, que não aparece no espectro do PVA puro. Mostrando assim o sucesso da reação de reticulação devido a presença de ambos os reagentes no hidrogel reticulado.

SASITHORNSONTI (2013) utilizou a técnica de FTIR com o acessório de ATR (Reflectância Total Atenuada) para confirmar a estrutura química modificada do PVA reticulado com o persulfato de potássio. Nenhuma nova banda referente a um grupo diferente dos já presentes no copolímero de PVA e PVAc foi observada.

2.4.2 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos permitem quantificar as diversas propriedades mecânicas de um material como a resistência ao impacto, a tenacidade, a durabilidade, a conformabilidade e a resiliência. Estes ensaios são normalmente destrutivos, sendo realizados em corpos de prova elaborados da mesma maneira que o produto final.

O ensaio de tração é um dos ensaios mecânicos mais comuns. O ensaio consiste no alongamento de um corpo de prova até a ruptura. Por meio deste ensaio, pode-se medir a resistência do material, obtendo-se informações sobre a variação da deformação como função da tensão aplicada. Os gráficos de tensão versus deformação obtidos nos ensaios de tração permitem o conhecimento das propriedades características do material, como a tensão de escoamento, a tensão máxima de resistência à tração e módulo de elasticidade.

De uma forma geral, os materiais podem ser classificados como dúcteis ou frágeis, elásticos ou plásticos. Os materiais dúcteis são aqueles que sofrem grande deformação antes de atingir a ruptura. Os materiais frágeis são os que sofrem ruptura de uma forma brusca. O material elástico é aquele em que a estrutura retoma a forma original quando se remove a carga aplicada. No material plástico, a carga aplicada provoca uma deformação permanente (HIBBELER, 2000).

Na Figura 2.25, observa-se um gráfico de tensão x deformação convencional de um material dúctil, com os pontos mais importantes assinalados. Na região I a deformação é proporcional à tensão até atingir o limite de proporcionalidade, esta é a região referente ao comportamento elástico do material. Porém, acima de uma certa tensão característica os materiais começam a se deformar plasticamente. O ponto em que essa deformação começa a ser significativa é denominado de limite de escoamento. As deformações plásticas têm início no ponto em que a curva deixa de ser linear, sendo este denominado de limite de elasticidade. Na deformação plástica, a tensão necessária para deformar um material aumenta até um ponto de máximo, denominado de limite de resistência à tração, que é a tensão máxima a que o material resiste. Após esse ponto, tem início o fenômeno de estrição, quando ocorre a redução da área da seção transversal do corpo de prova e a tensão se concentra nesta região, levando à fratura do material. A tensão referente à fratura do material é denominada de tensão de ruptura (HIBBELER, 2000).

Nem todo material dúctil apresenta um patamar de escoamento, como pode ser observado no gráfico da Figura 2.26. Nesta figura, observa-se também o gráfico típico de um material frágil. Conforme pode ser analisado, como o material frágil sofre ruptura bruscamente, este não apresenta deformação plástica, sendo a tensão de ruptura igual à tensão limite de resistência à tração.

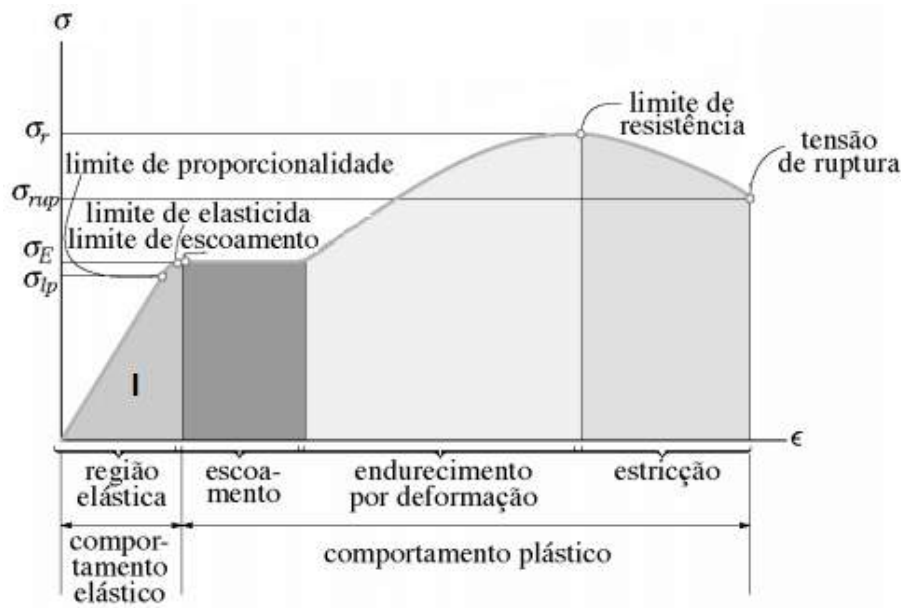


Figura 2.25: Gráfico de tensão x deformação convencional de um material dúctil
Adaptado de HIBBELER (2000)

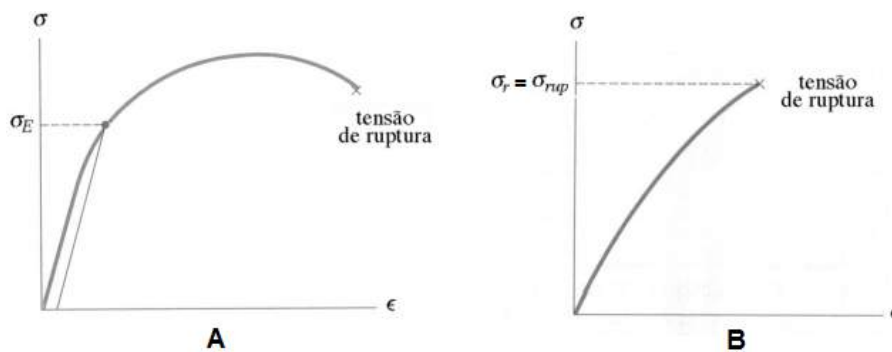


Figura 2.26: Gráfico de tensão x deformação convencional sendo: A = material dúctil sem patamar de escoamento e B = material frágil.
Adaptado de HIBBELER (2000)

Um material é denominado linear/elástico quando a tensão é proporcional à deformação na região elástica. Tal condição é designada como Lei de Hook, que é mostrada na equação 2.1, que atesta a relação de proporcionalidade entre a tensão e a deformação HIBBELER (2000).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.1)$$

onde σ é a tensão, obtida dividindo-se a carga aplicada pela área da seção transversal inicial do corpo de prova; ε é a deformação nominal, sendo obtida dividindo-se a variação do comprimento pelo comprimento inicial; e E é o módulo elástico ou módulo de Young.

O ensaio de tração é um dos ensaios destrutivos mais utilizados, pois, além de fornecer dados para projeto e controle de qualidade de produtos ou materiais, apresenta uma grande facilidade de execução e reprodutibilidade. Tais ensaios são normalmente realizados conforme as normas ASTM, pois dessa maneira os corpos de prova possuem formatos e dimensões padronizadas, possibilitando comparação dos resultados obtidos em diferentes lugares.

Existem diferentes normas ASTM, sendo que a diferença é o tipo de material ensaiado e a aplicação a que se destina. A norma ASTM D638 é utilizada para materiais com propriedades plásticas, enquanto a norma ASTM E8 é usada para materiais metálicos, a norma ASTM D412 é usada para borrachas e a norma ASTM D3039/D 3039M é aplicada para materiais poliméricos fibrosos.

As propriedades mecânicas de um hidrogel reticulado, como a tensão máxima e tensão de ruptura, são de grande importância para a caracterização desses materiais. Dependendo da aplicação desejada, o desempenho mecânico influencia diretamente a escolha dos materiais.

A tensão de ruptura dos hidrogéis reticulados é principalmente uma função da densidade de reticulação, sendo que o maior entrelaçamento das cadeias requer maior tensão para o rompimento (PEPPAS, 1977).

Segundo GAUTHIER *et al.* (2004); RIYAJAN *et al.* (2009), a tensão de ruptura do filme reticulado aumenta com o crescimento da concentração do agente reticulante, pois forma-se maior densidade de reticulação no material e a estrutura de rede resultante da reticulação química dificulta o movimento em grande escala. No entanto, com relação ao alongamento na ruptura ocorre o contrário; ou seja, em virtude da alta densidade de ligações cruzadas na amostra, o alongamento na ruptura diminui com o crescimento da concentração de agente reticulante.

RIYAJAN *et al.* (2009), relataram o desenvolvimento de filmes de PVA reticulados com borracha natural e 60% de ácido maleico, apresentando tensão de ruptura de 32 MPa e alongamento na ruptura de 10%. Já o filme reticulado com apenas 10% de ácido maleico apresentou tensão de ruptura de 10 MPa, e alongamento de 600%

Com relação às propriedades mecânicas do PVA reticulado, como a tensão de tração e o percentual de alongamento, a literatura apresenta valores com ampla variação, pois dependem não só das concentrações do PVA e do agente reticulante, mas também da temperatura de reticulação e do tipo de agente reticulante utilizado (GAUTHIER *et al.*, 2004; PEPPAS, 1977; RIYAJAN *et al.*, 2009).

2.4.3 Reologia

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões; ou seja, á a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solitação externa, englobando conceitos como viscosidade, plasticidade, elasticidade, entre outras (STEIN, 1986). O estudo das propriedades reológicas é de grande importância nos mais diversos processos industriais, como por exemplo na fabricação e manuseio de tintas, borrachas, plásticos, alimentos, cosméticos, entre outros.

Fluidos são substâncias que se deformam continuamente sob a ação de uma força de cisalhamento, podendo ser classificados de forma geral como newtonianos ou não newtonianos. Fluidos newtonianos são aqueles para os quais a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de deformação. A constante de proporcionalidade, representada usualmente por μ , é uma propriedade do fluido, sendo denominada viscosidade. Assim sendo, a viscosidade é constante a uma dada temperatura e pressão, e independe da taxa de cisalhamento aplicada.

Fluidos não newtonianos são aqueles cuja a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, apresentando portanto um comportamento reológico mais complexo. Fluidos não newtonianos constituem a maior parte dos fluidos. Na Figura 2.27 observa-se um esquema com a classificação de alguns tipos de fluidos.

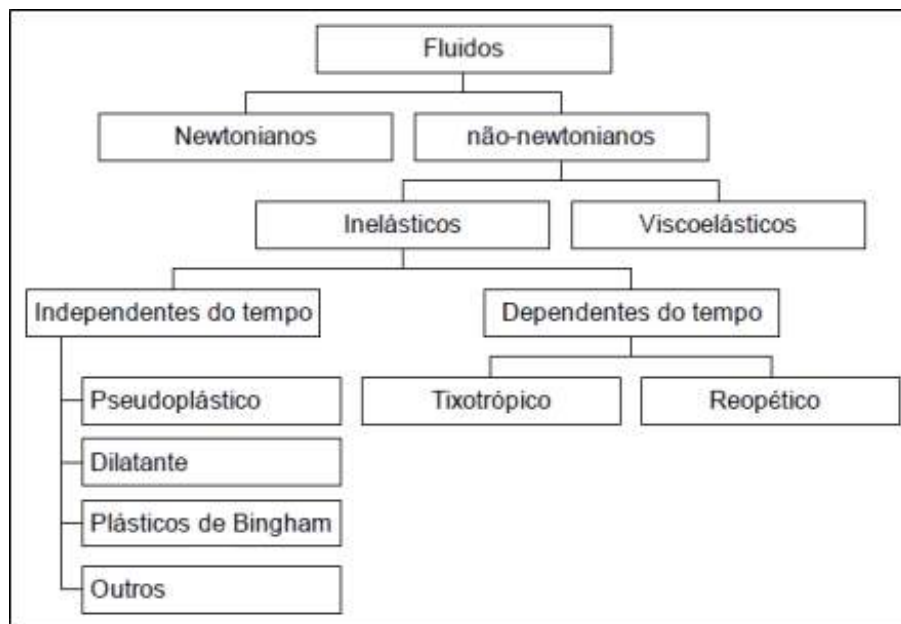


Figura 2.27: Classificação dos fluidos quanto ao comportamento reológico.

A viscosidade é uma medida da resistência à tensão de cisalhamento e ao escoamento de um líquido, ou seja, é a resistência que o fluido impõe ao seu próprio movimento. A fluidez de uma solução polimérica é afetada por qualquer condição que controle as dimensões das cadeias poliméricas, como a massa molar, a rigidez das cadeias, a concentração, a temperatura, a interação entre o polímero e o solvente, entre outras (MASUELLI, 2014; SONG e KIM, 2004)

Entre as várias definições de viscosidade em solução, a viscosidade intrínseca é a mais útil por ser proporcional à massa molar. O valor da viscosidade intrínseca é uma medida indireta da massa molar do polímero, de maneira que quanto maior é a viscosidade intrínseca maior é o tamanho das cadeias moleculares (MASUELLI, 2014; SONG e KIM, 2004). A viscosidade intrínseca de uma solução polimérica está relacionada com a massa molar viscosimétrica média, por meio da equação de Mark-Houwink aplicada a um polímero não fracionado na forma apresentada na EQ 2.2 (MASUELLI, 2014; SONG e KIM, 2004).

$$[\eta] = KM^a \quad (2.2)$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, K e a são constantes que dependem de diversos fatores como o polímero, o solvente e a temperatura, e M é a massa molar viscosimétrica média.

Segundo BOXEL e BRENNAN, os dois principais parâmetros para caracterizar os sistemas com a formação de géis é a taxa de gelificação e a viscosidade. A viscosidade pode ser determinada por análises de reologia, sendo esta uma função do tempo, temperatura, grau de conversão, pressão e outros.

Ao se analisar a curva de viscosidade durante o processo de gelificação, observa-se que a viscosidade aumenta bruscamente com o tempo de reação, pois com o entrelaçamento das cadeias transforma o comportamento líquido do sistema inicial em sólido. Diante disso, só se conseguem obter dados até o limite de torque máximo do reômetro (BOXEL e BRENNAN). A taxa de gelificação e a viscosidade do material influenciam-se mutuamente, pois a taxa de gelificação diminui em viscosidades mais elevadas, assim como a viscosidade aumenta mais rapidamente com taxas de gelificação elevadas (BOXEL e BRENNAN).

Com relação à influência da temperatura, segundo BOXEL e BRENNAN, o aumento da temperatura provoca taxas de reação mais elevadas, e conseqüentemente, menores tempos de gelificação do material. BOXEL e BRENNAN, relataram também que, após a gelificação, o processo de reticulação continua a ocorrer; porém, como os grupos reativos apresentam movimentação restrita, a reticulação ocorre de forma muito mais lenta. Devido a esse efeito, raramente consegue-se alcançar a conversão completa do agente reticulante.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais e metodologias usados para os ensaios de reticulação do PVA, e para as caracterizações realizadas. Dessa forma, na Seção 3.1 estão descritos todos os reagentes testados como agentes reticulantes do PVA, assim como os materiais e metodologias utilizados no processo de reticulação do PVA e as técnicas de caracterização empregadas. Na Seção 3.2 apresentam-se os materiais e metodologias usados para estudos dos casos selecionados como mais promissores. A Seção 3.3 abrange os testes aplicados com o intuito de verificar a eficiência de tamponamento dos casos mais promissores estudados. Na Seção 3.3 apresenta-se a descrição da unidade experimental utilizada e da metodologia aplicada para estudar a eficiência de tamponamento dos materiais estudados.

3.1 Testes de screening

Como mencionado na revisão bibliográfica, o PVA pode ser reticulado por diferentes agentes de reticulação. O objetivo desta etapa preliminar foi testar alguns desses possíveis agentes reticulantes, visando selecionar alguns sistemas promissores para as condições e necessidades particulares do processo:

- ☞ A reticulação ser possível na faixa de temperaturas entre 60 °C a 120 °C;
- ☞ A reticulação ser possível em um tempo aproximado de 30 min;
- ☞ A reticulação resultar em um gel de elevada resistência mecânica.

3.1.1 Materiais

São apresentados a seguir todos os reagentes utilizados para os testes preliminares de reticulação do PVA.

1. Glutaraldeído (sol. 25% em água), fornecido pela Vetec Química Fina, estando em uma solução de 25% em água;
2. Ácido Adípico P.A., fornecido pela Dinâmica, com pureza mínima de 99,8%;
3. Ácido Oxálico P.A., fornecido pela Proquímios, com pureza mínima de 99,5%;
4. Ácido Maleico, fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99%;
5. Ácido L(+) Tartárico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99%;
6. Ácido Itacônico, fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99%;
7. Ácido Cítrico, fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99,5%;
8. Ácido Bórico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99,5%;
9. Ácido Succínico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99%;
10. Ácido Acrílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99%;
11. Ácido Clorídrico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, estando em uma solução de 37% em água;
12. Ácido Metanosulfônico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, com pureza mínima de 99,5%;
13. Persulfato de Potássio, fornecido pela Proquímios, com pureza mínima de 99%;
14. Álcool Polivinílico, fornecido pela Vetec Química Fina, com grau de hidrólise de 86,5% - 89,5%, MW de 78.000 g/mol e viscosidade de 40 mPas a 48 mPas da solução de 4% em água a 20°C;
15. Água destilada, utilizada no preparo das diferentes soluções.

Os testes preliminares de reticulação foram desenvolvidos na unidade experimental apresentada na Figura 3.1 .

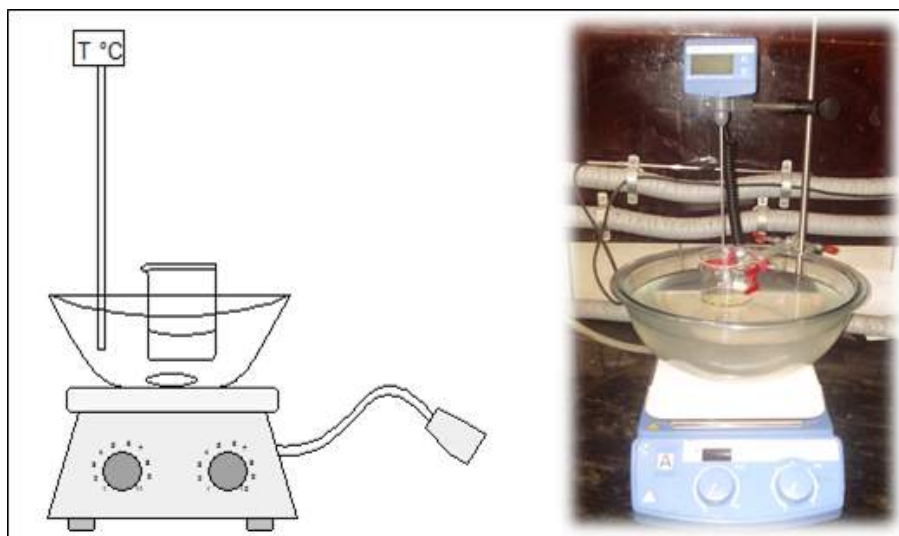


Figura 3.1: Unidade experimental utilizada para os testes preliminares de reticulação.

Os constituintes dessa unidade experimental são:

1. Placa de agitação (IKAMAG, C-MAG HS 7) conectada a um controlador de temperatura (IKAMAG, ETS - D5), para assim controlar a temperatura do banho ao longo do processo;
2. Agitador magnético;
3. Cuba de vidro com silicone, recipiente contendo um fluido a uma temperatura desejada que funciona como banho térmico para manter a temperatura desejada da reação;
4. Béquer de vidro que contém a solução de PVA e de agente reticulante em estudo.

3.1.2 Metodologia

Com base em trabalhos existentes na literatura, escolheram-se alguns agentes reticulantes a serem preliminarmente analisados. O objetivo perseguido era o de observar a reticulação do PVA em menos de 30 min, gerando um gel de elevada resistência mecânica na faixa de temperaturas de 60 °C a 120 °C, características de alguns poços de petróleo.

Essa etapa foi iniciada com o preparo de 10 L de uma solução 10% m/m de PVA, utilizada como base para todos os processos de reticulação analisados. Para o preparo desta solução utilizou-se um agitador mecânico, deixando-se a mistura sob forte agitação à temperatura ambiente, até a completa solubilização do polímero. Um único lote de solução de PVA foi preparado para minimizar as flutuações devido ao preparo da solução.

Definiu-se uma massa padrão total de 30 g de solução para conduzir os testes. Uma vez decididas as concentrações dos reagentes, estes foram pesados em balança analítica, e o béquer com a mistura homogênea foi imerso no banho com a temperatura desejada.

Cada possível reação de reticulação ocorreu em um tempo total de 3 h. A fim de analisar diferentes cenários, variaram-se a concentração de PVA a partir da solução base previamente preparada de 10% m/m de PVA, a concentração do agente reticulante e a utilização ou não de um catalisador ácido, podendo este ser ácido clorídrico ou metanossulfônico em diferentes concentrações.

A reticulação do PVA pelo glutaraldeído foi estudada em diferentes trabalhos. Com base principalmente nas patentes citadas na revisão bibliográfica, realizaram-se alguns testes preliminares na temperatura ambiente, de acordo com as concentrações estabelecidas na Tabela 3.1. Para a realização desses ensaios pesaram-se em um béquer as massas referentes ao PVA e à água. Em um outro béquer foi pesada a massa referente ao glutaraldeído e ao ácido. A mistura de glutaraldeído e ácido foi então adicionada à solução de PVA no início do teste.

Tabela 3.1: Estudos preliminares com o glutaraldeído.

% PVA	% Glutaraldeído	% HCl
3	10	5 e 10
	20	
6	10	
	20	

% em massa

Na Tabela 3.2 encontram-se as concentrações para os casos estudados, utilizando os ácidos dicarboxílicos como agentes reticulantes: ácidos maleico, succínico, tartárico, itacônico, cítrico, oxálico e adípico. Todas as reações foram realizadas a 70 °C e no tempo de 3 h. Os procedimentos usados foram similares aos descritos anteriormente.

Tabela 3.2: Estudos preliminares com os ácidos dicarboxílicos sem catálise ácida.

% PVA	% Agente reticulante
9	1,8
8,3	3,3
7,6	4,6
% em massa	

Na Tabela 3.3 apresentam-se as condições dos ensaios de reticulação feitos com ácidos dicarboxílicos, porém utilizando um catalisador ácido forte (HCl). Para esses ensaios os agentes reticulantes testados foram os ácidos tartárico, succínico, maleico e itacônico. Todas as reações também foram realizadas a 70 °C e em um tempo de 3 h. Primeiramente preparou-se a mistura de PVA e agente reticulante, de acordo com as concentrações estabelecidas na Tabela 3.3. A esta mistura adicionou-se a referida quantidade do catalisador. Como pode ser observado na Tabela 3.3, com 4,6% de agente reticulante, variou-se também a concentração do catalisador em estudo.

Tabela 3.3: Estudos preliminares com os ácidos dicarboxílicos com a catálise ácida.

% PVA	% Agente reticulante	mol HCl
9	1,8	0,0015
8,3	3,3	0,0015
		0,0015
7,6	4,6	0,003
		0,006
% em massa		

Para a reticulação do PVA utilizando o ácido bórico como agente reticulante, os testes preliminares foram realizados a 80 °C, no tempo de 30 min. As concentrações utilizadas encontram-se descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Estudos preliminares com o ácido bórico.

% PVA	% Ác. Bórico
3	1,5
	2
	1,5
6	2
	3,5
% em massa	

Os testes usando o persulfato de potássio como agente reticulante foram realizados a 70 °C no tempo de 30 min. As concentrações de PVA e persulfato encontram-se apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Estudos preliminares com $K_2S_2O_8$

% PVA	% $K_2S_2O_8$
9	1,5
8,3	2,5
7,7	3,5
% em massa	

Quando o PAA foi utilizado como agente reticulante, o PAA foi obtido *in situ* por meio da polimerização em solução do ácido acrílico, via radicais livres. Utilizou-se uma pequena concentração do persulfato de potássio como iniciador, solubilizado em água. Esta solução foi então adicionada à mistura de PVA e ácido acrílico, e aquecida a 70 °C por 3 h. As condições para a reticulação do PVA com o PAA foram estabelecidas de acordo com o trabalho de JIANQI e LIXIA (2002). Esses valores são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Testes prliminares de reticulação do PVA com PAA.

	7:3 - PVA:AA	3:7 - PVA:AA
% $K_2S_2O_8$	0,52	0,52
% AA	22,4	52,3
% PVA	52,3	22,4
% em massa		

3.1.3 Caracterização

Uma vez realizados os testes de *screening* com os diferentes agentes reticulantes, alguns casos foram selecionados para quantificar a variação da viscosidade, verificando a possível ocorrência de reticulação em um curto período de tempo.

Os equipamentos e materiais utilizados nessa etapa foram:

1. Reômetro AR-G2 da TA Instruments Ltd;
2. Geometria de cilindros concêntricos liso (*couette*);
3. Todos os reagentes descritos na Seção 3.1.1 .

A geometria utilizada para análise reológica dos polímeros, encontra-se ilustrada na Figura 3.2. Todos os testes foram realizados na mesma temperatura dos testes desenvolvidos no aparato experimental da Figura 3.1, igual a 70 °C.

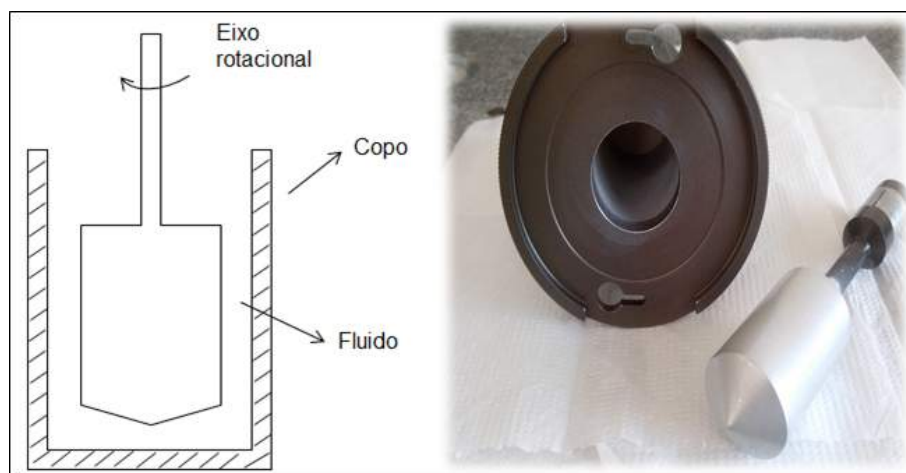


Figura 3.2: Geometria de cilindros concêntricos liso dos ensaios de reologia.

Para cada caso testado, todos os reagentes foram pesados em balança analítica, e homogeneizados em um béquer, exatamente antes do início do teste. Visto que todos os casos estudados, com exceção apenas do glutaraldeído, requerem o aumento da temperatura para iniciar a reação de reticulação, o tempo de preparo e homogeneização não influenciam os resultados obtidos.

Com o auxílio de uma seringa, transferem-se 20 mL da mistura homogênea para o copo da geometria (que já se encontra na temperatura do teste e com todas as calibrações necessárias, realizadas) e executa-se o procedimento experimental. O procedimento consiste em aplicar uma taxa de cisalhamento constante de 100 s^{-1} por 1 h. Esse tempo de análise foi definido por conta das necessidades do processo, já que se deseja que a reticulação do PVA gere um gel de elevada resistência mecânica em aproximadamente 30 min.

3.2 Testes de Reticulação

Primeiramente foi testada uma ampla gama de agentes reticulantes do PVA, conforme descrito na Seção 3.1. Com base nesses testes preliminares, definiram-se três casos para estudos mais detalhados. Os três casos selecionados foram:

1. Uso do persulfato de potássio como agente reticulante;
2. Uso do glutaraldeído como agente reticulante, na presença do ácido metanosulfônico;
3. Reticulação do PVA com PAA, obtido pela polimerização do ácido acrílico *in situ*, na presença de pequena quantidade de persulfato de potássio, utilizado como iniciador.

3.2.1 Análise reológica

O objetivo principal da análise reológica foi verificar como cada variável de entrada (concentração de PVA, concentração de agente reticulante e temperatura) afetava o valor da variável de saída (viscosidade). O plano experimental foi determinado de forma a possibilitar a obtenção de uma resposta satisfatória a partir de um número reduzido de experimentos.

Para o caso da reticulação conduzida com o persulfato de potássio, foi montado um plano experimental fatorial completo a três níveis, com três variáveis e com tréplica no ponto central, como pode ser observado na Tabela 3.7. O número de experimentos foi definido como: $NE = NL^{NV} + NR$, onde NL é o número de níveis, NV é o número de variáveis de entrada e NR é o número de réplicas no ponto central, obtendo-se assim um número total de 30 experimentos.

Para os testes usando o glutaraldeído e o PAA como agentes reticulantes, foram consideradas 4 variáveis de entrada: temperatura, concentração de PVA, de glutaraldeído e de ácido metanosulfônico; e temperatura, concentração de PVA, de ácido acrílico e de persulfato de potássio, respectivamente. Diante disso, montar um planejamento experimental fatorial completo a 3 níveis com tréplicas no ponto central, geraria 84 experimentos para cada caso, o que torna a execução do planejamento muito demorada. Dessa forma, para ambos os casos realizou-se o planejamento experimental com base no método composto central. Este método consiste em um modo econômico de obter a máxima quantidade de informações, com o menor número de ensaios. O plano foi constituído por três partes: cúbica, axial e central. 2^{NV} representa o número total de combinações referentes à parte cúbica de um plano experimental fatorial a 2 níveis, e $2NV$ é o número de combinações referentes à parte axial referente a um plano experimental do tipo cruz. Em ambos os casos estudados, o número de testes proposto foi: $2^4 = 16$ testes representados pelos vértice do cubo; $2 * 4 = 8$ testes referentes aos pontos axiais; 3 tréplicas no ponto central, totalizando 27 experimentos para cada caso.

Tabela 3.7: Planejamento experimental para os testes de reticulação com o persulfato de potássio.

Temperatura (°C)	Temperatura adimensional	% persulfato	% persulfato adimensional	% PVA	% PVA adimensional
60	-1	0,5	-1	3	-1
60	-1	0,5	-1	6	0
60	-1	0,5	-1	9	1
60	-1	2	0	3	-1
60	-1	2	0	6	0
60	-1	2	0	9	1
60	-1	3,5	1	3	-1
60	-1	3,5	1	6	0
60	-1	3,5	1	9	1
80	0	0,5	-1	3	-1
80	0	0,5	-1	6	0
80	0	0,5	-1	9	1
80	0	2	0	3	-1
80	0	2	0	6	0
80	0	2	0	9	1
80	0	3,5	1	3	-1
80	0	3,5	1	6	0
80	0	3,5	1	9	1
100	1	0,5	-1	3	-1
100	1	0,5	-1	6	0
100	1	0,5	-1	9	1
100	1	2	0	3	-1
100	1	2	0	6	0
100	1	2	0	9	1
100	1	3,5	1	3	-1
100	1	3,5	1	6	0
100	1	3,5	1	9	1

% em massa.

O planejamento experimental proposto para os ensaios de reticulação com o glutaraldeído, está apresentado nas Tabelas 3.8 e 3.9. O plano experimental proposto para os ensaios de reticulação com o PAA está apresentado nas Tabelas 3.8 e 3.10.

Tabela 3.8: Planejamento experimental para os testes de reticulação com o glutaraldeído e o ácido acrílico.

A	B	C	D
0	0	-2	0
1	-1	1	-1
1	1	1	1
1	-1	1	1
0	0	0	2
-1	-1	1	-1
-2	0	0	0
1	-1	-1	-1
-1	1	1	1
2	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	-2
-1	-1	-1	1
-1	1	-1	1
-1	1	-1	-1
1	1	-1	1
1	1	1	-1
0	0	0	0
-1	-1	1	1
-1	-1	-1	-1
0	0	0	0
0	-2	0	0
1	1	-1	-1
0	2	0	0
-1	1	1	-1
0	0	2	0
1	-1	-1	1

Tabela 3.9: Códigos usados para o plano experimental com o glutaraldeído.

	-1	0	+1
A = % PVA	3	6	9
B = % Glutaraldeído	1	2	3
C = % Ácido metanosulfônico	0,2	0,5	0,8
D = Temperatura (°C)	25	30	35

% em massa.

Tabela 3.10: Códigos usados para o plano experimental com o ácido acrílico

	-1	0	+1
A = % PVA	3	4,5	6
B = % Ácido acrílico	10	20	30
C = % Persulfato de potássio	0,2	0,5	0,8
D = Temperatura (°C)	60	70	80

% em massa.

O equipamento utilizado para a realização dos testes foi o reômetro AR-G2 da TA Instruments Ltd. A geometria utilizada foi a de cilindros concêntricos rugosa, apresentada na Figura 3.3. Fazendo uso de uma balança analítica, pesaram-se as referidas quantidades dos reagentes em um béquer e realizou-se a homogeneização da mistura. Com o auxílio de uma seringa, transferiam-se 20 mL para o copo da geometria (que já se encontrava na temperatura do teste e com todas as calibrações necessárias, realizadas) e executa-se o procedimento experimental. O procedimento consistia em aplicar uma taxa de cisalhamento constante de 1 s^{-1} , por 30 min. observando-se a evolução de viscosidade.

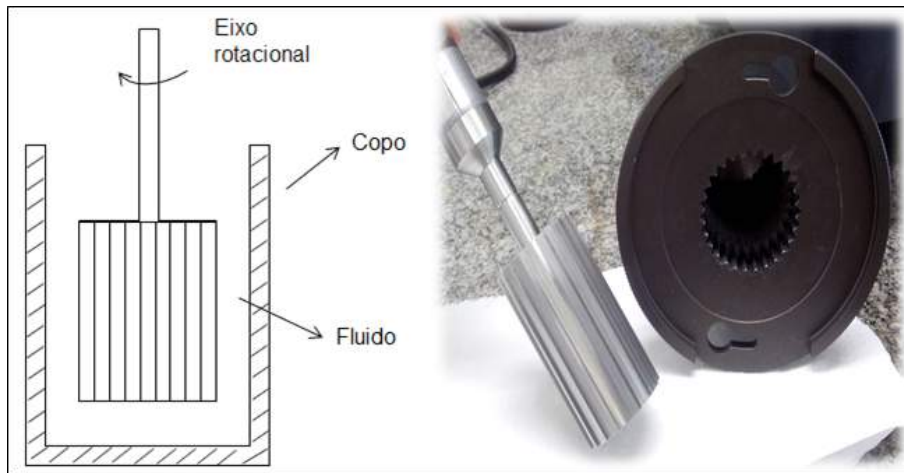


Figura 3.3: Geometria de cilindros concêntricos ranhurado nos ensaios de reologia.

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Como a técnica de FTIR tem a função de identificar os principais grupamentos funcionais por meio da vibração dos grupos, utilizou-se a técnica para caracterizar as mudanças químicas e estruturais no hidrogel final, com o objetivo de avaliar a estrutura do polímero final e comprovar a ocorrência de reticulação no material. Os espectros foram obtidos utilizando o espectrômetro fabricado pela ThermoScientific, modelo Nicolet 6700.

Como metodologia de análise, secava-se o polímero considerado reticulado, em estufa de recirculação a uma temperatura de 50 °C por 48 horas. Após o tratamento térmico, realizava-se a análise do material sólido na temperatura ambiente, sendo feitas 84 varreduras, na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , que é a região conhecida como do infravermelho médio. Os espectros de FTIR foram analisados utilizando o modo de transmitância e com ajuste da linha de base. Após as análises, as principais bandas de vibração foram associadas a grupos químicos.

Vale ressaltar que todas as amostras foram analisadas com o auxílio da técnica de reflectância total atenuada (ATR), que consiste em um acessório muito utilizado para obter espectros de infravermelho de superfícies sólidas de polímeros. A técnica mede as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com uma amostra. De acordo com a técnica, uma ponteira pressiona o material sólido, mantendo-o em contato com o cristal de elevado índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. O feixe de infravermelho incidente atinge a superfície do cristal, criando uma onda evanescente, que se propaga até o interior da amostra (fina camada de 0,2 a 0,5 μm) que é mantida em contato com o cristal. Nas regiões em que a amostra absorve energia, a onda é atenuada ou alterada. A energia atenuada retorna para o feixe e sai pela extremidade oposta do cristal, atingindo assim o detector e gerando o espectro de infravermelho.

Vários tipos de cristais são empregados para análises de ATR, mas os cristais normalmente utilizados são de seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) ou diamante. Para a realização dessas análises, o equipamento utilizado possui um cristal de diamante, como pode ser observado na Figura 3.4.



Figura 3.4: Espectrômetro de FTIR com acessório de ATR.

3.2.3 Ensaios mecânicos

Com o intuito de obter a caracterização das propriedades mecânicas dos diferentes polímeros reticulados, ensaios de tração foram realizados no equipamento EMIC DL 2000, usando uma célula de carga de 500 N. Na Figura 3.5 pode-se observar o equipamento montado para o teste de tração.



Figura 3.5: Equipamento EMIC usado nos teste de tração.

Para a realização dos ensaios de tração, fez-se necessária a confecção dos respectivos corpos de prova. Sabendo que a temperatura é uma variável fundamental para iniciar o processo de reticulação, elaborou-se uma metodologia de confecção dos corpos de prova, de tal forma que a reação de reticulação ocorresse dentro do molde. Assim, para o teste de tração utilizou-se uma placa de metal vazada com formatos retangulares de 9,5 mm de largura, 63,5 mm de comprimento e 2,0 mm de espessura, como pode ser observado na Figura 3.6.



Figura 3.6: Placa molde usada para a confecção dos corpos de prova para os testes de tração.

Inicialmente, a mistura homogênea de PVA e agente reticulante é líquida. Dependendo das referidas concentrações, as misturas podem ser fluidas e de baixa viscosidade, comparáveis à da água. Com o intuito de se conseguir manter a mistura dentro do molde durante a reação de reticulação, forraram-se os retângulos vazados com papel alumínio.

Para o preparo da mistura, fazendo uso de uma balança analítica, pesavam-se as referidas quantidades dos reagentes em um béquer e realizava-se a homogeneização destes. Colocava-se então o sistema elaborado para moldar o corpo de prova sobre a placa de aquecimento IKAMAG C-MAG HS 7, a uma temperatura de 80 °C. Adicionava-se a mistura homogênea aos orifícios da placa molde e então tampava-se a placa com uma outra placa de metal com o mesmo tamanho, também forrada com papel alumínio. A placa utilizada como tampa era forrada apenas para que o molde do material reticulado não grudasse na placa, facilitando assim a desmoldagem. O esquema experimental pode ser observado na Figura 3.7. O aquecimento era mantido por 40 min. Após esse tempo, a placa utilizada como tampa era removida e então deixava-se o sistema em repouso por mais 10 min. Depois disso, removia-se a placa de metal do aquecimento e retiravam-se os corpos de prova da forma retangular e do papel alumínio.

Ao se retirar o molde de placa do aquecimento, os corpos de prova podiam ser facilmente removidos dos moldes e utilizados nos testes de tração.

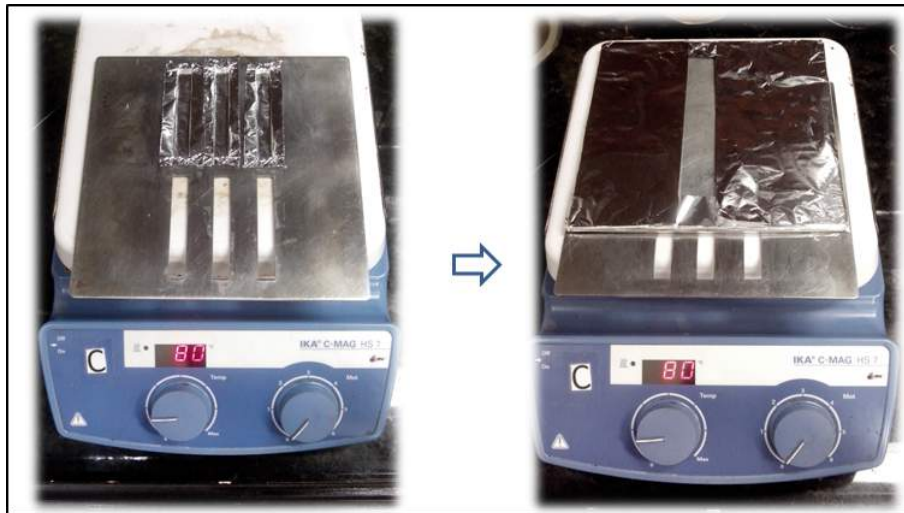


Figura 3.7: Placa molde para os testes de tração.

Os ensaios de tração tinham como objetivo comparar a resistência mecânica dos diferentes materiais gerados nos três casos estudados detalhadamente. Como será mostrado adiante, os corpos de prova para esses ensaios foram obtidos com muitas bolhas. Diante disso, não se seguiram as normas ASTM, pois elas explicitam que o corpo de prova não pode conter bolhas; porém, elas foram utilizadas como base, ou seja, a única diferença é que os corpos de prova analisados estão repletos de bolhas e não possuem o formato gravata, mas tais diferenças não impedem de se alcançar o objetivo. Assim sendo, uma vez prontos os corpos de prova, com o auxílio de um paquímetro determinou-se um "pescoço" de 20 mm, marcando a região com uma caneta. As extremidades do corpo de prova foram presas nas garras do equipamento e o ensaio de tração foi realizado aplicando uma velocidade de alongamento de 10 mm/min.

No início do ensaio grandes erros podem ser cometidos. Por exemplo, se o corpo de prova não estiver bem alinhado, os esforços assimétricos podem levar a falsas leituras das deformações para uma dada carga aplicada. Deve-se portanto centrar bem o corpo de prova na máquina, para que a carga seja efetivamente aplicada na direção do eixo longitudinal.

3.3 Eficiência de tamponamento

Uma vez definidos os casos de interesse, deseja-se verificar se os mesmo sistemas propostos possuem a capacidade de gerar um gel resistente o suficiente para obstruir as fissuras da formação rochosa. Diante desta finalidade, dois tipos de testes foram desenvolvidos:

1. Testes em tubos de ensaio;
2. Testes em unidades pressurizadas.

3.3.1 Tubos de ensaio

O tubo de ensaio pode simular uma grande fissura na formação rochosa. Portanto, o objetivo desse ensaio é analisar se o gel é capaz de obstruir o fluxo de água através de um tubo de ensaio preenchido com o gel reticulado a avaliar a resistência à passagem de água.

Materiais

A seguir estão descritos os materiais utilizados nos testes em tubo de ensaio. A unidade experimental pode ser observada na Figura 3.8.

1. Tubos de ensaio de vidro e com tampa rosqueada, com diâmetro interno de 1,6 cm e externo de 1,8 cm;
2. Placa de agitação (IKAMAG, C-MAG HS 7) acoplada a um controlador de temperatura (IKAMAG, ETS - D5), para controlar a temperatura do banho ao longo do processo;
3. Agitador magnético;
4. Cuba de vidro com silicone, usada como banho térmico para manter a temperatura desejada do processo;
5. Suporte universal e garras;
6. Tela, com a finalidade de suportar o gel reticulado, caso necessário;
7. Elásticos, utilizados para fixar a tela no tubo de ensaio;
8. Béquer.



