



**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE
INCRUSTAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR
CONVENCIONAL E CONTROLADA**

Rubens Bisatto

Tese de doutorado em Química sob orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold e apresentada ao PPGQ do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, agosto de 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RUBENS BISATTO

**SÍNTESE DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO VIA
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONVENCIONAL E
CONTROLADA**

Tese apresentada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2022.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre novembro/2016 e agosto/2022, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Jr,
UFRJ

Prof. Dr. Douglas Gamba, UFRGS

Prof. Dr. João Henrique dos Santos,
UFRGS

Prof. Dr. Tales Daitx, UFRGS

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold,
UFRGS

Rubens Bisatto

“Os teimosos são os sublimes. Quem á apenas bravo, tem só um assomo, quem é apenas valente, tem só um temperamento, quem é apenas corajoso tem só uma virtude; o obstinado na verdade tem a grandeza. Quase todo o segredo dos grandes corações está nesta palavra: perseverando. A perseverança está para a coragem como a roda para a alavanca; é a renovação perpétua do ponto de apoio. Esteja na terra ou no céu o alvo da vontade, a questão é ir a este alvo; no primeiro caso é Colombo, no segundo caso, é Jesus. Insensata é a cruz; vem daí a sua glória. Não deixar discutir a consciência, nem desarmar a vontade, é assim que se obtêm o sofrimento e o triunfo. Na ordem dos fatos morais o cair não exclui o pairar. Da queda sai a ascensão. Os medíocres deixam-se perder pelo obstáculo especioso; não assim os fortes.”

Victor Hugo – Os Trabalhadores do Mar

AGRADECIMENTOS

Ao fim desta jornada que possibilitou o meu crescimento pessoal, técnico e profissional, permito-me esboçar palavras de agradecimento a todos que contribuíram para viabilizar este projeto.

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e por vivenciar este momento. No meu entendimento, ciência e religião se complementam: a primeira, buscando a compreensão da nossa realidade física/material e por tratar de questões antropológicas essenciais; a segunda, por aprofundar as questões metafísicas, como: espiritualidade e virtudes.

A minha esposa Luma que me inspirou e me auxiliou a trilhar nesta jornada.

A minha família pelo apoio e incentivo. Em especial, em memória póstuma ao meu pai Mario Bisatto, pelo seu esforço em vida por tornar viável o estudo dos filhos, somado ao seu caráter exemplar.

Ao professor Dr. Cesar Petzhold, que aceitou o desafio da orientação atuando como o guia pelos caminhos trilhados.

A toda equipe do antigo laboratório K-215 e mais recentemente, do K-219, pelo suporte nos experimentos e análises. Não me atento a listar nomes, pois inequivocadamente, posso não contemplar pessoas que possam ter contribuído. A todos, o meu muito obrigado.

A instituição UFRGS, ao Instituto de Química e ao PPGQ, por me abrirem as portas no ingresso do doutorado, me permitindo usufruir da infraestrutura e corpo docente.

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pelos recursos destinados ao investimento de equipamentos e corpo docente.

A empresa DORF KETAL Brasil Ltda por disponibilizar o tempo, equipamentos e insumos para a concretização deste trabalho.

E finalmente, e não menos importante, a todos os colegas da DORF KETAL Brasil Ltda, que estiveram juntos comigo nesta caminhada, tanto no auxílio para a execução dos experimentos, quanto no incentivo para trilhar esta jornada. A todos, o meu muito obrigado!

4.3.1	<i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	50
4.3.2	<i>Cromatografia de exclusão por tamanho</i>	52
4.3.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	52
4.3.4	<i>Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ...	52
4.3.5	<i>Espectroscopia de absorção do ultravioleta-visível (UV-VIS)</i>	52
4.3.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	52
4.3.7	<i>Difração de raios X</i>	53
4.4	<i>Avaliações da eficiência quanto à inibição de incrustações</i>	53
4.4.1	<i>Eficiência estática</i>	53
4.4.2	<i>Compatibilidade com salmoura</i>	54
4.4.3	<i>Teste dinâmico pelo método do mini-reator</i>	54
4.4.4	<i>Teste dinâmico utilizando equipamento DSL (Dynamic Scale Looping)</i>	56
4.5	<i>Teste de biodegradabilidade em água do mar</i>	56
5.	<i>Resultados e discussão</i>	58
5.1	<i>Sínteses através de polimerização radicalar convencional</i>	58
5.1.1	<i>Síntese de homopolímeros</i>	58
5.1.2	<i>Síntese de copolímeros</i>	63
5.1.3	<i>Conclusões parciais</i>	68
5.2	<i>Sínteses através da polimerização RAFT</i>	68
5.2.1	<i>Síntese de homopolímeros</i>	69
5.2.2	<i>Síntese de copolímeros</i>	73
5.2.3	<i>Conclusões parciais</i>	81
5.3	<i>Avaliação da eficiência dos homopolímeros</i>	82
5.3.1	<i>Avaliação da eficiência estática</i>	82
5.3.2	<i>Avaliação da eficiência dinâmica</i>	93
5.3.3	<i>Conclusões parciais</i>	96
5.4	<i>Avaliações da eficiência dos copolímeros</i>	97
5.4.1	<i>Condição de carbonato</i>	97

5.4.2	<i>Condição de incrustações múltiplas</i>	106
5.4.3	<i>Conclusões parciais</i>	107
5.5	Avaliação da biodegradabilidade em água do mar	108
5.6	Avaliação por espectroscopia no UV-VIS	109
6.	Conclusões gerais	113
6.1	Conclusões gerais através de esquemas	115
7.	Referências	117
Anexo I: Teste de compatibilidade na condição 2 (carbonato)		
Anexo II: Análises por RMN de hidrogênio dos polímeros obtidos pela polimerização convencional		
Anexo III: Análises por RMN de hidrogênio dos homopolímeros RAFT		
Anexo IV: Análise por RMN de hidrogênio dos copolímeros RAFT		
Anexo V: Análises de FTIR de homo e copolímeros		
Anexo VI: Cromatografia de exclusão por tamanho		
Anexo VII: Análises termogravimétricas		

Lista de figuras

Figura 1: Campos do Pré-sal, a partir da bacia sedimentar de Santos (ao sul), até a bacia sedimentar de Campos (ao norte), com área de 149.000 km ² , aproximadamente.	3
Figura 2: Diferentes profundidades de exploração evidenciadas na simulação de poços em águas ultra-profundas.	4
Figura 3: Representação do tratamento de produto químico via <i>squeeze</i> . a) Processo de injeção do produto químico no reservatório. b) Processo de retorno de produto durante a produção.	6
Figura 4: Incrustações presentes em duto de produção de petróleo.	7
Figura 5: Ilustração das fases de crescimento dos cristais.	8
Figura 6: Ilustração da formação de incrustações.	9
Figura 7: (a) Variação do log IAP com o tempo à 25° C. (b) alterações da abundância polimórfica: curva 1 (carbonato de cálcio amorfo); curva 2 (vaterita); curva 3 (calcita).	12
Figura 8: Diagrama ilustrativo referente à formação de incrustações e suas respectivas formas de inibição.	16
Figura 9: Mecanismo de inibição de incrustações por moléculas poliméricas.	20
Figura 10: Esquema do equipamento DSL (<i>Dynamic Scale Looping</i>) normalmente utilizado para os testes de eficiência dos inibidores de incrustação.	25
Figura 11: Representação dos diferentes mecanismos de inibição frente à formação de incrustações utilizando metodologia de espectroscopia no ultravioleta.	26
Figura 12: Exemplo de MEV e EDS em amostra de carbonato de cálcio.	26
Figura 13: Relação entre massa molar e conversão associada à polimerização em cadeia ³⁴	27
Figura 14: Lista com diferentes agentes RAFT indicados para cada classe de monômeros.	35
Figura 15: Relação entre massa molar e conversão associada à polimerização RAFT	36
Figura 16: Iniciadores utilizados para a polimerização radicalar convencional. APS: persulfato de amônio; ACVA: Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico).	40
Figura 17: Imagem do reator Easy Max 102 utilizado para os testes de polimerização.	41
Figura 18: Estrutura química do agente RAFT CPP: Ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanóico	44