Figura 3.8: Aparato experimental usado para preparo da solução usada nos testes em tubo de ensaio.

Metodologia

Para avaliar a eficiência de tamponamento das concentrações analisadas, determinou-se como base uma massa total de 15 g. Fazendo uso de uma balança analítica, pesavam-se as referidas quantidades dos reagentes em um béquer, deixado sob agitação magnética até a completa homogeneização da mistura. Vertia-se a mistura homogeneizada para o tubo de ensaio, mantidos imersos no banho a uma temperatura de 80 °C por 40 min. Vale ressaltar que o fundo de vidro do tubo foi removido, vertendo-se os 15 g da mistura de tal forma que o fundo do tubo era constituído pela tampa rosqueada, como pode ser observado na Figura 3.9.

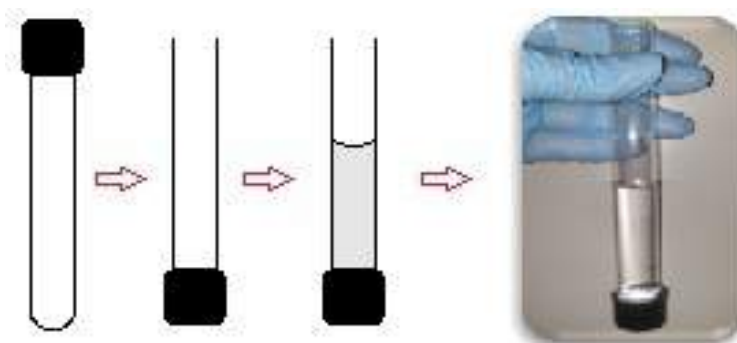


Figura 3.9: Tubos de ensaio utilizados nos testes de tamponamento.

Após os 40 min, os tubos eram retirados do banho, removendo-se a tampa, e colocando-se uma tela, com o auxílio de um elástico. Prendia-se o tubo na posição vertical, usando um suporte universal equipado com uma garra, e adicionava-se água sobre o gel reticulado até a borda do tubo. O sistema descrito era deixado em repouso por até 30 dias. A tela tinha a função de reter o material reticulado, caso o mesmo se desprendesse do tubo. Ao mesmo tempo, a tela não impede a passagem da água, caso esta permeasse o gel. O esquema experimental pode ser observado na Figura 3.10.

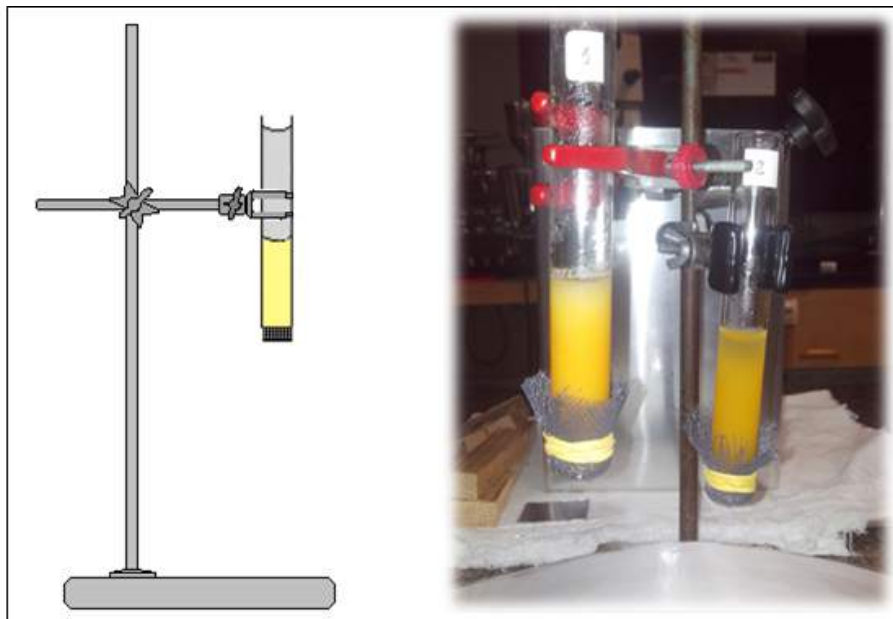


Figura 3.10: Tubos de ensaio utilizados nos testes de tamponamento após a fixação das telas.

3.3.2 Unidade pressurizada

Os testes de tamponamento realizados nos tubos de ensaio fornecem informações úteis uma noção sobre a resistência dos géis reticulados à passagem de um outro fluido. Porém, a pressão exercida pela fase fluida era bem pequena, praticamente igual à pressão atmosférica. Diante disso, desenvolveu-se uma unidade experimental para simular as fissuras da formação rochosa, porém com uso de valores mais elevados de pressão.

Materiais

A seguir estão descritos os materiais utilizados para a construção das duas unidades experimentais, que podem ser observadas nas Figuras 3.11 e 3.12.

1. Tubo de policarbonato com tampas rosqueadas nas extremidades, com diâmetro interno de 3 cm e comprimento de 40 cm;
2. Tampa de policarbonato para o tubo, vazada com furos de 3 mm de diâmetro;
3. Tubo em aço com diâmetro interno de 2 cm e comprimento de 45 cm;
4. Duas válvulas utilizadas para sistemas de tubos de aço inoxidável, conectadas às extremidades do tubo;
5. Manômetros;
6. Mangueiras para transporte de N_2 ;
7. Suporte em ferro, estilo grade;
8. Cilindro de nitrogênio;
9. Suporte universal;
10. Garras de fixação;
11. Esferas de vidro com diâmetro de 3,5 a 4 mm, doadas pela empresa Duralon Comercial e Industrial;
12. Banho térmico da Haake Phoenix, modelo C35P;
13. Béquer.

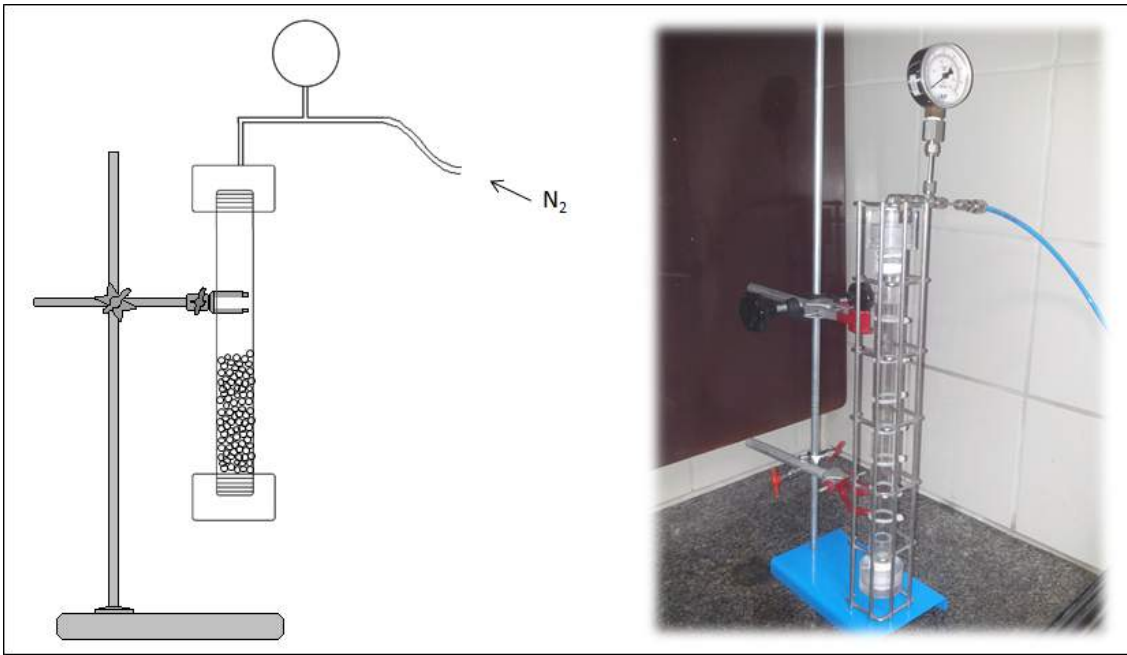


Figura 3.11: Unidade experimental pressurizada com o tubo de policarbonato.

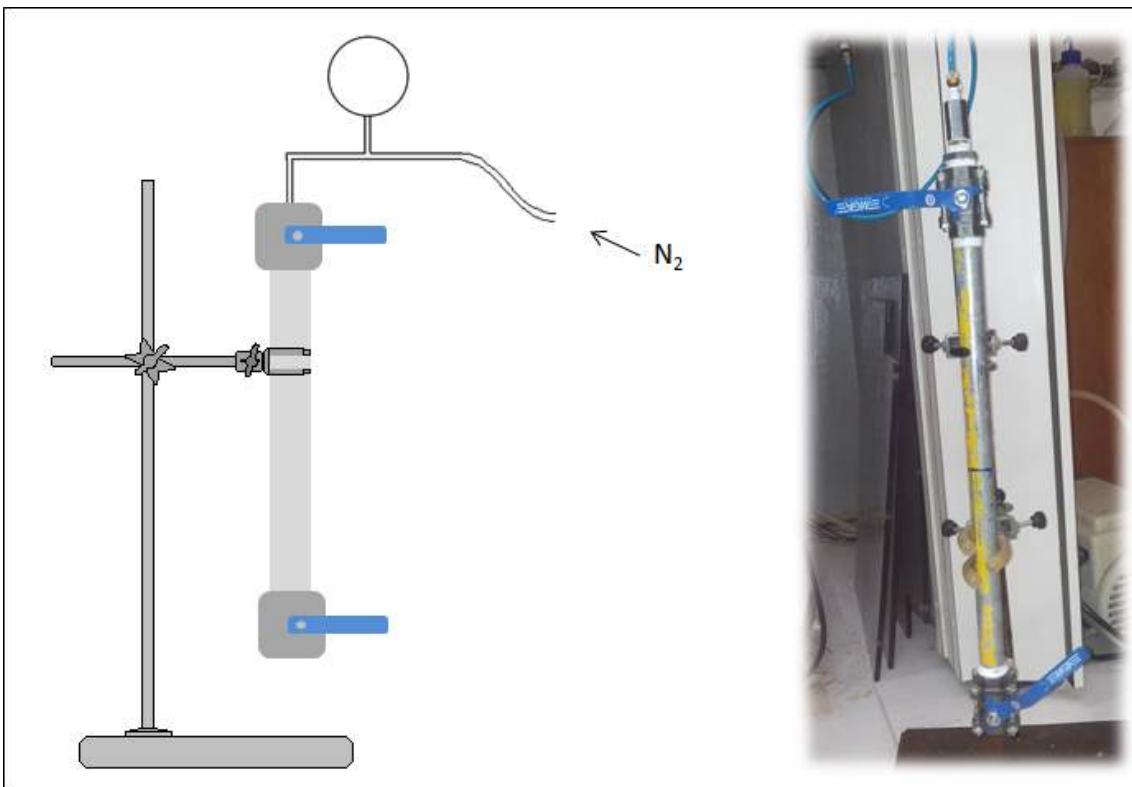


Figura 3.12: Unidade experimental pressurizada com o tubo de aço.

Metodologia

O procedimento experimental usado em ambas as unidades pressurizadas foram os mesmo e também bem parecidos com os testes conduzidos com o tubo de ensaio. Primeiramente, pesavam-se em balança analítica as referidas quantidades dos reagentes do caso a ser estudado, usando uma massa total de 50 g. Colocava-se a mistura sob agitação magnética por aproximadamente 10 min, para completa homogeneização. Em seguida, deixava-se a solução por 30 min em repouso, para que ocorresse a eliminação de todas as bolhas.

No caso do tubo de policarbonato, obstruía-se uma de suas extremidades com a tampa rosqueada fechada (que não estava conectada ao manômetro). Para o tubo em aço, bastava fechar a válvula de uma das suas extremidades. Pelo lado aberto de ambos os tubos, preenchia-se até a metade com as esferas de vidro e a mistura homogênea.

O tubo era então inserido no banho que já se encontrava na temperatura de 80 °C, para que assim se iniciasse o processo de reticulação, permanecendo no aquecimento por 1 hora. Vale ressaltar que toda a região preenchida com as esferas e a mistura homogênea ficava submersa no banho.

Para os testes com o tubo de policarbonato, após ser retirado do banho, substituía-se a tampa utilizada pela tampa perfurada, adicionava-se água à parte vazia do tubo, fechando a extremidade livre com a tampa acoplada ao manômetro e conectando-o à linha de nitrogênio. Encaixava-se o tubo no suporte de ferro, prendendo-o verticalmente a um suporte universal com o auxílio de garras. Colocava-se um béquer na extremidade do tubo, caso ocorresse vazamento de água, e então abria-se a válvula de nitrogênio, pressurizando o sistema lentamente e gradativamente até alcançar 100 psi.

Com o tubo em aço, abria-se totalmente a válvula da extremidade com o gel reticulado, adicionava-se água à parte vazia do tubo e conectava-se essa extremidade à linha de nitrogênio, mantendo a válvula aberta. Prendia-se o tubo verticalmente em um suporte universal com o auxílio de garras e abria-se a válvula de nitrogênio, pressurizando o sistema lentamente e gradativamente até alcançar 100 psi. Novamente, colocava-se um béquer na extremidade do tubo, caso ocorresse vazamento de água.

3.4 Análise Estatística

Com base nos dados de reticulação do PVA, foi possível realizar uma análise estatística dos resultados obtidos nos ensaios de reologia e de tração. Nos ensaios foram realizadas tréplicas, permitindo assim o desenvolvimento de uma análise estatística baseada no modelo de distribuição normal, calculando-se a média amostral, variância, desvio padrão e erro. As fórmulas utilizadas são apresentadas abaixo:

∞ Média amostral

$$X = \sum_i^N \mathbf{p}_i \mathbf{x}_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \mathbf{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{x}_i}{N} \quad (3.1)$$

∞ Variância amostral

$$\mathbf{S}_x^2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i (\mathbf{x}_i - X)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{N}\right) (\mathbf{x}_i - X)^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{x}_i - X)^2}{N - 1} \quad (3.2)$$

∞ Desvio padrão

$$\mathbf{S}_x = \sqrt{\mathbf{S}_x^2} \quad (3.3)$$

∞ Erro experimental

$$E = \frac{2 \cdot \mathbf{S}_x}{\sqrt{N}} \quad (3.4)$$

Sendo N o número de réplicas.

Com base nos ensaios de reologia, foi também proposto o desenvolvimento de um modelo empírico para cada caso estudado. Esses modelos são apresentados no Capítulo 4, tendo sido desenvolvidos com auxílio do Software Statistica versão 7.0 da Stat Soft Inc.

Realizou-se a modelagem de forma iterativa. Inicialmente foi proposto um modelo preliminar e, caso o coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o modelo fosse insatisfatório (abaixo de 0,7), o modelo era descartado e um novo modelo era proposto. Assim, novos modelos foram sendo propostos, até encontrar um modelo com o coeficiente de correlação suficientemente próximo a 1.

Tendo-se selecionado o modelo, os parâmetros não significativos (que apresentam significância menor que 0,05) foram progressivamente descartados, partindo-se do menos significativo para o mais significativo. Diante disso, o coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o modelo era novamente calculado. Caso ocorresse uma queda relevante no valor do coeficiente, o parâmetro removido era novamente adicionado ao modelo. Caso a queda do coeficiente de correlação não ocorresse de forma pronunciada, o parâmetro era então definitivamente descartado.

Dessa forma, o objetivo principal dessa etapa foi desenvolver modelos capazes de descrever satisfatoriamente a reticulação do PVA nos casos estudados, obtendo-se assim a correlação da variável de saída (viscosidade) com as variáveis de entrada (tempo, temperatura e concentração de cada reagente utilizado) e com o menor número possível de parâmetros.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo tem como objetivo, apresentar as análises e caracterizações dos géis reticulados de PVA. Na Figura 4.1 é apresentado o fluxograma com as etapas de desenvolvimento do trabalho descritas no Capítulo 3. Seguindo a ordem cronológica, dividiu-se o presente capítulo em 3 seções. A primeira seção evidencia os resultados dos testes de *screening*, definindo-se os casos de reticulação estudados mais detalhadamente na seção posterior. Na segunda seção, os resultados das análises e caracterizações dos casos de reticulação escolhidos são apresentados. Na terceira e última seção, apresentam-se os testes de eficiência de tamponamento, com o objetivo de avaliar os casos de reticulação escolhidos em termos da eficiência para selar as formações rochosas.

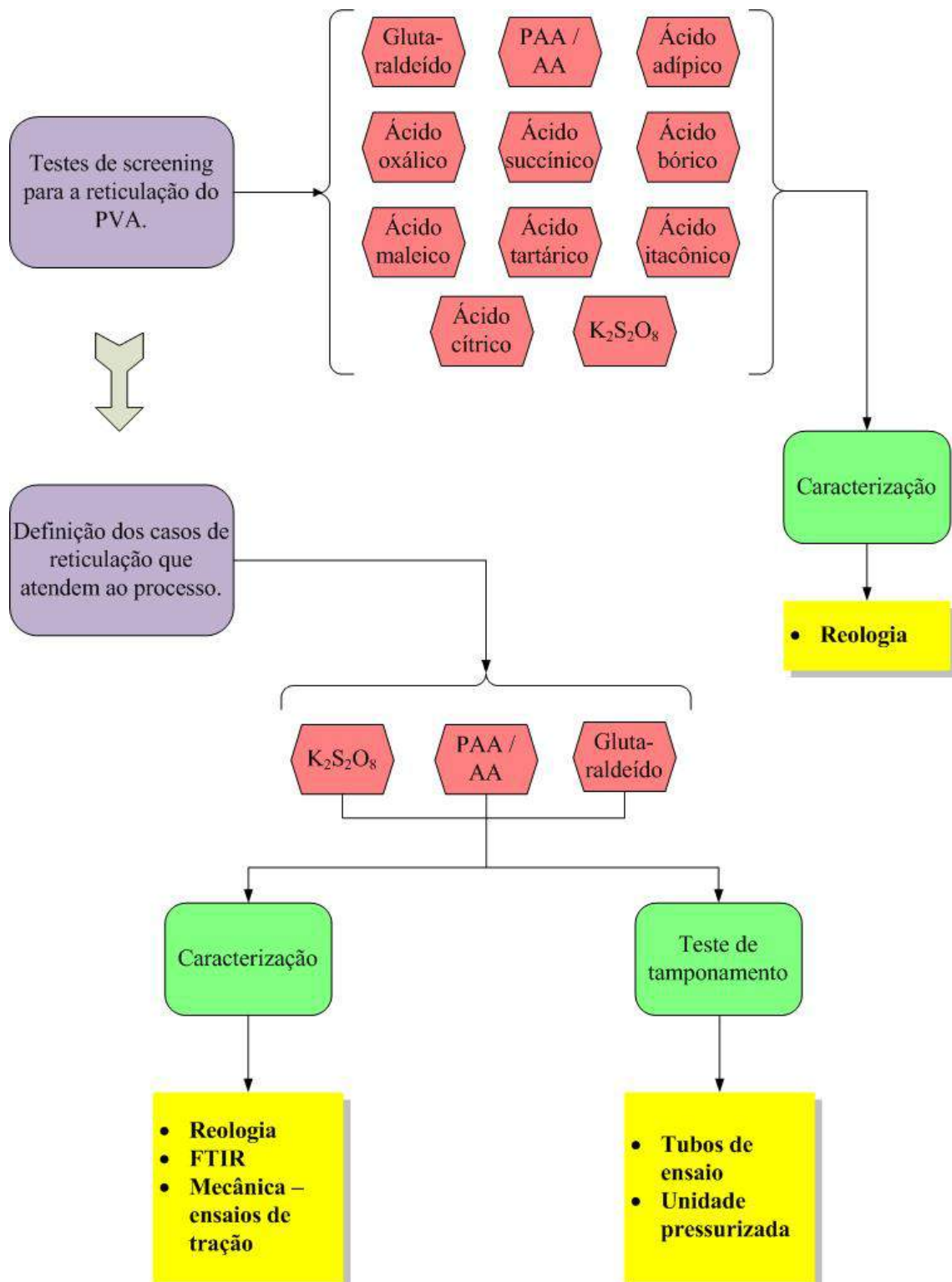


Figura 4.1: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

4.1 Testes de *screening*

Como mencionado no capítulo 2, verificou-se que o PVA pode ser reticulado por diferentes agentes difuncionais, principalmente os diácidos e os dialdeídos. Diante disso, iniciou-se uma busca por possíveis casos de reticulação do PVA que atendam as necessidades do processo: formação de géis resistentes em no máximo 30 min e na faixa de temperaturas entre 60 °C e 120 °C. Sendo assim, os agentes reticulantes testados nessa etapa preliminar são aqueles apresentados na Figura 4.2, juntamente com suas respectivas estruturas moleculares.

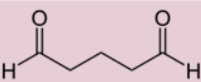
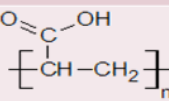

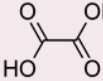
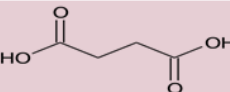
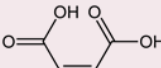
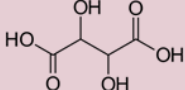
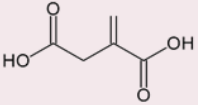
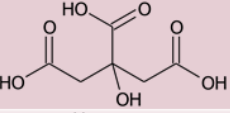
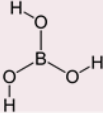
AGENTE RETICULANTE	ESTRUTURA
Glutaraldeído	
Poli (ácido acrílico)	
Ácido adípico	
Ácido oxálico	
Ácido succínico	
Ácido maleico	
Ácido tartárico	
Ácido itacônico	
Ácido cítrico	
Ácido bórico	
Persulfato de potássio	$K_2S_2O_8$

Figura 4.2: Agentes reticulantes e suas respectivas estruturas moleculares.

O objetivo dessa etapa inicial do trabalho, foi realizar a reticulação do PVA com os diferentes agentes reticulantes mostrados na Tabela 4.2 e assim encontrar um processo que atendesse aos seguintes requisitos:

- ☞ Reticular na faixa de temperatura de 60°C a 120°C;
- ☞ Reticular em um tempo aproximado de 30 min;
- ☞ Formar um gel de elevada resistência mecânica.

Os agentes reticulantes foram escolhidos para essa etapa inicial em função da multifuncionalidade, da descrição na literatura e na disponibilidade simples e barata. Diante de todos os possíveis agentes reticulantes do PVA vistos na revisão bibliográfica, o glutaraldeído se destaca, sendo usado em inúmeros estudos. Assim sendo, utilizou-se como base as patentes de SANDIFORD *et al.* (1987) e AUDEBERT *et al.* (1998), em que a reticulação do PVA com glutaraldeído foi usada para combater a perda de circulação.

O processo de reticulação com o glutaraldeído não requer temperaturas elevadas, bastando um meio ácido para que ocorra a protonação do glutaraldeído e assim se inicie a formação das pontes acetais (SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2012). Por isso, a reticulação se inicia imediatamente após a adição da mistura de HCl e glutaraldeído à solução de PVA na temperatura ambiente.

As soluções 3% e 6% de PVA foram reticuladas com 10% e 20% de glutaraldeído, usando 5% ou 10% de ácido clorídrico ou metanossulfônico como catalisador. Em todos os casos a reticulação ocorre de forma rápida: ou seja, em poucos minutos observa-se a formação de uma estrutura compacta, devido à formação das pontes acetais, como é mostrado na Figura 4.3. Quando o ácido metanossulfônico foi utilizado como catalisador, observou-se um acréscimo no tempo de reticulação, devido ao fato dele ser um ácido mais fraco que o HCl. Contudo, o acréscimo de tempo é pequeno, de maneira que a utilização no lugar do HCl é viável, pois o ácido metanossulfônico proporciona menores problemas de corrosão.

Os hidrogéis produzidos pela reticulação do PVA com o glutaraldeído não se mostram muito resistentes inicialmente, sendo desestruturados com leves compressões por uma espátula. No entanto, à medida que a água presente no interior desse hidrogel vai sendo eliminada, observa-se grande aumento da resistência mecânica. Isso se explica pelo fato da capacidade de absorção de água do hidrogel de PVA reticulado com glutaraldeído ser bruscamente afetada pelo grau de reticulação. Com o avanço do tempo de reação, observa-se o crescimento do grau de reticulação, levando ao aumento da resistência mecânica do material e à eliminação de água, como é mostrado na Figura 4.3 (KIM *et al.*, 1993).

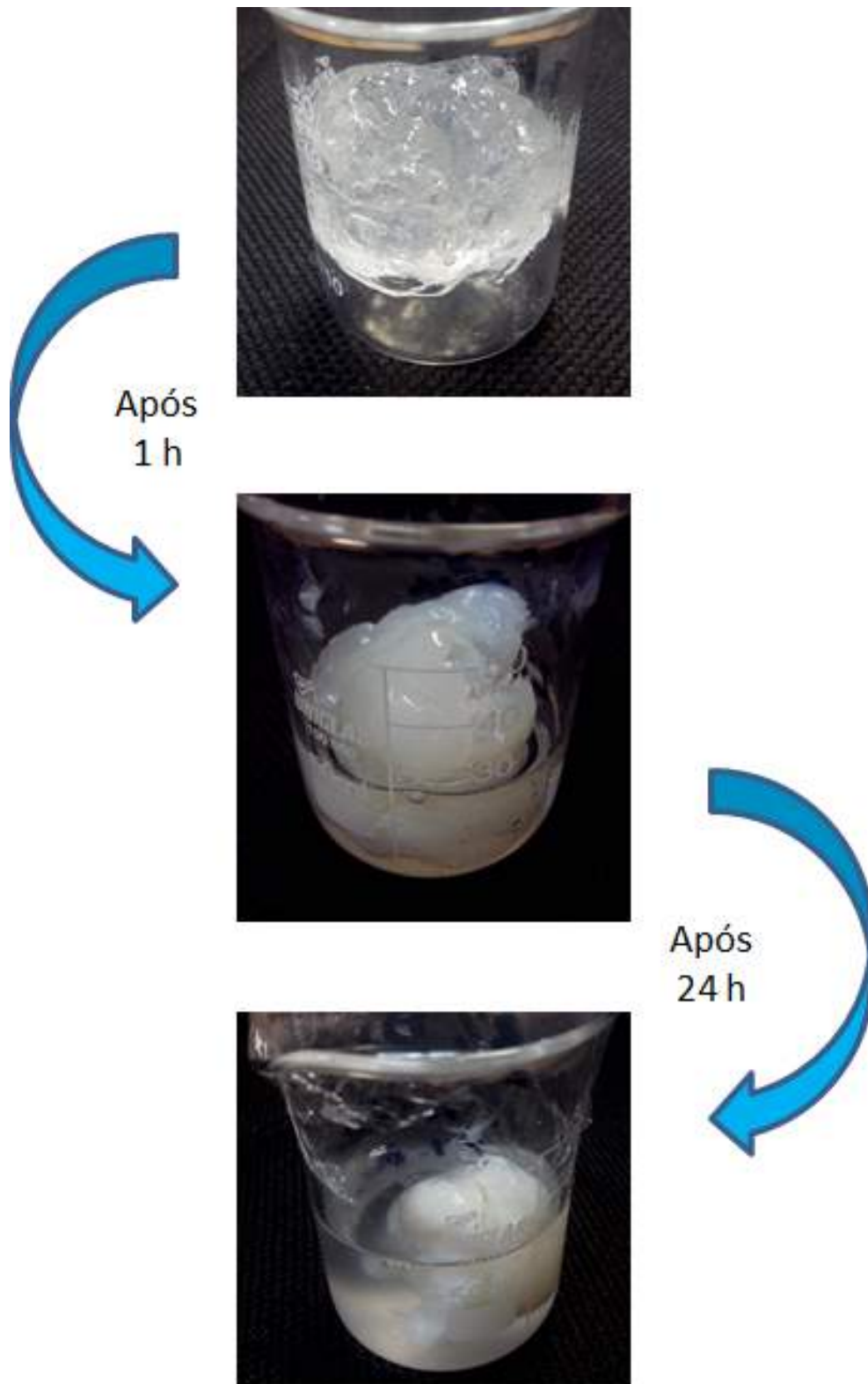


Figura 4.3: Hidrogel reticulado de 6% PVA com 10% glutaraldeído e 5% ácido clorídrico.

Com relação à influência da concentração de glutaraldeído, nos testes preliminares foi possível observar que a maior concentração ocasionou a reticulação mais rápida do hidrogel, levando à uma maior eliminação de água, quando comparado com o hidrogel preparado com menor concentração de glutaraldeído, para um mesmo tempo de reação.

Outro fator que indica o crescimento do grau de reticulação do hidrogel de PVA e glutaraldeído com o aumento do tempo é a perda de cristalinidade da estrutura sólida. Como pode ser observado na Figura 4.3, o avanço da reação leva não só a uma contração de volume do hidrogel, mas também faz com que o gel fique esbranquiçado, indicativo do aumento do grau de reticulação.

Diante dos dados apresentados, observa-se que a reticulação do PVA com glutaraldeído resulta em um sólido reticulado com boa resistência mecânica. Conclui-se ainda que se pode variar as concentrações dos reagentes para tentar obter um gel com resistência mecânica suficiente para obstruir fissuras. No entanto, o glutaraldeído tem a desvantagem de apresentar elevada toxicidade. Devido a isso, outros agentes reticulantes foram testados, na esperança de também produzirem géis de elevada resistência, porém não tóxicos.

De forma geral, os ácidos dicarboxílicos são relatados em inúmeros trabalhos como bons reticulantes do PVA. Assim sendo, selecionaram-se alguns desses ácidos para os testes preliminares: ácido oxálico, cítrico, maleico, succínico, tartárico, itacônico e adípico. A fim de conseguir sempre realizar uma análise comparativa da reticulação do PVA com esses ácidos, utilizou-se a mesma temperatura (70°C) e concentrações em todos os casos.

As reações de reticulação do PVA com esses ácidos dicarboxílicos foram mantidas em aquecimento por 3 h. Mesmo após todo esse tempo, visualmente não se observou qualquer variação da viscosidade das soluções, contradizendo a hipótese da formação das reticulações. Apesar de não ser possível observar visualmente a ocorrência de reticulação por aumento da viscosidade, todas as reações analisadas com ensaios de reologia, para possibilitar a quantificação da ocorrência ou não do crescimento da viscosidade. As curvas de viscosidade em função do tempo em escala logarítmica para esses ensaios reológicos são mostradas das Figuras 4.4 a 4.9.

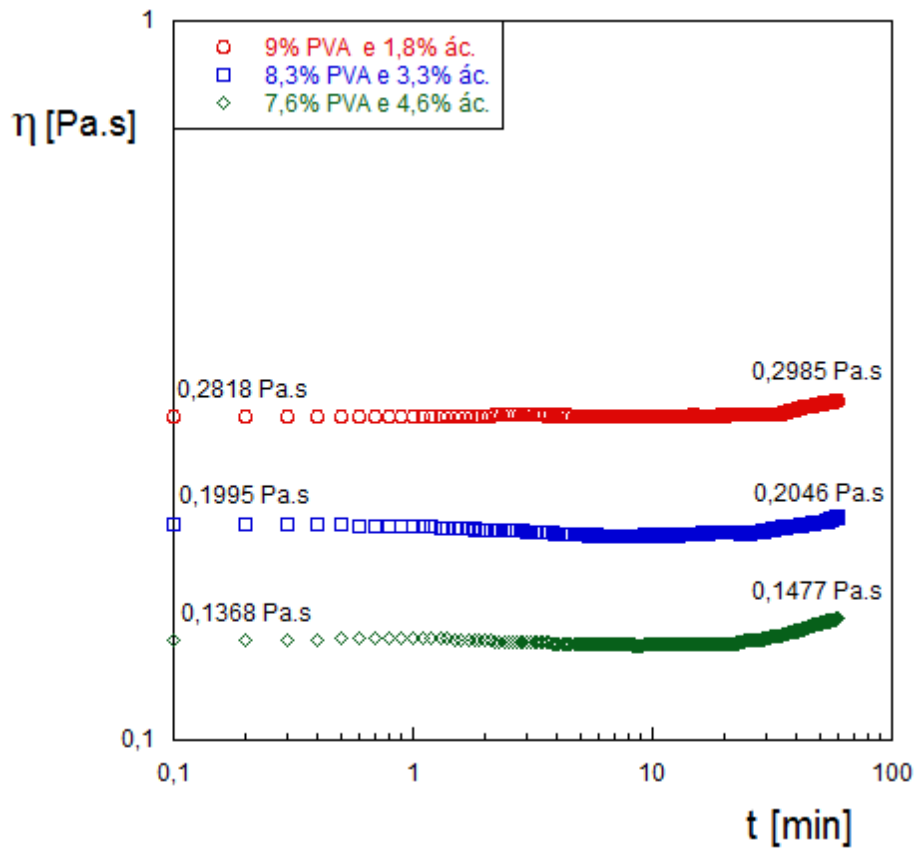


Figura 4.4: Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido itacônico a 70 °C.

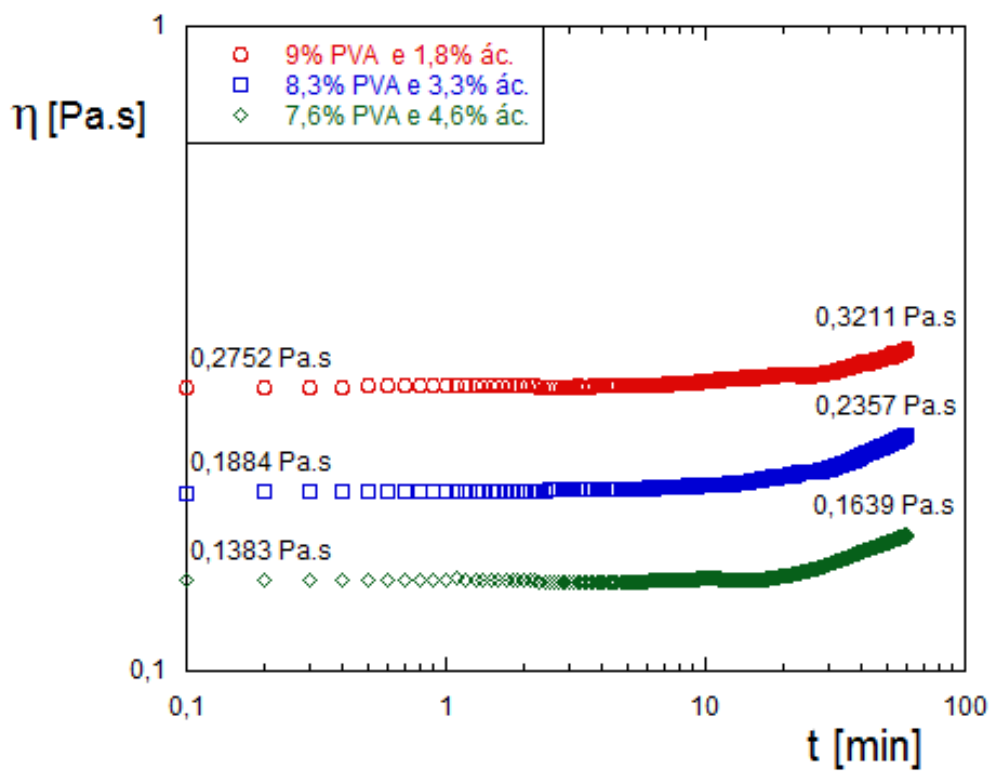


Figura 4.5: Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido succínico a 70 °C.

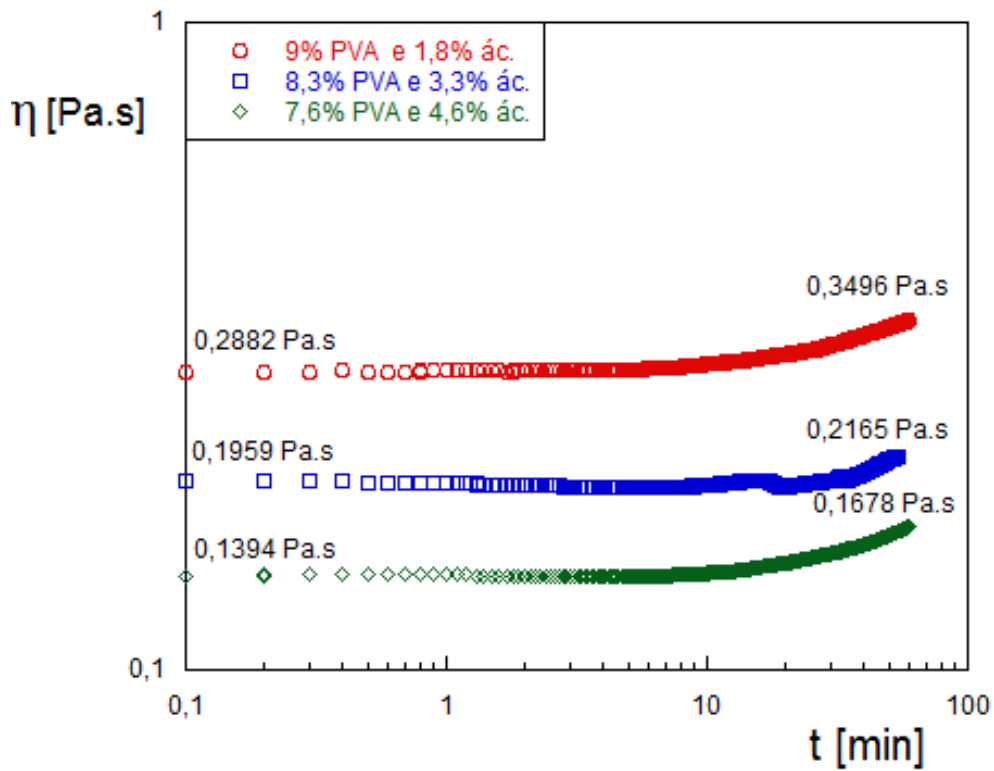


Figura 4.6: Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido cítrico a 70 °C.

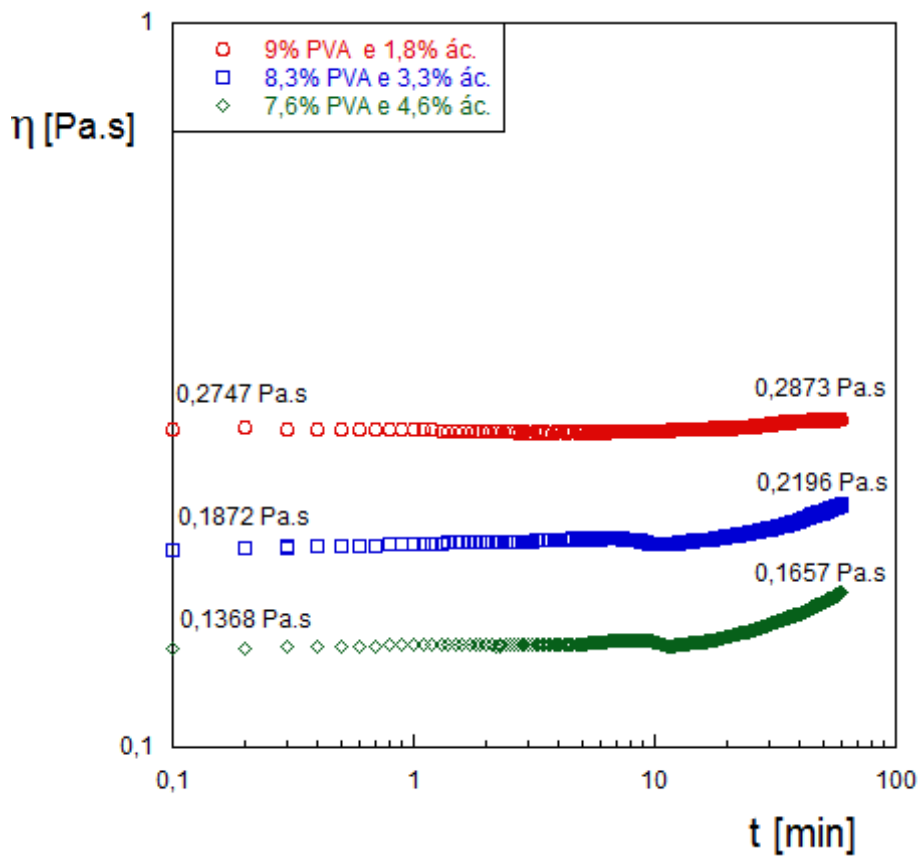


Figura 4.7: Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido adípico a 70 °C.

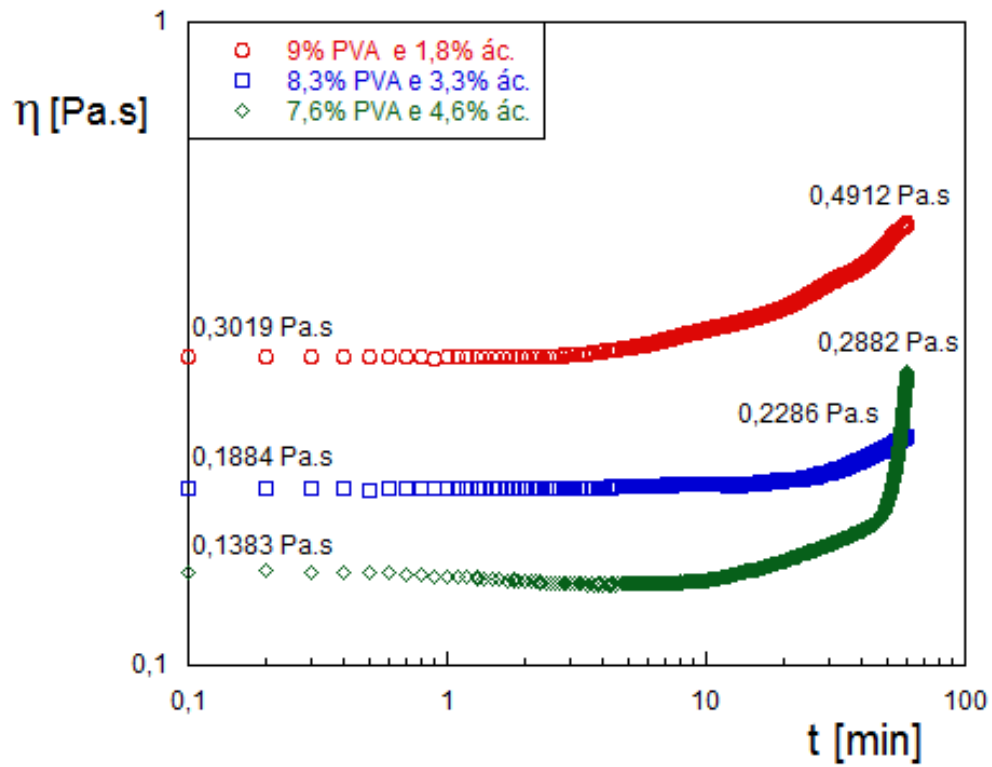


Figura 4.8: Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido maleico a 70 °C.

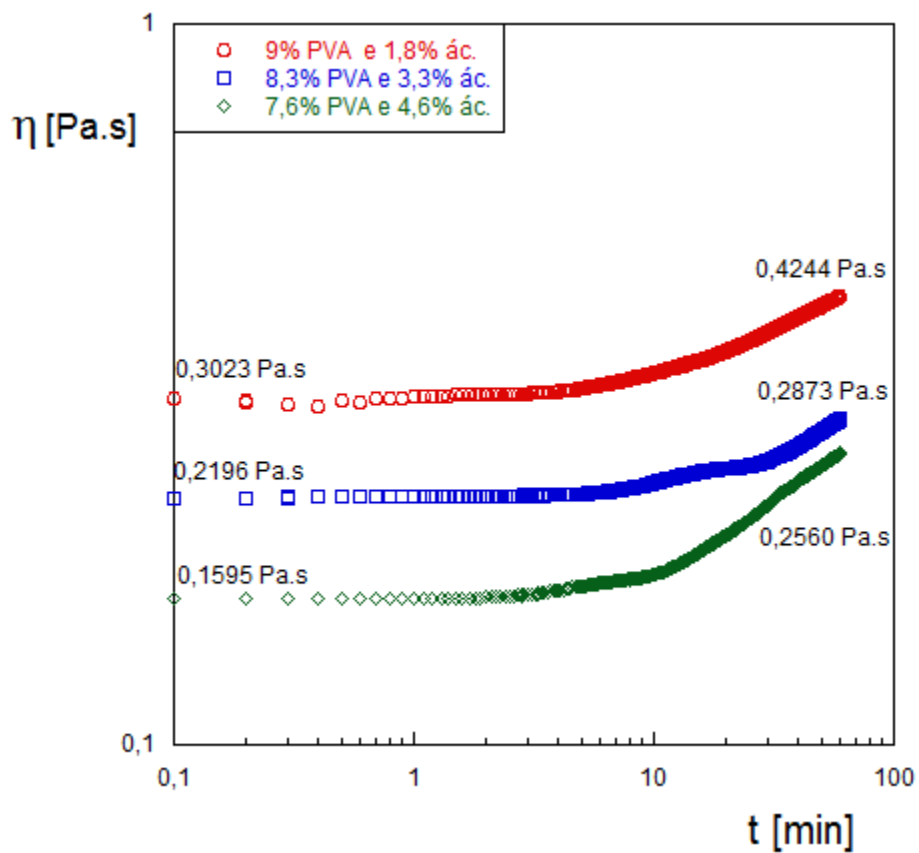


Figura 4.9: Variação da viscosidade com o tempo para o PVA reticulado com ácido tartárico a 70 °C.

Como pode ser observado nos gráficos de viscosidade das Figuras 4.4 a 4.9, em todos os ensaios, após uma hora de reação observou-se o crescimento da viscosidade das soluções, porém muito pequeno. Diante disso, não se pode dizer que não ocorreu a reticulação do PVA com esses ácidos dicarboxílicos, mas sim que as reações são muito lentas. Esses dados incorporam informações de literatura, dado que os testes reportados foram realizados a altas temperaturas e por longos tempos (120 °C a 5 h por exemplo).

Segundo KUDOH *et al.* (2013) e BOLTO *et al.* (2009), o aumento da temperatura promove maior reticulação do material. Então, acredita-se que a ausência de reticulação expressiva em pouco tempo se deve ao fato da utilização de uma temperatura relativamente baixa. Todos os relatos encontrados na literatura referentes à reticulação do PVA com os ácidos dicarboxílicos utilizaram temperaturas mais elevadas, normalmente acima de 100 °C, como no caso de SINGHA *et al.* (2009), que relatou a reticulação com ácido maleico a temperaturas maiores que 120 °C, ou KUDOH *et al.* (2013), que relatou bons resultados para a reticulação com o ácido succínico acima de 140 °C. Essas temperaturas no entanto são inadequadas para o processo em estudo.

Sabe-se também que a reação de esterificação que ocorre entre o ácido carboxílico e o álcool pode atingir o equilíbrio em poucas horas, quando se utilizam pequenas quantidades de um ácido forte. A protonação do oxigênio da carbonila facilita o ataque nucleofílico (SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2012). Por isso, com o intuito de acelerar o processo de reticulação com os ácidos dicarboxílicos, alguns casos foram testados utilizando HCl como catalisador. Entretanto, novamente não foi observado qualquer aumento significativo da viscosidade mesmo após as 3 h de reação.

Como o objetivo é aplicar da reticulação do PVA em temperaturas mais baixas, como 60 °C, não se aumentou a temperatura das reações, conforme sugere a literatura, como tentativa de obter materiais mais reticulados. Assim sendo, diante da ausência de formação de hidrogel reticulado com boa resistência mecânica nas condições testadas, a possibilidade de utilizar esses ácidos dicarboxílicos como reticulantes do PVA foi descartada.

Segundo SHIBAYAMA *et al.* (1988) e OCHIAI *et al.* (1981), o íon borato apresenta forte tendência de reticular com o PVA mesmo na temperatura ambiente. Realizaram-se então, testes preliminares de reticulação do PVA, utilizando o ácido bórico como agente reticulante. Os ensaios foram realizados a 80 °C. No tempo máximo de 20 minutos foi possível constatar a formação dos hidrogéis, como pode ser observado nas Figura 4.10 e 4.11.



Figura 4.10: Reticulação do PVA com o ácido bórico a 80 °C - (A) 3% PVA e 1,5% ácido bórico e (B) 3% PVA e 2% ácido bórico.



Figura 4.11: Reticulação do PVA com o ácido bórico a 80 °C - (A) 6% PVA e 2% ácido bórico e (B) 6% PVA e 3,5% ácido bórico.

Analisando as Figuras 4.10 e 4.11 de forma comparativa, observa-se que a concentração de PVA utilizada influencia diretamente o volume de reticulado recuperado. Quanto maior era a concentração do PVA, maior era a quantidade de reticulado produzido. Com relação à concentração do ácido bórico, nota-se principalmente na Figura 4.11, que o aumento da concentração de ácido bórico leva a formação de um material reticulado mais consistente. No entanto, o hidrogel produzido em todas as concentrações analisadas apresentou-se sempre muito frágil, com resistência mecânica mínima, sendo facilmente rompido. Acredita-se que isso se deve ao fato de que, em temperaturas elevadas, o produto preferencial da reação é a formação dos complexos monodiol, não gerando portanto uma estrutura reticulada bem resistente (SHIBAYAMA *et al.*, 1988).

Devido à fragilidade apresentada pelos hidrogéis resultantes da reticulação do PVA com o ácido bórico, o mesmo não foi considerado como um processo promissor para a aplicação em tamponamento de fissuras.

Desenvolveu-se também o estudo da reticulação do PVA com o persulfato de potássio, tendo como base o trabalho de SASITHORNSONTI (2013). Esse autor mostrou os efeitos da concentração do persulfato de potássio sobre o gel de PVA, variando a concentração do persulfato em 2,5, 5, 10 e 20% m/m, e do PVA em 1, 2 e 3% m/m, nas temperaturas de 50 °C, 70 °C e 90 °C. Diante do sucesso na reticulação do PVA mesmo em temperaturas moderadas, o persulfato de potássio também foi selecionado para os ensaios preliminares.

Assim como nos testes conduzidos com os outros agentes reticulantes, realizaram-se os ensaios de reticulação do PVA com o persulfato de potássio a 70 °C e com três concentrações distintas: 9% PVA e 1,8% persulfato de potássio, 8,3% PVA e 3,3% persulfato de potássio e 7,6% PVA e 4,6% persulfato de potássio. As condições de análise foram mantidas iguais às utilizadas na reticulação do PVA com os demais agentes reticulantes, de forma a permitir uma comparação preliminar.

Após preparar a mistura homogênea de PVA e persulfato, a solução foi aquecida para que ocorresse a ativação do persulfato de potássio, com a formação dos radicais livres e a reticulação do PVA. Nas Figuras 4.12 e 4.13, pode-se observar os géis formados após 30 min de reação para os três casos estudados de reticulação com persulfato.

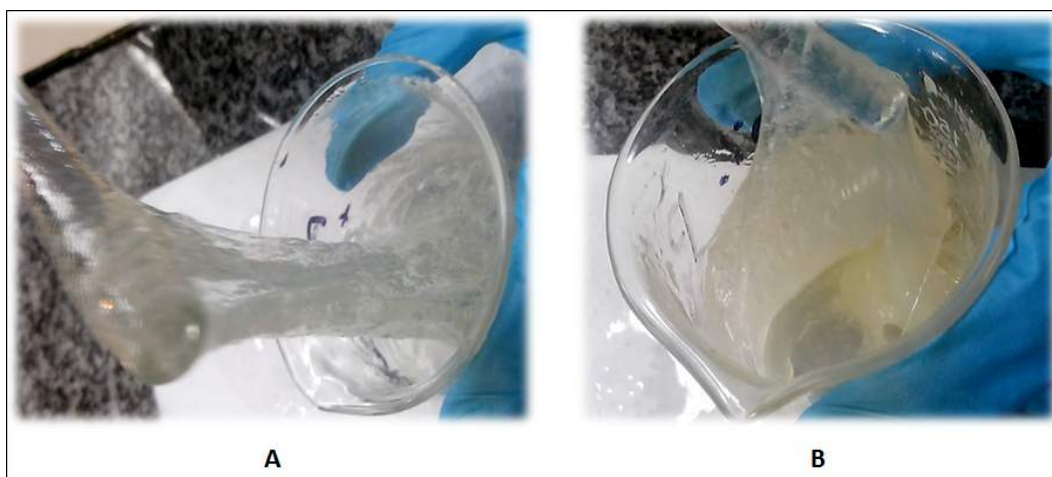


Figura 4.12: Géis formados pela reticulação do PVA com persulfato de potássio a 70 °C - (A) 9% PVA e 1,8% persulfato de potássio e (B) 8,3% PVA e 3,3% persulfato de potássio.



Figura 4.13: Gel reticulado preparado a 70 °C, partindo da concentração 7,6% PVA e 4,6% persulfato de potássio.

Como descrito por SASITHORNSONTI (2013), consegue-se observar nas Figuras 4.12 e 4.13 que o aumento da concentração de $K_2O_8S_2$ causa o crescimento da viscosidade do gel formado. Com a utilização de 4,6% de persulfato de potássio (Figura 4.13), formou-se um bloco compacto, borrachoso e com grande elasticidade. Isso se explica porque quanto maior é a concentração do persulfato, mais radicais livres são formados. Com isso, promove-se maior entrelaçamento das cadeias de PVA, produzindo um gel com maior grau de reticulação.

Observa-se também a intensificação da coloração amarela no gel formado com o tempo de reação. Quanto maior a concentração do $K_2O_8S_2$, mais intenso é o amarelo no gel final, após os 30 min de reação.

Diante dos dados apresentados, conclui-se que a reticulação do PVA com o persulfato de potássio gera um gel com boa resistência, podendo assim ser estudado de maneira mais detalhada como alternativa para a obstrução das fissuras durante o processos de perfuração de poços de petróleo.

O último estudo preliminar de reticulação do PVA foi conduzido com PAA. Com o intuito de facilitar o processo, optou-se por retirar a etapa preliminar de polimerização do ácido acrílico. Conforme relato nos estudos de JIANQI e LIXIA (2002), o AA pode ser polimerizado *in situ* na solução de PVA, dando início à reticulação das cadeias.

As concentrações para a reticulação do PVA com o ácido acrílico *in situ* foram estabelecidas de acordo com o trabalho JIANQI e LIXIA (2002), utilizando a maior e a menor proporção entre o PVA e o AA por eles estudada, e uma pequena quantidade de persulfato de potássio como iniciador.

Na Figura 4.14 observam-se os hidrogéis formados nesses dois casos após 20 minutos de reação a 70 °C. Como pode ser observado, a utilização de uma maior concentração de ácido acrílico torna o hidrogel mais resistente, pois aumenta a concentração de PAA na rede reticulada e conseqüentemente aumenta o grau de reticulação apresentado pelo hidrogel.

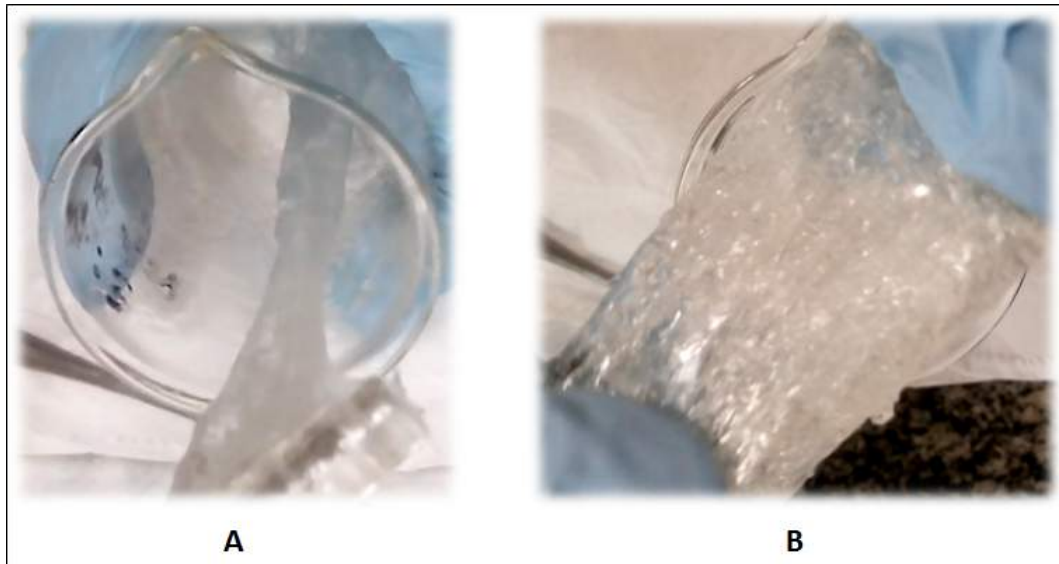


Figura 4.14: Géis formados pela reticulação do PVA com ácido acrílico a 70 °C- (A) 7:3 , PVA/AA e (B) 3:7 , PVA/AA.

Diante do exposto, pode-se concluir que a reticulação do PVA com o PAA produzido in situ na solução de PVA a partir do ácido acrílico apresenta, em curto intervalo de tempo, um hidrogel com elevada resistência mecânica, crescente com o aumento da concentração de ácido acrílico. Conclui-se então que este processo é muito promissor, podendo ser estudado mais detalhadamente, variando-se as concentrações dos reagentes utilizados para desenvolver um material capaz de selar as formações rochosas no processo de perfuração, evitando a perda de circulação.

Vale ressaltar que para os casos nos quais se observou a formação de gel reticulado em um curto espaço de tempo, não se realizou a caracterização preliminar da viscosidade em função do tempo, pois esses casos foram considerados promissores, tendo uma análise reológica mais detalhada e discutida adiante.

4.2 Testes de Reticulação

Tomando como base os resultados dos testes de *screening*, e conforme foi discutido na seção anterior, apenas três dos sistemas de reticulação do PVA foram

considerados passíveis de serem aplicados como alternativas de fluidos para tamponeamento de fissuras em processos de perfuração de poços de petróleo:

1. Uso de persulfato de potássio como agente reticulante;
2. Uso do glutaraldeído como agente reticulante, na presença do ácido metanosulfônico como catalisador;
3. Reticulação do PVA por PAA obtido pela polimerização do ácido acrílico *in situ* na solução de PVA, com adição de pequena quantidade de persulfato de potássio como iniciador.

Para melhor compreensão do processo de reticulação, propõe-se a seguir um mecanismo para a reação principal de reticulação em cada sistema estudado.

GLUTARALDEÍDO

Aldeídos reagem com álcoois, formando hemiacetais e acetais, por meio de uma reação catalisada por ácido. No processo de reticulação do PVA com o glutaraldeído, utiliza-se o ácido metanosulfônico como catalisador. A Figura 4.15 apresenta uma proposta de mecanismo para essa reação. Como pode ser observado, primeiramente o álcool, que nesse caso é o PVA, reage com o catalisador ácido, dando origem ao álcool protonado. Ocorre então a transferência de próton para o oxigênio do glutaraldeído, deixando o carbono da carbonila mais suscetível ao ataque nucleofílico. O PVA ataca o carbono da carbonila, resultando na adição nucleofílica da primeira molécula. Ocorre então a remoção do próton do oxigênio carregado positivamente, ocasionando a formação do hemiacetal (estrutura A). A protonação do grupo hidroxila pendente na cadeia do glutaraldeído leva à eliminação de água e à formação de um cátion (estrutura B) altamente reativo. Finalmente, ocorre o ataque ao carbono do cátion pelo segundo grupo hidroxila do PVA, seguido pela remoção de um próton e ocorrendo a formação do acetal (estrutura C). O mesmo ocorre com a outra carbonila do glutaraldeído, levando então à estrutura do PVA reticulado (SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2012).

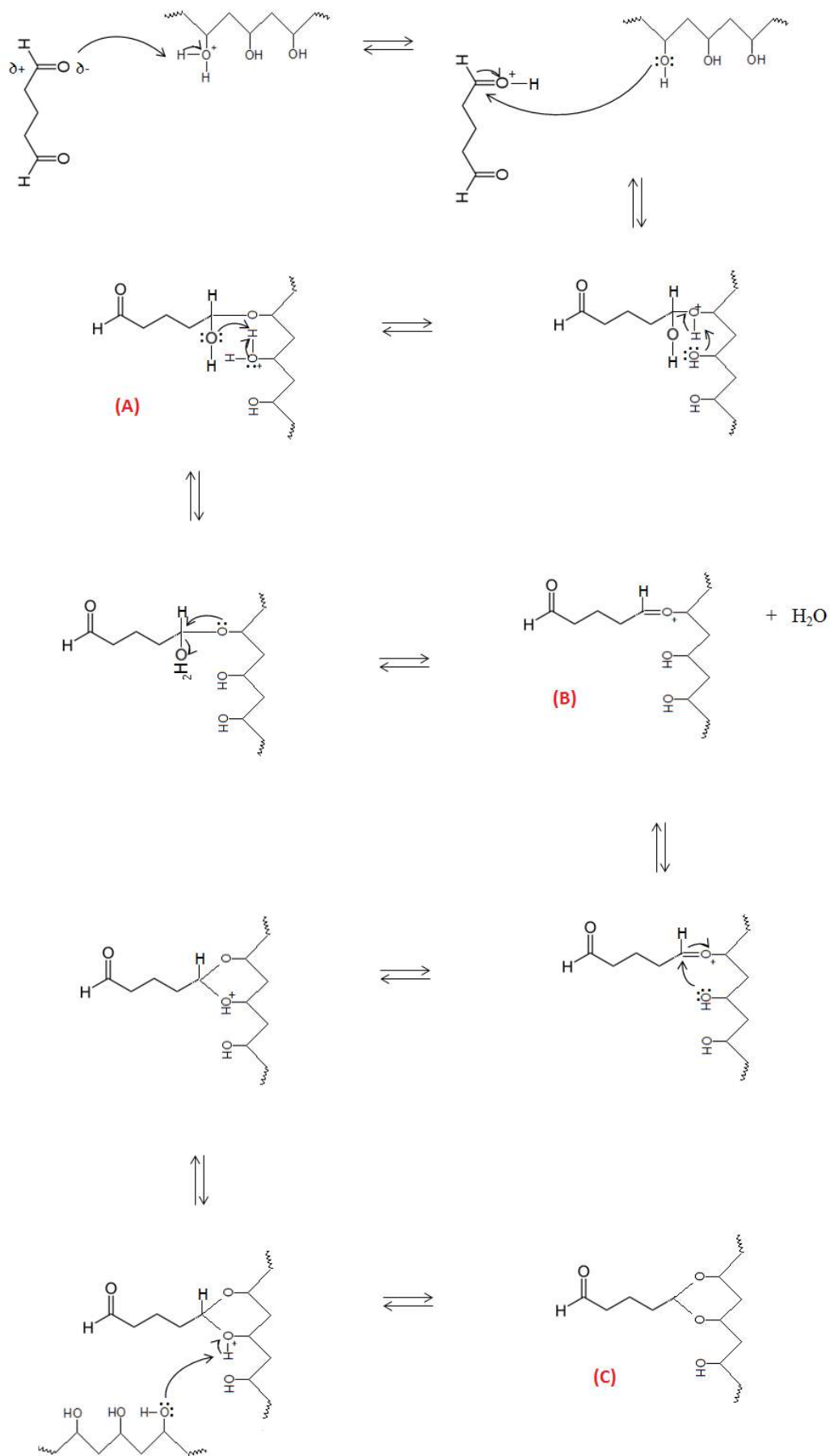


Figura 4.15: Proposta de mecanismo da reação do PVA com o glutaraldeído na presença do ácido metanossulfônico.

PERSULFATO DE POTÁSSIO

Na reticulação do PVA com o persulfato de potássio, inicialmente ocorre a ativação térmica do iniciador. O calor decompõe o persulfato por meio da cisão homolítica da ligação fraca oxigênio-oxigênio, produzindo dois radicais sulfatos.

De forma geral, os radicais são intermediários com elétrons desemparelhados e de vida curta; porém, são espécies altamente reativas. Ao colidirem com outras moléculas, reagem de forma que o elétron desemparelhado é levado ao emparelhamento. A maneira como a reação promove o emparelhamento é por meio da extração de um átomo de uma outra molécula, como por exemplo, um hidrogênio de um alceno. Contudo, o produto da extração é um outro radical. Assim, forma-se uma cadeia polimérica de PVA com centro ativo radicalar. Os radicais de PVA reagem entre si, gerando o produto de reticulação predominante, como mostrado na Figura 4.16 (SASITHORNSONTI, 2013; SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2001).

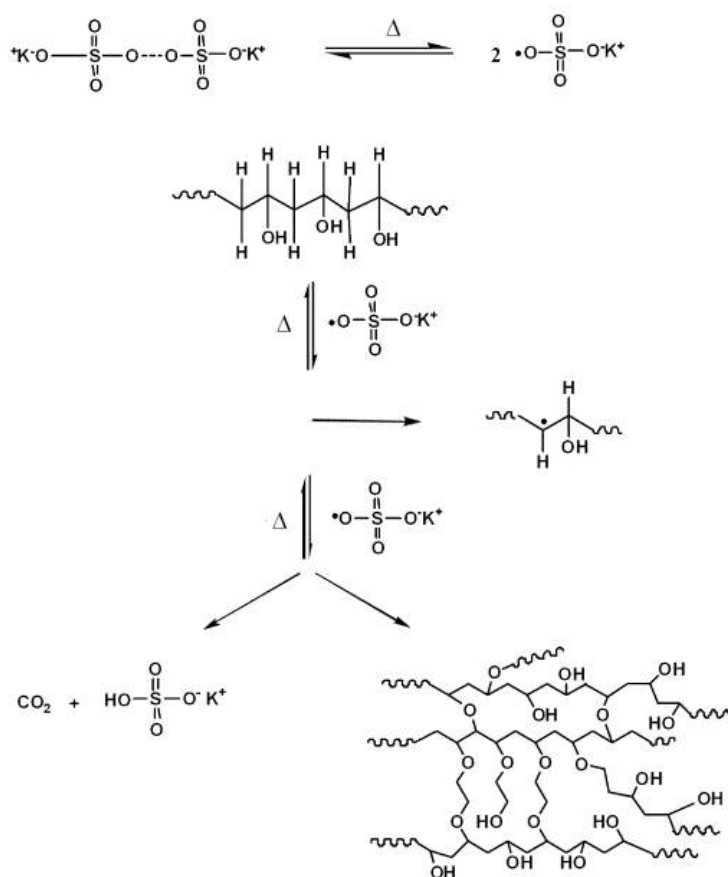
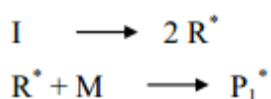


Figura 4.16: Proposta de mecanismo da reação do PVA com o persulfato de potássio. Adaptado de SASITHORNSONTI (2013).

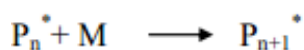
ÁCIDO ACRÍLICO

Primeiramente ocorre a reação em cadeia da polimerização do ácido acrílico, formando PAA. Tal processo ocorre em pelo menos três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação ocorre a decomposição térmica do persulfato de potássio (iniciador) que é adicionado ao meio, formando radicais livres que atacam a ligação dupla da molécula do monômero (ácido acrílico), dando início à cadeia polimérica com centro ativo radicalar. Na propagação a espécie química gerada na iniciação liga-se a uma molécula de monômero, iniciando o crescimento da cadeia polimérica. Na etapa de terminação acontece a desativação do centro ativo que pode ocorrer por combinação de dois radicais em crescimento ou por desproporcionamento, quando ocorre a formação de uma ligação dupla na extremidade da cadeia por conta da transferência do átomo de hidrogênio entre cadeias (ODIAN, 2004). Tais etapas são esquematizadas abaixo:

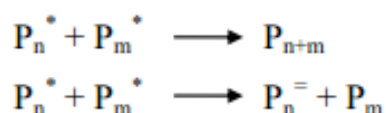
1. Iniciação



2. Propagação



3. Terminação



A reação de polimerização do ácido acrílico a 80°C é bem rápida; no entanto, simultaneamente os grupos ácidos carboxílicos presentes no PAA reagem com a hidroxila do PVA formando ésteres, por meio da reação de condensação conhecida como esterificação. Na etapa inicial, ocorre a adição nucleofílica ao átomo de carbono da carbonila; ou seja, a hidroxila do PVA reage com o carbono da carbonila. Apesar do ácido acrílico ser um ácido fraco, a elevada temperatura aumenta a dissociação em solução aquosa, levando à protonação do átomo de oxigênio da carbonila, o que conseqüentemente facilita o ataque nucleofílico nessa etapa. Na segunda etapa, ocorre a eliminação de uma molécula de água e a regeneração da ligação dupla carbono-oxigênio, levando à produção do éster (SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2012). Tal mecanismo pode ser observado pela Figura 4.17.

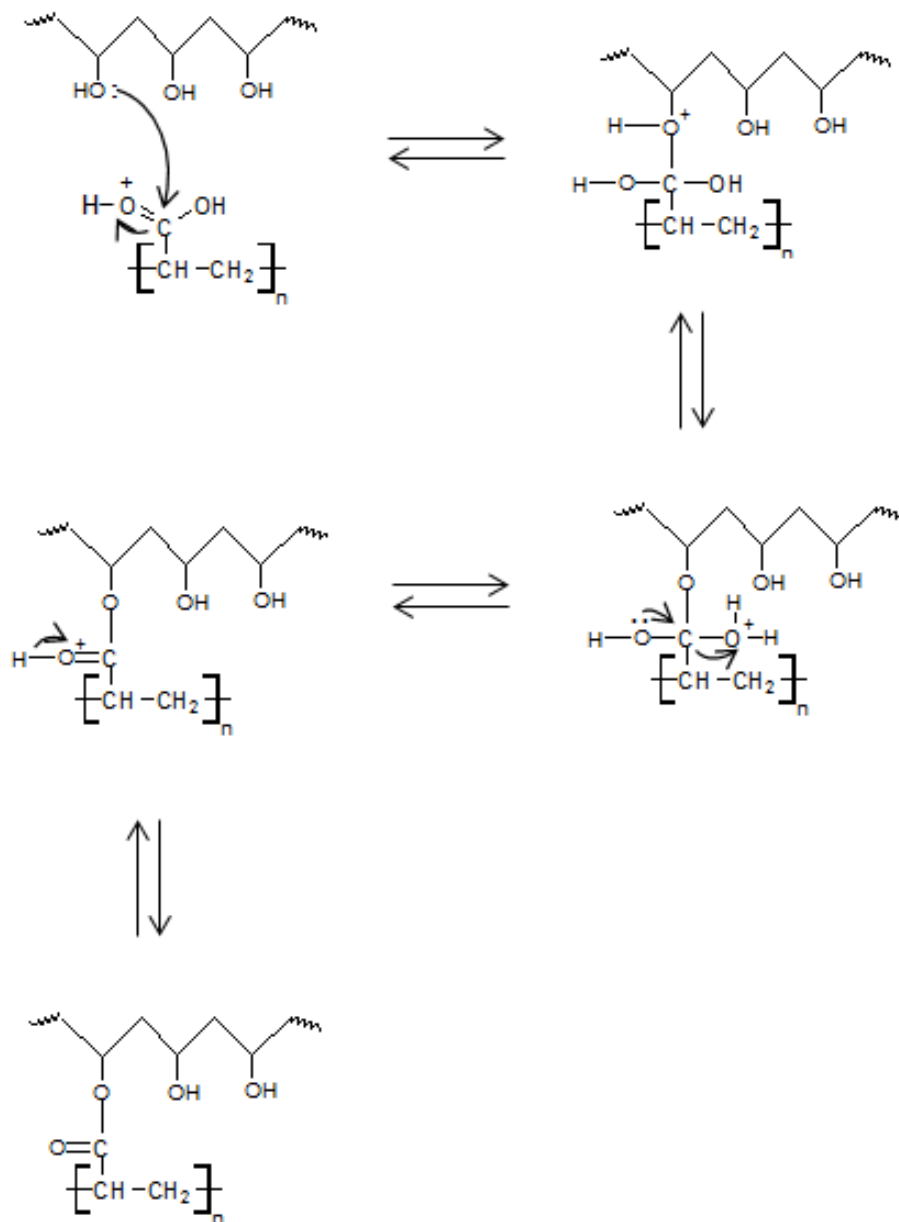


Figura 4.17: Proposta de mecanismo da reação do PVA com o PAA.

Como mostrado anteriormente, os radicais provenientes do persulfato de potássio também podem atacar a cadeia do PVA. Contudo, como será discutido adiante, a reticulação do PVA com pequenas concentrações do persulfato é muito lenta. Por conta disso, acredita-se que a reação proposta na Figura 4.17 é a que ocorre majoritariamente.

Os géis produzidos nesses três casos, foram estudados por testes de reologia, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e ensaios mecânicos. Os resultados são analisados e discutidos nas seções a seguir, visando a aprimorar o entendimento das propriedades do gel produzido.

4.2.1 Análise reológica

Com base no planejamento experimental proposto para os três casos de reticulação estudados detalhadamente, primeiramente realizaram-se caracterizações reológicas da solução de PVA nas temperaturas limites e nas três principais concentrações. Na Figura 4.18 observam-se as curvas de viscosidade, evidenciando o comportamento newtoniano das soluções e a variação da viscosidade com a temperatura e a concentração de PVA.

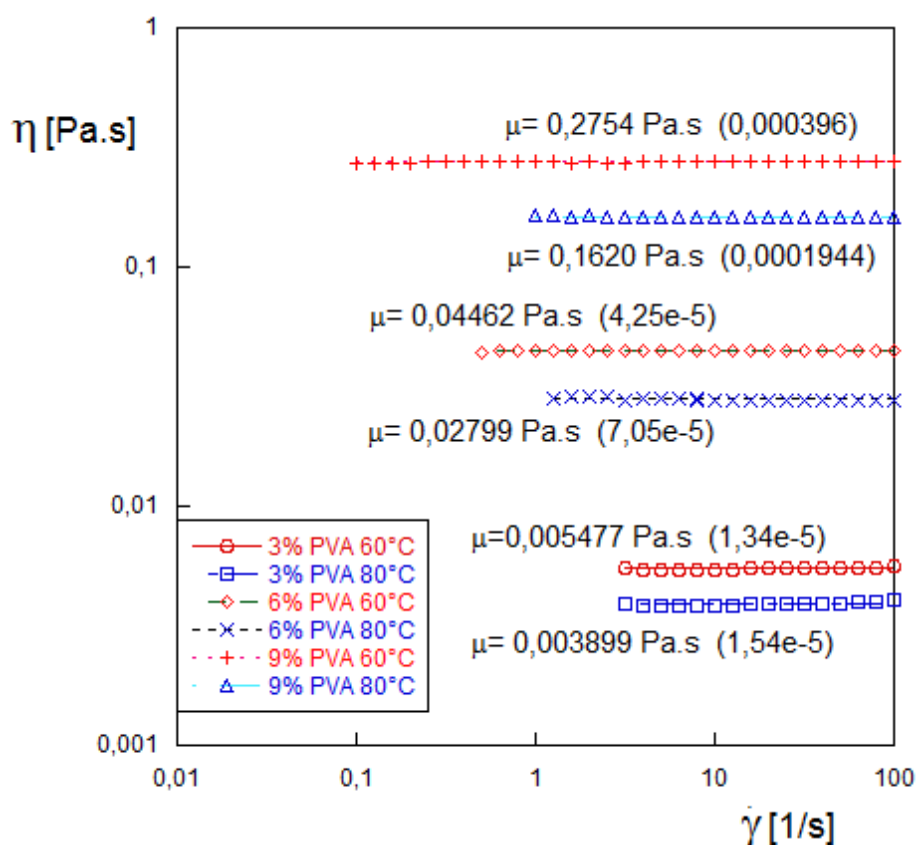


Figura 4.18: Curvas de viscosidade das soluções de PVA com concentrações de polímero de 3%, 6% e 9% em massa, nas temperaturas de 60 °C e 80 °C.

Iniciando-se com os resultados obtidos para o PVA reticulado com persulfato de potássio, de acordo com o planejamento experimental proposto, a temperatura máxima previamente selecionada foi de 100 °C. Porém, ao tentar realizar os testes nessa temperatura, a reticulação ocorreu tão rapidamente, mesmo para a menor concentração de persulfato e de PVA, que o reômetro não conseguiu quantificar o aumento da viscosidade. Nesse caso, colocou-se a mistura homogênea no copo da geometria na temperatura da reação, mas o tempo necessário para descer a geometria superior até a posição de teste foi suficiente para que o material já se

encontrasse reticulado. Sendo assim, não foi possível realizar os testes a 100 °C. A influência expressiva da temperatura pode ser observada na Figura 4.19, quando se compararam as reticulação das soluções 9% de PVA e 3,5% de persulfato nas duas diferentes temperaturas.

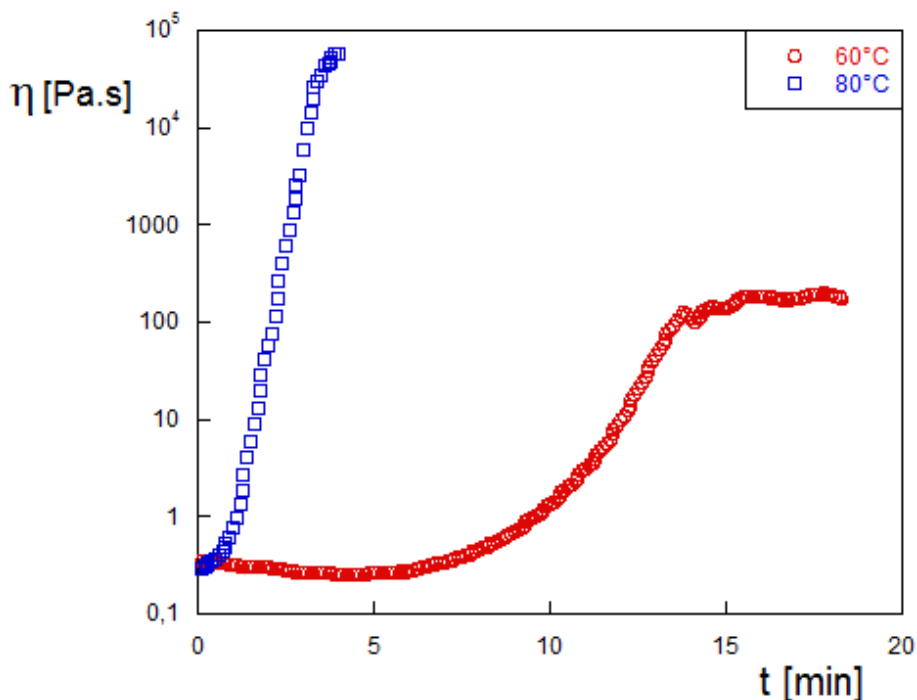


Figura 4.19: Curva de viscosidade da solução 9% de PVA e 3,5% de persulfato, à 60°C e 80°C.

Como pode ser observado na Figura 4.19, o processo de gelificação ocorre mais rapidamente em temperaturas mais elevadas. Assim como relatado por BOXEL e BRENNAN, a elevação da temperatura leva a taxas de reação mais rápidas, pois formam-se mais radicais a partir da decomposição térmica do persulfato de potássio.

Nas Figuras 4.21 a 4.26 observam-se as curvas de viscosidade para a reticulação do PVA com o persulfato de potássio, separadas em termos da concentração de PVA e da temperatura. Assim, pode-se observar o crescimento da viscosidade da solução devido ao processo de gelificação. Inicialmente observa-se uma solução homogênea líquida que apresenta uma viscosidade constante no tempo. A viscosidade começa a aumentar com o início da reticulação do PVA, por conta do entrelaçamento das cadeias com a formação dos hidrogéis. Analisando essas figuras, também é possível observar a influência da concentração do persulfato. Assim como esperado, quanto maior é a concentração de persulfato, menor é o tempo necessário para iniciar o processo de reticulação, já que uma maior concentração de persulfato leva a uma maior concentração de radicais livres no meio e a um menor intervalo de tempo de reação. No entanto, como a taxa de decomposição do persulfato a 60 °C é lenta, na

concentração de 0,5% observa-se que não ocorre o processo de reticulação, levando ao crescimento da viscosidade, em menos de 30 min de reação. A concentração de 0,5% é típica de processos de polimerização, como avaliado a seguir.

A influência da concentração de PVA pode ser analisada de melhor forma nas Figuras 4.27 e 4.28. Como pode ser observado, fixando-se uma temperatura e concentração de persulfato de potássio, a concentração de PVA influencia primeiramente o patamar inicial da viscosidade, mas também exerce influência sobre o tempo de reticulação do material. Quanto maior é a concentração de PVA, maior é o tempo necessário para a gelificação. Acredita-se que tal fenômeno esteja relacionado ao fato de que a maior viscosidade do meio proporciona uma movimentação mais restrita das cadeias. No entanto, observa-se também que quanto maior é a concentração de persulfato, menor é influência da concentração do PVA no tempo de reticulação; ou seja, o aumento da viscosidade devido a concentração de PVA promove uma movimentação mais restrita, que se torna menos significativa com o aumento do teor de persulfato.

Vale ressaltar que, assim como mencionado por BOXEL e BRENNAN, a viscosidade tende a aumentar até o infinito, só sendo possível obter dados de viscosidade até o limite máximo de torque do reômetro. Em alguns casos, o limite não foi alcançado. Conforme ocorre o processo de gelificação do material, este pode ficar completamente envolto na parte superior da geometria, como pode ser visualizado na Figura 4.20, levando ao deslizamento e conseqüentemente queda aparente da viscosidade. Quando o material atinge um certo ponto de gelificação, a viscosidade pode também deixar de crescer abruptamente e se manter essencialmente constante, pois a partir de um ponto, o processo de reticulação se torna bem mais lento devido ao fato da movimentação das cadeias ser muito mais restrita.

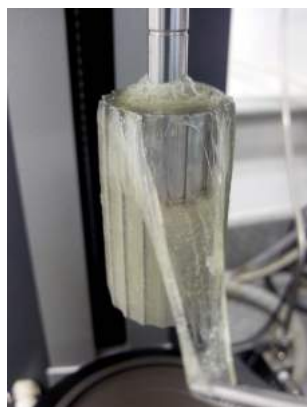


Figura 4.20: Geometria do ensaio reológico após um ensaio de reticulação.

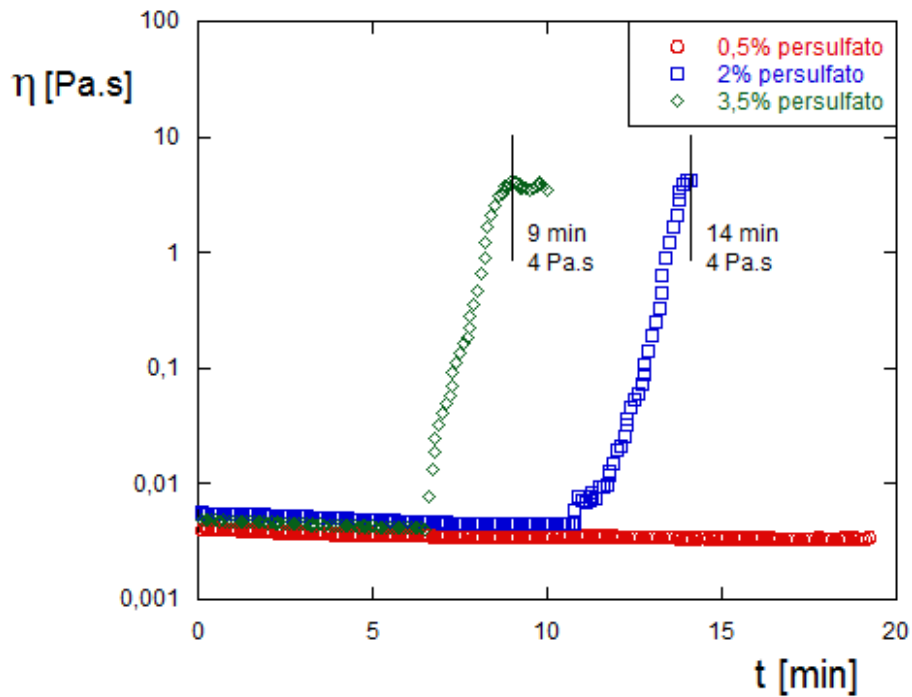


Figura 4.21: Evolução da viscosidade da solução de 3% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 60°C.

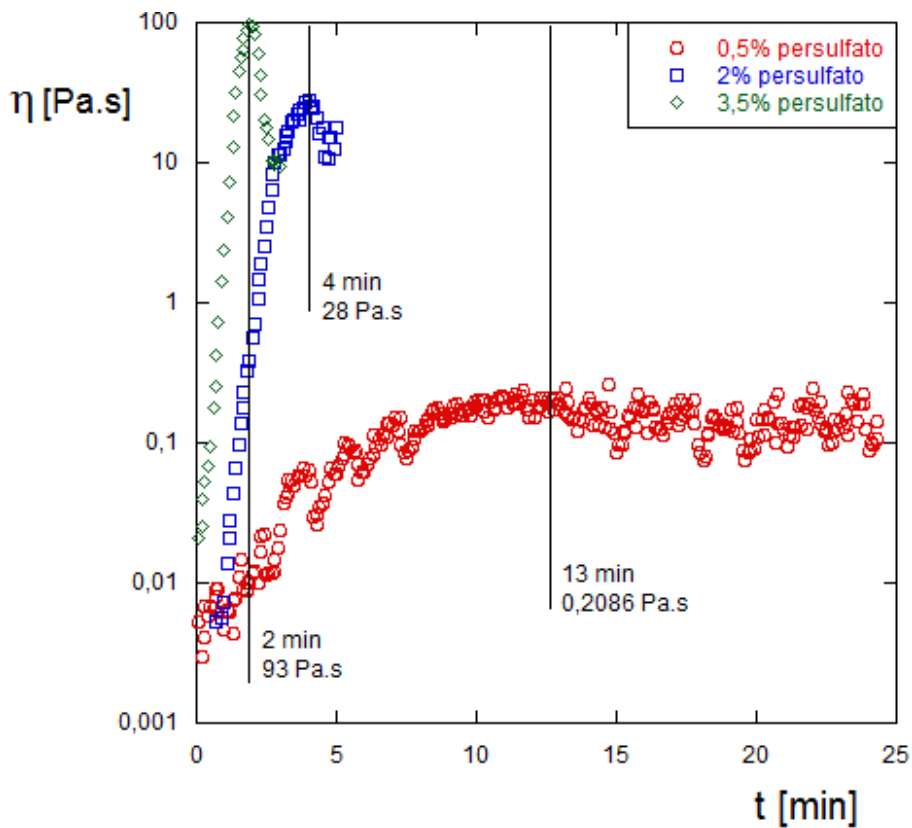


Figura 4.22: Evolução da viscosidade da solução de 3% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 80°C.