Figura 19: Estrutura química do agente RAFT CMP: Ácido 2-(1-carboxi-1-metiletilsulfaniltiocarbonilsulfanil)-2-metilpropiónico	44
Figura 20: Espectro de RMN ¹ H com os sinais referentes às insaturações do monômero estireno sulfonato de sódio. Solvente utilizado: D ₂ O.	50
Figura 21: Espectro de RMN ¹ H com os sinais referentes às insaturações do monômero AMPS. Solvente utilizado: D ₂ O.	51
Figura 22: Espectro de RMN ¹ H com os sinais referentes às insaturações do monômero ácido acrílico. Solvente utilizado: D ₂ O.	51
Figura 23: Inspeção visual de turbidez utilizada para comparação entre os diferentes inibidores de incrustação. Exemplo de teste realizado em duplicata.	55
Figura 24: Estrutura dos homopolímeros sintetizados.	59
Figura 25: Termograma comparativo entre homopolímeros com massas molares equivalentes: H-E 6 (Mn 790 Da), H-C 7 (Mn 790 Da), H-A 8 (Mn 795 Da).	61
Figura 26: Termograma comparativo entre homopolímeros de NaSS com massas molares distintas: H-B 2 (Mn 13.000 Da), H-B 3 (Mn 25.600 Da).	62
Figura 27: Comparativo das análises de cromatografia de exclusão por tamanho, mostrando o perfil bimodal dos copolímeros C-AB 2, C-AB 3 e C-AB 5.	65
Figura 28: Termograma comparativo entre os diferentes copolímeros. C-AB 1 (Mn 950 Da), C-AB 2 (Mn 11.140/940 Da), C-AC 6 (Mn 5.680 Da).	67
Figura 29: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R1H-A 16 e do RB1C-AB 1.	78
Figura 30: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-B 19 e do copolímero RB2C-AB 1.	78
Figura 31: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-B 20 e do RB2C-AB 2.	79
Figura 32: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-C 22 e do RB2C-AC 3.	79
Figura 33: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-A 25 e do RB2C-AC 4.	80
Figura 34: Termograma comparativo entre os diferentes copolímeros RAFT.	81
Figura 35: Eficiência estática de homopolímeros com massa molar entre 790 a 1.100 Da para a condição de sulfatos. Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 1 hora de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.	85

Figura 36: Eficiência estática de homopolímeros com massa molar entre 790 a 1.100 Da para a condição de sulfatos. Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 24 horas de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.	86
Figura 37: Eficiência estática para a condição de sulfatos dos diferentes homopolímeros variando a massa molar: NaSS (de 800 a 43.100 Da), AA (de 795 a 7.600 Da). Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 1 hora de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.	87
Figura 38: Eficiência estática para a condição de sulfatos dos diferentes homopolímeros variando a massa molar: NaSS (de 800 a 43.100 Da), AA (de 795 a 7.600 Da). Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 24 horas de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.	88
Figura 39: Resultados de MEV das incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática referente a condição sulfatos (1) com diferentes homopolímeros, após 24 horas de teste.	89
Figura 40: Eficiência estática dos diferentes homopolímeros nas condições de carbonato de cálcio e de incrustações múltiplas (neste também monitorando a concentração de cálcio). Temperatura para a condição de carbonato: 90 °C. Temperatura para a condição de incrustações múltiplas: 120 °C. A determinação de cálcio foi realizada após 24 horas de teste. A dosagem dos polímeros fixada em 5 ppm.	90
Figura 41: Resultados de MEV das incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática referente à condição carbonato (2) com diferentes homopolímeros, após 24 horas de teste.	91
Figura 42: Comparativo entre os espectros de difração de raio-X: (a) aragonita ⁵⁵ , (b) vaterita ⁵⁵ , (c) calcita ⁵⁵ ; e incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática na condição de carbonato, após 24 horas de teste: (d) branco (sem a dosagem de inibidor de incrustação); (e) H-B 2 (dosagem de 5 ppm do homopolímero).	92
Figura 43: Resultado de eficiência dinâmica quanto à inibição de incrustações com diferentes homopolímeros, utilizando a condição de incrustações múltiplas (3). Temperatura: 120° C. Pressão 500 psi. Dosagem: 2 ppm de polímero.	95
Figura 44: Resultados da eficiência dinâmica na condição de incrustações múltiplas, dos homopolímeros de NaSS com diferentes massas molares. H-B 1 (Mn 800 Da, dosagem: 2 ppm de polímero); H-B 2 (a) (Mn 13,000 Da, dosagem: 2 ppm de polímero); H-B 2 (b) (Mn 13,000 Da, dosagem: 4 ppm de polímero); H-B 4 (Mn 43,100 Da, dosagem: 2 ppm de polímero); Temperatura: 120 °C. Pressão: 500 psi.	96

Figura 45: Resultado do teste cinético de turbidez de diferentes homopolímeros. Dosagem de 25 ppm de polímero. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.	99
Figura 46: Resultado do teste cinético de turbidez das misturas de homopolímeros e copolímeros. Dosagem de 25 ppm de polímero. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.	100
Figura 47: Resultado do teste cinético de turbidez dos copolímeros RAFT. Dosagem de 25 ppm de polímero. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.	101
Figura 48: Comparativo das eficiências dinâmicas na condição de carbonato do homopolímero de VPA (H-E 6) e copolímeros (C-AC 6 e RB2C-AC 3). Temperatura 85° C. Pressão 130 psi. Dosagem: 12,5 ppm de polímero.	102
Figura 49: Comparativo das eficiências dinâmicas na condição de carbonato dos copolímeros convencionais (C-AB1 e C-AB 2) e copolímeros em bloco RAFT (RB1C-AB 1 e RB2C-AB 2). Temperatura 85° C. Pressão 130 psi. Dosagem: 12,5 ppm de polímero.	104
Figura 50: Esquema ilustrativo representando a interação de copolímeros em bloco com os núcleos de incrustação. (A): copolímero tribloco com grupos carboxílicos na posição central e sulfônicos terminais, equivalente ao copolímero RB2C-AC 3; (B): copolímero dibloco com grupos carboxílicos e sulfônicos, equivalente ao copolímero RB1C-AB 1.	105
Figura 51: Resultado de eficiência dinâmica com diferentes copolímeros, utilizando salmoura mista 3. Temperatura 120° C. Pressão 500 psi. Dosagem: 2 ppm de polímero.	107
Figura 52: Resultado de biodegradabilidade em água do mar do copolímero RB2C-AC 3, conforme norma OECD 306. Referência: glicose.	109
Figura 53: Espectro de UV-Vis normalizado com diferentes dosagens do polímero RB1C-AB 1. Banda de absorbância em 228 nm se refere à molécula benzeno sulfonato de sódio. Banda de absorbância em 258 nm se refere ao grupo funcional benziltio éster oriundo do agente RAFT CPP. Equação da reta em 258 nm: $y = 0,001x + 0,027$ ($R^2 = 0,884$).	110
Figura 54: Espectro de UV-Vis normalizado com diferentes dosagens do polímero RB2C-AB 2. Banda de absorbância em 228 nm se refere à molécula benzeno sulfonato de sódio. Banda de absorbância em 305 nm se refere ao grupo funcional ditioéster	

oriundo do agente RAFT CMP. Equação da reta em 305 nm: $y = 1,104 \cdot 10^{-4}x + 0,065$
($R^2 = 0,982$). 111

Figura 55: Espectro de UV-Vis normalizado com diferentes dosagens do polímero
RB2C-AC 3. Banda de absorbância em 305 nm se refere ao grupo funcional ditioéster
oriundo do agente RAFT CMP. Equação da reta em 305 nm: $y = 3,837 \cdot 10^{-4}x + 0,01028$
($R^2 = 0,997$). 112

Lista de tabelas

Tabela 1: Variáveis que influenciam a formação de incrustações.....	10
Tabela 2: Principais minerais carbonáticos evidenciados na produção de petróleo.	11
Tabela 3: Principais minerais a base de sulfato evidenciados na produção de petróleo.	13
Tabela 4: Definições utilizadas para a teoria do Índice de Supersaturação.....	15
Tabela 5: Principais fosfonatos utilizados como inibidores de incrustação.....	18
Tabela 6: Grupos funcionais normalmente presentes nos inibidores de incrustação poliméricos.	20
Tabela 7: Exemplos de polímeros utilizados como inibidores de incrustação.....	21
Tabela 8: Principais moléculas utilizadas para inibir incrustações e suas propriedades.	23
Tabela 9: Codificação dos experimentos de homo e copolímeros obtidos pela técnica de polimerização radicalar convencional.....	42
Tabela 10: Codificação dos experimentos de homo e copolímeros obtidos pela técnica de polimerização RAFT.	46
Tabela 11: Composições das salmouras utilizadas para avaliação dos diferentes produtos obtidos quanto à eficiência como inibidor de incrustação.	54
Tabela 12: Homopolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em meio aquoso, na temperatura de 70 °C, com tempo de reação de 5 horas.	59
Tabela 13: Homopolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em DMSO, na temperatura de 100 °C.	63
Tabela 14: Copolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em meio aquoso.....	66
Tabela 15: Copolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em DMSO, na temperatura de 100 °C.....	67
Tabela 16: Otimização das condições de polimerização dos homopolímeros de estireno sulfonato de sódio (NaSS). Iniciador utilizado: ACVA. Agente RAFT utilizado: CPP. 70	
Tabela 17: Constante de transferência de cadeia para os solventes água e DMSO, utilizando o monômero estireno a 60 °C.....	71
Tabela 18: Homopolimerizações com AMPS. Iniciador utilizado: ACVA. Agente RAFT utilizado: CPP. Temperatura: 100 °C. Solvente: DMSO. $[CTA]/[I] = 5$. Concentração mássica: 20%.....	71