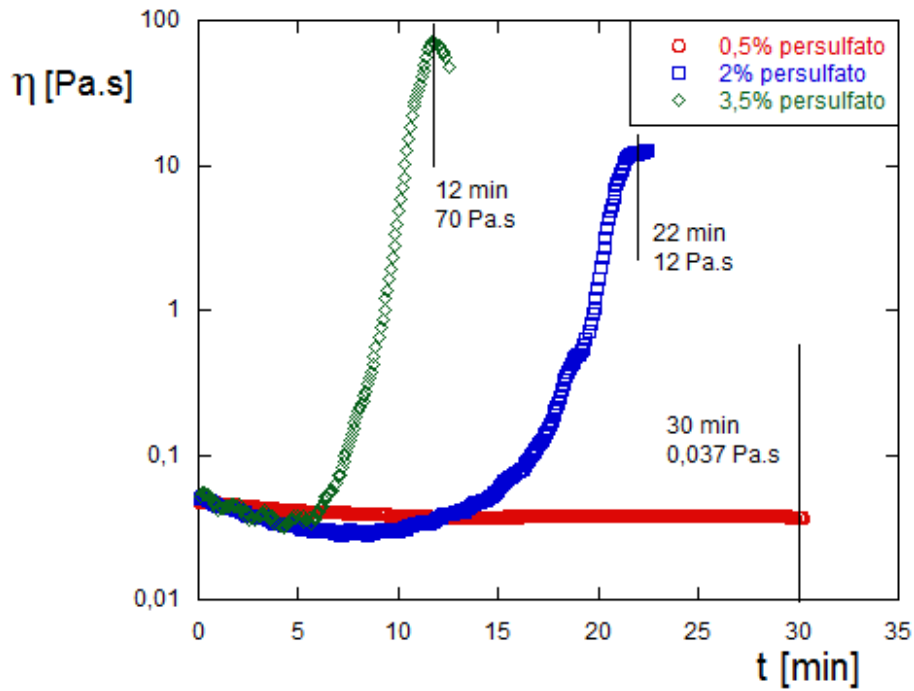


Figura 4.23: Evolução da viscosidade da solução de 6% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 60°C.

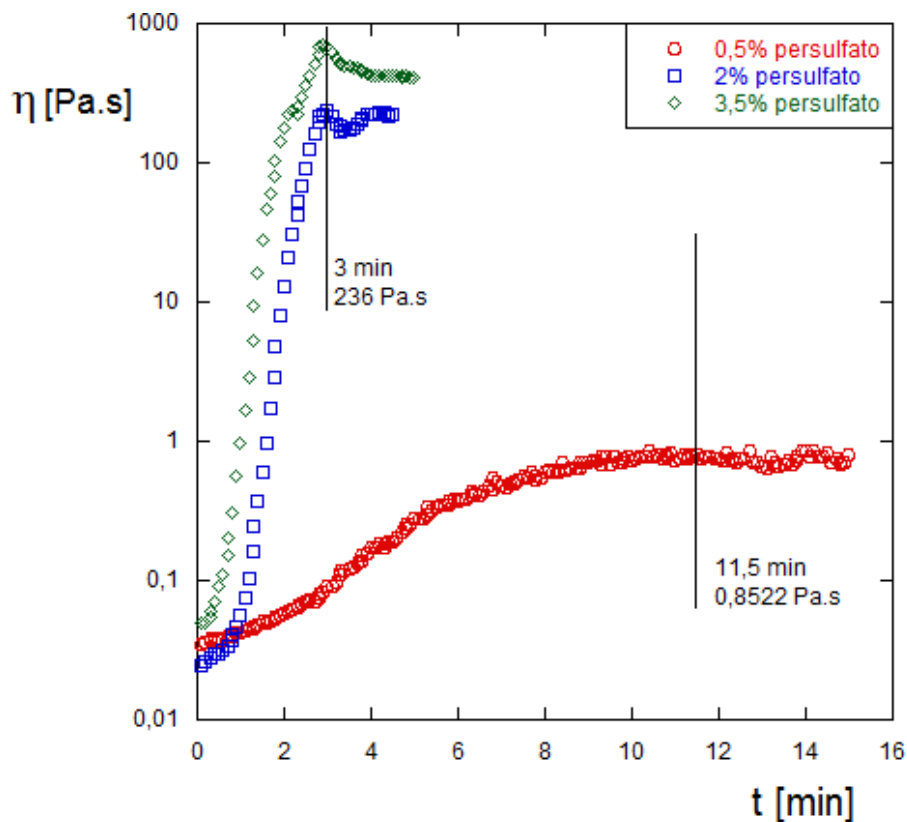


Figura 4.24: Evolução da viscosidade da solução de 6% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 80°C.

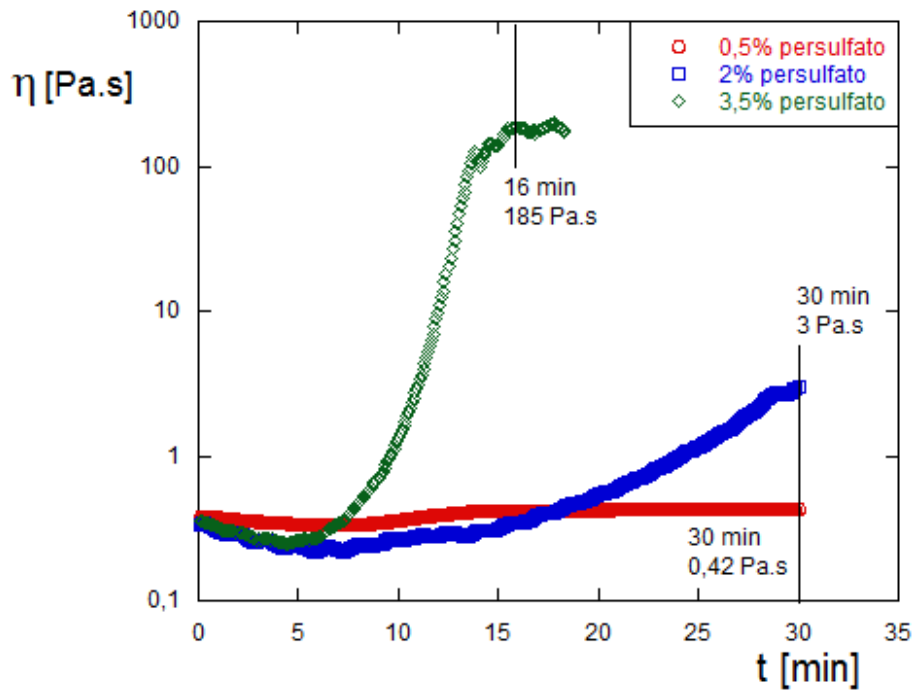


Figura 4.25: Evolução da viscosidade da solução de 9% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 60°C.

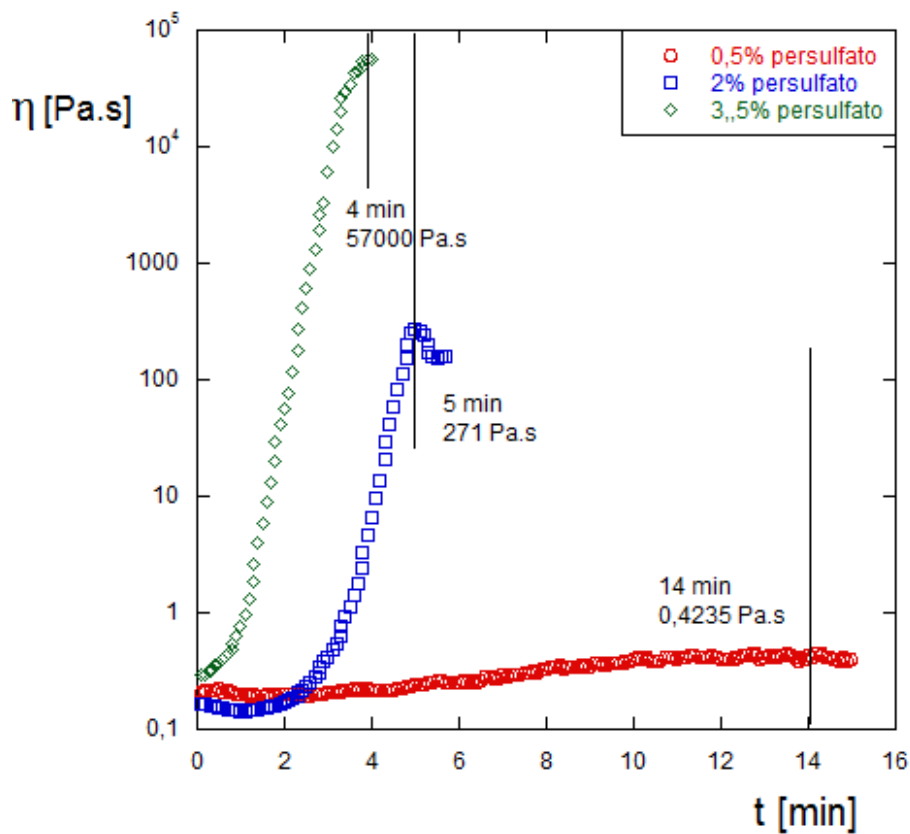


Figura 4.26: Evolução da viscosidade da solução de 9% de PVA com diferentes concentração persulfato de potássio, a 80°C.

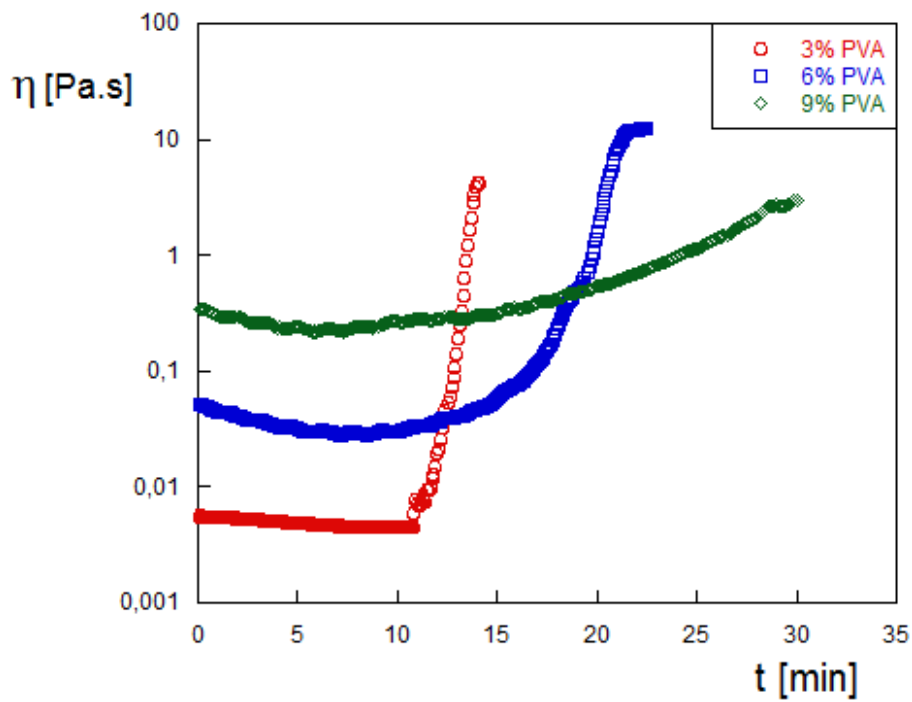


Figura 4.27: Evolução da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PVA e 2% de persulfato de potássio, a 60°C.

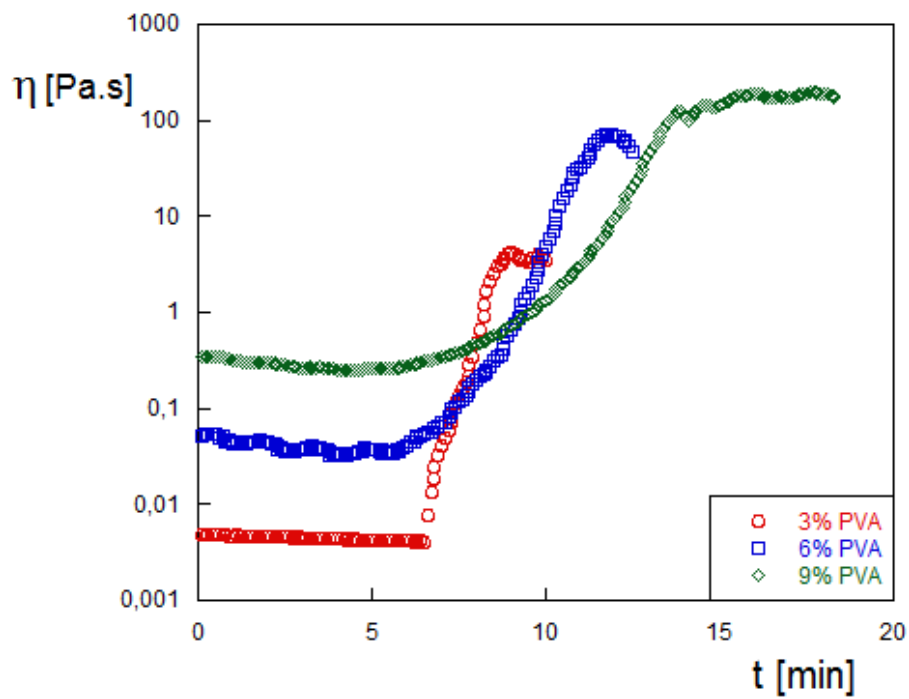


Figura 4.28: Evolução da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PVA e 3,5% de persulfato de potássio, a 60°C.

Analisando as curvas de viscosidade, foram propostas algumas conclusões referentes à influência de cada variável independente sobre a viscosidade. No entanto, com o intuito de facilitar a visualização da correlação existente entre a viscosidade do hidrogel formado pela reticulação do PVA com o persulfato de potássio e as variáveis envolvidas no sistema, montou-se a matriz de correlações que é apresentada na Tabela 4.1. Vale ressaltar que a matriz de correlações foi montada utilizando todos os pontos obtidos nas 21 reações realizadas, totalizando 4357 pontos, pois todas as medidas de viscosidade foram obtidas com intervalos de amostragem de 5s. Fez-se uso do Log da viscosidade como variável resposta, para a comparação ser mais fácil com os gráficos já apresentados.

A partir da Tabela 4.1, pode-se analisar que o aumento da viscosidade do hidrogel está relacionado com o aumento da temperatura, tempo e concentrações de PVA e de persulfato de potássio. Quanto mais próximo de 1 está o coeficiente de correlação, mais correlacionadas as variáveis estão. Pode-se verificar que a variável que exerce maior influência sobre a viscosidade do hidrogel é a concentração de PVA. A temperatura e a concentração de persulfato apresentam correlações com a viscosidade bem semelhantes. Isso pode ser devido ao fato de que a formação de radicais livres pelo persulfato está fortemente vinculada à temperatura de reação.

Tabela 4.1: Matriz de correlações para o processo de formação de hidrogel de PVA com persulfato de potássio.

Variável	Log visc	PVA	persulfato	temperatura	tempo
Log visc	1,000000	0,571325	0,223477	0,235884	0,152474
PVA	0,571325	1,000000	-0,064572	-0,314819	0,294371
persulfato	0,223477	-0,064572	1,000000	-0,002825	-0,348604
temperatura	0,235884	-0,314819	-0,002825	1,000000	-0,283028
tempo	0,152474	0,294371	-0,348604	-0,283028	1,000000

Diante das evidências sobre a influência das variáveis de entrada sobre a variável resposta, desenvolveu-se um modelo empírico com o auxílio do software Statistica para descrever a viscosidade do hidrogel reticulado, como função da temperatura, do tempo e das concentrações de PVA e persulfato de potássio. O desenvolvimento do modelo foi realizado em etapas. Inicialmente fixou-se a temperatura e a concentração de persulfato em -1, desenvolvendo um modelo que descreve a variação da viscosidade do hidrogel com a concentração de PVA, como apresentado na Tabela 4.2. Pode-se observar que esse modelo proposto é bastante satisfatório, apresentando um coeficiente de correlação de 0,999 e todos os parâmetros significativos. De acordo como a análise das curvas de viscosidade, o crescimento da viscosidade pode ser modelado por um polinômio de terceiro grau no tempo, com a concentração de

PVA exercendo influência sobre o ponto inicial da curva. O resultado mostra que a dinâmica da reação é fortemente não linear, devendo ser estudada com mais detalhes no futuro. A Figura 4.29 mostra a relação existente entre o log da viscosidade experimental e os preditos pelo modelo. O resultado obtido reforça a ideia de que o modelo proposto é satisfatório para descrever os dados. É curioso perceber que os coeficientes dinâmicos não dependem do PVA, sugerindo trajetórias similares e apenas deslocadas no eixo y.

Tabela 4.2: Modelo empírico que descreve a variação da viscosidade do hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio, variando a concentração de PVA e mantendo a temperatura e concentração de persulfato em -1.

$$\log\text{visc} = (a_0 + b_0 \cdot \text{pva}) + a_1 \cdot \text{tempo} + a_2 \cdot \text{tempo}^2 + a_3 \cdot \text{tempo}^3$$

$$R = 0,999$$

Parâmetro	a0	b0	a1	a2	a3
Valor estimado	-1,43	1,0127	0,05714	0,02493	-0,0768
Desvio padrão	0,00	0,0010	0,00300	0,00231	0,0046
p-level	0,00	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000

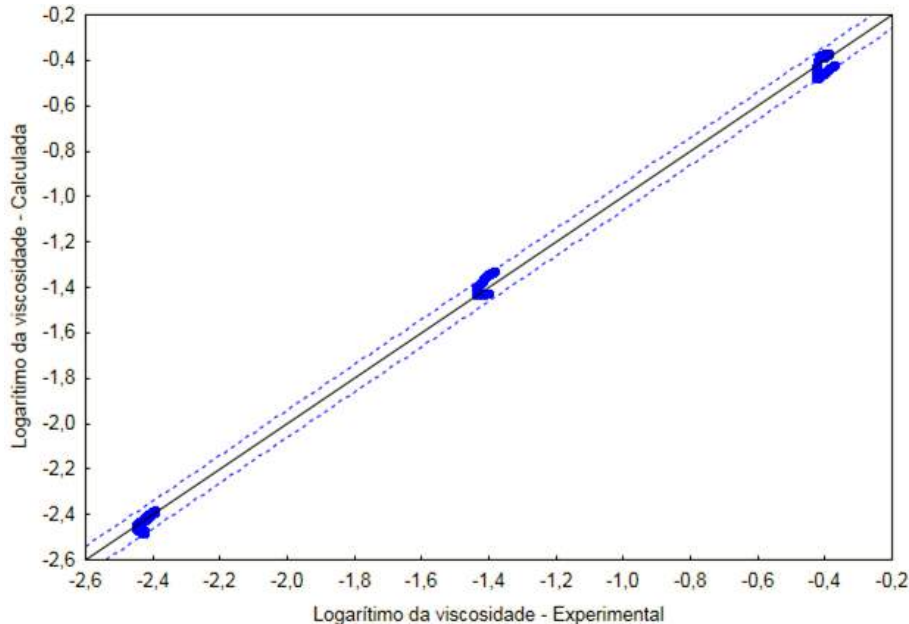


Figura 4.29: Relação entre a variável experimental e a predita pelo modelo com temperatura e concentração de persulfato constante.

Fixando-se agora apenas a temperatura em 1, o modelo proposto é apresentado na Tabela 4.3, Pode-se observar que o modelo proposto é satisfatório, apresentando um coeficiente de correlação de 0,965 e todos os parâmetros significativos. O modelo

proposto na Tabela 4.3 mostra que a viscosidade cresce com o tempo e com a concentração de persulfato. Novamente o ponto inicial é determinado pela concentração de PVA, mas a dinâmica é influenciada pelo tempo, concentração de persulfato e de PVA. A Figura 4.30 apresenta a relação existente entre o log da viscosidade experimental e o predito pelo modelo. O resultado mostra que o teor de persulfato afeta a dinâmica do processo, acelerando ou desacelerando as taxas de reação. O resultado mostra ainda que as variações dos teores de persulfato afetam muito mais a dinâmica do processo que os teores de PVA.

Tabela 4.3: Modelo empírico que descreve a variação da viscosidade do hidrogel de PVA reticulado com persulfato de potássio, variando a concentração de PVA e de persulfato, e mantendo a temperatura constante em 1.

$$\log\text{visc} = (a_0 + b_0 \cdot \text{pva}) + a_1 \cdot \text{tempo} + a_2 \cdot \text{persul} + a_{12} \cdot \text{tempo} \cdot \text{persul} + a_{13} \cdot \text{tempo} \cdot \text{pva} + a_{23} \cdot \text{persul} \cdot \text{pva}$$

$$R = 0,965$$

Parâmetro	a0	b0	a1	a2	a12	a13	a23
Valor estimado	13,19600	0,885874	14,64454	12,76890	12,96178	0,700773	-0,31444
Desvio padrão	0,26191	0,091954	0,29815	0,26339	0,30167	0,120156	0,04178
p-level	0,00000	0,000000	0,00000	0,00000	0,00000	0,000000	0,00000

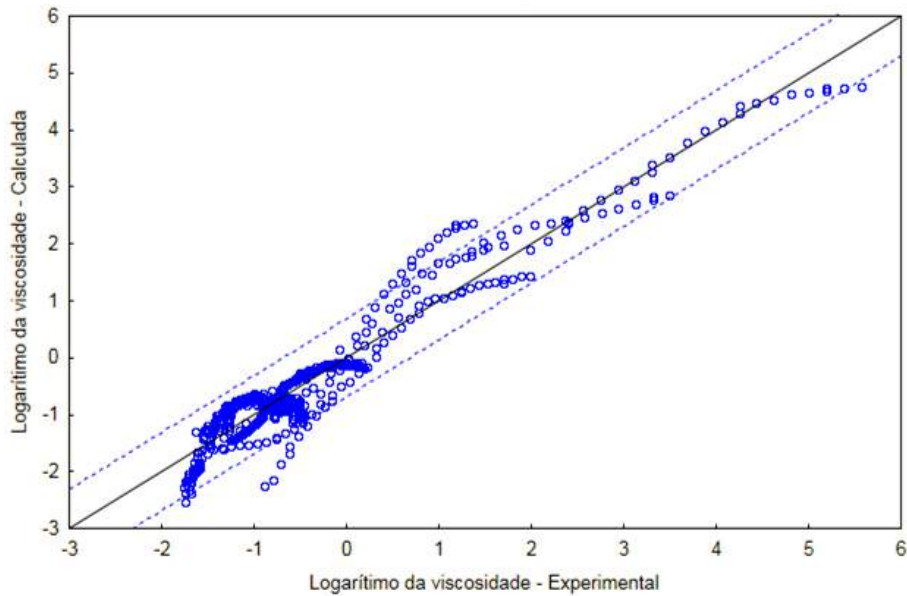


Figura 4.30: Relação entre a variável experimental e a predita pelo modelo com temperatura constante.

Não foi possível desenvolver um modelo empírico simples capaz de descrever a viscosidade do hidrogel reticulado como função também da temperatura. Esse resultado provavelmente é devido às complexas relações que se estabelecem e requerem análise fenomenológica mais detalhada. No entanto, alcançou-se o objetivo principal, que era o de ressaltar as conclusões obtidas pela análise qualitativa das curvas de viscosidade, podendo-se concluir que a concentração de PVA influencia principalmente a viscosidade inicial da solução, e que a dinâmica da reticulação é afetada pelo tempo, temperatura e concentração de persulfato.

Com relação às curvas de viscosidade obtidas durante os ensaios de reticulação do PVA com o ácido acrílico, assim como no caso da reticulação com o persulfato de potássio, inicialmente observam-se soluções homogêneas líquidas, seguida do crescimento da viscosidade devido ao processo de gelificação do material.

Nas Figuras 4.31 e 4.32, que apresentam as curvas de viscosidade a temperatura e concentração de PVA fixas, variando-se apenas a concentração de ácido acrílico e de persulfato de potássio, pode-se observar que a concentração de persulfato influencia o tempo de gelificação do material. Quanto maior é a concentração de persulfato, menor é o tempo necessário para iniciar o processo de reticulação, pois uma maior concentração de persulfato leva a uma maior concentração de radicais livres. Conseqüentemente, as reações de polimerização do ácido acrílico ocorrem mais rapidamente, agilizando também a etapa de reticulação.

Uma dúvida pertinente para este caso é se o PVA estaria sendo reticulado pelo persulfato de potássio ou pelo PAA. Como mencionado anteriormente, o persulfato de potássio é capaz de promover a reticulação do PVA. No entanto, os hidrogéis gerados com baixas concentração de persulfato atingem praticamente um mesmo patamar de viscosidade; ou seja, a intensidade do entrelaçamento das cadeias não depende muito da concentração de persulfato. Como pode ser observado também nas Figuras 4.31 e 4.32, o que influencia o patamar de viscosidade alcançado pelo hidrogel é a concentração de ácido acrílico. Variando-se a concentração de ácido acrílico inicial, observa-se que o aumento da concentração do ácido acrílico promove o crescimento na viscosidade atingida pelo hidrogel, indicando assim um maior entrelaçamento das cadeias. Outro fato utilizado como embasamento para esta conclusão de que a reticulação ocorre majoritariamente pelo PAA são os dados mostrados anteriormente de reticulação do PVA com o persulfato de potássio, em que se mostrou que uma pequena quantidade de persulfato não é capaz de promover a reticulação em um tempo de 30 min para temperaturas baixas (60 °C). Mesmo para temperaturas mais elevadas (80 °C), essa reticulação é bem pequena.

Nas Figura 4.33, 4.34 e 4.35 pode-se observar melhor a influência da temperatura sobre a reação de reticulação. Quanto maior é a temperatura, maior é a taxa de formação de radicais pela decomposição térmica do persulfato de potássio, levando a uma maior velocidade de polimerização do ácido acrílico e conseqüentemente a processos de gelificação mais rápidos. Na Figura 4.35 pode-se observar que a taxa de gelificação a 90 °C é tão rápida, que a solução começou a reticular no tempo necessário para abaixar a geometria superior do reômetro até a posição de teste, não sendo possível quantificar a trajetória desde o início.

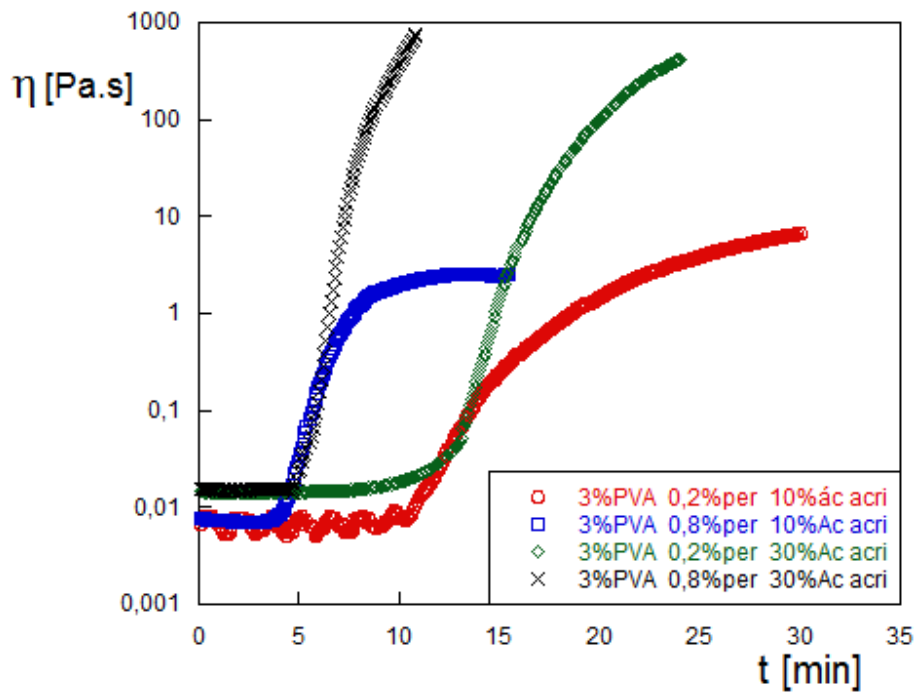


Figura 4.31: Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de ácido acrílico e de persulfato de potássio, a 60°C.

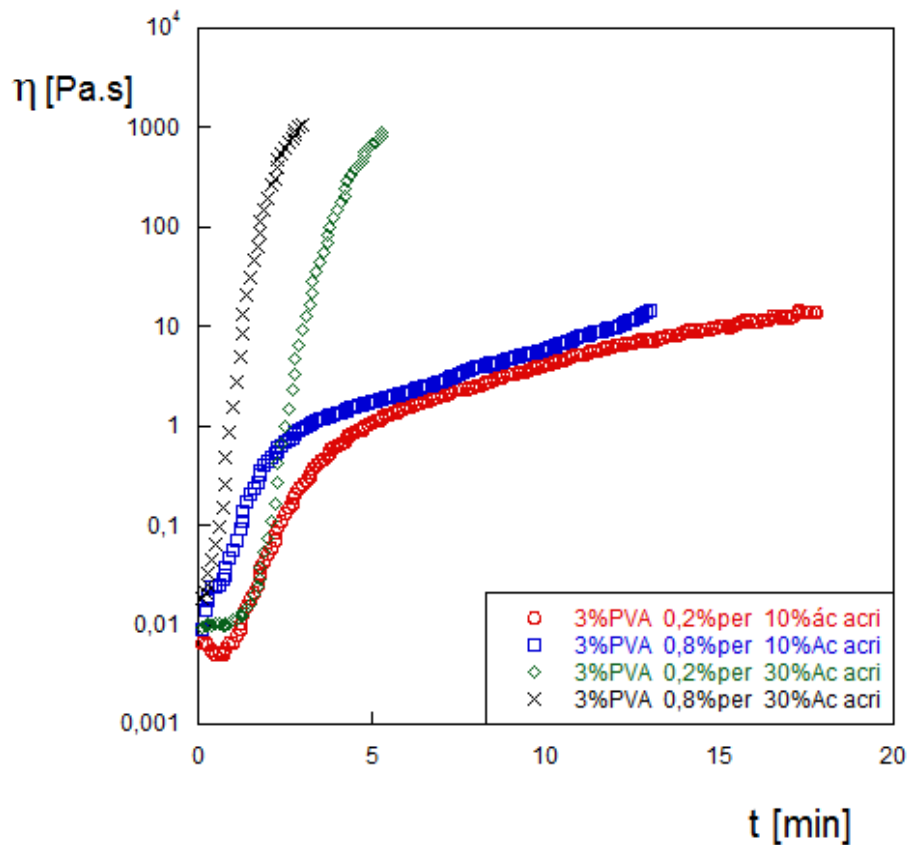


Figura 4.32: Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de ácido acrílico e de persulfato de potássio, a 80°C.

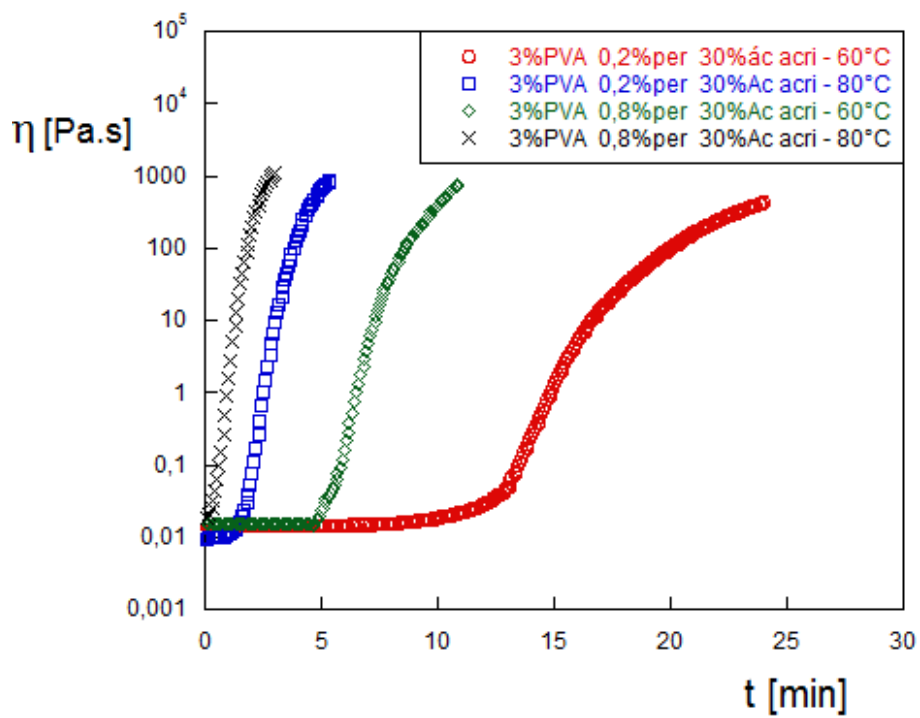


Figura 4.33: Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA.

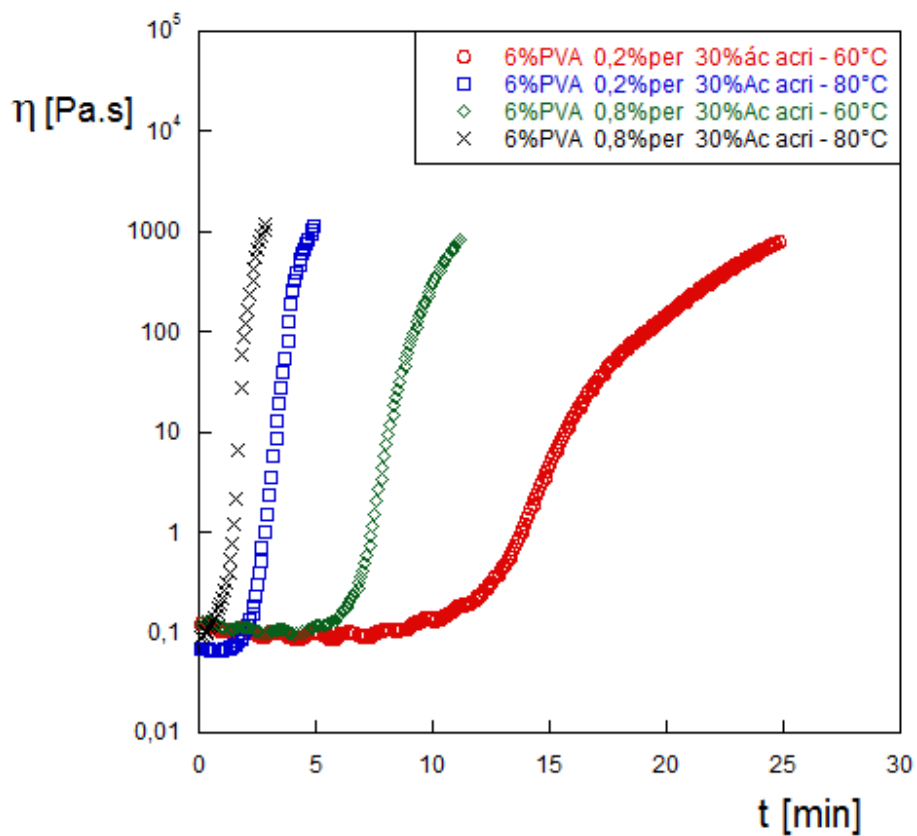


Figura 4.34: Evolução da viscosidade das soluções com 6% de PVA.

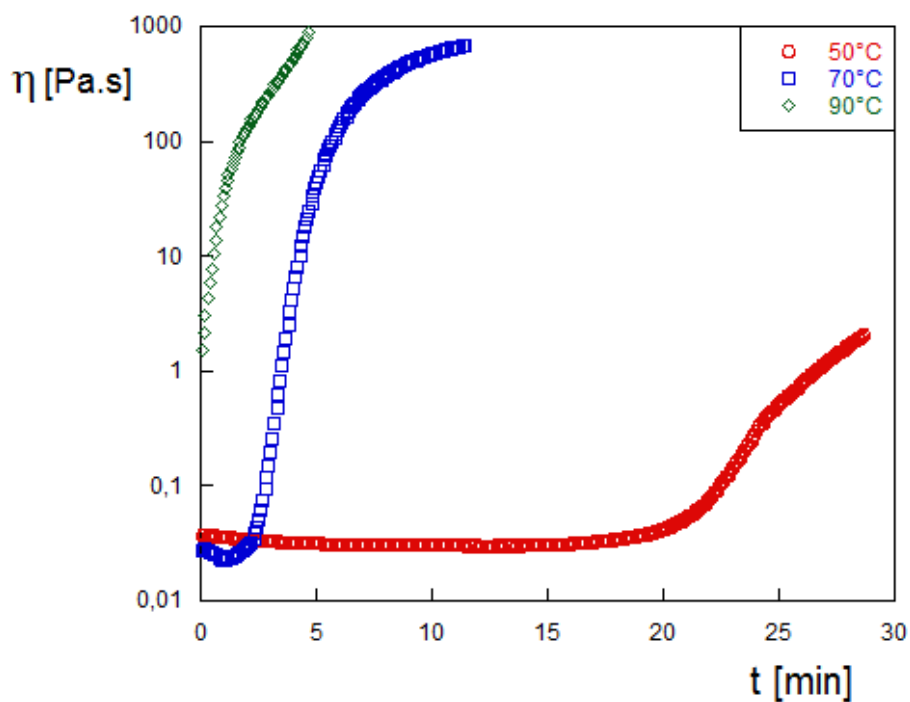


Figura 4.35: Evolução da viscosidade das soluções com 4,5% de PVA, 20% ácido acrílico e 0,5% persulfato.

Com relação à influência da concentração de PVA sobre a reação de reticulação, pode-se observar principalmente nas Figuras 4.36 e 4.37, em que se comparam curvas obtidas com a mesma concentração de ácido acrílico, persulfato de potássio e temperatura, que a concentração de PVA afeta apenas no patamar de viscosidade inicial. Uma vez mais o processo de gelificação apresenta um formato da curva que depende pouco do teor de PVA.

Vale ressaltar também que, como pode ser observado na Figura 4.38, mesmo uma pequena quantidade de persulfato de potássio (0,2%) é fundamental para que se obtenha o hidrogel reticulado, pois necessita-se de um iniciador para que ocorra a polimerização do ácido acrílico e a reticulação do PVA, provocando o crescimento da viscosidade do material. Na ausência de um iniciador, a viscosidade da solução de PVA com ácido acrílico permanece essencialmente constante.

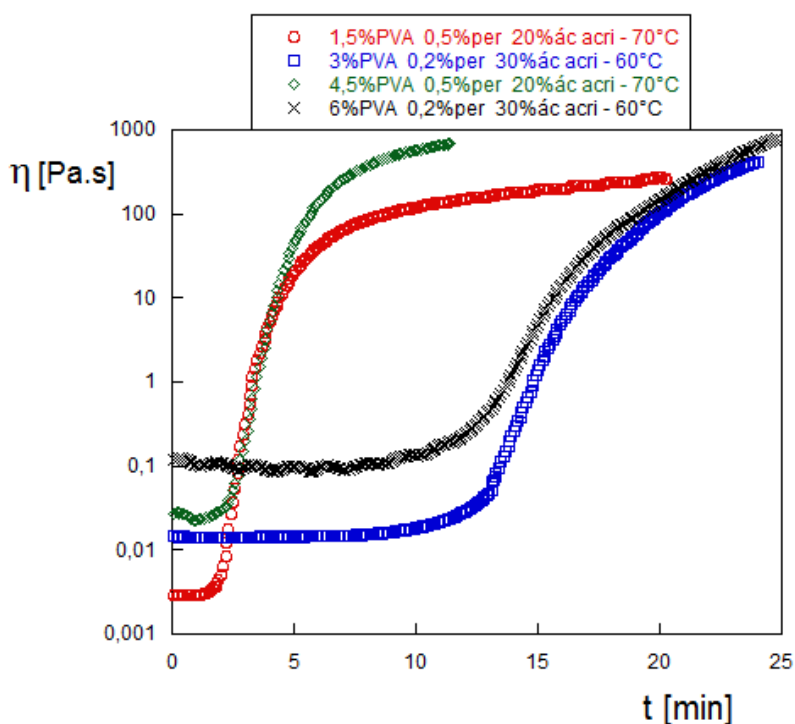


Figura 4.36: Evolução da viscosidade das soluções preparadas com diferentes concentrações de PVA.

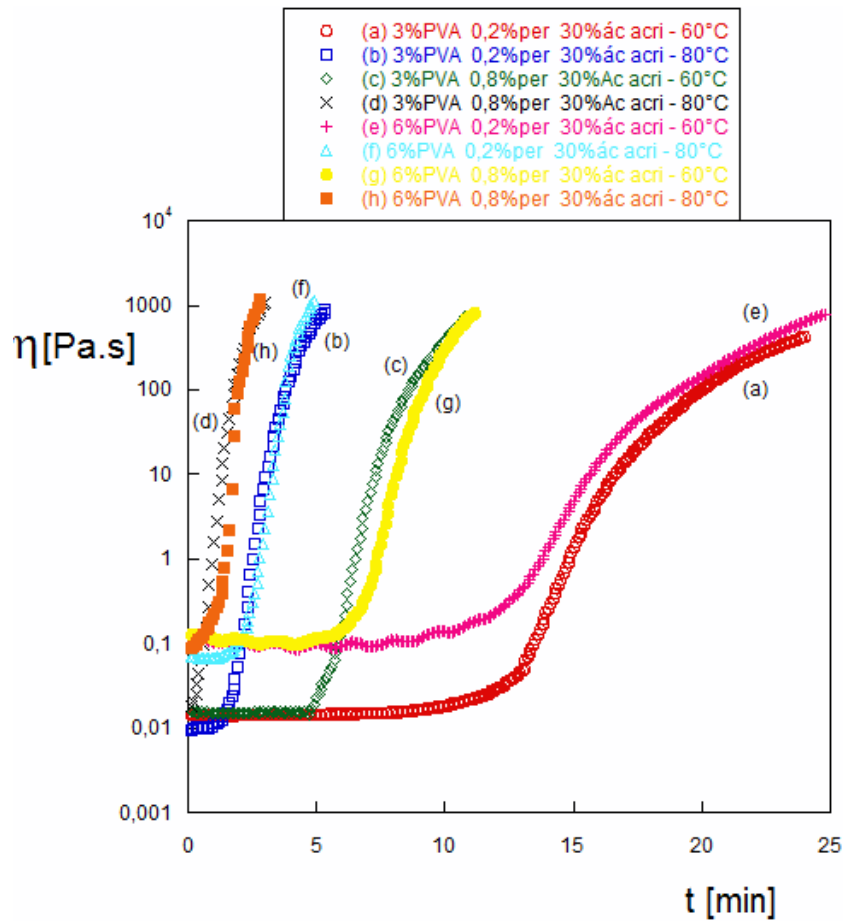


Figura 4.37: Evolução da viscosidade das soluções preparadas com mesma concentração de AA.

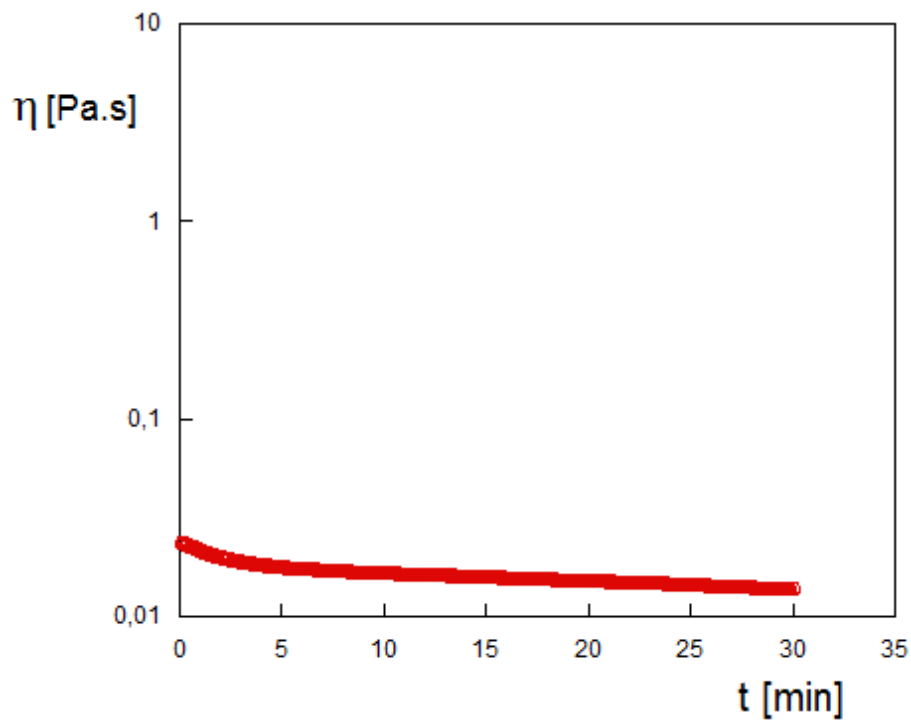


Figura 4.38: Evolução da viscosidade da solução preparada com 4,5% PVA, 20% ácido acrílico e 0% persulfato, a 70°C.

Assim como foi feito com relação à reticulação do PVA com o persulfato de potássio, a fim de melhor avaliar as conclusões referentes à influência de cada variável sobre a viscosidade, a Tabela 4.4 mostra a matriz de correlações com as variáveis envolvidas na reticulação do PVA com o PAA. Vale ressaltar que, para montar a matriz de correlações, não se utilizaram as reações correspondentes às seguintes concentrações: 4,5% PVA, 20% ácido acrílico e 0,5% persulfato a 90 °C. Como pode ser observado na Figura 4.35, devido à elevada temperatura, que fez com que a reação ocorresse instantaneamente, não se conseguiu medir os pontos iniciais. Assim sendo, a matriz de correlações foi montada fazendo uso de todos os pontos das demais reações, totalizando 4497 pontos (todas as medidas de viscosidade foram obtidas com intervalos de amostragem de 5s).

Tabela 4.4: Matriz de correlações para o processo de preparação do hidrogel de PVA com PAA.

Variável	Log visc	PVA	Ác. acrílico	Persulfato	Temperatura	Tempo
Log visc	1,000000	0,103615	-0,060125	0,264291	0,282954	0,299005
PVA	0,103615	1,000000	-0,049084	-0,020935	-0,048451	0,038058
Ác. acrílico	-0,060125	-0,049084	1,000000	-0,031309	-0,170276	-0,151835
Persulfato	0,264291	-0,020935	-0,031309	1,000000	-0,026418	-0,350435
Temperatura	0,282954	-0,048451	-0,170276	-0,026418	1,000000	-0,272655
Tempo	0,299005	0,038058	-0,151835	-0,350435	-0,272655	1,000000

Como pode ser observado na Tabela 4.4, todas as variáveis de entrada influenciam o log da viscosidade (variável saída). No entanto, de acordo com a matriz de correlações, a concentração de ácido acrílico é a variável de menor influência, e o aumento da concentração de AA leva a uma redução do log da viscosidade. Tal fato contradiz a conclusão referente à observação das curvas de viscosidade. Como mencionado, a concentração de ácido acrílico não interfere no tempo necessário para iniciar o processo de reticulação, mas apresenta uma pequena influência na viscosidade inicial da solução, afetando o patamar de viscosidade alcançado pelo hidrogel. O aumento da concentração de ácido acrílico aparentemente promove o crescimento da viscosidade atingida pelo hidrogel e o resultado parece indicar a existência de dependência não linear complexa entre as variáveis consideradas. Com relação às outras variáveis de entrada, a correlação apresentada condiz com o observado nas curvas de viscosidade; ou seja, o aumento da viscosidade está relacionado ao aumento da temperatura, do tempo, da concentração de PVA e da concentração de persulfato de potássio.

Mesmo diante da evidência de um sistema mais complexo, tentou-se desenvolver um modelo empírico com o auxílio do software Statistica para descrever a viscosidade do hidrogel reticulado, como função da temperatura, do tempo e das concentrações

de PVA, de ácido acrílico e de persulfato de potássio. Assim como realizado para a reticulação do PVA com o persulfato de potássio, tentou-se realizar o desenvolvimento do modelo em etapas; ou seja, inicialmente mantiveram-se fixas duas ou três variáveis de entrada. No entanto mesmo para esses casos mais simples não se consegue obter um modelo empírico satisfatório para descrever o sistema, mostrando que o sistema de reticulação com o ácido acrílico apresenta um mecanismo mais complicado que com apenas o persulfato de potássio. Necessitando assim de um modelo fenomenológico para uma melhor descrição do sistema.

Finalmente, analisam-se as curvas de viscosidade obtidas durante os ensaios de reticulação do PVA com o glutaraldeído, catalisadas pelo ácido metanossulfônico. Assim como nos dois outros casos de reticulação, nas curvas de viscosidade pode-se observar o crescimento da viscosidade devido ao processo de reticulação em um tempo inferior a 30 minutos de reação.

A reticulação do PVA com o glutaraldeído não requer o uso de temperaturas elevadas para iniciar o processo. Basta a presença do meio ácido para que a reação de reticulação ocorra mesmo na temperatura ambiente (25 °C). Assim sendo, para conseguir obter as curvas de viscosidade, utilizaram-se nesse caso temperaturas mais brandas. Os pontos limites do planejamento experimental correspondem a 25 °C e 35 °C.

Nas Figuras 4.39 e 4.40 observam-se as curvas de viscosidade a temperatura e a concentração de PVA fixas, variando apenas a concentração de glutaraldeído e do ácido metanossulfônico. Pode-se observar que o crescimento da concentração de glutaraldeído e do ácido metanossulfônico levam à necessidade de um menor tempo de gelificação do material. No entanto, como pode ser observado, mantendo-se a concentração do glutaraldeído em 1% e aumentando a do ácido de 0,2% para 0,8%, ocorre a redução do tempo de gelificação maior do que quando se mantém a concentração do ácido em 0,2% e aumenta a do glutaraldeído para 0,8%. Tal fato é porque a formação das pontes acetais requer um meio ácido para que ocorra a protonação do oxigênio da carbonila do glutaraldeído, facilitando o ataque do nucleófilo, como mostrado do Figura 4.15. Assim, quanto maior é a acidez do meio, mais rápida é a reticulação. Assim como relatado por SANDIFORD *et al.* (1987), pode-se observar que a combinação na quantidade de ácido e glutaraldeído leva ao ajuste no tempo de gelificação do material.

Nas Figuras 4.41, 4.42 e 4.43, pode-se observar melhor a influência da temperatura, sendo que a elevação da temperatura leva a uma reticulação mais rápida, pois a taxa de hidrólise do ácido depende da temperatura, determinando assim a taxa de formação do gel (SANDIFORD *et al.*, 1987; SOLOMONS, T.; FRYHLE, 2012).

A Figura 4.44 destaca a importância da presença de um catalisador ácido no meio. Como pode ser observado, em uma mesma temperatura e com as mesmas

concentrações de PVA e glutaraldeído, a ausência do ácido metanossulfônico faz com que 30 min de reação não seja suficiente para visualizar o crescimento da viscosidade; ou seja, não ocorre a reticulação. No entanto, o uso de 1,1% do ácido faz com que o processo de reticulação seja instantâneo. Tal fenômeno já era esperado, pois, como mencionado por AUDEBERT *et al.* (1998) e SANDIFORD *et al.* (1987), para que ocorra a reticulação do PVA com o glutaraldeído, o pH da solução não deve ser maior que 5, sendo necessário o meio ácido para ocorrer a protonação.

Analisando a Figura 4.45, pode-se averiguar a influência da concentração de PVA sobre o processo. Observa-se que a concentração de PVA afeta a viscosidade inicial da solução e a dinâmica do processo de reticulação, já que concentrações mais elevadas de PVA levam a menores tempos de gelificação do material. Portanto, a taxa de reação depende do teor de PVA, ao contrário dos dois casos analisados anteriormente.

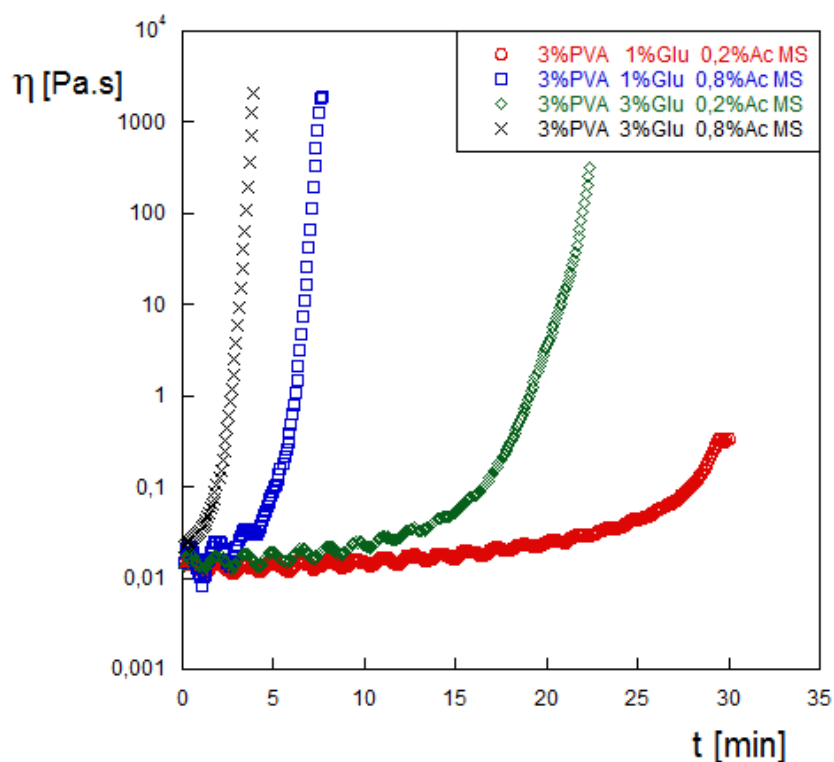


Figura 4.39: Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de glutaraldeído e de ácido metanossulfônico, a 25°C.

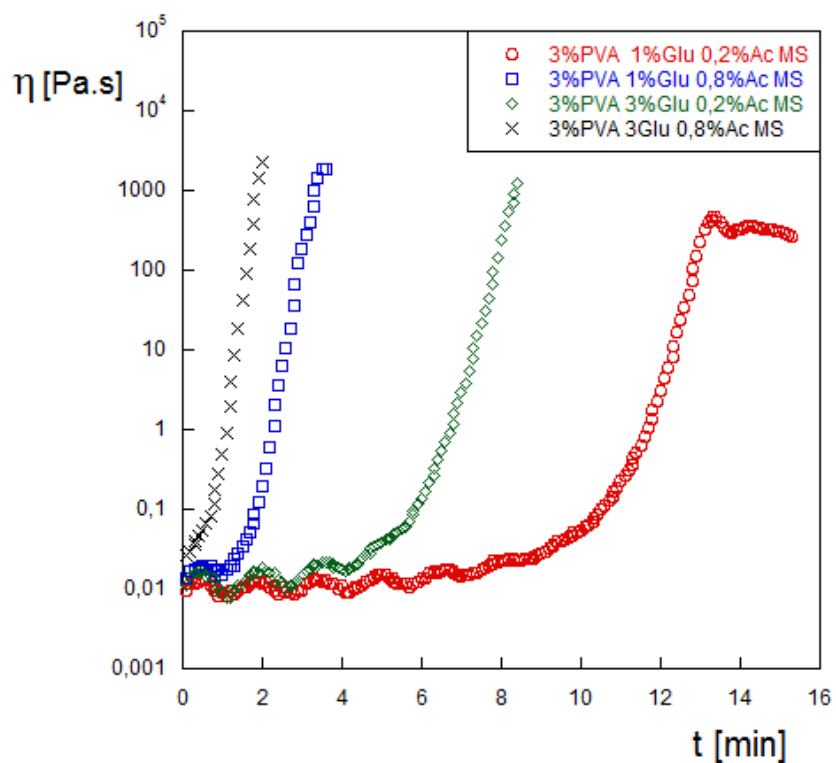


Figura 4.40: Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA e variando a concentração de glutaraldeído e de ácido metanossulfônico, a 35°C.

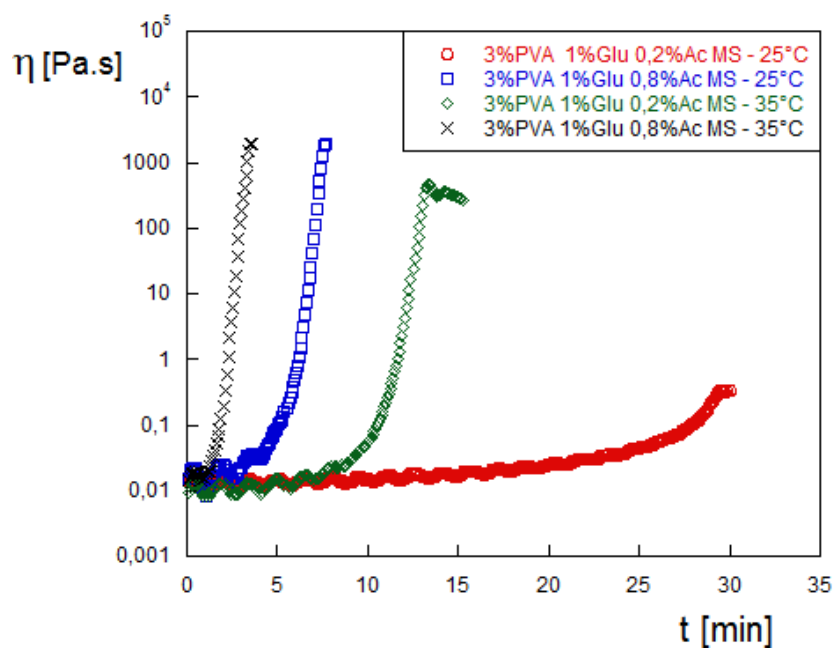


Figura 4.41: Evolução da viscosidade das soluções com 3% de PVA.

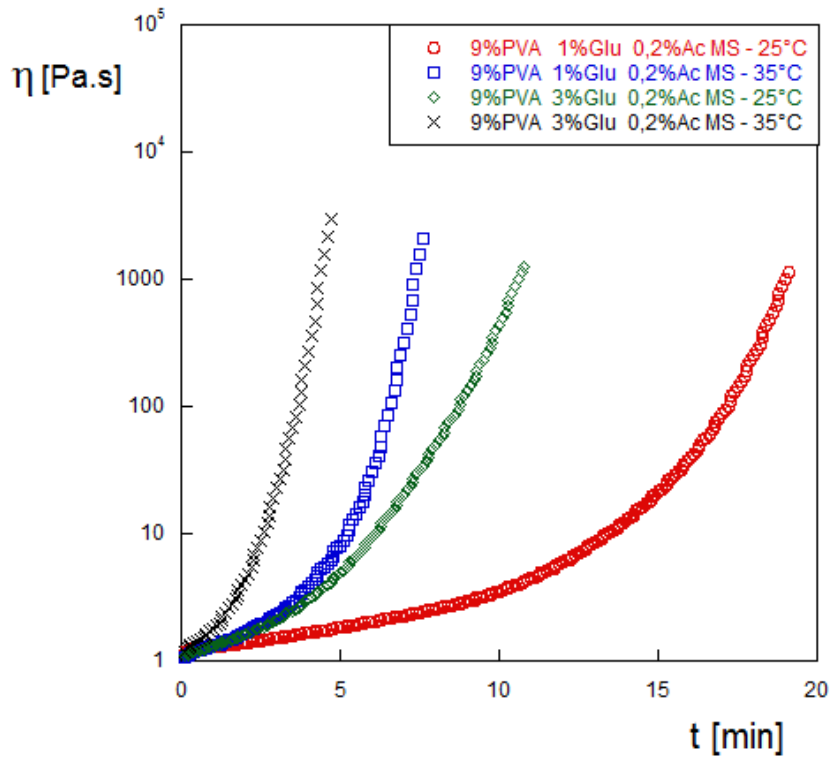


Figura 4.42: Evolução da viscosidade das soluções com 9% de PVA.

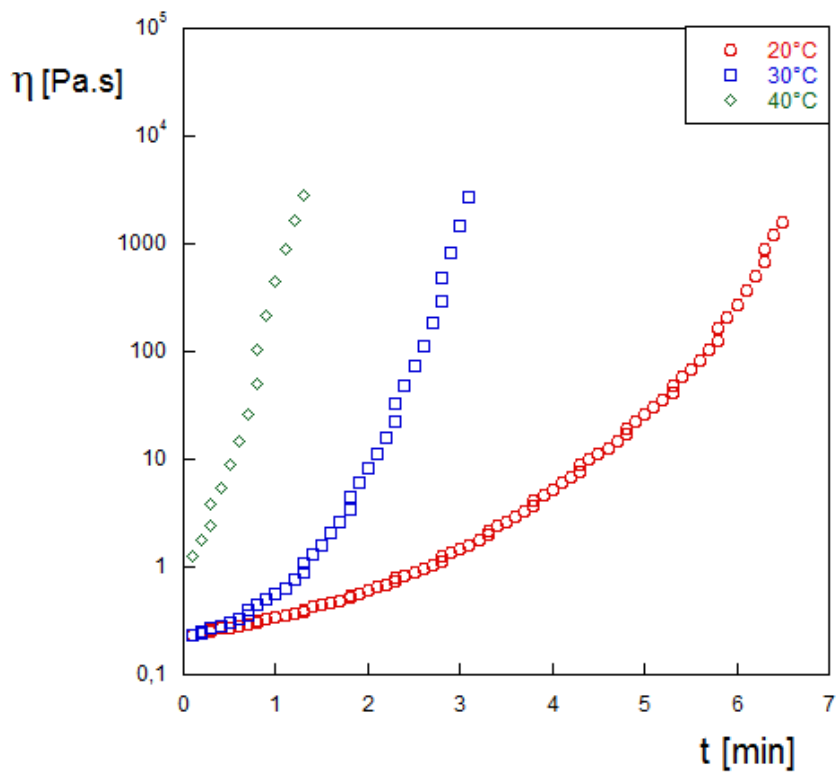


Figura 4.43: Evolução da viscosidade das soluções com 6% de PVA, 2% glutaraldeído e 0,5% ácido metanossulfônico.

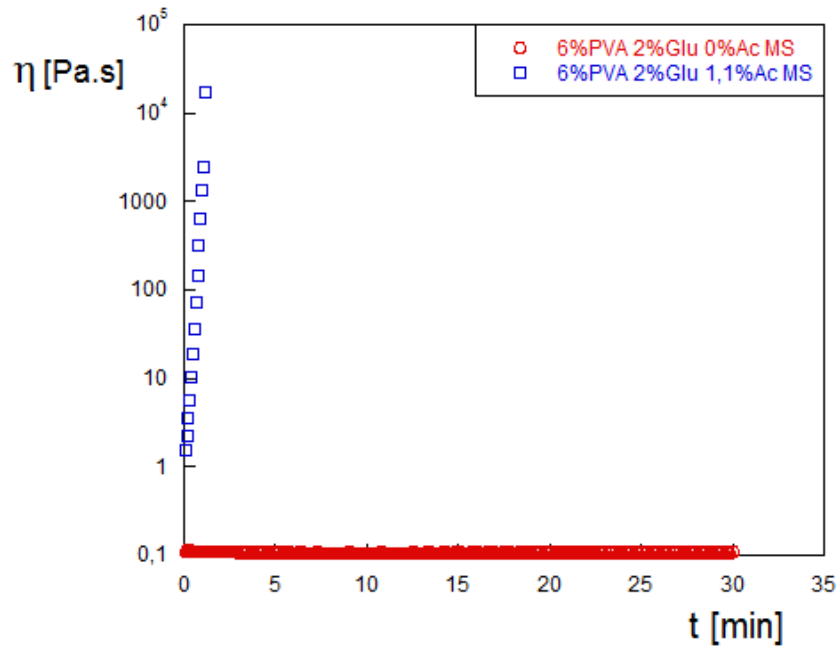


Figura 4.44: Evolução da viscosidade das soluções com 6% de PVA e 2% glutaraldeído e com e sem ácido metanossulfônico, a 30°C.

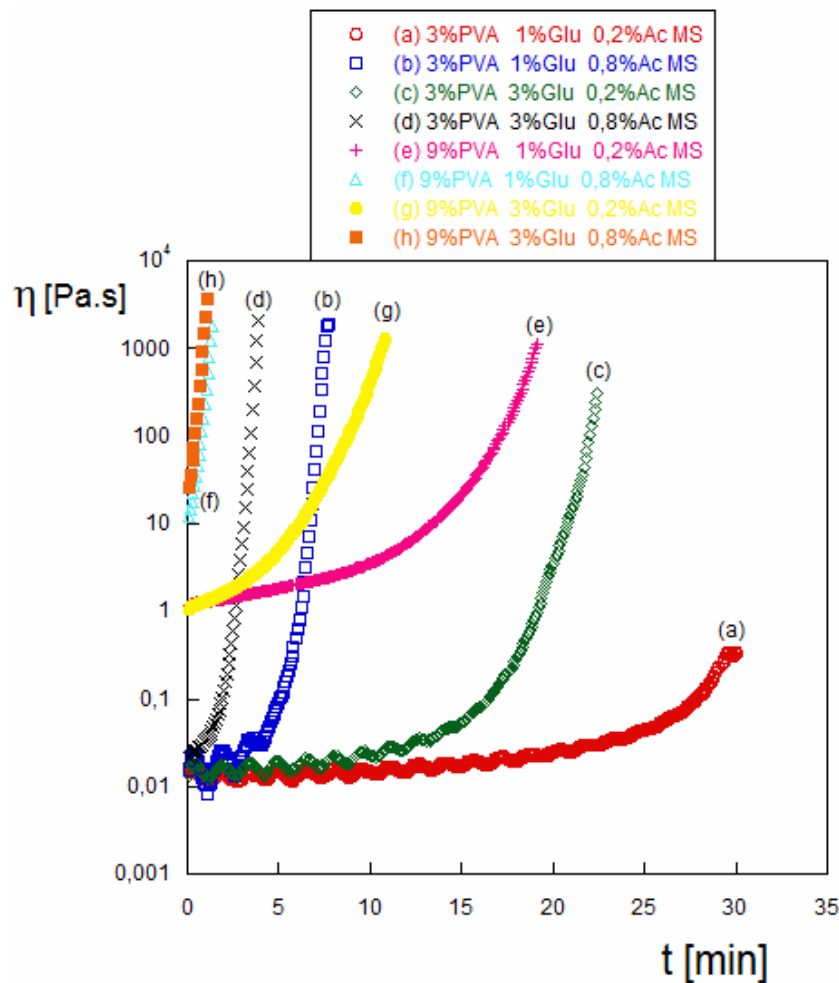


Figura 4.45: Evolução da viscosidade das soluções com diferentes concentrações de PVA, glutaraldeído e ácido metanossulfônico, a 25°C.

A reticulação do PVA com o glutaraldeído também foi melhor avaliada com relação a influência de cada variável sobre a viscosidade, com auxílio do desenvolvimento da matriz de correlações apresentada na Tabela 4.5.

Conforme mostrado nas curvas de viscosidade, algumas reações foram tão rápidas que não se conseguiu medir os pontos iniciais do processo de reticulação. Assim, essas reações não foram consideradas para o desenvolvimento da matriz de correlações. Por isso, a matriz de correlações foi montada fazendo uso de todos os pontos das demais reações, totalizando 2430 pontos (todas as medidas de viscosidade foram obtidas com intervalos de amostragem de 5 s). As reações que não foram consideradas são:

1. 9%PVA, 1%Glutaraldeído e 0,8%Ác. metanossulfônico, a 25°C;
2. 9%PVA, 1%Glutaraldeído e 0,8%Ác. metanossulfônico, a 35°C;
3. 9%PVA, 3%Glutaraldeído e 0,8%Ác. metanossulfônico, a 25°C;
4. 9%PVA, 3%Glutaraldeído e 0,8%Ác. metanossulfônico, a 35°C;
5. 6%PVA, 2%Glutaraldeído e 0,5%Ác. metanossulfônico, a 40°C;
6. 6%PVA, 2%Glutaraldeído e 1,1%Ác. metanossulfônico, a 30°C.

Tabela 4.5: Matriz de correlação para o hidrogel de PVA com Glutaraldeído.

Variável	Log visc	PVA	Glutaraldeído	Ác. MS	Temperatura	Tempo
Log visc	1,000000	0,582691	0,173885	0,142922	-0,002095	-0,082140
PVA	0,582691	1,000000	-0,056771	-0,190401	0,019707	-0,118659
Glutaraldeído	0,173885	-0,056771	1,000000	-0,197538	-0,067010	-0,153673
Ác. MS	0,142922	-0,190401	-0,197538	1,000000	-0,080378	-0,410412
Temperatura	-0,002095	0,019707	-0,067010	-0,080378	1,000000	-0,182284
Tempo	-0,082140	-0,118659	-0,153673	-0,410412	-0,182284	1,000000

Como pode ser observado na Tabela 4.5, a variável de entrada que mais influencia no log da viscosidade (variável de saída) é a concentração de PVA. As concentrações de glutaraldeído e ácido metanossulfônico apresentam influencias comparáveis. De acordo com a matriz de correlações, quem controla a reação de reticulação é o PVA, o glutaraldeído e o ácido. No entanto, as correlações apresentadas para às outras variáveis de entrada, não condizem com o observado nas curvas de viscosidade. Pois mesmo sendo pequena a relação apresentada na matriz de correlações, o aumento da temperatura e do tempo de reação estão relacionados com a redução do log da viscosidade. Diante dessa não conformidade, não se desenvolveu um modelo empírico,

pois fica nítido que o sistema, assim como o anterior, apresenta um mecanismo mais complicado com uma dependência mais complexa entre as variáveis. Necessitando assim de um modelo fenomenológico para uma melhor representação.

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Com auxílio da fórmula estrutural do copolímero de PVA e PVAc mostrada na Figura 2.24, é possível observar os principais grupos funcionais e então correlacionar esses grupos com as principais bandas características do espectro de infravermelho. A Figura 4.46 mostra o espectro de infravermelho correspondente ao filme do copolímero de PVA e PVAc, partindo de uma solução 9%, com grau de hidrólise de 86,5% a 89,5%. A banda larga observada entre 3550-3200 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H das ligações de hidrogênio devido à hidroxila. Essa banda é muito importante para análise do espectro, pois indica a possibilidade de presença de ligação de hidrogênio na amostra. Consegue-se ainda visualizar a presença do álcool, por meio dos picos posicionados em 1650-1630 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} , que correspondem à deformação angular O-H de alcoóis e à deformação angular C-OH de alcoóis secundários, respectivamente.

A banda observada entre 2937-2840 cm^{-1} é relacionada ao estiramento do grupo C-H. O pico próximo a 1450 cm^{-1} é referente à deformação angular dos grupos CH_2 presentes. Pode-se verificar a presença do éster pelos picos entre 1750-1712 cm^{-1} e 1150-1085 cm^{-1} , que se referem aos estiramentos C=O e C-O-C respectivamente. O pico em torno de 1200 cm^{-1} está associado à deformação angular =C-O-C. Como o grau de hidrólise do PVA em estudo é baixo, a intensidade da banda C=O (1750-1712 cm^{-1}) é forte, indicando que grande quantidade de grupos acetatos estão presentes na cadeia polimérica. Quanto maior é o grau de hidrólise de um PVA, menor é a quantidade de grupos acetato presentes na cadeia, sendo menor a intensidade da banda C=O. No caso de uma amostra de PVA 100% hidrolisado, as bandas referentes ao éster não estão presentes.

Todas as bandas de vibração do PVA que foram estudadas e descritas na etapa da revisão bibliográfica podem ser observadas na Figura 4.46. Os picos considerados correspondentes aos principais grupos funcionais envolvidos nas transições vibracionais do PVA foram assinalados com os números I, II, III, IV e V. Adicionalmente, a Tabela 4.6 mostra os principais grupos funcionais, relacionando-os com os respectivos números e comprimento de onda.

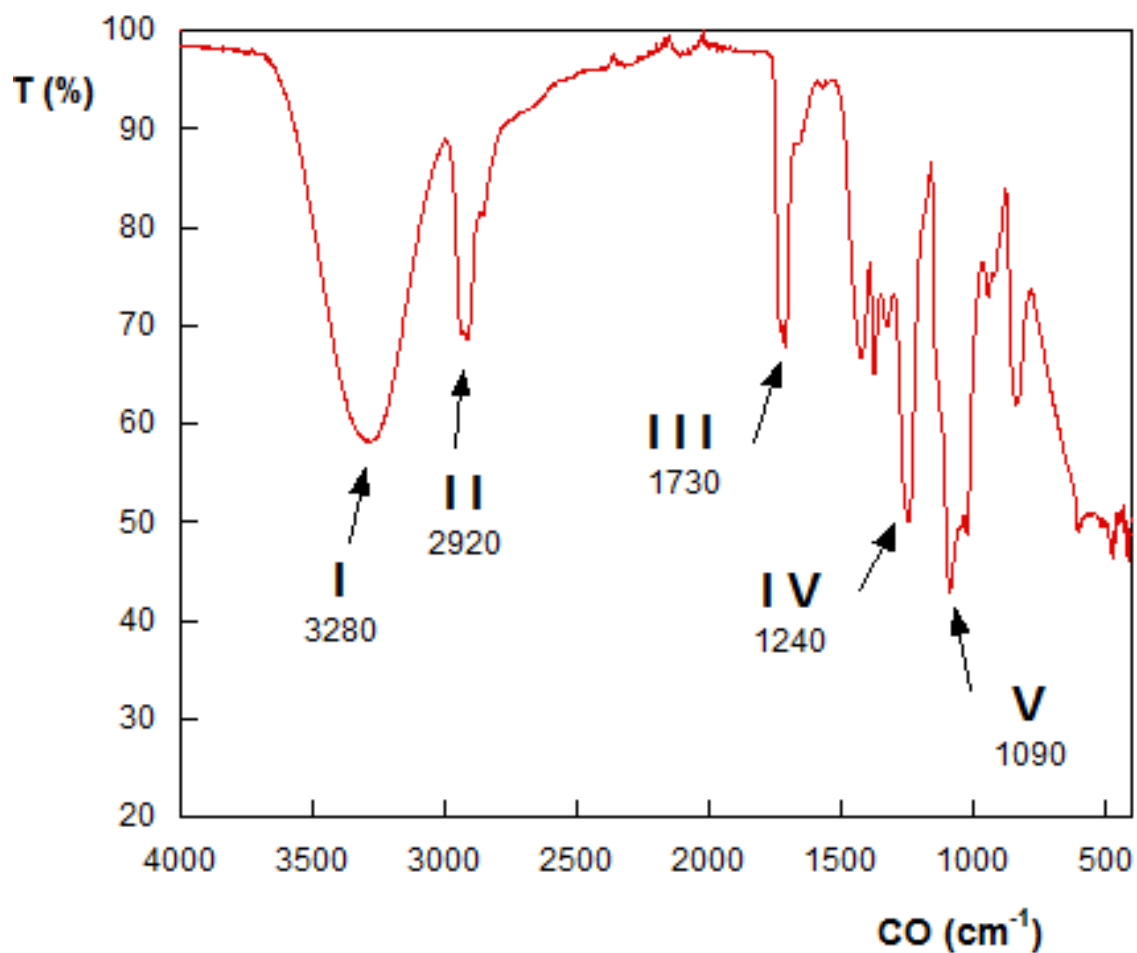


Figura 4.46: Espectro de infravermelho do copolímero de PVA e PVAc.

Tabela 4.6: Principais modos vibracionais do copolímero de PVA e PVAc.

Identificação	Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo associado	Tipo de vibração
I	3550 - 3200	O-H (Alcoóis e aromáticos)	Estiramento
II	2937 - 2840	C-H	Estiramento
III	1750 - 1712	C=O	Estiramento
IV	1200 (próximo)	=C-O-C (Acetato)	Estiramento
V	1150 - 1085	C-O-C	Estiramento

Espectros de infravermelho do PVA reticulado nos três casos de reticulação selecionados também foram obtidos. Tais espectros não foram gerados para todos os casos apresentados no planejamento experimental de cada agente reticulante, pois a intenção era observar de forma qualitativa que ocorreu a reticulação do PVA.

Nas Figuras 4.47 e 4.48 observam-se dois dos espectros do PVA reticulado com o persulfato de potássio. Para este agente reticulante, escolheram-se os géis formados em quatro diferentes concentrações e apenas uma das temperaturas estudadas, 80 °C. Como observado nos testes de reologia, a temperatura neste caso influencia apenas na velocidade de reticulação, pois quanto maior é a temperatura, mais rápida é a degradação do persulfato e a taxa de formação do radicais livres. As concentrações selecionadas foram as de:

1. 9% PVA e 2% Persulfato de potássio;
2. 9% PVA e 3,5% Persulfato de potássio
3. 6% PVA e 2% Persulfato de potássio;
4. 6% PVA e 3,5% Persulfato de potássio;

Optou-se por não obter os espectros de infravermelho para os géis formados com 0,5% de persulfato pois os gráficos de viscosidade mostraram que a reação de reticulação era bem lenta, provocando em um tempo de 30 min apenas um pequeno aumento da viscosidade. As concentrações selecionadas, são suficientes para observar não só a reação de reticulação, mas também a influência dos percentuais de PVA e persulfato sobre os espectros.

Analisando as Figuras 4.47 e 4.48, é possível observar um indicativo de que ocorreu nos géis analisados a reação de reticulação proposta na Figura 4.16. Visualiza-se a redução da intensidade da banda O-H (identificada como I), indicando que hidroxilas foram consumidas na reticulação do polímero (DAS *et al.*, 2011; MANSUR *et al.*, 2008; SINGHA *et al.*, 2009).

Observa-se também a redução das bandas em 1750-1712 cm^{-1} (identificada como III), 1200 cm^{-1} (identificadas como IV) e 1150-1085 cm^{-1} (identificadas como V), que são referentes ao acetato. Para a redução do acetato, existe a possibilidade de diferentes reações estarem ocorrendo em proporções diversas; ou seja, pode por exemplo ocorrer também a hidrólise do PVA, com a consequente diminuição dos grupos acetatos no polímero.

Como mostrado no mecanismo de reticulação do PVA com o persulfato na Figura 4.16, e descrito por SASITHORNSONTI (2013), o gel reticulado não apresenta qualquer nova estrutura, diferentemente da reticulação com o glutaraldeído, ácidos dicarboxílicos e PAA. Assim, não se pode comprovar a reticulação com o surgimento

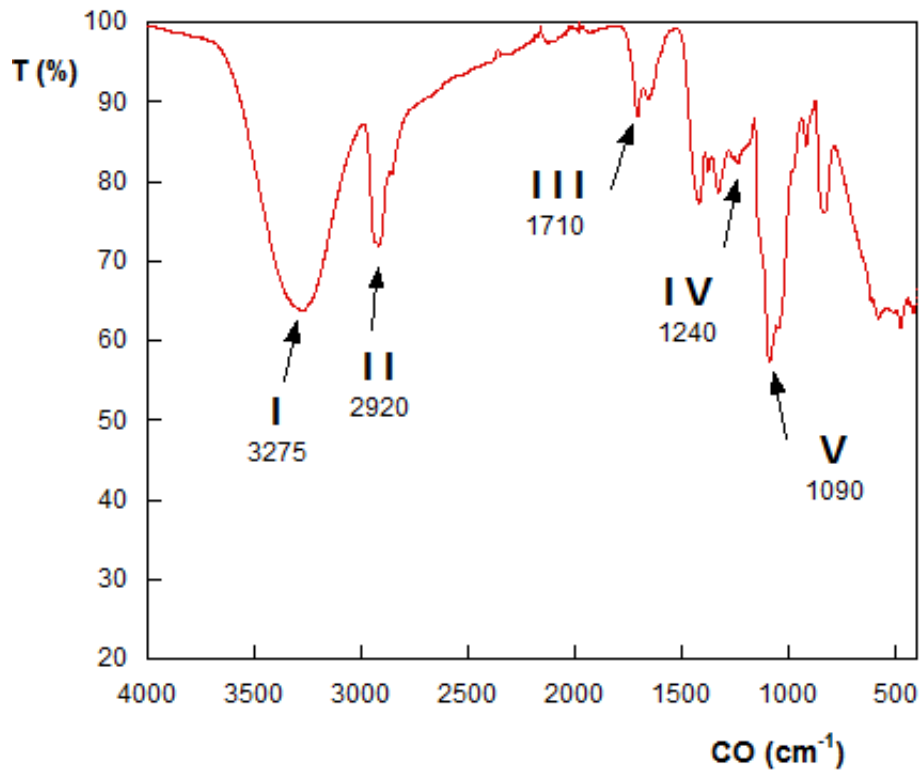


Figura 4.47: Espectro de infravermelho do gel de PVA reticulado com persulfato de potássio, na concentração 9% PVA e 2% persulfato.

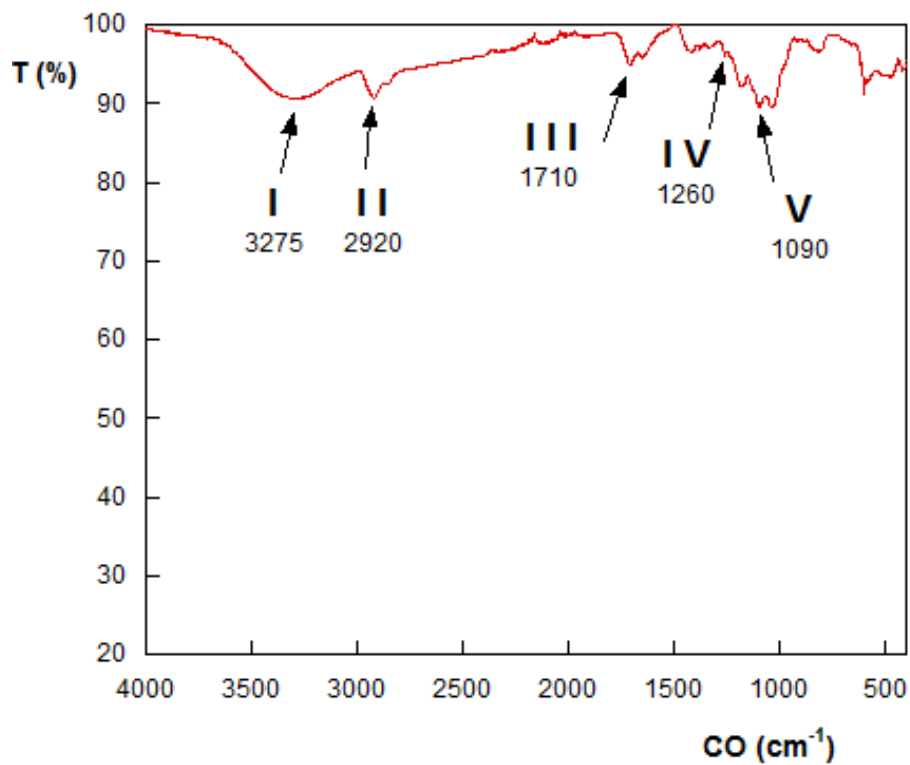


Figura 4.48: Espectro de infravermelho do gel de PVA reticulado com persulfato de potássio, na concentração 9% PVA e 3,5% persulfato.

de nenhuma nova banda característica. Na Figura 4.49 fica mais fácil de observar os picos do espectro de infravermelho para o copolímero de PVA e PVAc puro e o reticulado com persulfato de potássio são similares. No entanto, a Figura 4.49 mostra que ocorrem mudanças relativas importantes das bandas devido à reticulação do copolímero de PVA e PVAc, com clara redução relativa de intensidade das bandas da hidroxila.

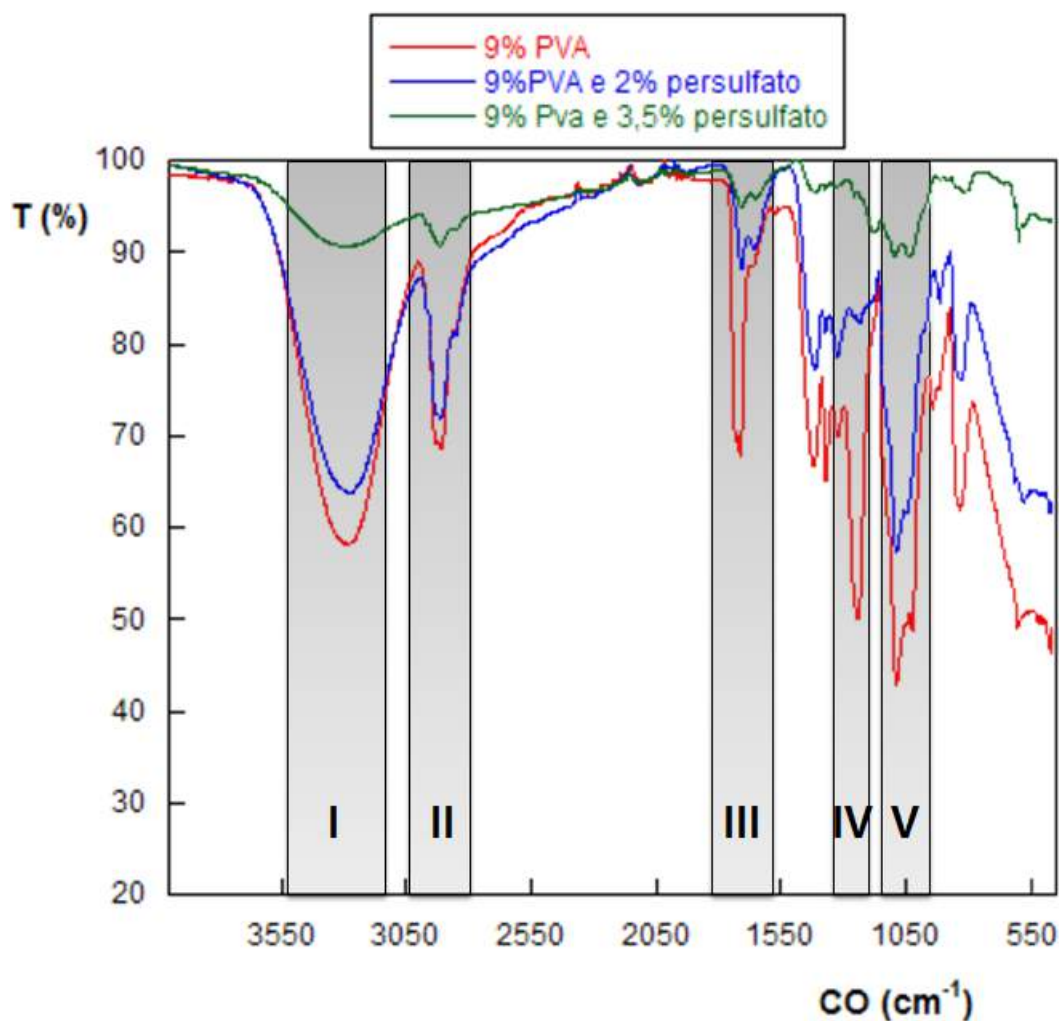


Figura 4.49: Espectros de infravermelho do PVA puro e reticulado com persulfato de potássio.