Tabela 19: Homopolimerizações com ácido acrílico (AA). Iniciador utilizado: ACVA. Agente RAFT utilizado: CPP. Temperatura: 100 °C. Solvente: DMSO. [CTA]/[I] = 5. Concentração mássica: 20%	72
Tabela 20: Homopolimerizações realizadas com o agente RAFT CMP. Iniciador utilizado: ACVA. Temperatura: 70 °C.	73
Tabela 21: Síntese de copolímeros estatísticos utilizando a técnica de polimerização RAFT. Iniciador utilizado para os experimentos: ACVA; Relação [CTA]/[I] = 5; Concentração dos monômeros mantida em 20% sobre a massa de solvente	74
Tabela 22: Síntese de copolímeros em bloco utilizando a técnica de polimerização RAFT. Iniciador utilizado para os experimentos: ACVA; Relação [CTA]/[I] = 5; Temperatura: 70 °C.....	76
Tabela 23: Síntese de copolímeros em bloco utilizando a técnica de polimerização RAFT.....	77
Tabela 24: Condições utilizadas para avaliação dos diferentes produtos obtidos quanto à eficiência como inibidor de incrustação.	83
Tabela 25: Resultados dos testes de eficiência estática de diferentes polímeros nas três diferentes condições salinas. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm. Os percentuais de eficiência foram obtidos em relação ao teste em branco, sem a adição de inibidor.	84
Tabela 26: Lista dos principais polímeros avaliados no teste cinético de turbidez.	98

Lista de esquemas

Esquema 1: Diferentes etapas envolvidas no processo de polimerização radicalar. Definições: k_d : constante cinética de decomposição do iniciador; k_i : constante cinética de iniciação; k_p : constante cinética de propagação; k_{tr} : constante cinética de transferência de cadeia; k_t : constante cinética de terminação.....	28
Esquema 2: Mecanismo de iniciação proposto para a polimerização RAFT.	33
Esquema 3: Mecanismo de polimerização RAFT com equilíbrio de espécies propagantes e espécies dormentes.	34
Esquema 4: Conclusão por esquemas envolvendo o preparo dos inibidores de incrustação utilizando a polimerização radicalar estatística/convencional.	115
Esquema 5: Conclusão por esquemas envolvendo o preparo dos inibidores de incrustação utilizando a polimerização radicalar RAFT.	116

Lista de abreviaturas

AA	Ácido Acrílico
ACVA	Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)
AM	Anidrido maleico
AMPS	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfônico
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis
APEG	Acrilato de Polietilenoglicol
APS	do inglês <i>Ammonium Persulfate</i>
ASS	Alil Sulfonato de Sódio
ATMP	Ácido aminotris-(metilenofosfônico)
ATR	do inglês <i>Attenuated Total Reflection</i>
ATRP	do inglês <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>
AV	Acetato de vinila
<i>bis</i> -HMTMPMP	Ácido <i>bis</i> -hexametilenotriaminopenta-(metilenofosfônico)
CMP	Ácido 2-(1-carboxi-1-metiletilsulfaniltiocarbonilsulfanil)-2-metilpropiónico
CPP	Ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanóico).
CSIRO	do inglês <i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization</i>
CTA	do inglês <i>Chain Transfer Agent</i>
CTPPA	Ácido 4-ciano-4-tiotiopropilsulfanilpentacônico
DMSO	Dimetilsulfóxido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSL	do inglês <i>Dynamic Scale Looping</i>
DTPMP	Ácido dietilenotriaminopenta-(metileno fosfônico)
EBMP	Ácido hidroxietilaminodi-(metileno fosfônico)
EDS	do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>

EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EOR	do inglês <i>Enhanced Oil Recovery</i>
FTIR	do inglês <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
HEDP	Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico
HMDTPA	Ácido hexametilenodiaminotetra-(metileno fosfônico)
HPA	Acrilato de hidroxipropila
I	Iniciador
IAP	do inglês <i>Ion Activity Product</i>
ICP-OES	do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IPA	Isopropanol
K_{sp}	Constante de equilíbrio de solubilidade
KTT	do inglês <i>Kinetic Turbidity Test</i>
LSI	do inglês <i>Langelier Saturation Index</i>
MIC	do inglês <i>Minimum Inhibitor Concentration</i>
MEHQ	Metil Éter de Hidroquinona
MEV	Microscopia Eletrônica de Vareadura
NaSS	do inglês <i>Sodium Styrene Sulfonate</i>
NMP	do inglês <i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
PAA	Poliácido acrílico
PAM	Poliácido metacrílico
PASP	Poliaspartato
PBTCA	Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico
PMA	do inglês <i>Poly-Maleic Anhydride</i>
PPCA	do inglês <i>PolyPhosphino Carboxylic Acid</i>
PSSNa	Poliestireno Sulfonato de Sódio
PVS	Polivinilsulfonato
RAFT	do inglês <i>Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer</i>

RDRP	do inglês <i>Reversible Deactivation Radical Polymerization</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEC	do inglês <i>Size Exclusion Chromatography</i>
SI	do inglês <i>Saturation Index</i>
SR	do inglês <i>Saturation rate</i>
SVS	do inglês <i>Sodium Vinyl Sulfonate</i>
TEAPE	Trietanolamina éster de fosfato
TGA	do inglês <i>Thioglycolic Acid</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VPA	do inglês <i>Vinyl Phosphonic Acid</i>
Vs-Co	Copolímero sulfonato carboxilado

Resumo

Os desafios existentes para o aumento da produção do petróleo em águas ultra profundas potencializam o surgimento de condições severas, como: altas temperaturas, pressões e salinidade extrema, além das altas concentrações de dióxido de carbono. Especificamente relacionado à garantia de escoamento em dutos e tubulações, os inibidores de incrustação apresentam um papel fundamental para minimizar o impacto da deposição inorgânica.

Este trabalho trata da síntese e avaliação dos inibidores de incrustação poliméricos preparados a partir da polimerização radicalar em solução, comparando o preparo através da rota convencional e RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*), tendo como objetivo principal a obtenção de novos materiais poliméricos em bloco.

A seleção de monômeros potenciais iniciou pelo preparo de homopolímeros pela técnica convencional, obtendo materiais com grupos funcionais distintos (sulfônico, carboxílico e fosfônico) e com massa molares variáveis de 1.000 a 43.100 Da. Os testes de eficiência estática e dinâmica mostraram excelentes resultados para condição de sulfato e incrustações múltiplas para o monômero estireno sulfonato de sódio (NaSS), com massa molar numérica média de 13.000 Da.

Para homopolimerizações RAFT com o CPP, os melhores resultados foram os utilizando DMSO como solvente e a relação $[CTA]/[I] = 5,0$. Foi possível obter até 65% de conversão e dispersidade inferior a 2,0. Nos homopolímeros RAFT com CMP, melhores resultados foram alcançados com o sistema aquoso (ou em combinação com metanol), com até 95% de conversão e dispersidade próxima a 2,0.

A partir do estudo realizado com os homopolímeros (convencional e RAFT), novos materiais em di- e tribloco foram preparados com conversões próximas a 100% e massas molares numérico médias próximas a 3.500 Da. Combinando os diferentes testes de eficiência estática (KTT e DSL), foi possível evidenciar que o copolímero dibloco RB1C-AB 1 (copolímero de ácido acrílico e estireno sulfonato de sódio) atuou preferencialmente pelo mecanismo dispersivo, enquanto os copolímeros tribloco RB2C-AB 2 (copolímero de ácido acrílico e estireno sulfonato de sódio) e RB2C-AC 3 (copolímero de ácido acrílico e ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico) atuaram preferencialmente no mecanismo de retardo da nucleação.

Palavras-chave: Incrustações, inibidores, polimerização, RAFT, polímero em bloco.

Abstract

The current challenges for increasing oil production in ultra deepwater potentiate the severe conditions, such as: high temperatures, pressures and extreme salinity, in addition to high concentrations of carbon dioxide. Specifically related to flow assurance in ducts and pipes, scale inhibitors play a key role to minimize the impact of inorganic deposition.

This work is related to the synthesis of polymeric scale inhibitors prepared from radical polymerization in solution, comparing the preparation through the conventional route and RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization), with the main objective of obtaining new block polymeric materials.

The selection of potential monomers started with the preparation of homopolymers using the conventional technique, obtaining materials with distinct functional groups (sulfonic, carboxylic and phosphonic) and with molecular weight ranging from 1,000 to 43,100 Da. The static and dynamic efficiency tests showed excellent results for sulfate condition and multiple scale for the monomer sodium styrene sulfonate (NaSS), with an average numerical molecular weight of 13,000 Da.

For the definition of RAFT polymerization conditions, the initial approach again was based on homopolymers, and the best results with CPP were using DMSO as solvent and the ratio $[CTA]/[I] = 5.0$. It was possible to obtain up to 65% conversion and a dispersity of less than 2.0. In RAFT homopolymers with CMP, better results were achieved with the aqueous system (or in combination with methanol), with up to 95% conversion and dispersity close to 2.0.

From the study carried out with the homopolymers (conventional and RAFT), new materials in di- and triblock were prepared with conversions near to 100% and average numerical molecular weight close to 3,500 Da. The materials obtained showed distinct architecture-dependent anti scale behavior. Combining the different static efficiency tests (KTT and DSL), it was possible to show that the diblock copolymer RB1C-AB 1 (acrylic acid / sodium styrene sulfonate copolymer) acted preferentially by the dispersive mechanism, while the triblock copolymers RB2C-AB 2 (acrylic acid / sodium styrene sulfonate copolymer) and RB2C-AC 3 (acrylic acid / AMPS copolymer) acted preferentially on the nucleation delay mechanism.

Keywords: *scale, inhibitors, polymerization, RAFT, block polymers.*

1. Introdução

Durante o processo de elevação do petróleo (processo este também denominado como produção), a água presente no meio transporta grande quantidade de íons que, com as variações de vazão, fluxo, temperatura, pressão, pH e concentração de íons, podem iniciar um processo de depósitos de sais incrustantes¹. Estas incrustações são depósitos inorgânicos que geram grande perda de produtividade por acentuar os processos de redução do fluxo e aumento de pressão, além da perda de equipamentos (processos corrosivos e sobrecarga), ocasionando gastos excessivos de manutenção¹. Dentre as principais incrustações presentes no cenário brasileiro, destacam-se: carbonato de cálcio (calcita), sulfato de cálcio (gipsita), sulfato de estrôncio (celestita) e sulfato de bário (barita)². Com o início da exploração do petróleo no pré-sal brasileiro, existe uma demanda para o desenvolvimento de novos produtos (incluindo inibidores de incrustação) que atendam as condições de alta temperatura (acima de 130° C), alta salinidade (acima de 180.000 ppm), altas pressões e alta concentração de CO₂².

Polímeros hidrofílicos contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato são amplamente abordados na literatura para a inibição de incrustações como calcita, barita, celestita, anidrita, dentre outras³. A vantagem da utilização desta classe de inibidores de incrustação está no fato de que a sua atuação ocorre nos diferentes estágios do crescimento do cristal, ou seja, na inibição da nucleação, retardo do crescimento ou modificação da superfície dos cristais, além da inibição pelo mecanismo envolvendo o efeito dispersivo^{4,5}.

Quanto aos mecanismos, a inibição da nucleação está associada à ruptura da estabilidade termodinâmica que favorece o crescimento dos cristais. O mecanismo envolve a adsorção endotérmica do inibidor de incrustação sobre as partículas de agregados (propriedade quelante), dificultando a etapa de nucleação^{4,5}. Porém, tal mecanismo envolve uma quantidade estequiométrica entre grupos funcionais inibidores e agregados. No mecanismo denominado *threshold*, o mesmo ocorre quando o inibidor está em concentração subestequiométrica em relação aos íons presentes, perturbando o processo de ordenamento dos íons e inibindo desta forma a nucleação e posterior precipitação⁶. O mecanismo que se refere ao retardo no crescimento do cristal envolve uma adsorção irreversível do inibidor de incrustação sobre sítios ativos do cristal em formação, bloqueando o mesmo, o que ocasiona o retardo do crescimento cristalino ou a irregularidade da estrutura em formação^{4,5}, induzindo o mesmo a uma forma irregular

não cristalina^{5,7}. O efeito dispersivo ocorre quando o inibidor de incrustação (normalmente polimérico), adsorve na superfície do cristal em crescimento, modificando a sua densidade de carga (repelindo as partículas de incrustação umas às outras), reduzindo desta forma o crescimento do cristal^{5,7}. O efeito dispersivo de agentes anti-incrustantes é potencializado em polímeros que apresentam grupos sulfônicos, podendo este efeito de dispersão ser maximizado pelo auxílio do fluxo turbulento do meio^{4,5}.

Os inibidores de incrustação poliméricos utilizados em escala comercial são polímeros de adição, obtidos pela polimerização radicalar de monômeros acrílicos e vinílicos em solução aquosa¹. No caso de co- e terpolímeros obtidos por esta técnica, são formados compostos de estrutura randômica e com dispersidade podendo ser superior a 5,0³.

A polimerização através do processo RAFT (*Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer*) surge como alternativa para a síntese de novos materiais poliméricos com estruturas definidas. Uma das vantagens da polimerização RAFT é a minimização das reações de terminação, possibilitando o controle da dispersidade, quando comparado as técnicas de polimerização radicalar convencionais. Outra vantagem é a possibilidade do preparo de polímeros em bloco, uma vez que a inserção do grupo reativo terminal (tioéster, tritiocarbonato, outros) possibilita a continuidade da extensão de cadeia⁸. Como exemplo, estudos realizados com inibidores de incrustação através da polimerização RAFT utilizando ácido acrílico e AMPS (ácido 2-acrilamido-2-propano sulfônico) foram avaliados obtendo performance satisfatória para inibição das incrustações de carbonato de cálcio⁹.

Dessa forma, o presente trabalho visa avaliar a síntese de diferentes homo- e copolímeros a partir da polimerização radicalar convencional e polimerização RAFT utilizando diferentes monômeros contendo grupos iônicos, como: carboxílico, sulfonato e fosfonato. As propriedades anti-incrustantes dos polímeros obtidos foram avaliadas em diferentes condições a fim de investigar a influência na composição, estrutura e massa molar dos materiais no processo de inibição da formação de incrustações.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de petróleo no Brasil

O incremento na produção de petróleo no Brasil tem sido alavancado pela exploração do pré-sal. Conforme informações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), aproximadamente 80% do petróleo produzido atualmente advêm dos campos do pré-sal, cuja produção diária atingiu 2,927 milhões de barris por dia (MMbbl/d). Dentre os campos do pré-sal, os que produzem o maior volume atualmente estão situados na Bacia de Santos, sendo os campos de Lula, Búzios e Sapinhoá responsáveis por 51% da produção¹⁰.

Os campos do pré-sal, que compreendem as bacias sedimentares de Santos e Campos, conforme Figura 1, estão localizados a aproximadamente 300 km da costa, sendo áreas com pouca infra-estrutura e com lâmina d'água de aproximadamente 2.000 m.



Figura 1: Campos do Pré-sal, a partir da bacia sedimentar de Santos (ao sul), até a bacia sedimentar de Campos (ao norte), com área de 149.000 km², aproximadamente¹¹.

Dessa forma, a exploração do pré-sal trouxe desafios tecnológicos, que envolvem tanto a parte geofísica e mapeamento dos poços, quanto à perfuração e produção do petróleo. Os reservatórios de petróleo do pré-sal, devido a sua profundidade, que pode variar de 5.000 a 6.000 m (além da lâmina d'água de 2.000 m,

conforme Figura 2), apresentam algumas características distintas de poços até então explorados no Brasil, como: altas temperaturas (acima de 130° C), alta salinidade (acima de 180.000 ppm), alta concentração de CO₂ (acima de 20%), altas pressões (acima de 10 bar) e teores de H₂S acima de 100 ppm².