Com relação à influência da concentração de PVA sobre a reação de reticulação, pode-se avaliar na Figura 4.50 que, para uma mesma concentração de persulfato, a solução mais concentrada de PVA apresenta uma reticulação mais rápida, pois a intensidade da banda correspondente ao grupo hidroxila livre é menor, quando comparada com a mais diluída. Comparando o espectro de FTIR do hidrogel de 9% de PVA e 2% de persulfato com o do hidrogel preparado com 6% de PVA e 2% de persulfato, a banda identificada como I é menor para as maiores concentrações de

PVA dentro de um mesmo tempo de reação, o que mostra que a concentração do PVA também influencia a intensidade das reticulações.

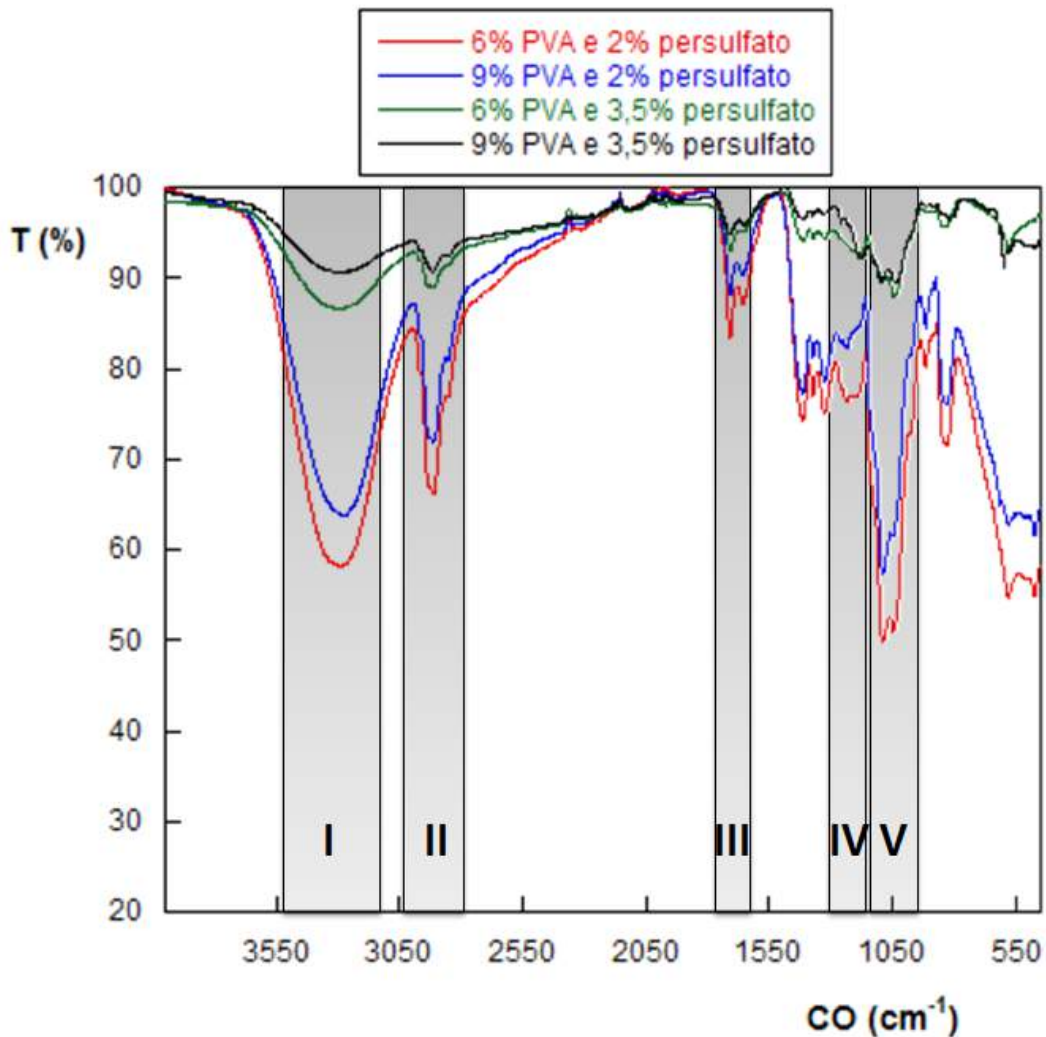


Figura 4.50: Espectros de infravermelho do PVA reticulado com persulfato de potássio, variando as concentrações.

Para o PVA reticulado com PAA polimerizado *in situ*, escolheram-se as seguintes concentrações para realizar as análises de FTIR e assim avaliar as estruturas dos hidrogéis formados e a influência das concentrações do PVA, persulfato de potássio e ácido acrílico:

1. 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio;
2. 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,2% de persulfato de potássio;
3. 6% de PVA, 10% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.

Conforme pode ser observado na Figura 4.51, quando se compara o espectro de PVA com o PVA reticulado com PAA, observa-se a presença das mesmas bandas características e identificadas com os números de I a V; porém, pode-se verificar que ocorreu reticulação principalmente pelas bandas de numeração I e III, que correspondem ao estiramento do grupo hidroxila e ao estiramento da carbonila, respectivamente. Na reação de reticulação do PVA com o PAA, os grupos carboxílicos provenientes do PAA ficam retidos na rede reticulada, tanto os que participam da reação de esterificação, formando a rede tridimensional, quanto os que não reagem, permanecendo portanto como ácido carboxílico. Devido a isso, a banda associada ao estiramento da carbonila apresenta uma intensidade muito maior para o PVA reticulado com o PAA, quando comparado com o espectro do PVA não reticulado.

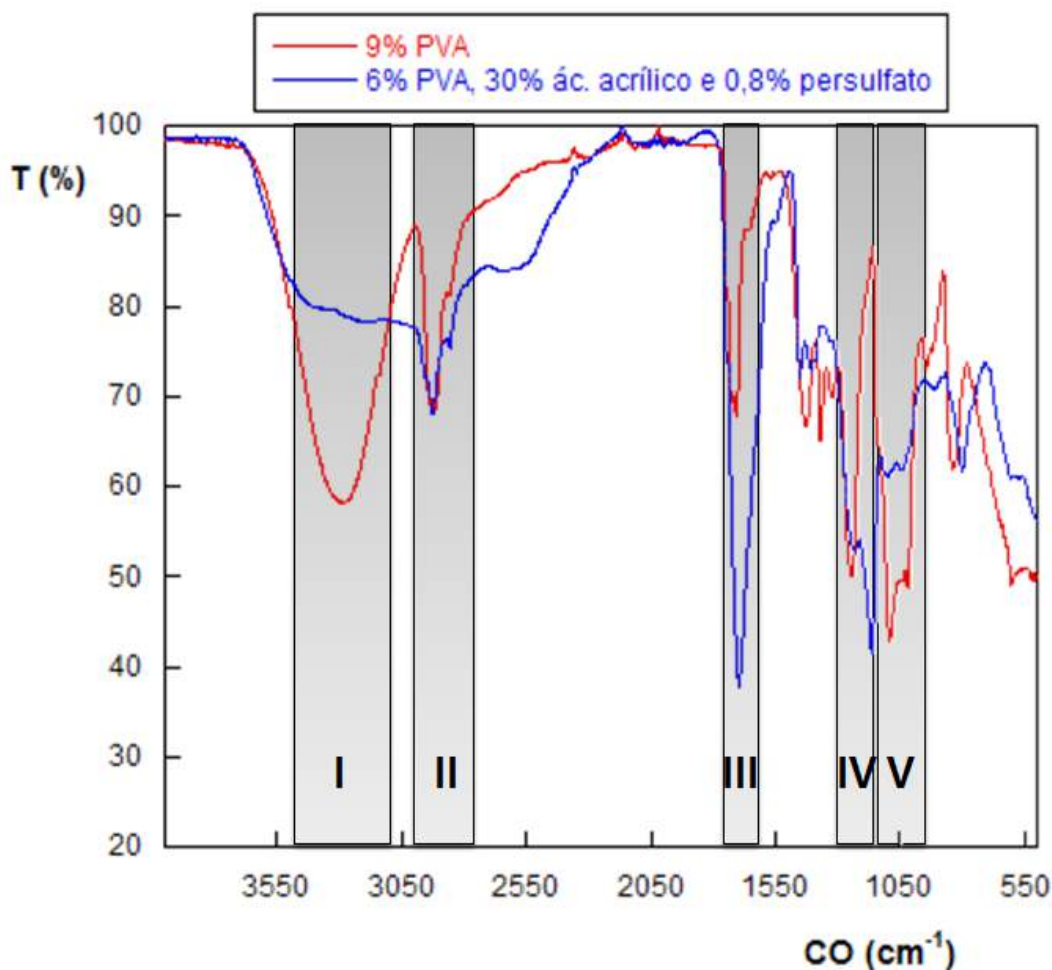


Figura 4.51: Espectros de infravermelho do PVA puro e PVA reticulado com ácido acrílico.

O outro indício da reticulação é a redução de intensidade da banda da hidroxila, assim como discutido para a reticulação com o persulfato de potássio. Segundo DAS *et al.* (2011), SINGHA *et al.* (2009) e MANSUR *et al.* (2008), a redução da

intensidade da banda do O-H (identificada como I) indica que os grupos hidroxilas foram consumidos na reticulação do polímero, com a formação das pontes acetais. Mesmo essa banda tendo se apresentado mais alargada, a redução de intensidade fica nítida.

Na Figura 4.52 observam-se sobrepostos os espectros para dois hidrogéis, ambos preparados com a mesma concentração de PVA e de ácido acrílico, porém com concentrações de persulfato de potássio distintas. Observa-se que os espectros são praticamente iguais. As bandas características possuem as mesmas intensidades, podendo-se então concluir que, assim como foi observado nos ensaios de reologia, a concentração de persulfato não apresenta influência marcante sobre o produto final. Uma pequena quantidade de persulfato já é suficiente para dar início à reação de polimerização do ácido acrílico e, conseqüentemente à de reticulação do PVA.

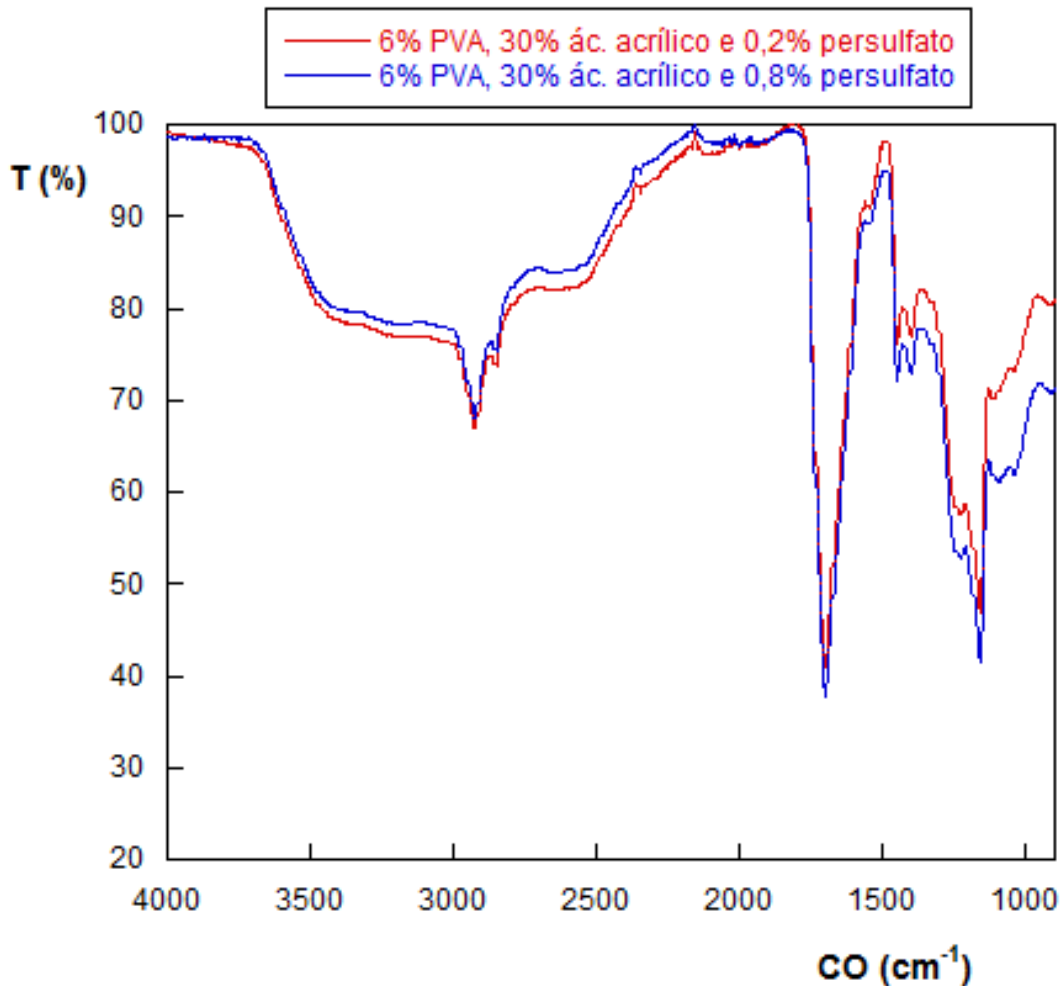


Figura 4.52: Espectros de infravermelho do PVA reticulado PAA e diferentes concentrações de persulfato de potássio.

Com relação à influência da concentração de ácido acrílico, a Figura 4.53 mostra que os dois espectros sobrepostos diferem em relação a concentração de ácido acrílico utilizada. Com o crescimento da concentração, observa-se o aumento das bandas referentes à carbonila; ou seja, as bandas de numeração III e IV apresentam maior intensidade, confirmando que uma maior quantidade de grupos carboxílicos foi incorporado ao gel reticulado. A banda de numeração I referente às hidroxilas livres, também sofre um aumento de intensidade. Isso não significa que o hidrogel com maior percentual de ácido acrílico está menos reticulado, mas que conforme relatado por MORENO *et al.* (2010), as hidroxilas do ácido carboxílico da cadeia do PAA ficam sem reagir. Essa hipótese também é comprovada pelo aumento de intensidade da banda V, associada ao estiramento C-O-C, evidenciando a formação de ésteres provenientes das reação entre o grupo hidroxila do PVA e o ácido carboxílico do PAA.

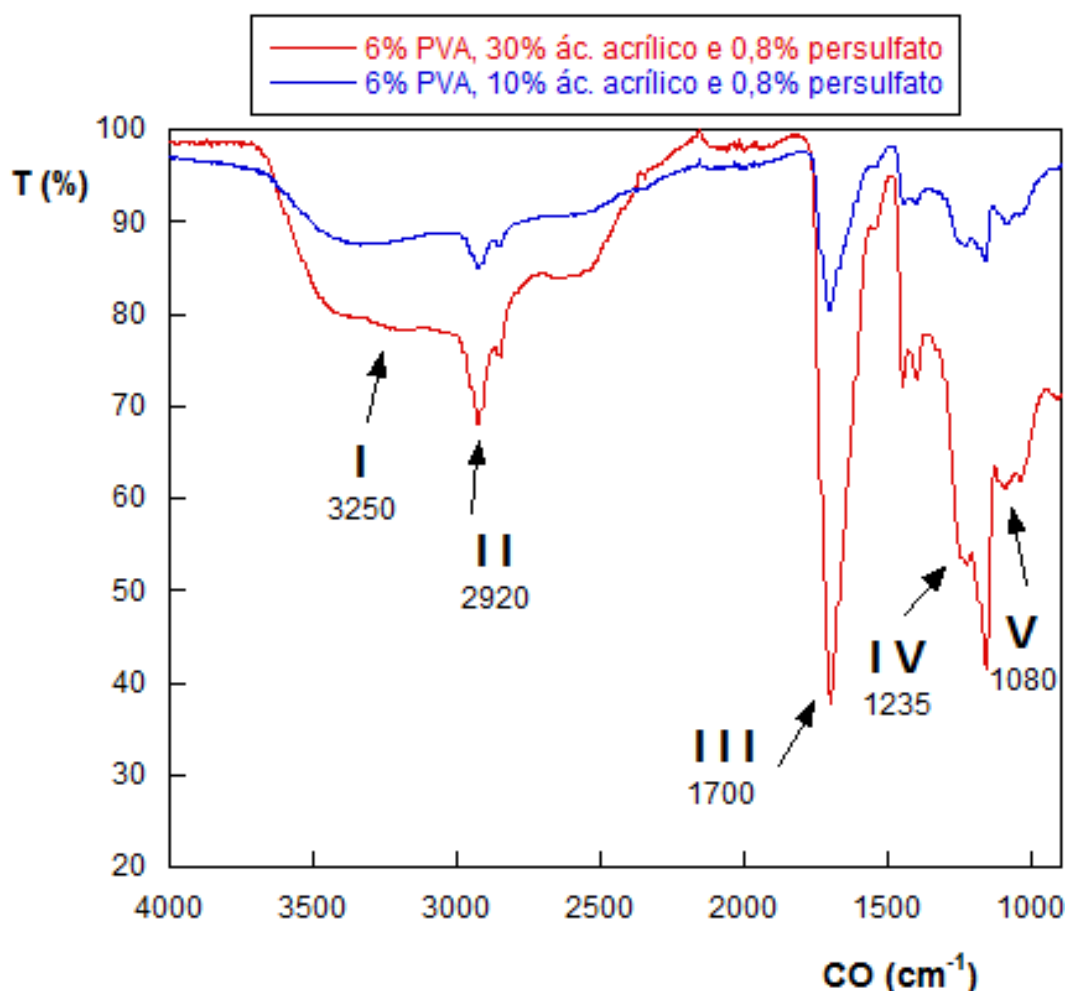


Figura 4.53: Espectro de infravermelho do PVA reticulado com PAA e persulfato de potássio, variando a concentração de AA.

Para a reação de reticulação do PVA com o glutaraldeído na presença do ácido metanossulfônico, as concentrações selecionadas para a análise de espectroscopia foram:

1. 6% de PVA, 3% de glutaraldeído e 0,2% de ácido metanossulfônico;
2. 6% de PVA, 3% de glutaraldeído e 0,8% de ácido metanossulfônico;
3. 6% de PVA, 1% de glutaraldeído e 0,8% de ácido metanossulfônico.

Nas Figuras 4.54 a 4.56, observam-se os espectros obtidos para esse último caso avaliado. Na Figura 4.54, quando se compara o espectro de PVA com o de PVA reticulado com glutaraldeído na presença de ácido metanossulfônico, observa-se a presença das mesmas bandas características do PVA. Conforme relatado por MANSUR *et al.* (2008), as bandas referentes aos grupos aldeídos que permaneceram presentes na cadeia sem reagir, se encontram sobrepostas pelas bandas referentes ao PVA. Assim sendo, o dobre entre $2830 - 2695\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento C-H de aldeídos pode estar sobreposto pela banda entre $2937 - 2840\text{ cm}^{-1}$ que é associada ao estiramento C-H de alcanos. O PVA utilizado no preparo das soluções não é 100% hidrolisado, assim a banda entre $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ associada ao estiramento da carbonila de aldeídos pode estar sobreposta pela referente a da carbonila do éster. No entanto, observam-se a presença de reticulação principalmente pela intensidade da banda referente ao estiramento da hidroxila (grupo I). A banda correlacionada ao grupo I apresenta uma menor intensidade para o espectro do PVA reticulado com o glutaraldeído devido ao consumo da hidroxila para formação das pontes acetais.

Na Figura 4.54 observam-se também que a banda referente ao estiramento da carbonila (grupo III) apresenta uma menor intensidade no filme do gel reticulado, o que a princípio seria incoerente, devido aos grupos aldeídos que estão presentes sem reagir. Porém, acreditasse que essa redução de intensidade é devido a hidrólise ácida que ocorre na cadeia do PVA, o que justifica também a pequena redução na intensidade da banda da hidroxila.

Na Figura 4.55 observam-se sobrepostos os espectros de PVA reticulado com o glutaraldeído variando apenas a concentração do ácido metanossulfônico presente. Observa-se que os espectros são similares. No entanto, a maior concentração de ácido leva a redução da intensidade da banda de grupo I e a maior intensidade da banda de grupo V. Conforme mostrado nos ensaios de reologia, a maior concentração de ácido leva a reticulação mais rápida. Assim sendo, mesmo após algum tempo o material continua um pouco mais reticulado.

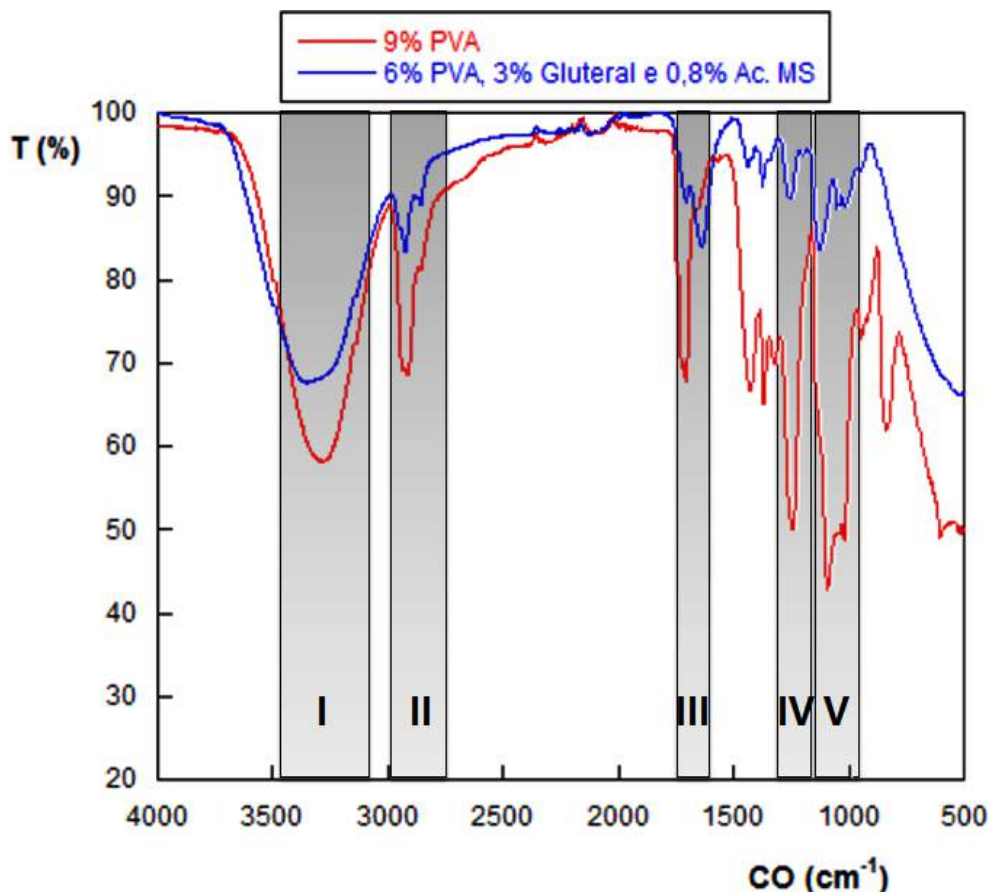


Figura 4.54: Espectro de infravermelho do PVA puro e reticulado com Glutaraldeído na presença do ácido metano sulfônico.

Já na Figura 4.56 observam-se sobrepostos os espectros de PVA reticulado com glutaraldeído na presença de ácido metanossulfônico variando apenas a concentração de glutaraldeído. Observa-se que a maior concentração de glutaraldeído leva a redução da banda referente a hidroxila (grupo I), evidenciando um material mais reticulado. Analisando-se a banda associada ao grupo III, observa-se que o hidrogel com maior concentração de glutaraldeído apresenta menor intensidade. Evidenciando novamente que o material com maior concentração de glutaraldeído se encontra mais reticulado. No entanto, as intensidades das bandas referentes aos grupos IV e V não condizem com o esperado e analisado para as outras bandas. Acreditasse então que talvez possa ter ocorrido algum erro de análise nessa faixa de comprimento de onda.

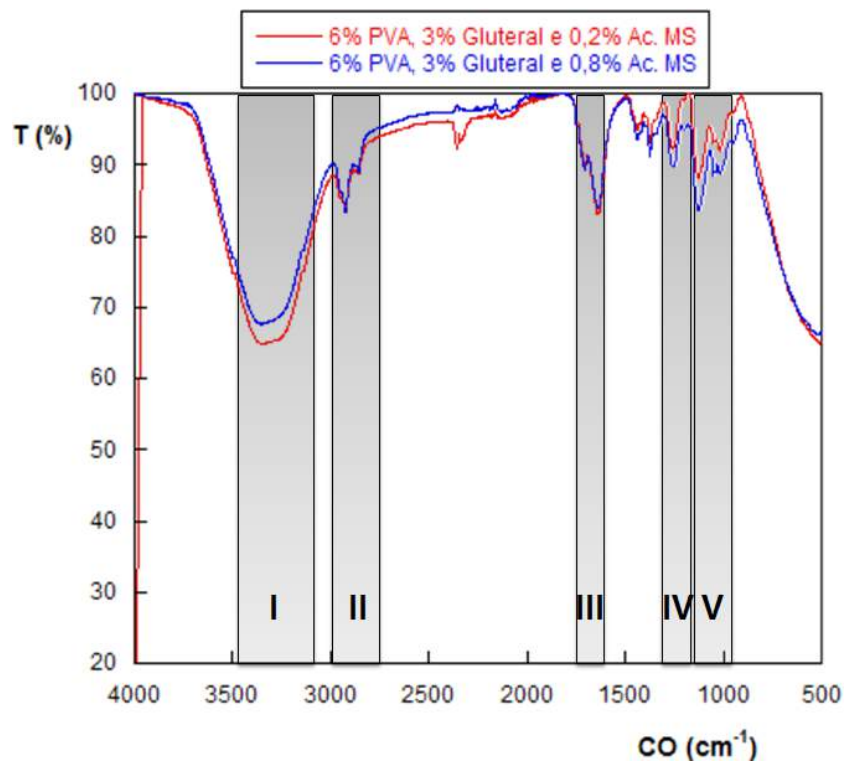


Figura 4.55: Espectros de infravermelho do PVA reticulado com glutaraldeído variando a concentração de ácido metanossulfônico presente.

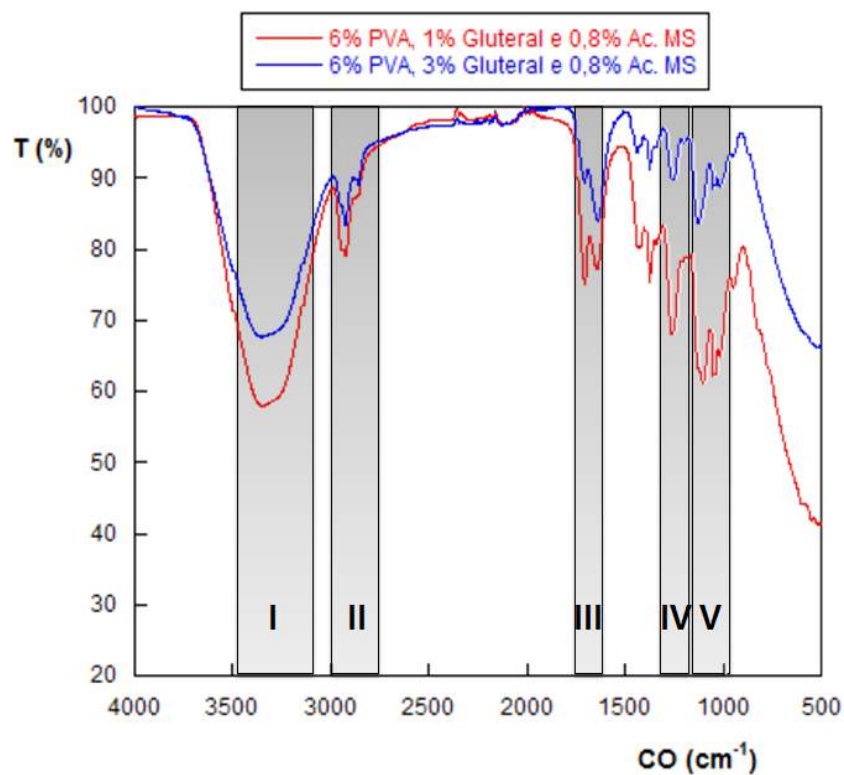


Figura 4.56: Espectros de infravermelho do PVA reticulado com glutaraldeído na presença do ácido metanossulfônico e variando a concentração de glutaraldeído.

4.2.3 Ensaio mecânicos

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do hidrogel de PVA, misturam-se ao PVA os agentes reticulantes que permitem a formação de ligações cruzadas com a cadeia polimérica, obtendo-se assim uma rede tridimensional. A caracterização mecânica de materiais poliméricos permite a obtenção de propriedades importantes desses materiais, como a resistência quando submetidos a diferentes tensões. O intuito dessa etapa do trabalho é avaliar a resistência dos géis formados nos três casos selecionados de reticulação do PVA.

O objetivo desses ensaios não foi analisar a influência detalhada das concentrações de cada reagente no gel formado, mas sim comparar a resistência de acordo com o tipo de agente reticulante utilizado. Portanto, não se realizaram análises para todos os pontos dos planejamentos experimentais desenvolvidos para os testes de reologia, optando-se pelo ponto limite de cada caso estudado, apesar de não refletirem as mesmas concentrações. Diante disso, confeccionaram-se corpos de prova para as seguintes composições:

1. 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio;
2. 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio;
3. 9% de PVA, 3% de glutaraldeído e 0,8% de ácido metanossulfônico.

Avaliando então a resistência à tração desses três casos, consegue-se verificar, dentro do campo estudado, qual dos reticulantes apresenta maior probabilidade de apresentar sucesso no tamponamento das fissuras.

Como mencionado na metodologia, não se seguiram as normas de um documento ASTM, apesar de terem sido utilizadas como base, devido a alguns fatores, como a presença de bolhas nos corpos de prova, como pode ser observado na Figura 4.57.

Pensando na aplicação final dos materiais, o processo de reticulação se desenvolve em um ambiente fechado. Por isso, na confecção dos corpos de prova, optou-se por utilizar uma tampa sobre a placa molde, de tal forma a gerar materiais com o máximo de bolhas retidas. Vale ressaltar que os corpos de prova não foram secos; ou seja, o ensaio de tração foi realizado logo após a confecção dos corpos de prova, portando apresentam elevados graus de hidratação, o que também fragiliza o material, em concordância com a aplicação real.

Na Tabela 4.7 observam-se especificadas as dimensões dos cinco corpos de prova produzidos para a composição de 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio. Na Figura 4.58, as curvas do ensaio de tração desses materiais são exibidas, mostrando-se um gráfico de tensão de tração versus deformação nominal.



Figura 4.57: Corpo de prova com composição de 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.

Tabela 4.7: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, para a composição 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio.

Corpo de prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Área da seção transversal (mm ²)
1	7,5	2,2	16,5
2	7,6	2,3	17,48
3	7,9	2,5	19,75
4	7,8	2,3	17,94
5	7,4	2,6	19,24
Média	7,64	2,38	18,18
Variância	0,04	0,03	1,74
Desvio padrão	0,21	0,16	1,32
Erro	0,19	0,15	1,18

A análise do gráfico da Figura 4.58 permite observar que, para esse material, os corpos de prova não apresentam comportamento plástico, pois apresentam apenas a região de comportamento linear. Na região elástica, na qual a deformação é reversível e proporcional à tensão aplicada, pode-se calcular o módulo de elasticidade ou módulo de Young, como a razão entre a tensão e a deformação. O software do Emic fornece diferentes dados com relação à evolução do ensaio, como a tensão de escoamento, a deformação no limite de escoamento, a tensão máxima, a deformação na tensão máxima, a tensão de ruptura e a deformação de ruptura. Como a intenção é comparar os materiais de acordo com suas resistências, optou-se por comparar a tensão e deformação de ruptura, estando essas presentes na Tabela 4.8 para os corpos de prova de composição 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio.

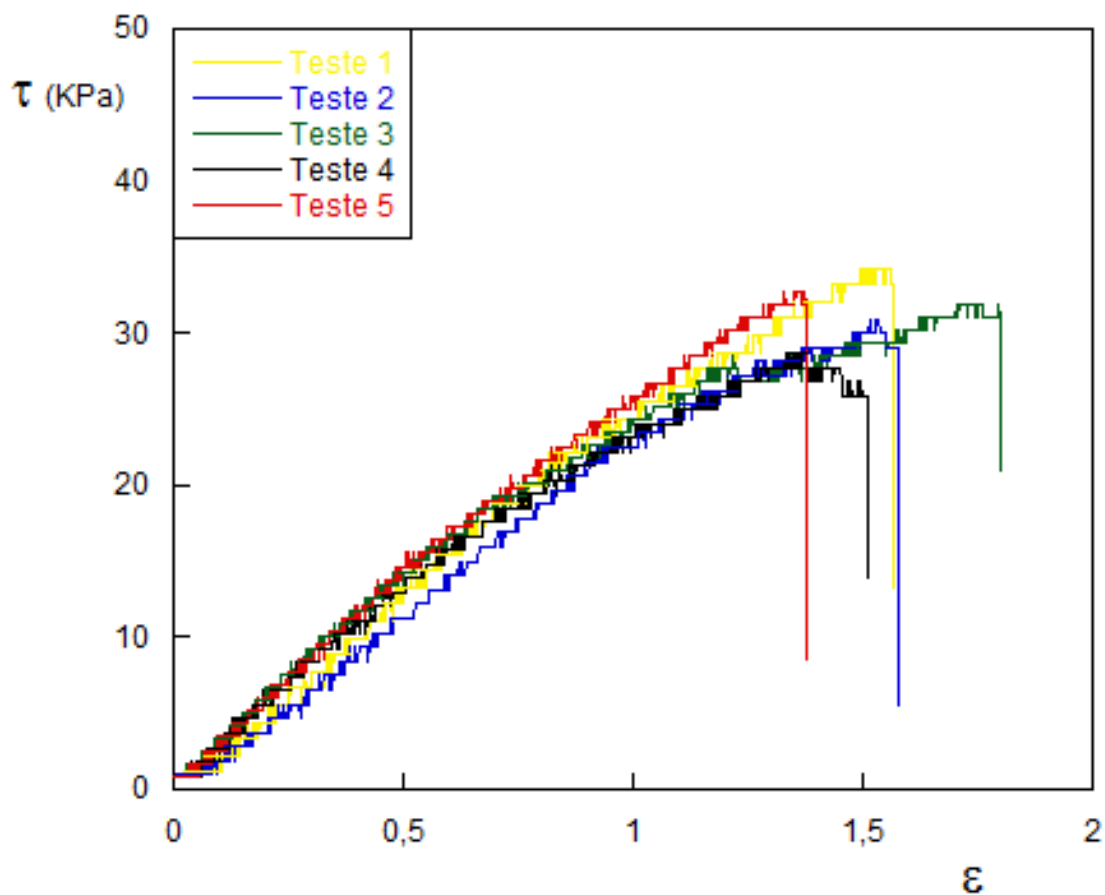


Figura 4.58: Tensão de tração X deformação nominal do PVA reticulado com persulfato de potássio.

Tabela 4.8: Valores de tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo de elasticidade para a composição de 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio.

Corpo de prova	Tensão de ruptura (KPa)	Deformação de ruptura (mm)	Módulo de elasticidade (KPa)
1	33,2	31,3	23,01
2	29,1	31,5	22,55
3	31,9	35,9	23,74
4	25,9	30,2	21,7
5	31,1	27,6	24,36
Média	30,24	31,3	23,072
Variância	8,10	9,03	1,07
Desvio padrão	2,85	3,00	1,03
Erro	2,55	2,69	0,92

análises similares foram feitas para a composição de 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio. A Tabela 4.9 mostra as dimensões dos corpos de provas. A Figura 4.59 mostra as curvas de tensão versus deformação e a Tabela 4.10, mostra os valores de tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo elástico.

Tabela 4.9: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, para a composição 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.

Corpo de prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Área da seção transversal (mm)
1	7,4	2,1	15,54
2	7,4	2,1	15,54
3	7,6	2	15,2
4	7,4	2	14,8
5	7,5	2,2	16,5
Média	7,46	2,08	15,52
Variância	0,01	0,01	0,40
Desvio padrão	0,09	0,08	0,63
Erro	0,08	0,07	0,56

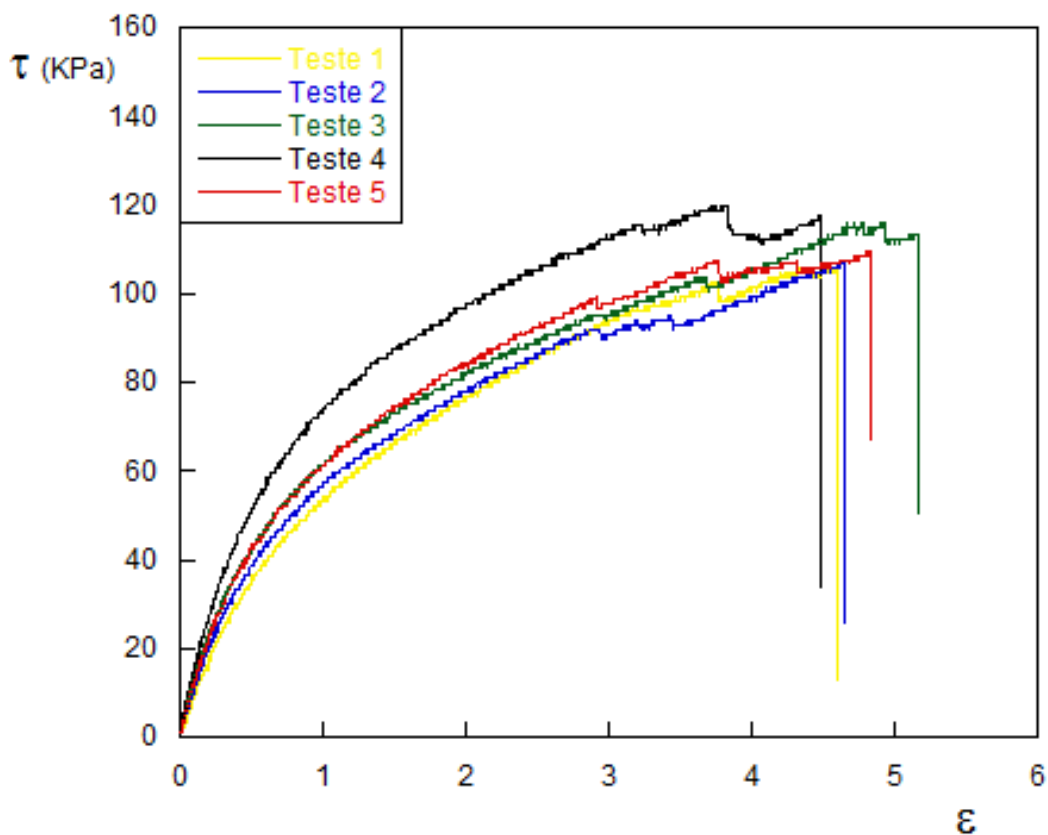


Figura 4.59: Tensão de tração X deformação nominal do PVA reticulado com PAA

Tabela 4.10: Valores de tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo de elasticidade para a composição 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.

Corpo de prova	Tensão de ruptura (KPa)	Deformação de ruptura (mm)	Módulo de elasticidade (KPa)
1	105,8	92	85,42
2	106,8	93	89,05
3	113,6	103,3	105,02
4	114,4	89,6	121,06
5	108,7	96,5	101,73
Média	109,86	94,88	100,456
Variância	15,45	28,31	200,79
Desvio padrão	3,93	5,32	14,17
Erro	3,52	4,76	12,67

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.59, os géis desse tipo de reticulação do PVA apresentam um comportamento dúctil com região plástica; porém, sem patamar de escoamento. Diferentemente do caso de reticulação apenas com o persulfato de potássio, o gel apresenta, além da deformação elástica (região linear), a região em que a carga aplicada promove uma deformação permanente, conhecida como deformação plástica.

Com relação ao terceiro caso estudado, com 9% de PVA, 3% de glutaraldeído e 0,8% de ácido metanossulfônico, na etapa de desenvolvimento dos corpos de prova a 80°C, observou-se que a taxa de reação é muito rápida, ocorrendo grande liberação de água. Com isso, o corpo de prova não atinge o formato desejado para avaliação. Diante disso, os corpos de prova foram confeccionados da mesma forma que os dos demais materiais, porém na temperatura ambiente. Observou-se que os corpos de prova são bem mais frágeis que os demais, fraturando com o simples fato de serem removidos da placa molde. Por isso, ao tentar prender o corpo de prova na garra de fixação para o teste de tração, a peça se esfarela, não sendo possível realizar os testes e sendo portanto possível considerar esse material como o mais frágil. A fragilidade desses corpos de prova pode ser observada na Figura 4.60.

Na Figura 4.61, observa-se um gráfico de barras que compara a resistência dos géis formados pela solução de 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio, com a de 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio. Essa comparação é feita por meio dos valores de tensão de ruptura e da variação do comprimento na ruptura, observando-se que a reticulação do PVA com o ácido acrílico forma um gel muito mais elástico e resistente que os demais. Com base nessa análise, não parece haver dúvidas de que essa constitui a melhor alternativa de tamponamento.