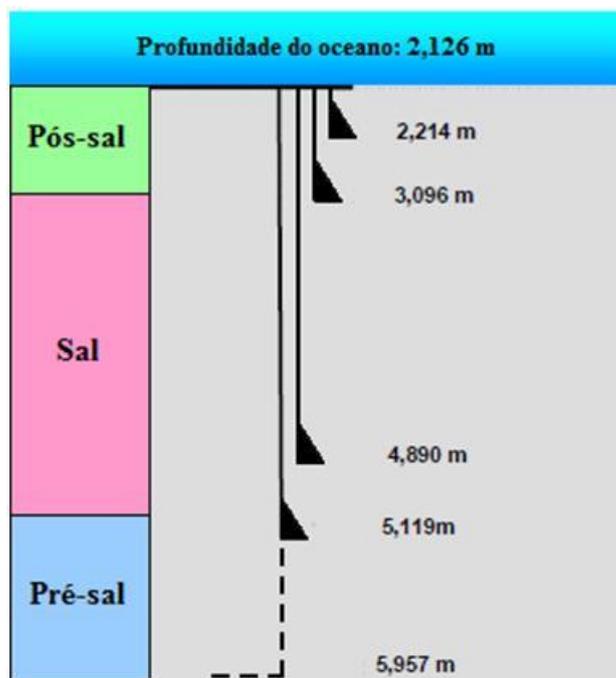


Figura 2: Diferentes profundidades de exploração evidenciadas na simulação de poços em águas ultra-profundas².

No processo de extração do petróleo, normalmente denominado de produção, uma série de produtos químicos é adicionada em diferentes estágios, a fim de garantir a máxima produtividade das instalações. Normalmente, estes produtos químicos são classificados de acordo com a forma de atuação:

- a) Garantia da integridade das instalações ou *Asset Integrity*. São produtos que auxiliam na manutenção da integridade física das instalações, como: inibidores de corrosão, sequestrantes de H₂S, biocidas, outros¹;
- b) Garantia de escoamento ou *Flow Assurance*. São produtos que contribuem para a manutenção do escoamento da mistura multifásica evitando a formação de depósitos dentro das tubulações. Exemplos de produtos são: inibidores de incrustação, dispersantes ou inibidores de parafinas e asfaltenos, melhoradores de fluxo, dentre outros¹;
- c) Separação de fases ou *Phase Separation*. Produtos adicionados para propiciar a correta separação óleo/água ou água/óleo, tais como: desemulsificantes, coagulantes, floculantes, outros¹.

Quanto à forma de aplicação dos diferentes produtos químicos no processo de produção do petróleo pode-se destacar: contínua, em batelada ou via *squeeze* (ou tratamento por compressão)¹².

Na forma de adição contínua, o produto é dosado continuamente em quantidade já pré-definida em testes laboratoriais. Normalmente, a adição contínua é a forma mais apropriada para a manutenção da integridade das instalações por tempo prolongado¹². Porém, a adição contínua requer um elevado custo com instalações/equipamentos. Os pontos de adição neste caso podem ser:

- Dosagem de topo ou *topside*: refere-se à adição de produtos na superfície da plataforma;
- Dosagem via umbilical: refere-se à adição de produtos a partir do leito submarino;
- Dosagem ao fundo do poço ou *downhole*: refere-se à adição de produtos químicos dentro do reservatório de petróleo, sendo abaixo do leito submarino.

Outra forma de adição contínua utilizada é via elevação de gás (ou *gás lift*) onde o produto é injetado com o gás (normalmente gás natural) que permite o aumento da produtividade dos poços.

Quando a adição de produtos se dá via umbilical ou *downhole*, normalmente existe um rigoroso protocolo de testes para qualificação dos produtos submetidos a altas temperaturas e pressões.

Em relação à adição em batelada, esta também pode ser realizada através de umbilicais. Porém, normalmente ocorre a parada de produção para injeção de grande quantidade de produto¹.

No caso da aplicação *squeeze*, grande quantidade de produto é adicionada diretamente pelo duto de produção até o reservatório. Neste caso, devem ocorrer interações entre o produto químico e a rocha presente no reservatório, a fim de que o produto químico possa ser liberado lentamente. A Figura 3 ilustra o processo de injeção via *squeeze*. Normalmente, o método *squeeze* é utilizado para aplicações de inibidor de incrustação e corrosão¹².

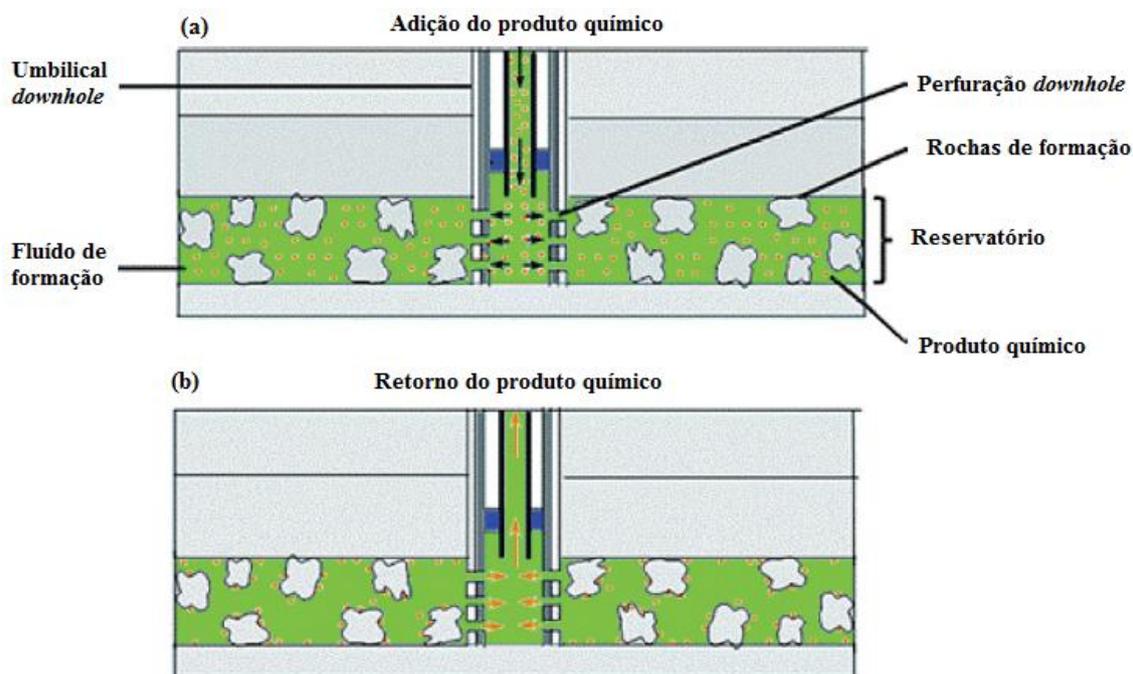


Figura 3: Representação do tratamento de produto químico via *squeeze*. **a)** Processo de injeção do produto químico no reservatório. **b)** Processo de retorno de produto durante a produção¹².

2.2 Formação de incrustações na produção de óleo e gás

A formação de incrustações inorgânicas em dutos e equipamentos utilizados na produção do petróleo origina graves problemas de escoamento na indústria de óleo e gás. Estes depósitos inorgânicos ocasionam paradas do processo produtivo e gastos não produtivos, que podem ser considerados desde a redução do volume de produção, limpeza e manutenção dos equipamentos. Outro fenômeno que ocorre com a deposição de sais incrustantes é a redução da transferência de calor. Estima-se que somente o mercado americano tenha um gasto não produtivo anual de aproximadamente 9 bilhões de dólares associado à parada e, conseqüentemente, limpeza de instalações¹³. A Figura 4 apresenta a imagem de um duto utilizado para a produção de petróleo com a presença de incrustações inorgânicas no seu interior.



Figura 4: Incrustações presentes em duto de produção de petróleo¹⁴.

A água é abundante nas rochas reservatório de óleo e gás e é, geralmente, denominada de água produzida. A composição desta água é um dado importante para entender as características do reservatório de petróleo, determinando se existe ou não a necessidade de aditivo anti-incrustante, além das questões referentes ao projeto das instalações¹⁴.

Outro fenômeno que pode agravar a formação das incrustações é a injeção da água do mar que possui alta concentração de sulfatos. Este procedimento de injeção é adotado para aumentar a produtividade dos poços quando ocorre a perda de pressão¹⁴.

Os tipos e abundância dos sais dissolvidos na água produzida variam conforme a formação geológica das bacias sedimentares. Os tipos de espécies dissolvidas em água incluem íons majoritários e minoritários, conforme mostrado abaixo:

- Íons majoritários: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , OH^-
- Íons minoritários: Li^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , SiO_4^{4-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Br^- , F^-
- Gases no equilíbrio líquido-vapor: O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6
- Outros: acetatos, ácidos naftênicos, compostos aromáticos

No geral, o mecanismo de formação de incrustações clássico envolve quatro fases, que são: agregação, nucleação, crescimento do cristal e aglomeração¹⁵, conforme Figura 5. São denominados euédricos os cristais que apresentam faces nítidas, planas, facilmente reconhecíveis. A agregação inicia com a colisão de espécies iônicas envolvidas, formando microagregados. Estes, desenvolvem-se em centros de nucleação para cristalização que levam à formação de microcristais no estágio de nucleação. Os microcristais aumentam de tamanho formando macrocristais, que iniciam processo de aglomeração e/ou adsorvem na superfície de cristais em crescimento. O estágio da

aglomeração é marcado pelo crescimento dos macrocristais em forma de filme incrustante, formado pela adsorção de íons da solução¹⁵.



Figura 5: Ilustração das fases de crescimento dos cristais¹⁶.

Termodinamicamente, para o processo de formação de cristais, o produto das atividades deve ser maior que o produto das atividades na condição de equilíbrio. Nesta, o produto das atividades é igual à constante na condição de equilíbrio, que é um parâmetro que varia com a temperatura. Quanto a questões cinéticas, a formação pode ser alterada pela presença de partículas, que induzem o crescimento de cristais na superfície³.

Assim, a formação de incrustações pode ocorrer de duas formas: cristalização de superfície ou cristalização em “*bulk*”¹³. A cristalização de superfície ocorre normalmente devido a presença de partículas (depósitos de incrustações já existentes ou sedimentos) que podem contribuir para a morfologia irregular do cristal. A cristalização em “*bulk*” ocorre quando as partículas do cristal são formadas a partir da fase supersaturada de forma homogênea. A condição de supersaturação gera condições de aglomeração e crescimento de cristais¹⁷. Apesar de serem possíveis de coexistir as duas formas de cristalização, o fenômeno associado à cristalização heterogênea de superfície é predominante no escumamento de sistemas multifásicos vinculados a produção de petróleo e gás. Exemplo ilustrativo das formas de cristalização em “*bulk*” ou de superfície são apresentadas na Figura 6.

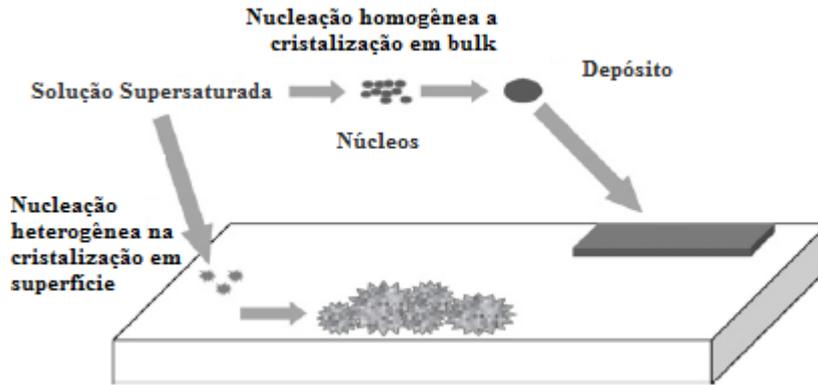


Figura 6: Ilustração da formação de incrustações¹⁷.

A formação de incrustações geralmente é causada por^{17,18}:

- mistura da água de injeção (normalmente água do mar) com água de formação presente no reservatório. A água do mar apresenta alto teor de sulfatos;
- alterações de pressão e temperatura;
- evaporação pela presença de gases dissolvidos ou alta temperatura sobre superfícies;
- variações no pH;
- fluxo turbulento do meio, uma vez que a salmoura encontra-se em condição meta-estável (de supersaturação), a agitação do meio pode propiciar a nucleação e cristalização;
- presença de gases dissolvidos, como H₂S (formação de sulfetos) e CO₂ (formação de carbonatos)¹⁵.

Dessa forma, diferentes tipos de incrustações podem ser favorecidos a depender da variação das condições do meio, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Variáveis que influenciam a formação de incrustações^{13,19,14}.

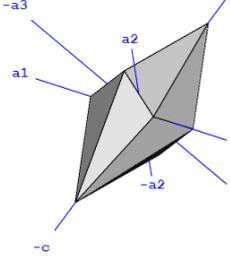
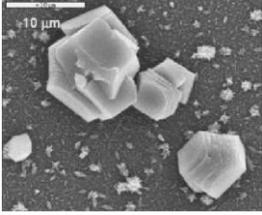
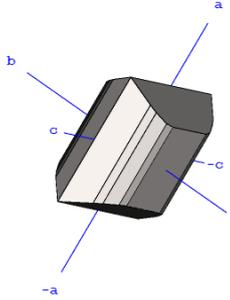
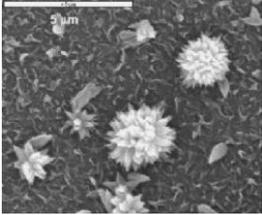
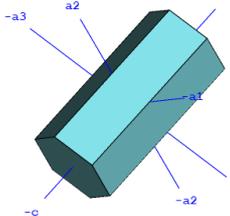
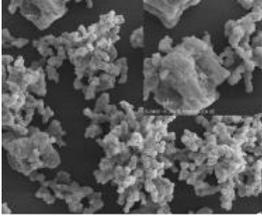
VARIÁVEL		INCRUSTAÇÃO FAVORECIDA
Redução da pressão		Carbonatos, ex.: CaCO ₃
Aumento de temperatura		Carbonatos e sulfatos, ex.: CaCO ₃ , FeCO ₃ , CaSO ₄ , SrSO ₄
Mistura de fluidos incompatíveis	Água de formação + sulfatos	BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄
	Água de formação + H ₂ S	ZnS, FeS, PbS
Evaporação / desidratação		NaCl
Salinidade		CaCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄
pH		CaCO ₃

Especificamente relativo à pressão, a mesma atua de forma indireta, uma vez que a sua variação provoca alterações na atividade entre as espécies carbonato/bicarbonato presentes no meio.

Pode-se diferenciar os tipos de incrustação pela solubilidade em ácidos. Como exemplos, carbonatos possuem característica alcalina e são solúveis em soluções ácidas (HCl, ácido fórmico ou acético), enquanto sulfatos são solúveis apenas com agentes quelantes alcalinos (EDTA sódico ou amoniacal)¹⁴.

Para o caso específico de incrustações envolvendo carbonato de cálcio, de acordo com as três formas polimórficas cristalinas, a calcita é a termodinamicamente mais estável e a vaterita a menos estável¹⁷. As informações referentes à morfologia e estruturas cristalinas das três formas polimórficas do carbonato de cálcio estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais minerais carbonáticos evidenciados na produção de petróleo^{20,21,22}.

Mineral	Imagem	Classe cristalográfica	Forma cristalográfica	Morfologia em escala microscópica (MEV) ¹⁷
CALCITA CaCO₃		Escalenoédrica hexagonal OBS: Polimorfo da aragonita e da vaterita		
ARAGONITA CaCO₃		Bipiramidal rômbrica		
VATERITA CaCO₃		Bipiramidalhexagonal		

*Em preto: magnetita

O mecanismo de cristalização e transformação do carbonato de cálcio através de mudanças morfológicas foi proposto pelo monitoramento do produto iônico de atividade (*IAP – Ion Activity Product*), que está relacionado com a concentração das espécies iônicas no meio, além dos fatores como temperatura e pH²³, conforme Figura 7. No estudo realizado a 25° C, utilizando análises por raios X e MEV, foi possível evidenciar que o carbonato de cálcio amorfo induz a formação da forma cristalina vaterita, que com o tempo se altera para calcita.

Estudos sugerem que carbonato de cálcio amorfo pode se transformar em calcita pela fase metaestável vaterita a temperaturas baixas (< 30° C), enquanto que aragonita pode ser formada a partir de vaterita a temperaturas acima de 40° C¹⁷.