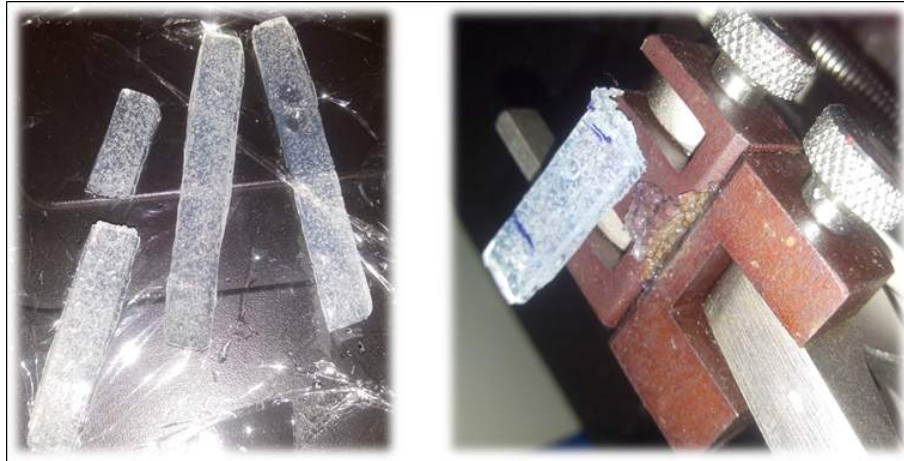


Figura 4.60: Corpos de prova do PVA reticulado com glutaraldeído.

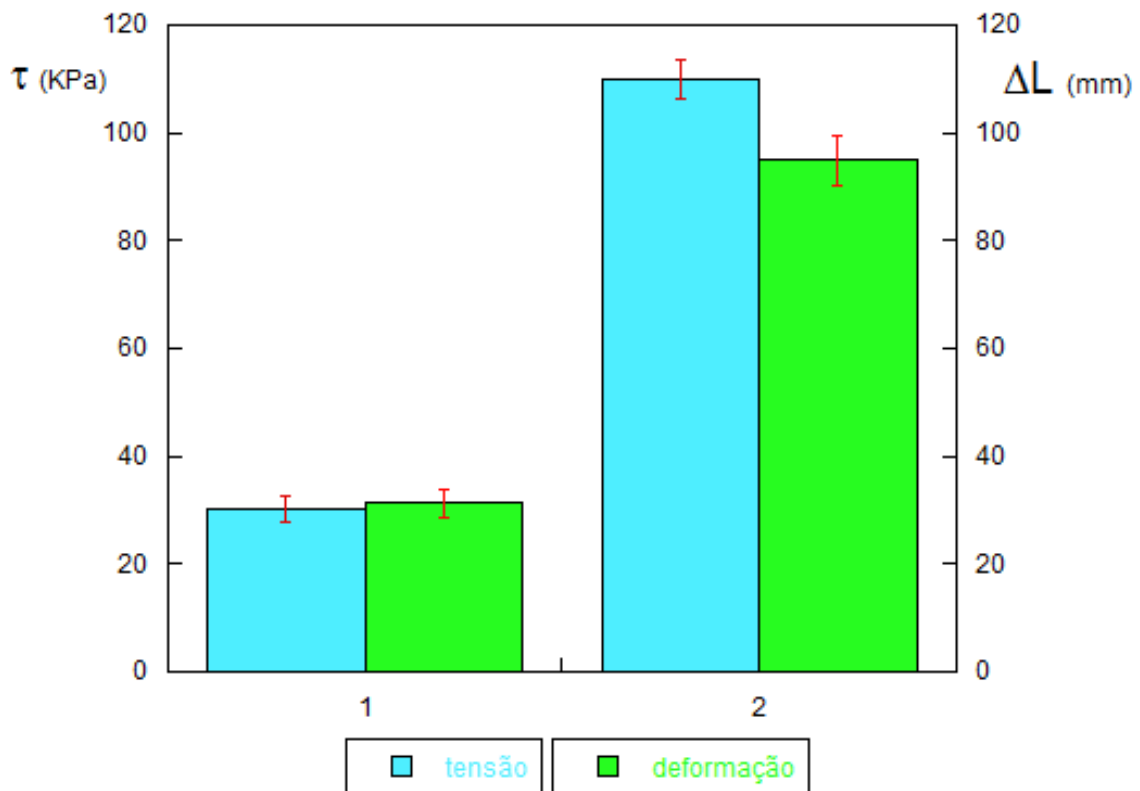


Figura 4.61: Gráfico de comparação das propriedades mecânicas, sendo (1) 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio e (2) 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.

4.3 Eficiência de tamponamento

Como mencionado, os teste de eficiência de tamponamento têm como objetivo verificar se os casos estudados de reticulação do PVA, apresentam a capacidade de gerar um gel resistente o suficiente para obstruir as fissuras da formação rochosa. Diante desta finalidade, dois tipos de testes foram desenvolvidos: com tubos de ensaio, e em unidades pressurizadas.

Para a realização dos testes com o tubo de ensaio, optou-se por ensaiar duas concentrações para cada caso de reticulação analisado, numerando-os de 1 a 6. As concentrações avaliadas foram:

1. 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio;
2. 9% de PVA e 2% de persulfato de potássio;
3. 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio;
4. 3% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio;
5. 9% de PVA, 3% de glutaraldeído e 0,8% de ácido metanossulfônico;
6. 3% de PVA, 3% de glutaraldeído e 0,8% de ácido metanossulfônico.

Como a intenção é apenas verificar a eficiência de tamponamento, e não a influência de cada variável sobre o processo, a escolha das concentrações foi realizada com o intuito de avaliar os casos com maior probabilidade de apresentar sucesso, tomando como base os resultados dos ensaios de reologia. Para o caso de reticulação do PVA com o persulfato de potássio, observou-se que quanto maior era a concentração de PVA, maior era o patamar de viscosidade alcançado pelo gel e maior era o grau de reticulação. Observou-se também que a concentração do persulfato influenciava diretamente a velocidade de reticulação. Diante disso, escolheu-se a maior concentração de PVA, e as duas maiores de persulfato. Para os casos de reticulação com o ácido acrílico e o glutaraldeído, obtiveram-se dados com o mesmo patamar de viscosidade para a concentração máxima e mínima de PVA. Diante disso, para estes casos mantiveram-se os outros reagentes com a concentração máxima estudada, e a do PVA nos seus extremos.

A Figura 4.62 mostra os tubos 1 e 2 após a reticulação a 80 °C. A diferença entre os tubos é apenas na concentração de persulfato de potássio utilizada. A intensidade da coloração do gel permite concluir que o tubo 1 (de maior concentração e persulfato) está mais reticulado que o tubo 2. Esta conclusão condiz com os dados de reologia, confirmando mais uma vez que a concentração de persulfato influencia a velocidade de reticulação, pois ambos os tubos permaneceram o mesmo tempo no



Figura 4.62: Tubo de ensaio obstruído pelo PVA reticulado com o persulfato.

banho Contudo, no tubo 1 formou-se maior quantidade de radicais, gerando portanto um maior entrelaçamento das cadeias.

Assim como nos tubos 1 e 2, nos tubos 3 e 4 também ocorreu a formação de um gel que obstruiu o tubo. Porém, o gel reticulado com PAA não apresentou qualquer coloração, sendo transparente. Assim, não se pode obter qualquer informação qualitativa sobre a intensidade das ligações cruzadas.

A Figura 4.63 mostra o gel de PVA reticulado com o glutaraldeído. Como pode ser observado, o gel formado não é capaz de obstruir o tubo, pois após a reticulação ocorre grande liberação de água. Diante deste fato, apenas os tubos 1 a 4 foram presos ao suporte universal com água e mantidos em repouso por 30 dias, já que ao se remover a tampa dos tubos 5 e 6 para prender a tela, tanto o líquido liberado quanto o próprio gel reticulado passaram pelo orifício, mostrando que o PVA reticulado com o glutaraldeído não era capaz de obstruir o orifício.

Durante 30 dias de repouso, nenhum dos tubos apresentou vazamento de água, podendo-se concluir que tanto o gel reticulado com persulfato quanto o reticulado com o PAA, são eficientes para obstruir o orifício. No entanto a pressão exercida sobre o gel reticulado era bem pequena, sendo considerando que a única força de campo presente era decorrente da gravidade. A pressão exercida sobre o gel reticulado pode ser calculada pela Equação 4.1.

$$P - P_0 = \rho \cdot g \cdot h \quad (4.1)$$

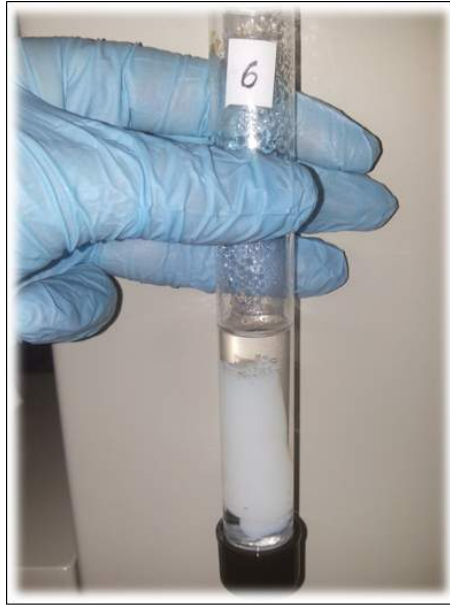


Figura 4.63: Tubo de ensaio obstruído pelo PVA reticulado com o glutaraldeído.

A Equação 4.1 é conhecida como equação de Stevin e indica que a diferença de pressão entre dois pontos de um fluido estático pode ser determinada medindo-se a diferença de altura entre eles. Assim sendo, colocando o nível de referência na superfície da água, P é a pressão na superfície do gel, ρ é a massa específica da água, g é a aceleração da gravidade, h é a altura de coluna d'água sobre o gel e P_0 é a pressão atmosférica atuante na superfície da água.

Logo:

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$g = 9,8 \text{ m/s}^2$$

$$h = 0,08 \text{ m}$$

$$P_0 = 101325 \text{ Pa}$$

Portanto, a diferença de pressão sobre o leito do gel foi igual a 0,008 atm. Como esta pressão dos testes de tamponamento no tubo de ensaio é muito pequena, desenvolveram-se as duas unidades experimentais pressurizadas

Optou-se por testar nas unidades pressurizadas somente os casos com maior probabilidade de apresentar sucesso. Diante disso, como já foi verificado que a reticulação com o glutaraldeído não obstrui o orifício, apenas dois testes foram realizados, sendo eles:

1. 9% de PVA e 3,5% de persulfato de potássio;
2. 6% de PVA, 30% de ácido acrílico e 0,8% de persulfato de potássio.

Optou-se pelas maiores concentrações nos dois casos de reticulação. Como estes são os géis mais reticulados, se tais géis não forem capazes de obstruir o fluxo de água, os de menor concentração também não serão.

Primeiramente desenvolveu-se a unidade com o tubo de policarbonato, com o intuito de se conseguir observar o que estava ocorrendo no interior do tubo, devido à transparência do material. O policarbonato foi escolhido por possuir elevada transparência e resistência mecânica. Porém, sabe-se que o policarbonato é considerado como um bom isolante térmico, possuindo uma condutividade térmica de 0,20 W/m K. Os resultados de reologia evidenciaram a reticulação em menos de 30 min para as concentrações estudadas, mas a geometria utilizada nos ensaios era de aço inoxidável, possuindo uma condutividade térmica de 15 W/m K. Devido a essa grande diferença de condutividade térmica dos materiais, o tubo de policarbonato permaneceu imerso por 1h no banho termostático, garantindo assim a total reticulação do gel.

Definiu-se também como parâmetros do teste a temperatura de 80°C para a reticulação do gel e uma pressão limite de 100 psi nos ensaios. Assim a temperatura de trabalho não afeta o tubo e está dentro da faixa analisada nos ensaios anteriores.

Outro fator relevante é que o policarbonato pode ser atacado por ácidos orgânicos. Logo, desenvolveu-se também uma segunda unidade pressurizada, porém com o tubo em aço. No tubo de policarbonato realizou-se a reticulação do PVA com o persulfato de potássio, podendo-se observar todo o processo. No tubo de aço o teste foi realizado com o PVA sendo reticulado pelo PAA, sem que fosse possível visualizar o interior, porém permitindo obter o resultado de eficiência de tamponamento a elevada pressão para esse material.

Como descrito na metodologia, no teste com o tubo de policarbonato, substituiu-se a tampa fechada pela completamente vazada, pressurizando o sistema até alcançar 100 psi. Na Figura 4.64 consegue-se observar o tubo com o gel reticulado durante o teste. A unidade permaneceu por 1h pressurizada a 100 psi, obtendo-se sucesso no teste, pois não ocorreu o vazamento de nem uma gota de água. O mesmo aconteceu com a unidade de aço; ou seja, após abrir completamente a válvula, o tubo permaneceu pressurizado por 1h a 100 psi, sem apresentar qualquer vazamento de água.

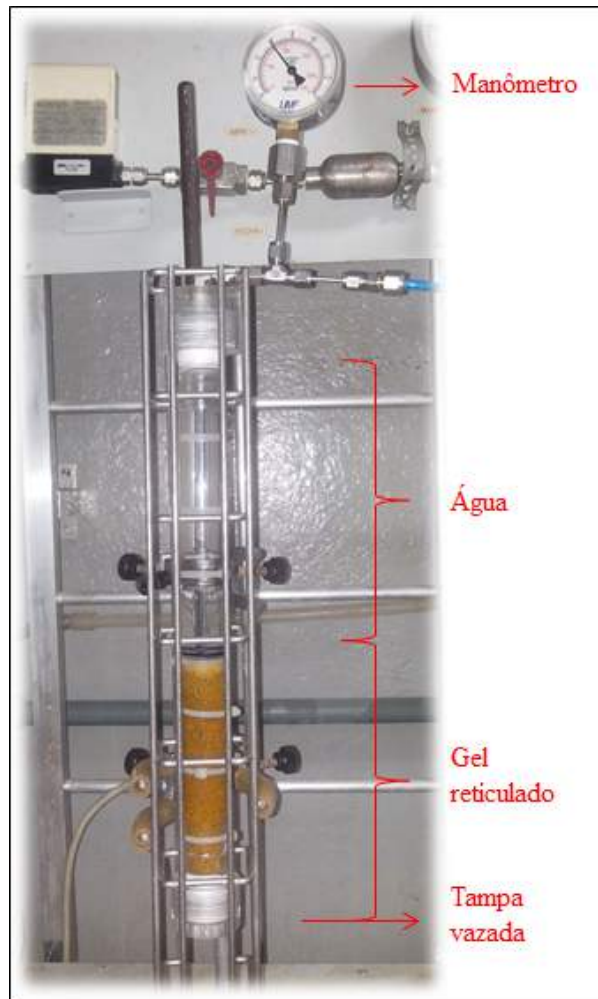


Figura 4.64: Unidade pressurizada de policarbonato com PVA reticulado.

Pode-se, portanto, concluir que a reticulação do PVA com persulfato de potássio, ou com o PAA nas concentrações máximas analisadas, são eficientes para obstruir o orifício desejado na pressão de operação de 100 psi.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

Este quinto e último capítulo apresenta as principais conclusões obtidas com base nos experimentos realizados e discutidos nesse trabalho. Apresenta também as sugestões para trabalhos futuros com vistas a agregar conhecimento a esta pesquisa.

5.1 Conclusões

De forma geral, os resultados obtidos forneceram uma melhor compreensão do processo de reticulação do PVA, visando aplicação no combate à perda de circulação. Os testes iniciais permitiram, após uma varredura de agentes reticulantes, selecionar os que melhor atendem as necessidades do processo, que são:

- reticulação na faixa de temperaturas de 60 °C a 120 °C;
- reticulação em um tempo aproximado de 30 min;
- Formar um gel de elevada resistência mecânica.

Diante dos resultados obtidos, os casos de reticulação do PVA que atendem a essas necessidades, sendo portanto selecionados para um estudo mais detalhado, foram:

1. Uso do persulfato de potássio como agente reticulante;
2. Uso do glutaraldeído como agente reticulante, na presença de ácido metanosulfônico;
3. reticulação do PVA com PAA produzido pela polimerização do ácido acrílico *in situ*, com uso de pequena quantidade de persulfato de potássio como iniciador.

Os outros agentes reticulantes brevemente analisados nessa etapa inicial, não apresentaram resultados que atendam as necessidades do processo. Como a literatura relata e os ensaios de reologia comprovaram, ocorre a reticulação quando esses

reticulantes são adicionados ao PVA, porém na temperatura desejada a reação de reticulação é muito lenta, sendo portanto descartados.

Os três casos de reticulação do PVA selecionados como promissores foram inicialmente analisados por ensaios de reologia, sendo possível avaliar a influência do tempo, da temperatura e da concentração dos reagentes em cada caso de reticulação.

De forma geral, os ensaios de reologia mostraram que quanto maior é a temperatura e a concentração dos reagentes, menor é o tempo necessário para a formação do gel reticulado. No entanto concluiu-se que mesmo a 60°C todos os casos selecionados podem ser utilizados. No caso do glutaraldeído, a reticulação ocorre mesmo à temperatura ambiente. No caso da reticulação com o poli(ácido acrílico), concluiu-se que é necessária uma pequena quantidade de persulfato para iniciar o processo. A menor concentração analisada (0,2%) forneceu um gel de elevada resistência em um tempo inferior a 30 min. A reticulação do PVA utilizando apenas o persulfato requer maior concentração de persulfato (3,5%) a 60°C, pois o tempo de meia vida do persulfato nessa temperatura é de 10 h. Porém, aumentando-se um pouco a temperatura, concentrações menores de persulfato podem ser utilizadas com sucesso.

Os ensaios de espectrometria de infravermelho foram muito importantes para comprovar a reticulação, por meio de análise das bandas vibracionais específicas de cada grupo em todos os casos estudados.

Por meio dos testes mecânicos, pode-se concluir que o hidrogel de maior resistência mecânica é o que utiliza o poli(ácido acrílico) como agente reticulante, enquanto o mais frágil é o gel produzido com o glutaraldeído, não sendo possível nem mesmo quantificar a sua resistência a tração.

Os ensaios de eficiência de tamponamento foram essenciais para avaliar a aplicação final dos hidrogéis reticulados. Por meio desses ensaios pode-se concluir que a reticulação com o glutaraldeído não é eficiente, pois este material libera água e reduz de volume após o preparo, o que faz com que o mesmo não obstrua a fenda de forma desejada. No entanto, acredita-se que talvez mais de uma inserção desse material possa ser capaz de selar a passagem de fluidos, mas isso é algo que deverá ser validado em trabalhos futuros.

O sucesso da pesquisa foi alcançado com a reticulação do PVA utilizando como agentes reticulantes o poli(ácido acrílico) ou persulfato de potássio, pois ambos os sistemas forneceram géis reticulados capazes de suportar uma pressão de 100 psi sem qualquer vazamento. Isso permite concluir que ambos os sistemas podem ser utilizados como fluidos tamponantes eficientes em aplicações de combate a perda de circulação.

5.2 Sugestões

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de novos estudos explorando a variação de porosidade do meio, para verificar se a metodologia proposta para evitar a perda de circulação se aplica a diferentes condições.

Propõe-se também um estudo com o aumento da pressão utilizada nos ensaios de tamponamento, de forma a verificar até que ponto o hidrogel reticulado consegue obstruir a passagem de fluidos. Além disso, as concentrações dos reagentes devem ser estudadas com o intuito de otimizar o processo, determinando as mínimas concentrações de reagentes que devem ser utilizadas para determinadas faixas de porosidade e de pressão.

Como foi observado, a reticulação do PVA por meio de radicais livres foi um dos processos eficientes para o combate a perda de circulação, podendo-se ainda estudar a utilização de outros iniciadores, de forma a permitir o controle de faixas de temperaturas em que a reticulação do PVA deve ocorrer. Por exemplo, os iniciadores azo solúveis em água apresentados na Tabela 5.1 devem ser considerados.

Tabela 5.1: Iniciadores azo solúveis em água.

Iniciador	Temperatura de decomposição para um tempo de meia vida de 10h.
VA-044	44°C
VA-046B	47°C
V-50	56°C
VA-057	57°C
VA-060	60°
VA-061	61°C
VA-067	67°C
VA-080	80°C
VA-086	87°C

Adaptado de WAKO

Propõe-se ainda o desenvolvimento de modelo fenomenológico com base nos dados de reologia, capaz de descrever a complexa relação das variáveis consideradas com a viscosidade do hidrogel.

Finalmente, estudos devem ser realizados com o objetivo de se desenvolver uma metodologia para aplicar a reticulação do PVA no combate à perda de circulação, pois os dois processos de reticulação selecionados como eficientes ocorrem rapidamente em elevadas temperaturas. Assim como foi mencionado, não se deseja que a reticulação ocorra dentro da broca. Portanto, sugere-se o desenvolvimento de um estudo para encapsular o iniciador, visto que a presença de PVA com ácido acrílico

não leva ao aumento da viscosidade em um tempo de 30 minutos. Tal estudo serviria para otimizar a operação dos processos de reticulação selecionados.

Referências Bibliográficas

- 3M. “Fluídos leves de perfuração”. Disponível em: <<http://solutions.3m.com.br/wps/portal/3M/pt{ }BR/Oil-Gas{ }LA/3M-Oil-and-Gas/oil-and-gas-Solutions/upstream-oil-and-gas-exploration/upstream-oil-and-gas-drilling/upstream-drilling-fluids/>>.
- AHMAD, A. L., YUSUF, N. M., OOI, B. S., 2012, “Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane : Effect of crosslinking time towards its morphology”, *Desalination*, v. 287, pp. 35–40.
- AKEJU, O. A., AKINTOLA, S. A., AKPABIO, J. U., 2014, “The Use of Crassostrea Virginica as Lost Circulation Material in Water-Based Drilling Mud”, v. 4, n. 2, pp. 109–117.
- ARANHA, I. B., LUCAS, E. F., 2001, “Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas : Avaliação do Balanço Hidrófilo / Lipófilo”, v. 11, pp. 174–181.
- ATKINS, P.; JONES, L., 2006, *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3ª ed. Porto Alegre:Bookman.
- AUDEBERT, R., MAROY, P., JANCA, J., et al., 1998. “Chemically crosslinked polyvinyl alcohol (PVA), and its applications as a fluid loss control agent in oil fluids”. .
- BARBOSA, L. C. D. A., 2007, *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Universidade Federal de Viçosa.
- BOLTO, B., TRAN, T., HOANG, M., et al., 2009, “Progress in Polymer Science Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes”, v. 34, pp. 969–981.
- BOXEL, R., BRENNAN, M., “Rheo-kinetics and Fluid Dynamics Modelling for the Pultrusion of PU Composites”, .
- CAENN, R., GRAY, G., 2013, *Fluidos De Perfuração E Completação*. 6ª ed. Editora Campus.

- CHART, F., INFRARED, F. O. R., INTERPRETATION, S., et al., 2004, “ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO Wilson Araújo Lopes* e Miguel Fascio”, *Quim. Nova*, v. 27, n. 4, pp. 670–673.
- CHEMICAL WEEKLY, 2010, *Polyvinyl alcohol: A Techno-commercial profile*. Relatório técnico.
- COMPLETION, S. D. &., 1994, “Preventing Lost Circulation in Severely Depleted Unconsolidated Sandstone Reservoirs”, , n. March.
- Corporation, B., Celanese, L., Elf Atochem North America, I., et al. (Eds.), *Ácido acrílico: Resumo sobre segurança e manuseio*.
- DAS, P., RAY, S. K., KUILA, S. B., et al., 2011, “Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane : A case study with dehydration of isopropyl alcohol – water mixtures by polyvinyl alcohol membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 81, n. 2, pp. 159–173.
- DICK, R., NICOLAS, L., 1975, “MEMBRANES COMPOSITES PREPAREES A PARTIR D’ALCOIL POLYVINYLIQUE ET DE DIISOCYANATE DE TOLUYLENE DESTINEES A L’OSMOSE INVERSE”, v. 17, pp. 239–255.
- FERREIRA, C., 2016. “Caso 012: Deepwater Horizon (2010)”. Disponível em: <http://inspecaoequipto.blogspot.com.br/2013_05_01_archive.html>.
- FITCH, S., HORTON, R., 2012. “Thermo-Responsive Hydrogels and Thermo-Responsive Polymer Solutions”. .
- GAUTHIER, M. A., LUO, J., CALVET, D., et al., 2004, “Degree of crosslinking and mechanical properties of crosslinked poly (vinyl alcohol) beads for use in solid-phase organic synthesis”, v. 45, pp. 8201–8210.
- GUPTA, P., VERMANI, K., GARG, S., 2002, “Hydrogels : from controlled release to pH-responsive drug delivery”, v. 7, n. 10, pp. 569–579.
- HALLIBURTON. “SixFoot Motion Land - Halliburton - Loss Circulation Management”. Disponível em: <<https://vimeo.com/63207798>>.
- HAN, B., LI, J., CHEN, C., et al., 2003, “EFFECTS OF DEGREE OF FORMALDEHYDE ACETAL SOLUBILITY AND DIFFUSIVITY OF WATER IN”, v. 81, pp. 1385–1392.

- HASSAN, C. M., PEPPAS, N. A., 2000, “Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing / Thawing Methods”, v. 153.
- HIBBELER, R., 2000, *Resistência dos Materiais*. LTC - Livros Técnicos e Científicos.
- HILMIOGLU, N., TULBENTCI, S., 2003, “Separation of IPA/water mixtures by pervaporation sorption and pervaporation results”, v. 72, pp. 35–40.
- HOWARD, G. C., JR, P. P. S., OIL AND GAS, S., 1951, “AN ANALYSIS AND THE CONTROL OF LOST CIRCULATION”, v. 192, pp. 171–182.
- HUANG, R., YEOM, C., 1990, “PERVAPORATION SEPARATION OF AQUEOUS MIXTURES USING CROSSLINKED POLY(VINYL ALCOHOL)(PVA). II. PERMEATION OF ETHANOL-WATER MIXTURES”, v. 51, pp. 273–292.
- HUANG, Z., GUAN, H.-M., QIAO, X.-Y., et al., 2006, “Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly (vinyl alcohol) membranes : Effect of zeolites”, v. 276, pp. 260–271.
- IMMELMAN, E., BEZUIDENHOUT, D., REENEN, A. J. V., et al., 1993, “Poly(vinyl alcohol) gel sub-layers for reverse osmosis membranes. III. Insolubilization by crosslinking with potassium peroxydisulphate”, v. 94, pp. 115–132.
- JIAN, S. H. E., MING, S. X., 1987, “Crosslinked PVA-PS Thin-Film Composite Membrane for Reverse Osmosis *”, v. 62, pp. 395–403.
- JIANQI, F., LIXIA, G., 2002, “PVA / PAA thermo-crosslinking hydrogel fiber : preparation and pH-sensitive properties in electrolyte solution”, v. 38, pp. 1653–1658.
- JOHNSON, L., ARSANIOUS, K., QUINN, D., et al., 2004. “SHEAR-SENSITIVE PLUGGING FLUID FOR PLUGGING AND A METHOD FOR PLUGGING A SUBTERRANEAN FORMATION ZONE”. .
- KIM, K.-J., LEE, S.-B., HAN, N.-W., 1993, “effect of the degree of crosslinking on properties of PVA membranes.pdf”, *Polymer Journal*, v. 25, pp. 1295–1302.
- KRUMOVA, M., BENAVENTE, R., MIJANGOS, C., et al., 2000, “Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)”, v. 41, pp. 9265–9272.

- KUDOH, Y., KOJIMA, T., ABE, M., et al., 2013, “Proton conducting membranes consisting of poly (vinyl alcohol) and poly (styrene sulfonic acid): Crosslinking of poly (vinyl alcohol) with and without succinic acid”, *Solid State Ionics*, v. 253, pp. 189–194.
- KUMETA, K., NAGASHIMA, I., MATSUI, S., et al., 2003, “Crosslinking Reaction of Poly (vinyl alcohol) with Poly (acrylic acid) (PAA) by Heat Treatment : Effect of Neutralization of PAA”, .
- LANG, K., SOURIRAJAN, S., MATSUURA, T., et al., 1996, “A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing”, v. 104, pp. 185–196.
- MABERRY, J., GARRISON, G., GARNIER, A., 2004. “SHEAR-SENSITIVE PLUGGING FLUID FOR PLUGGING AND A METHOD FOR PLUGGING A SUBTERRANEAN FORMATION ZONE”. .
- MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., ORE, R. L., 2004, “Characterization of poly (vinyl alcohol)/ poly (ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy”, v. 45, pp. 7193–7202.
- MANSUR, H. S., SADAHIRA, C. M., SOUZA, A. N., et al., 2008, “FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde”, v. 28, pp. 539–548.
- MARTENS, P., ANSETH, K. S., 2000, “Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly (vinyl alcohol) macromers”, v. 41, pp. 7715–7722.
- MASUELLI, M., 2014, “Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures”, v. 2, pp. 37–43. doi: 10.12691/jpbpc-2-2-2.
- MORENO, M., HERNÁNDEZ, R., LÓPEZ, D., 2010, “Crosslinking of poly (vinyl alcohol) using functionalized gold nanoparticles”, *European Polymer Journal*, v. 46, n. 11, pp. 2099–2104.
- OCHIAI, H., SHIMIZU, S., TADOKORO, Y., et al., 1981, “Complex formation between poly(vinyl alcohol) and borate ion”, v. 22, pp. 1456–1458.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. 4th ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons.

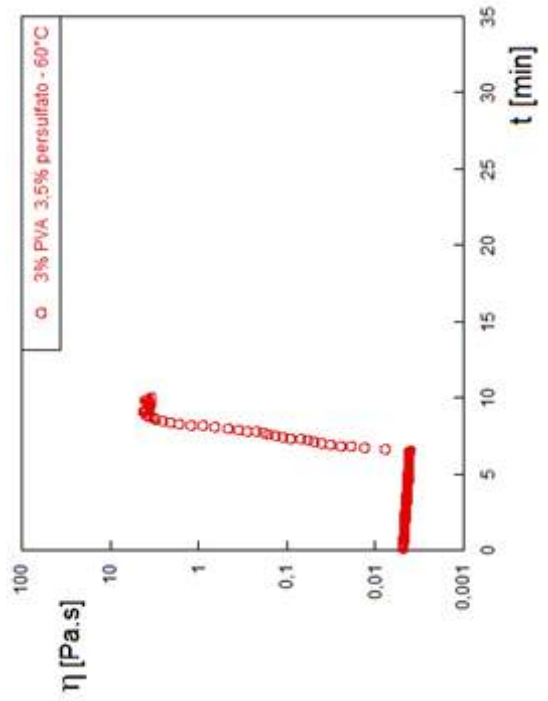
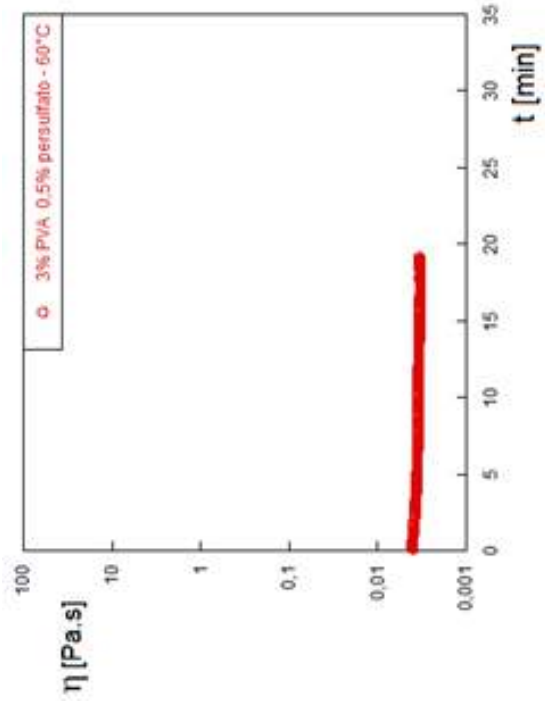
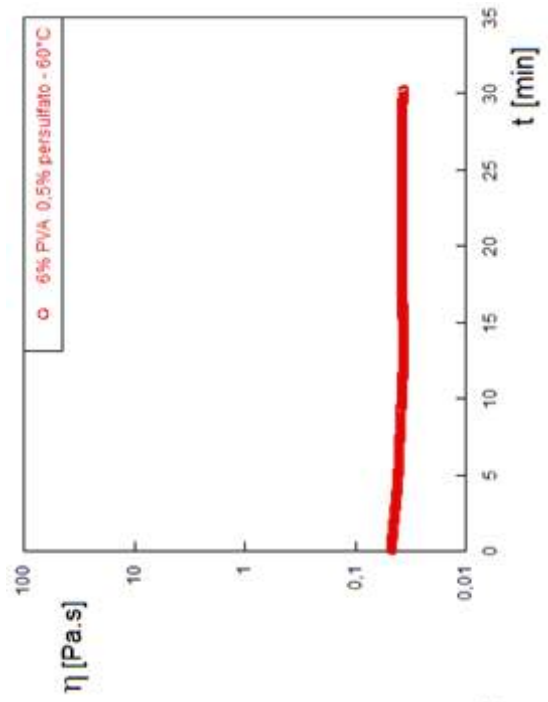
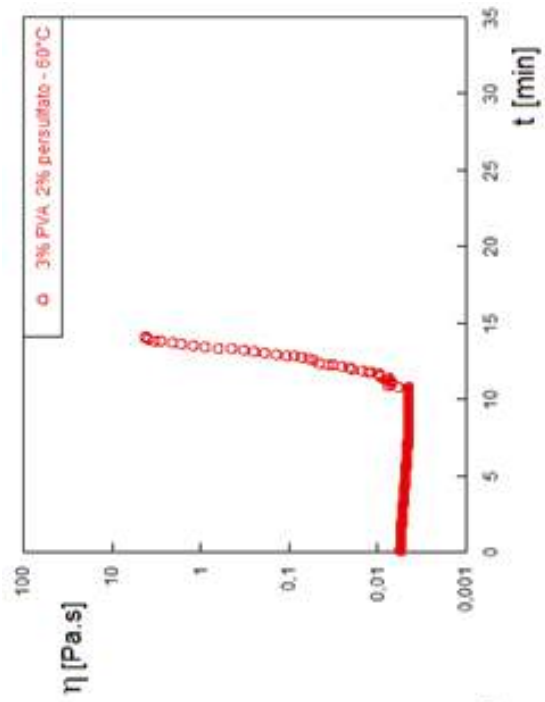
- OKA, M., NOGUCHI, T., PRAVEEN, I., et al., 1990, “Development of an Artificial Articular Cartilage”, v. 6, pp. 361–381.
- PEPPAS, A., BENNER, R. E., LAFAYETTE, W., 1980, “Proposed method of intracordal injection and gelation of poly (vinyl alcohol) solution in vocal cords : polymer considerations”, v. 1, pp. 158–162.
- PEPPAS, N. A., BURES, P., LEOBANDUNG, W., et al., 2000, “Hydrogels in pharmaceutical formulations”, v. 50, pp. 27–46.
- PEPPAS, N. A., 1977, “semicrystalline polymeric networks”, v. 18, pp. 403–407.
- PEPPAS, N. A., MONGIA, N. K., 1997, “Ultrapure poly (vinyl alcohol) hydrogels with mucoadhesive delivery characteristics”, v. 43, pp. 51–58.
- PEREIRA, B. M., 1997, *HIDROGÉIS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) : EFEITO DA DO RETICULANTE SOBRE A LIBERAÇÃO CONTROLADA*. Tese de Doutorado.
- PETROBRAS. “Pré-Sal”. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>.
- QIU, Y., PARK, K., 2001, “Environment-sensitive hydrogels for drug delivery”, v. 53, pp. 321–339.
- RIYAJAN, S.-A., CHAIPONBAN, S., TANBUMRUNG, K., 2009, “Investigation of the preparation and physical properties of a novel semi-interpenetrating polymer network based on epoxised NR and PVA using maleic acid as the crosslinking agent”, v. 153, pp. 199–205.
- ROCHA, L. A. S., ARUAGA, D., ANDRADE, R., et al., 2011, *Perfuração Direcional*. 3^a ed. Editora Interciência.
- SANDIFORD, B., ISLAND, B., ZILLMER, R., et al., 1987. “GEL AND PROCESS FOR PREVENTING LOSS OF CIRCULATION, AND COMBINATION PROCESS FOR ENHANCED RECOVERY”. .
- SANDIFORD, B., ISLAND, B., ZILLMER, R., et al., 1989. “PROCESS FOR RETARDING FLUID FLOW”. .
- SASITHORNSONTI, S.-A. R. Y., 2013, “Chemical Crosslink Degradable PVA Aqueous Solution by Potassium Persulphate”, pp. 472–478.

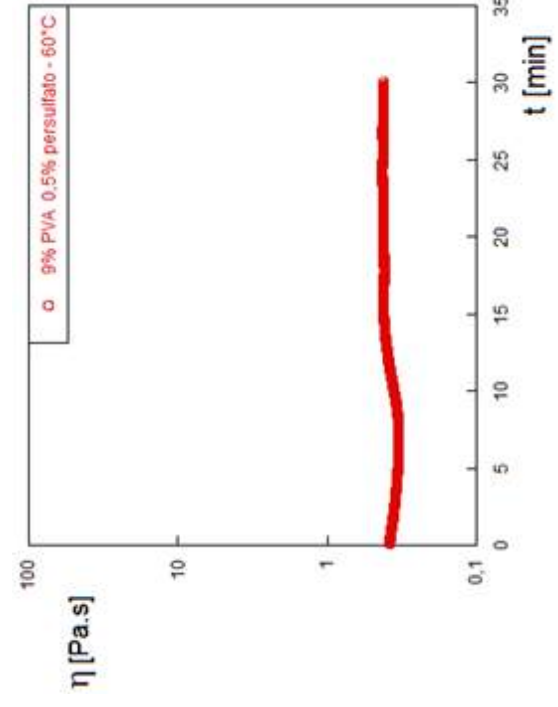
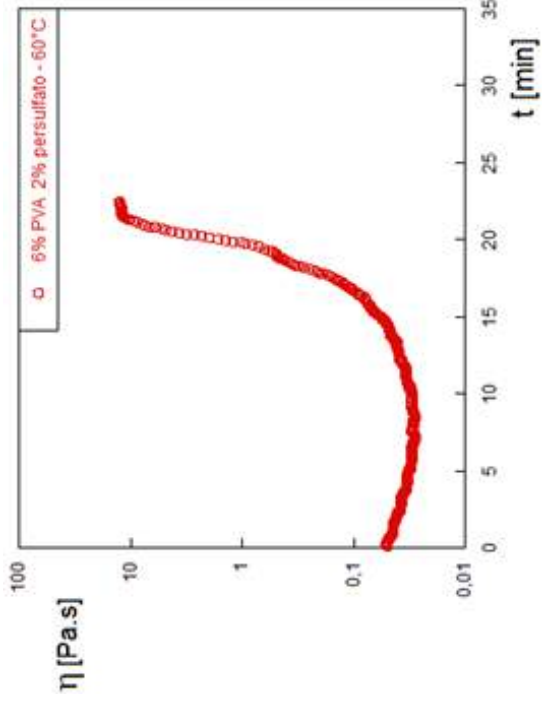
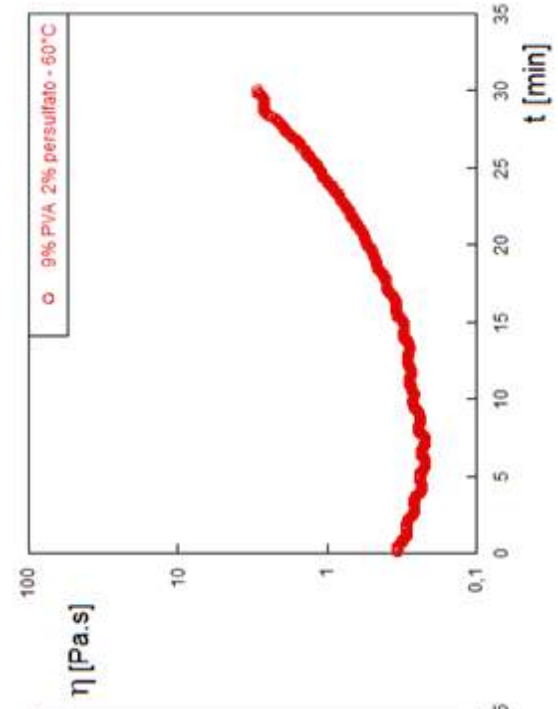
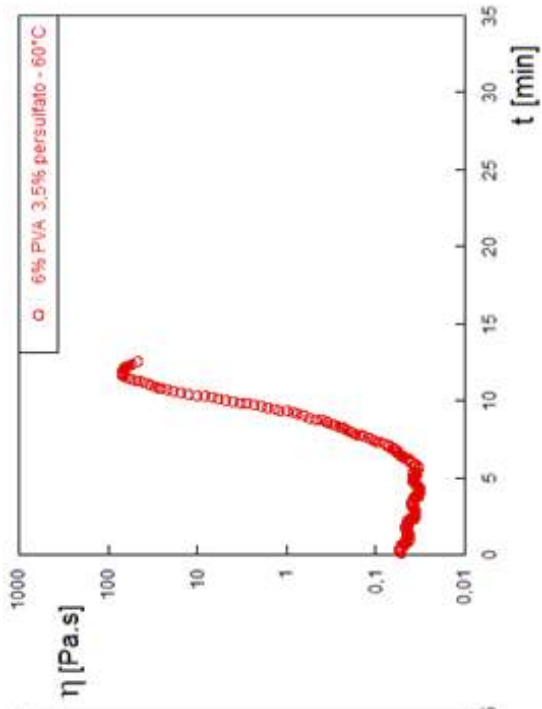
- SHIBAYAMA, M., SATO, M., KIMURA, Y., et al., 1988, “¹³B n.m.r. study on the reaction of poly (vinyl alcohol) with boric acid”, v. 29, pp. 336–340.
- SINGHA, N. R., PARYA, T. K., RAY, S. K., 2009, “Dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation using filled and crosslinked polyvinyl alcohol membrane”, v. 340, pp. 35–44.
- SOLOMONS, T.; FRYHLE, C., 2001, *Química Orgânica 1*. 7^a ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- SOLOMONS, T.; FRYHLE, C., 2012, *Química Orgânica 2*. 10^a ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- SONG, S. I., KIM, B. C., 2004, “Characteristic rheological features of PVA solutions in water-containing solvents with different hydration states”, v. 45, pp. 2381–2386. doi: 10.1016/j.polymer.2004.01.057.
- STEIN, H. N., 1986, “Rheological Behavior of Suspensions”, *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, v. 5, pp. 3–48.
- VIEGAS, T., 2010. “O balanço do vazamento de petróleo no Golfo do México”. Disponível em: <<https://infopetro.wordpress.com/2010/08/23/a-bp-e-as-alternativas-do-desastre-a-esperanca/>>.
- WAKO. “Water soluble Azo initiators”. Disponível em: <<http://wako-chem.co.jp/specialty/waterazo/index.htm>>.
- WANG, T. ., 2004, “Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel”, v. 53, pp. 911–918.