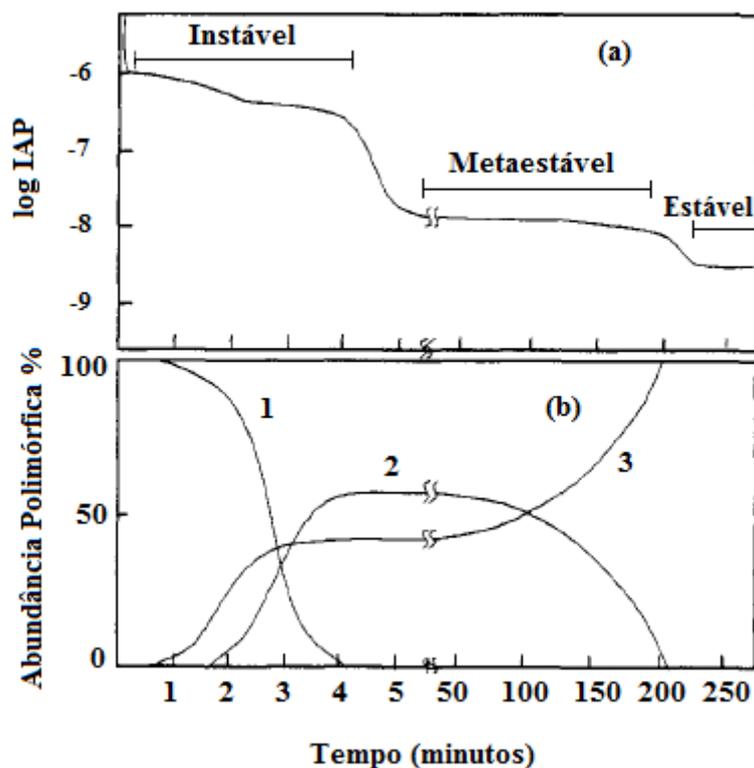


Figura 7: (a) Variação do log IAP com o tempo à 25° C. (b) alterações da abundância polimórfica: curva 1 (carbonato de cálcio amorfo); curva 2 (vaterita); curva 3 (calcita)²³.

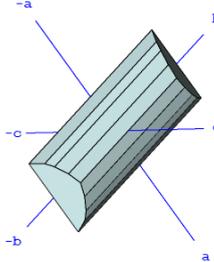
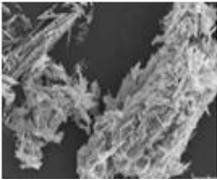
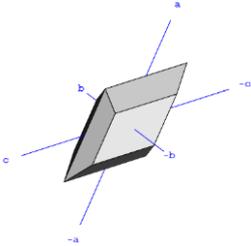
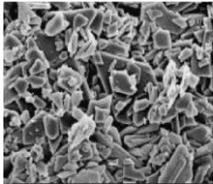
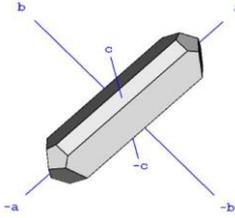
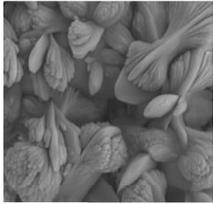
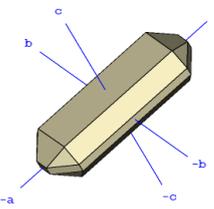
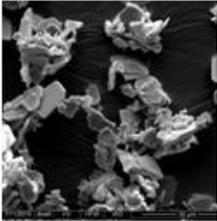
No caso de incrustações de sulfato, os obtidos a partir de cálcio, bário e estrôncio são as incrustações normalmente encontradas no processo de produção de petróleo. As incrustações de sulfato geralmente estão associadas à injeção de água do mar nos reservatórios, processo este denominado de recuperação secundária do petróleo (*EOR – Enhanced Oil Recovery*), que visa manter a pressão positiva dos poços, garantindo elevada produtividade^{1,15}.

Os metais do grupo II da tabela periódica, à exceção do magnésio, tendem a formar incrustações na presença da espécie aniônica sulfato (cálcio, estrôncio e bário). Dentre as incrustações de sulfato, o sulfato de bário é o que apresenta a menor solubilidade em água. Bário e estrôncio podem co-precipitar na presença de sulfatos, gerando misturas de incrustações¹.

Especificamente para sulfato de cálcio, a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é a forma predominante para baixas temperaturas, enquanto a anidrita (CaSO_4) surge em temperaturas mais elevadas¹⁷. Estudos mostraram que em altas temperaturas, dependendo do tempo de exposição, a gipsita pode converter-se em anidrita. A espécie polimórfica de anidrita hemi-hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) também pode ocorrer dependendo das condições do meio²⁴.

As informações referentes à morfologia e estrutura cristalina das principais incrustações de sulfato estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3: Principais minerais a base de sulfato evidenciados na produção de petróleo^{20,21}.

Mineral	Imagem	Classe cristalográfica	Forma cristalográfica	Morfologia em escala microscópica (MEV) ^{17, 24, 25}
ANDRITA CaSO₄		Bipiramidal rômbica		
GIPSITA CaSO₄.2H₂O		Prismática		
CELESTITA SrSO₄		Bipiramidal Rômbica		
BARITA BaSO₄		Bipiramidal rômbica		

2.3 Predição de incrustações

Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para a predição de incrustações, tais como: Índice de Saturação Langelier (*LSI – Langelier Saturation Index*), Índice de Saturação Stiff e Davis, Índice de Supersaturação, dentre outros¹⁷.

Devido a limitações dos modelos anteriores, a teoria de Pitzer foi desenvolvida para a predição de incrustações utilizando coeficientes de atividade iônica em meio aquoso de alta força iônica. A teoria usa do modelo Debye-Huckel para interações eletrostáticas de longo alcance e usa coeficientes viriais que são funções de temperatura, pressão e força iônica para interações específicas de íons de curto alcance. Dessa forma, os termos de expansão virial podem ser ajustados a partir de dados experimentais, como: solubilidade, densidade da solução e entalpia de diluição²⁵. Conforme estudos realizados para sulfato de bário e estrôncio, a teoria de Pitzer é o melhor modelo para predição de incrustações²⁶. Porém, existem poucos coeficientes viriais em condições de alta temperatura (acima de 150° C) e alta pressão (acima de 10.000 psi), tornando as previsões de solubilidade mineral menos confiáveis nessas condições²⁷. Também existem algumas restrições frente à alta concentração de CO₂ (superior a 20%), alta salinidade e presença de incrustações incomuns (halita, FeS e outros carbonatos).

Pela perspectiva termodinâmica, a teoria do Índice de Supersaturação pode ser empregada para predição de incrustações de forma simplificada. Para esta teoria, constantes de equilíbrio são utilizadas para descrever reagentes e produtos. Considerando exemplo de reação em equilíbrio entre os reagentes A e B formando os produtos C e D:



Considerando sistema ideal, a constante de equilíbrio pode ser descrita em função da concentração dos íons presentes,

$$Keq = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.1)$$

Ou como função da energia livre de Gibbs:

$$Keq = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (1.2)$$

As soluções salinas podem existir no estado de supersaturação (por exemplo, a concentração de cátions e ânions na solução ser muito superior do que a predição pelos cálculos do equilíbrio químico). Soluções supersaturadas podem existir por longo tempo, sem produzir incrustações, a menos que este equilíbrio seja perturbado, como por exemplo, pela existência de um germe de cristalização¹⁴.

Dessa forma, a constante de equilíbrio pode ser definida em função da atividade dos íons dissolvidos, que é dependente da temperatura, pressão e composição da salmoura. A constante K_{sp} é definida como a constante de equilíbrio de solubilidade, também denominado produto de solubilidade.



$$Keq = Ksp = \{M^{z+}\}^m \{X^{z-}\}^x$$

Dessa forma, a razão de saturação (SR) indica o grau de supersaturação da solução. A nucleação e, conseqüentemente, a formação de cristais, somente ocorrerá quando o SR for maior do que 1. O logaritmo de SR é denominado índice de saturação (SI). Outras derivações de equações podem ser encontradas na literatura para o cálculo do SI envolvendo parâmetros como: pH, alcalinidade, concentração dos íons dissolvidos e força iônica do fluido¹⁴.

As principais terminologias utilizadas para a teoria do Índice de Supersaturação podem ser evidenciadas na Tabela 4.

Tabela 4: Definições utilizadas para a teoria do Índice de Supersaturação¹⁴.

Termo	Símbolo	Definição
Solubilidade	S	Massa de sólido dissolvido em uma quantidade conhecida de fluido
Produto de Solubilidade	K_{sp}	$Ksp = \{M^{z+}\}^m \{X^{z-}\}^x$
Razão de Saturação	SR	$SR = \{M^{z+}\}^m \{X^{z-}\}^x / Ksp$
Índice de Saturação	SI	$\log(SR)$

2.4 Inibidores de incrustação

Os inibidores de incrustação são moléculas que previnem ou retardam a formação de incrustações através da complexação de cátions ou pela atuação em estágios intermediários do crescimento dos cristais¹⁵.

Um inibidor de incrustação é definido como um agente químico que reduz a taxa de formação de incrustações sob condições de supersaturação. Inibidores, diferentemente de agentes quelantes que atuam sobre íons dissolvidos, aderem sobre as partículas de cristais (*clusters*) ou no estágio anterior de nucleação. Os inibidores de

incrustação são frequentemente denominados “*threshold*” visto que sua atuação se dá sob certa concentração mínima de produto (MIC – *minimum inhibitor concentration*)¹⁴.