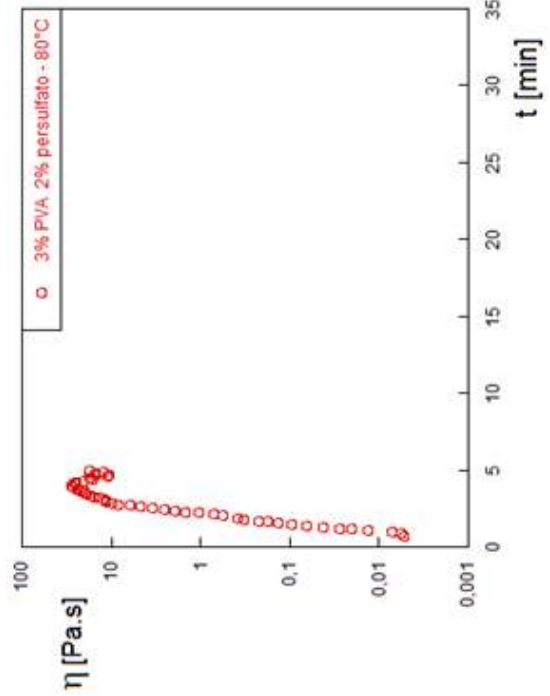
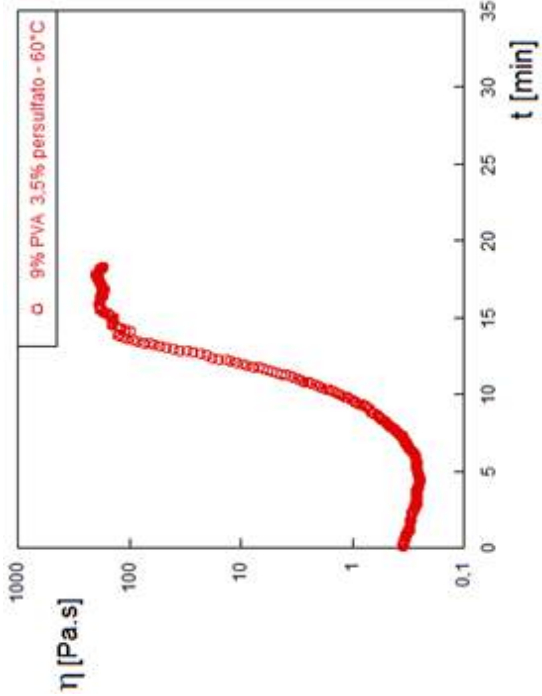
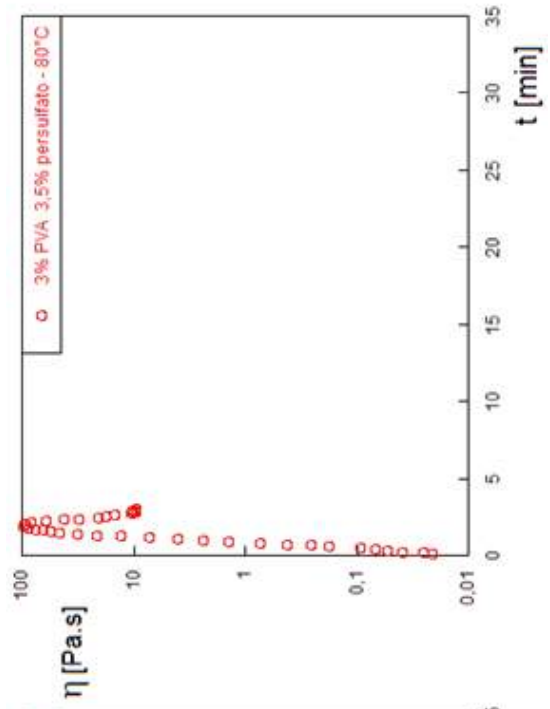
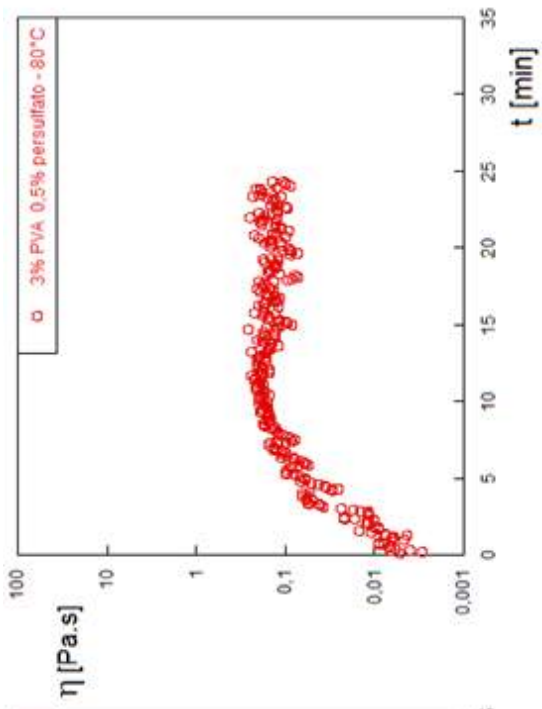
Apêndice A

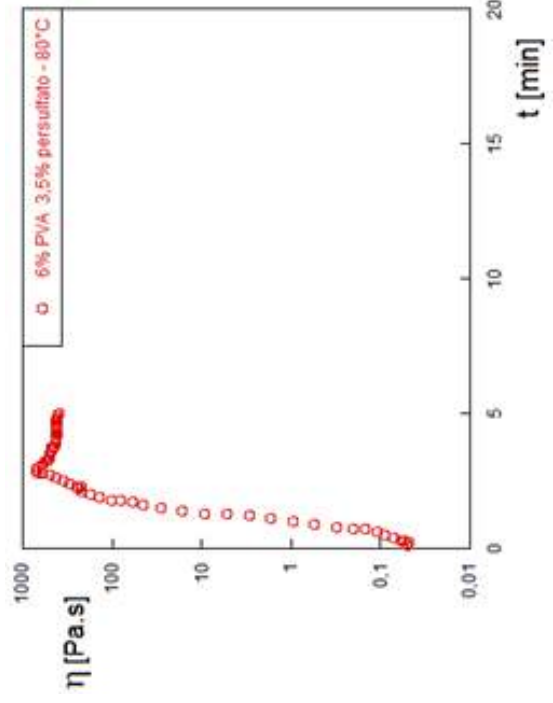
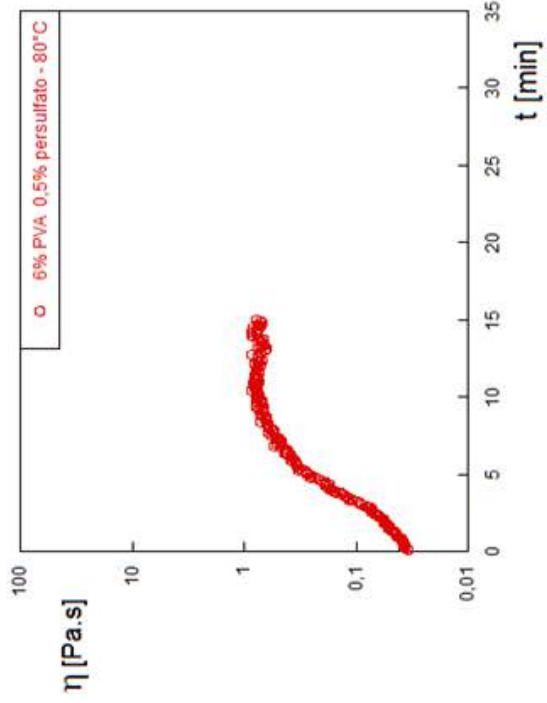
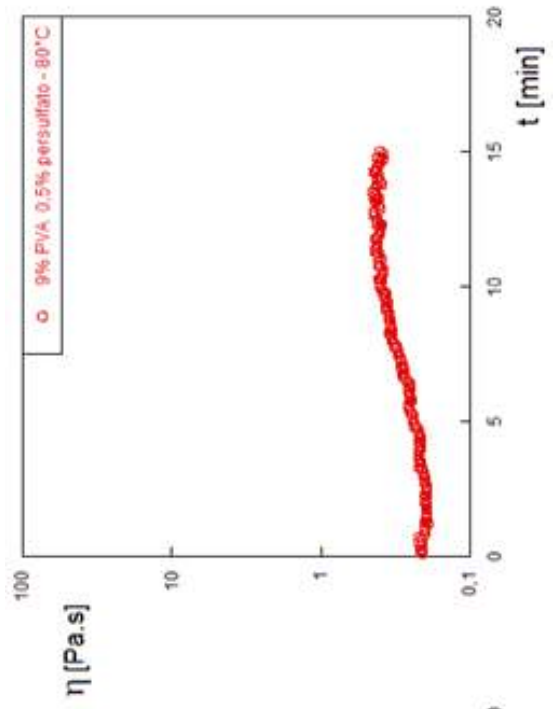
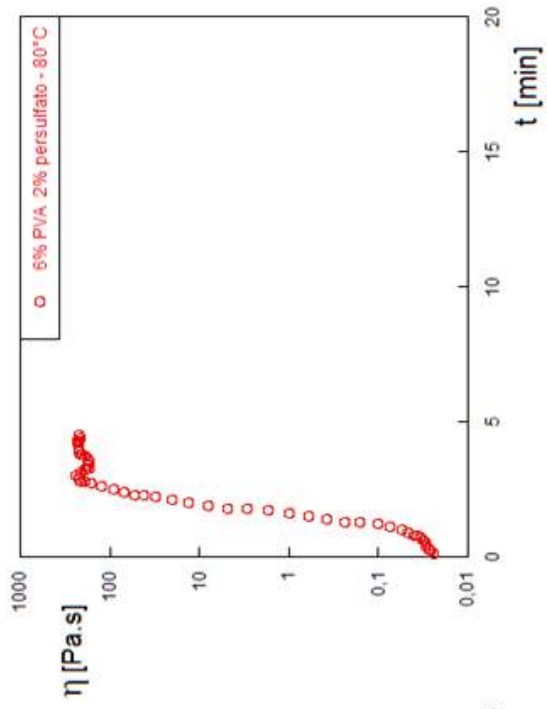
Curvas de viscosidade

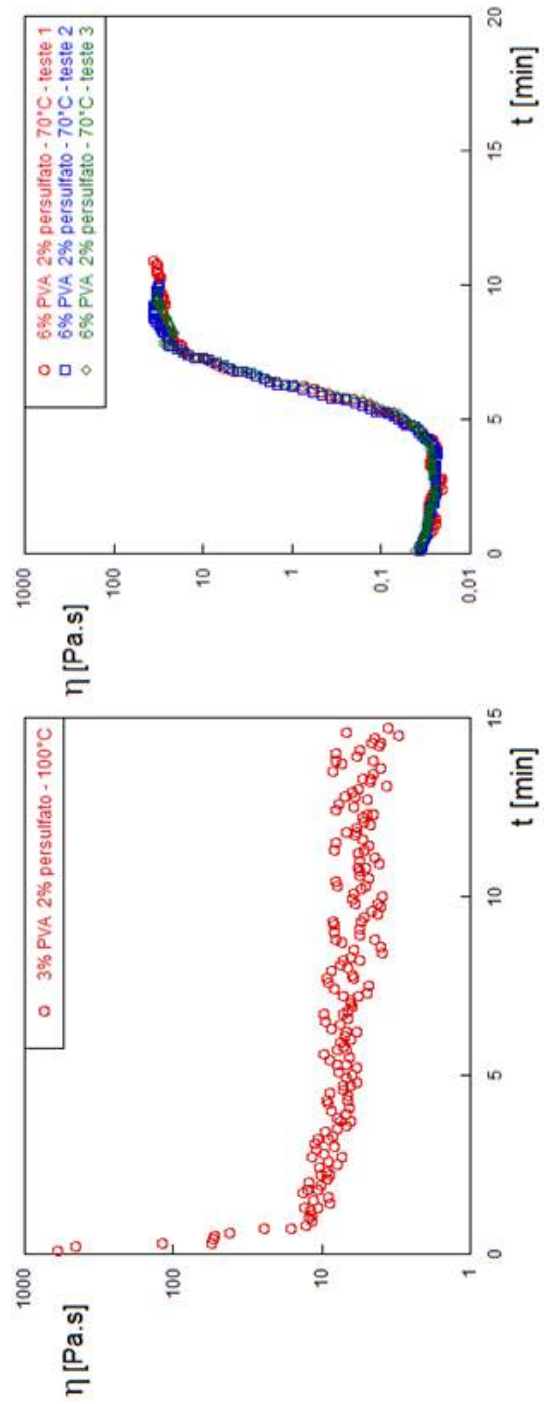
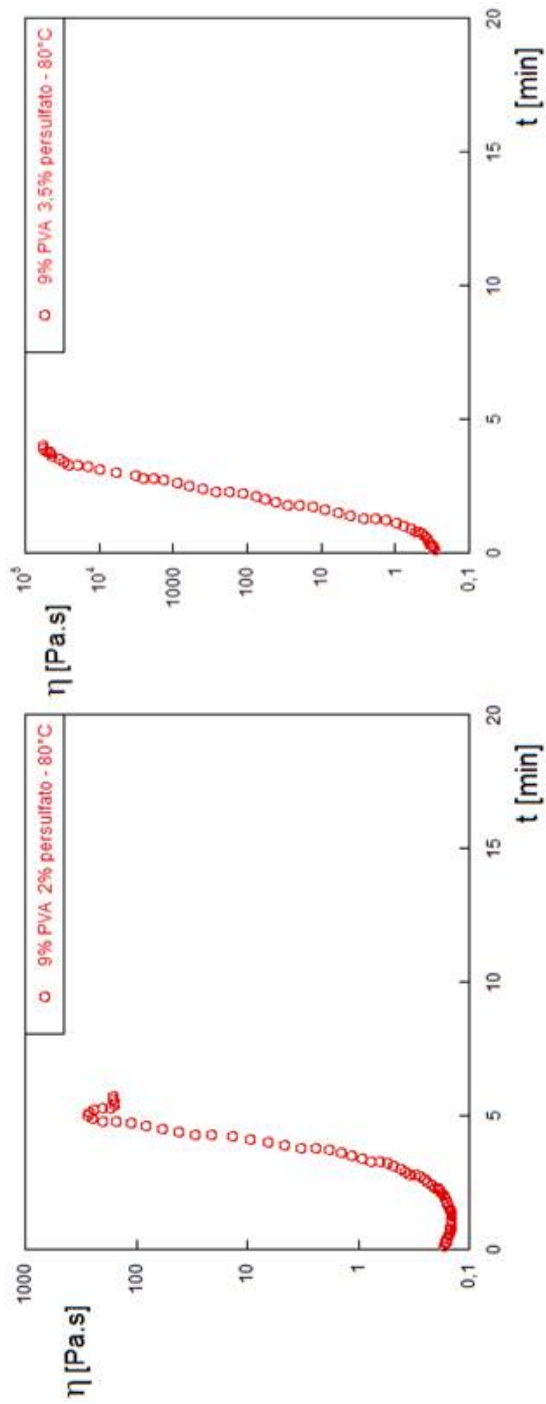
A.1 PVA com persulfato de potássio



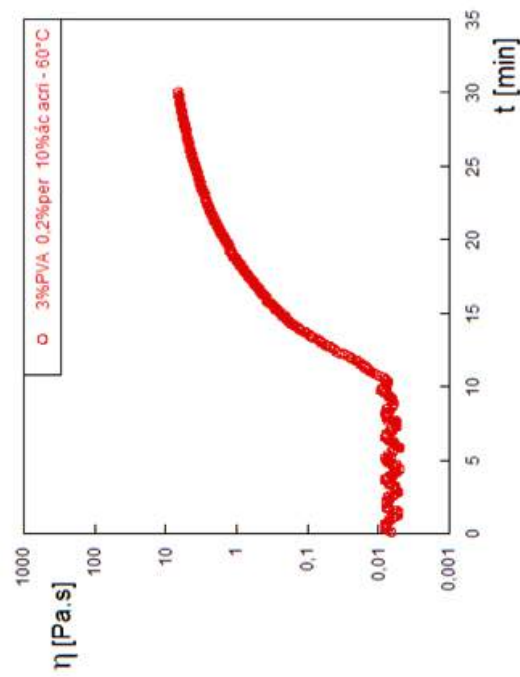
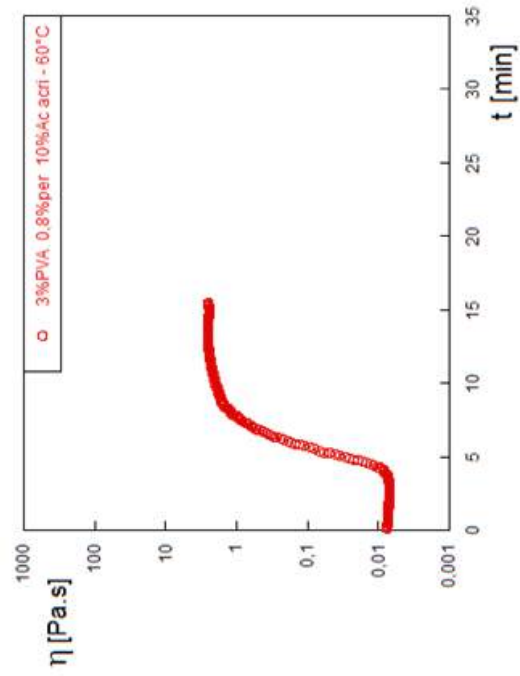


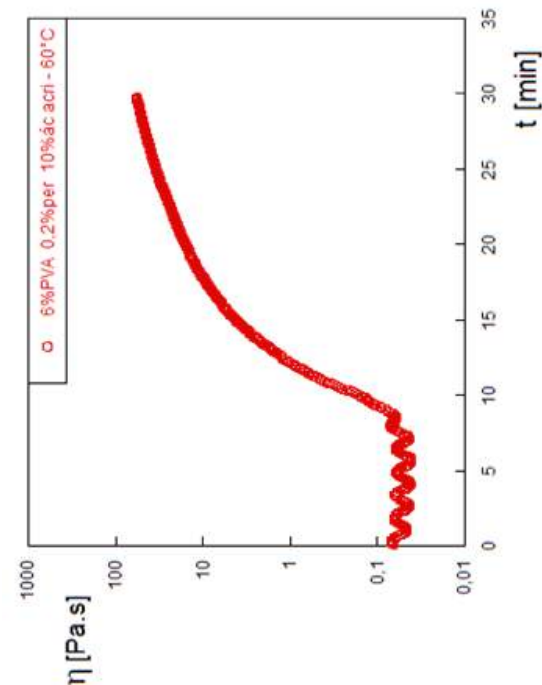
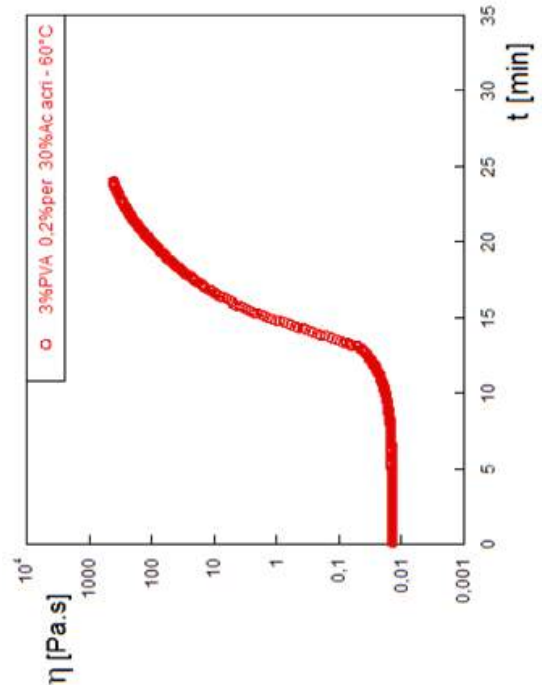
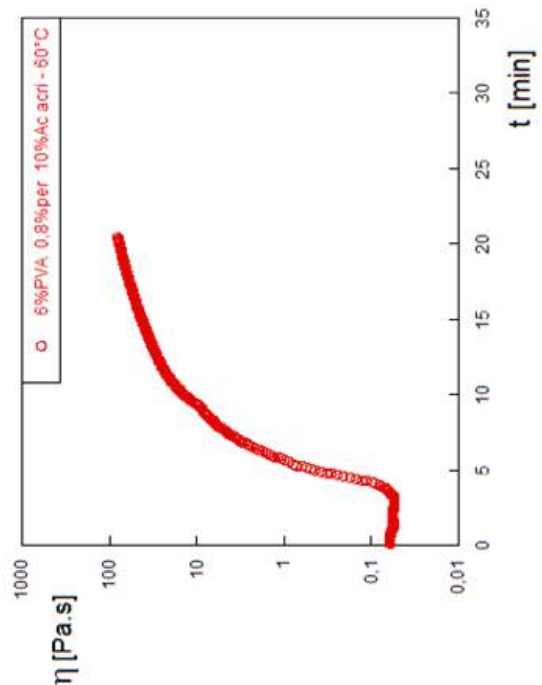
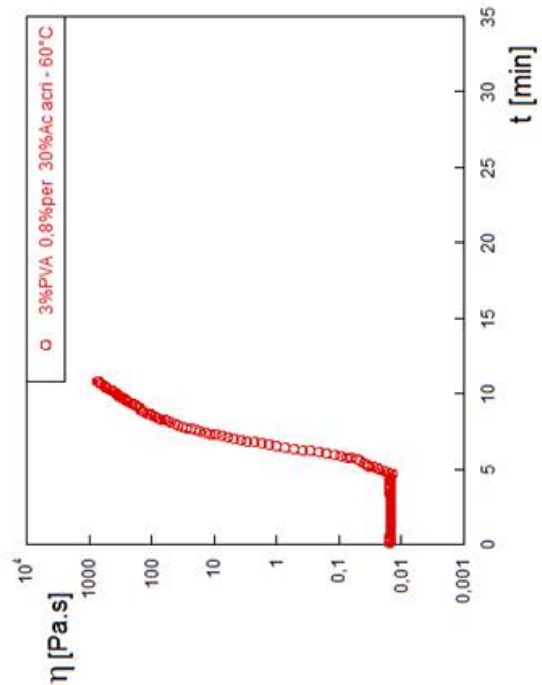


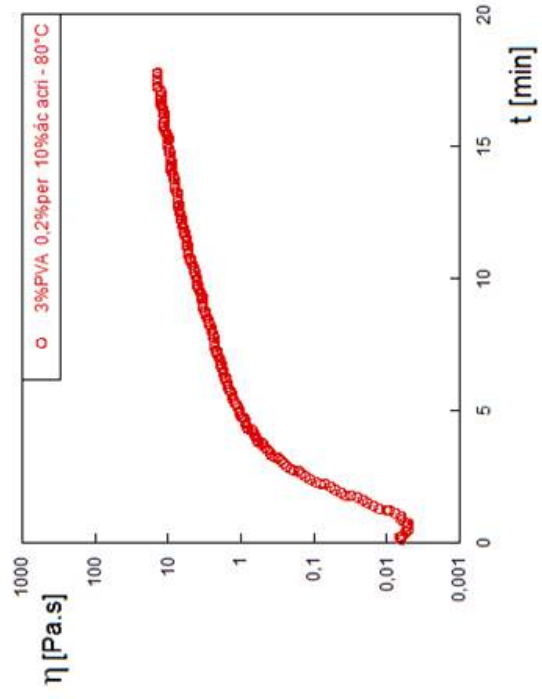
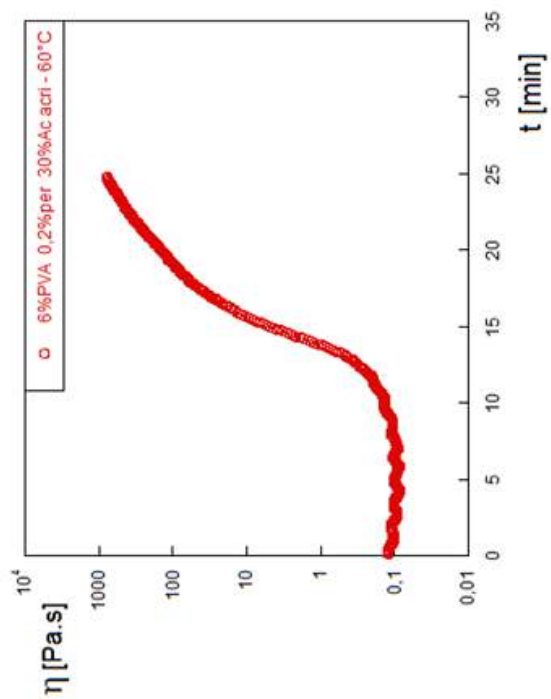
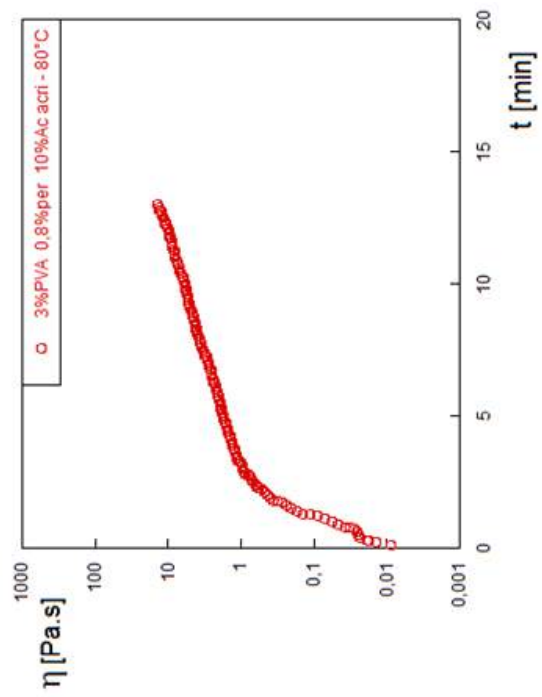
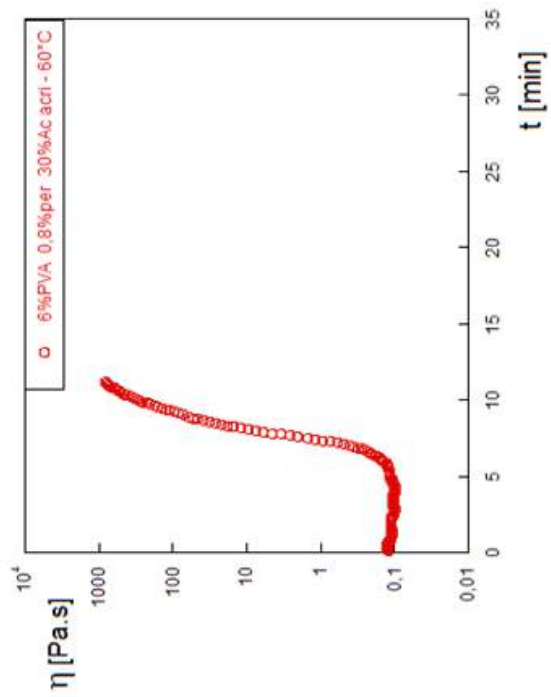


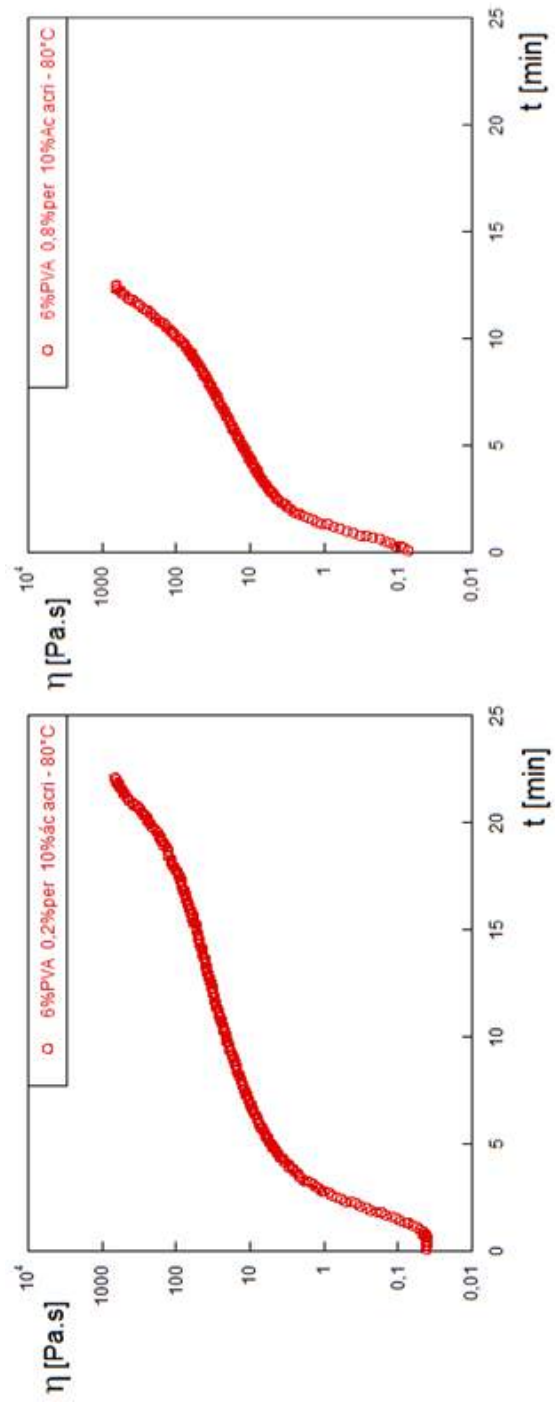
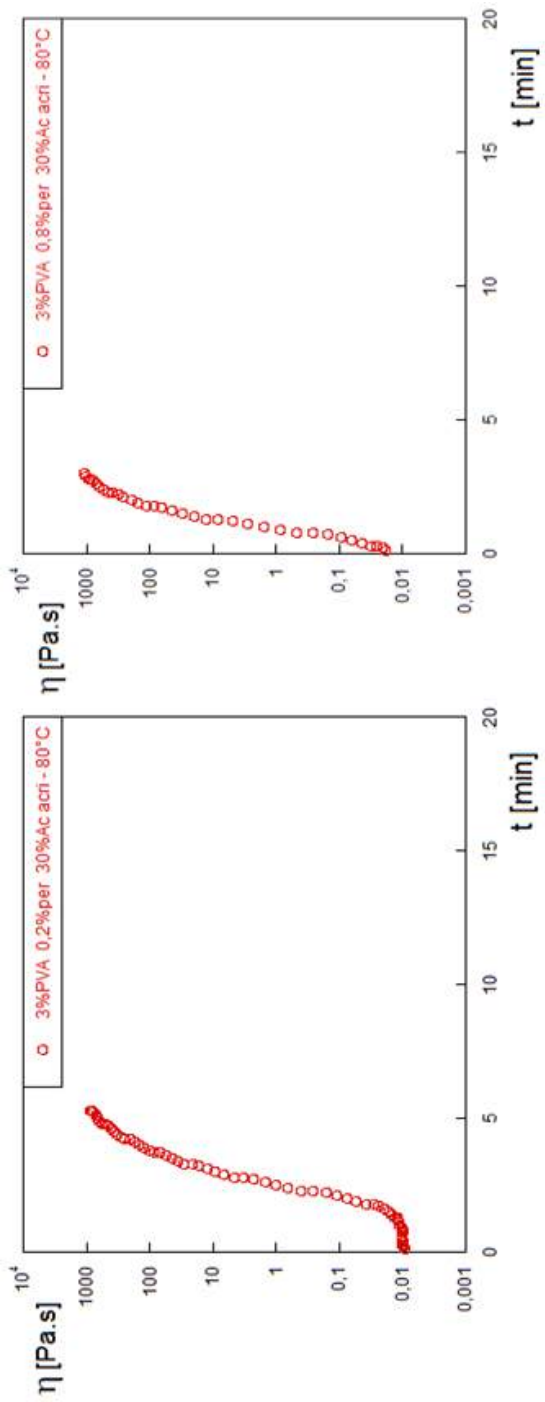


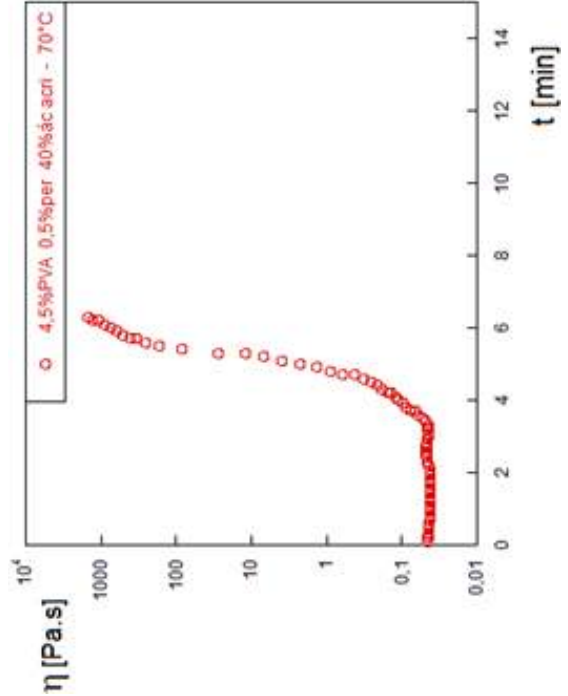
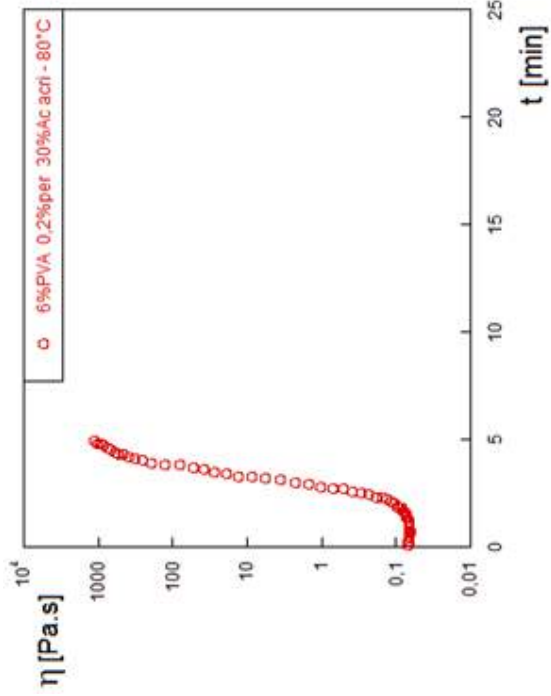
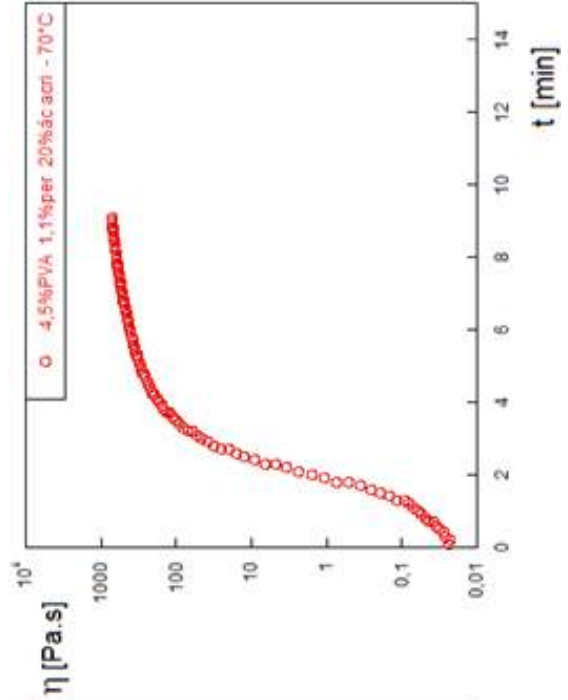
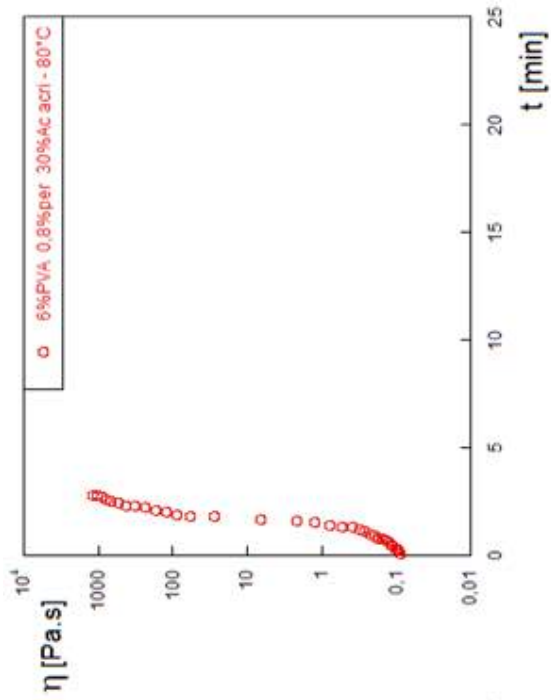
A.2 PVA com Ácido acrílico

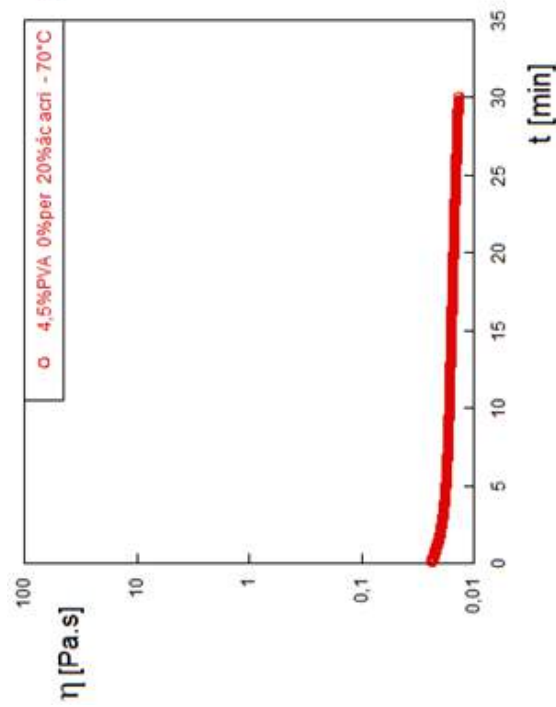
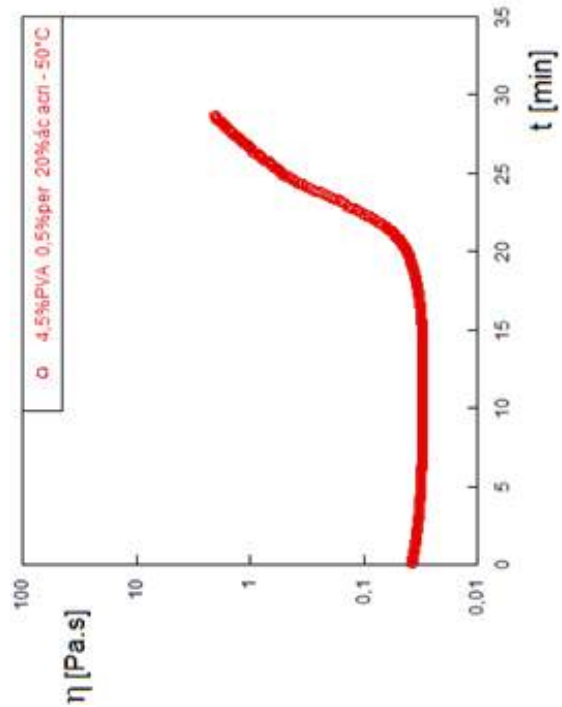
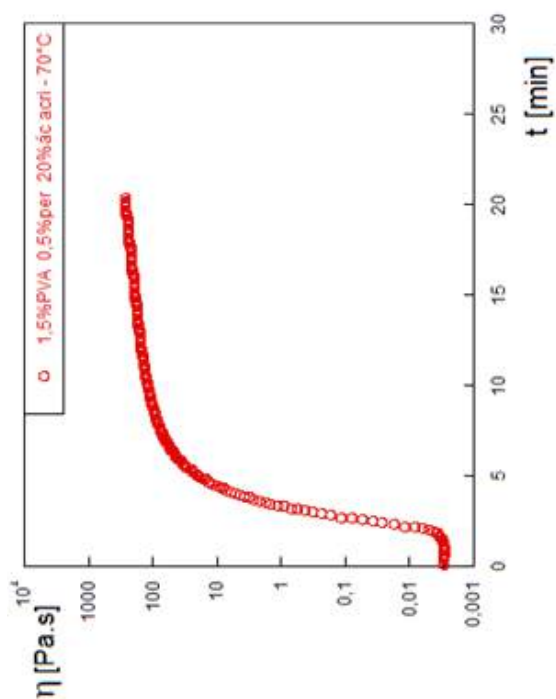
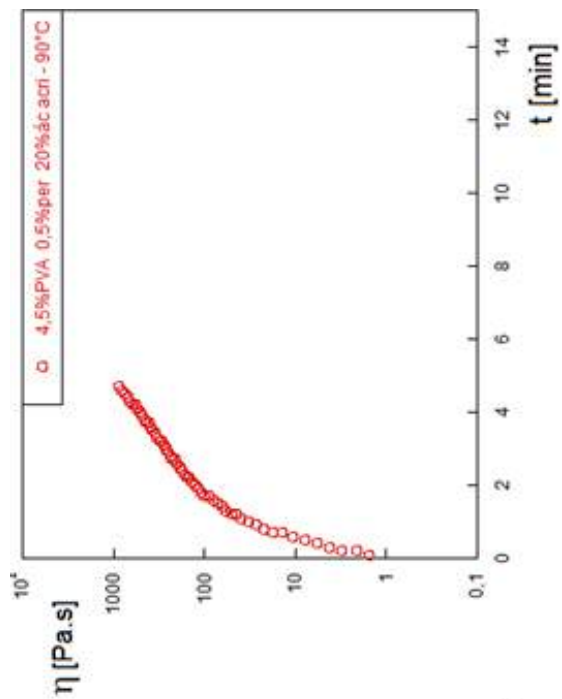


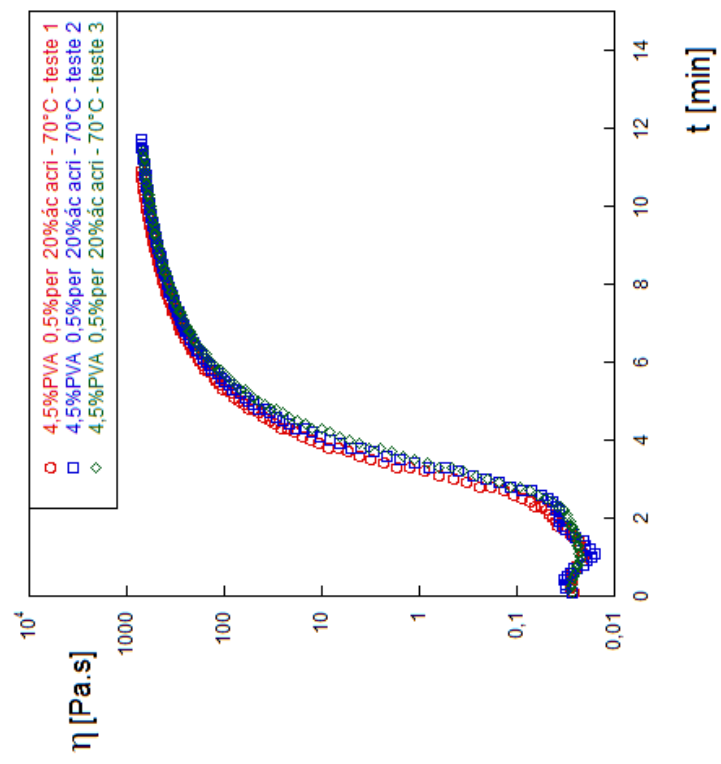












A.3 PVA com Glutaraldeído