Uma das propostas quanto ao mecanismo de atuação dos inibidores de incrustação é que o inibidor adsorve em sítios específicos dos cristais, alterando a formação de cristais regulares e, conseqüentemente, a deposição. Outro mecanismo associado à inibição da incrustação envolve o uso de compostos dispersantes, que previnem a aglomeração de *clusters*, evitando a deposição das incrustações pela repulsão eletrostática¹⁴.

Em suma, os inibidores de incrustação atuam de quatro formas distintas minimizando ou evitando o crescimento de cristais: efeito dispersivo (dispersantes), inibição “*threshold*” (agentes que controlam depósitos abaixo do nível estequiométrico requerido para a complexação e mantém a incrustação em solução), quelação (complexação de cátions) e modificadores de crescimento (que aderem sobre sítios do cristal)³. Um resumo das diferentes formas de atuação dos inibidores de incrustação pode ser observado na Figura 8.

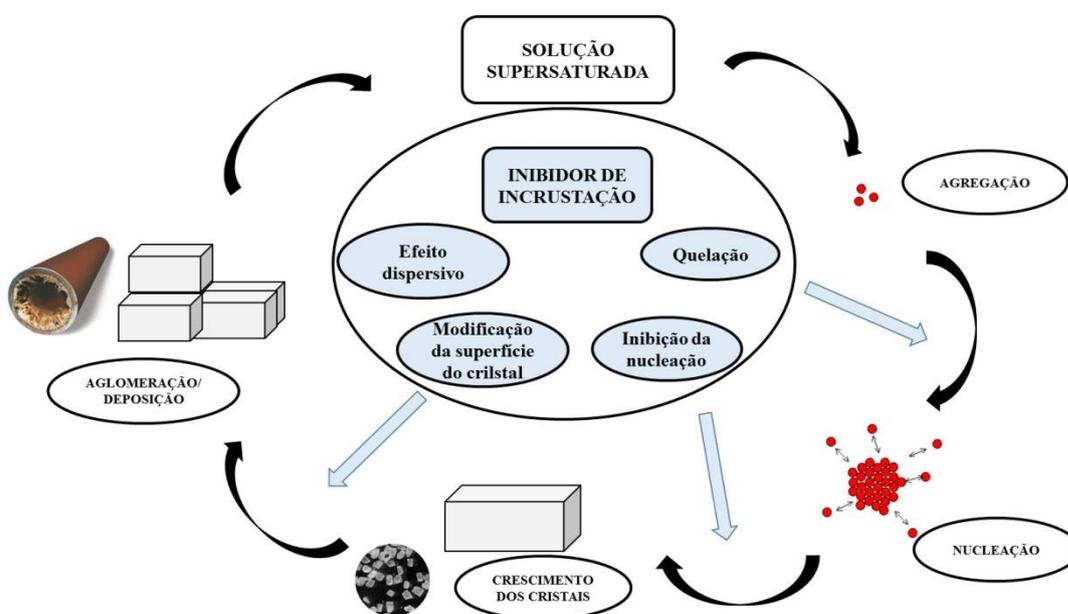


Figura 8: Diagrama ilustrativo referente à formação de incrustações e suas respectivas formas de inibição²⁸.

Existem diferentes formas para classificação dos inibidores de incrustação, tais como:

- Em função de grupos funcionais: fosfonatos, acrilatos, sulfonatos e outros.
- Em função do mecanismo de atuação: dispersantes, modificadores de superfície ou anti-aglomerantes (estágio posterior à nucleação).

- Em função da natureza química: inibidores poliméricos e não poliméricos (o presente trabalho abordará esta classificação).

2.4.1 *Inibidores de incrustação não poliméricos*

Inibidores de incrustação não poliméricos são normalmente moléculas de massa molar inferior a 500 g.mol^{-1} . Geralmente, os que apresentam melhores resultados de inibição de incrustação são as moléculas que possuem grupos fosfônicos (fosfonatos e aminofosfonatos) ou combinação de grupos carboxílicos e fosfônicos, como o PBTCA (ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico)^{1,14}. Como exemplo de fosfonato, destaca-se o HEDP (ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico). É reportada a eficiência do HEDP para inibição de incrustações de carbonato de cálcio em meios de baixa força iônica e temperaturas inferiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹.

Estudos relatam o uso de ésteres de fosfato para inibição de incrustação de carbonato e sulfato (como éteres de fosfato derivados da trietanolamina ou ácido cítrico). Porém, estas moléculas apresentam limitação de eficiência com o aumento da temperatura pela hidrólise da ligação éster de fosfato¹.

A introdução do grupo amino nas moléculas fosfonato através da reação de Kabachnik-Fields possibilitou a utilização de uma nova classe de aminofosfonatos que possui uma capacidade de interação superior com metais¹. Na Tabela 5, são apresentados os principais fosfonatos e aminofosfonatos utilizados como inibidores de incrustação: ATMP, HADMP (ou EBMP), DTPMP, HMDTPA e bis-HMTPMP. Os dois últimos, por apresentarem cadeia de 6 carbonos, possuem maior flexibilidade para interagir com diferentes núcleos cristalinos, o que pode incrementar a performance. Estes aminofosfonatos com 6 carbonos ou mais são mais estáveis em relação à hidrólise. As moléculas que possuem fósforo na composição, como os fosfonatos, tendem a formar um complexo mais estável com o cálcio. Por isso, são indicadas para incrustações do tipo carbonato de cálcio e sulfato de cálcio¹⁴.

Tabela 5: Principais fosfonatos utilizados como inibidores de incrustação¹.

Nome químico	Abreviatura*	Estrutura química
Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico	PBTCA	
Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico	HEDP	
Ácido aminotris-(metileno fosfônico)	ATMP	
Ácido hidroxietilaminodi-(metileno fosfônico)	EBAMP	
Ácido dietilenotriaminopenta-(metileno fosfônico)	DTPMP	
Ácido hexametenodiaminotetra-(metileno fosfônico)	HMDTPA	
Ácido bis-hexametenotriaminopenta-(metileno fosfônico)	bis-HMTPMP	

* Abreviatura em inglês

2.4.2 Inibidores de incrustação poliméricos

Inibidores de incrustação poliméricos, dependendo dos monômeros utilizados, podem apresentar desempenho como anti-incrustante tanto para carbonatos quanto para sulfatos, dentre outras incrustações presentes. A consolidação no preparo e uso dos inibidores de incrustação poliméricos se deu através da polimerização radicalar em meio aquoso, com massa molar variável de 2.000 a 10.000 g.mol⁻¹. A presença de grupos funcionais aniônicos, como o grupo carboxílico e grupos funcionais sulfônicos, possibilitou o preparo de diferentes *homo*-, *co*- e *ter*-polímeros para diferentes condições salinas.

Como exemplos de inibidores de incrustação poliméricos, destacam-se: PAA (poli(ácido acrílico)), PVS (polivinilsulfonato), PMA (poli(ácido maleico)), PPCA (ácido polifosfinocarboxílico) e policarboxilatos sulfonados com grupo terminal fosforoso (*Phosphorous End Capped*). No geral, estes polímeros apresentam boa eficiência para inibição de incrustações de natureza química sulfato, podendo atuar secundariamente para incrustações de carbonato, dependendo das condições. Polímeros catiônicos também são relatados para inibição de incrustações, especialmente de sulfetos¹⁴.

Além dos polímeros obtidos através de polimerização radicalar, existem estudos que descrevem a utilização de polímeros de condensação com propriedades anti-incrustantes. Como exemplo, podemos citar os polímeros derivados de aminoácidos, como os poliaspartatos, polilactatos e derivados do ácido glutâmico^{1,29}.

No geral, as moléculas que possuem elevada solubilidade em meio de alta força iônica e que dispõem de pares de elétrons não ligantes, apresentam boas propriedades quelantes. Esta característica, além de auxiliar evitando a nucleação, pode estabilizar pequenos núcleos ou incrustações em crescimento, conforme mecanismo proposto na Figura 9¹³. Dessa forma, o efeito dispersivo ocorre quando o inibidor de incrustação (normalmente polimérico), adsorve na superfície do cristal em crescimento, modificando a sua densidade de carga (repelindo as partículas de incrustação umas às outras), reduzindo desta forma o crescimento do cristal^{5,7}. O efeito dispersivo também é característica dos inibidores poliméricos, uma vez que além da presença de elétrons não ligantes que podem interagir com a superfície, normalmente possuem o grupo sulfônico, que confere grande solubilidade no meio. Um resumo dos principais grupos funcionais presentes nos inibidores de incrustação poliméricos é apresentado na Tabela 6.

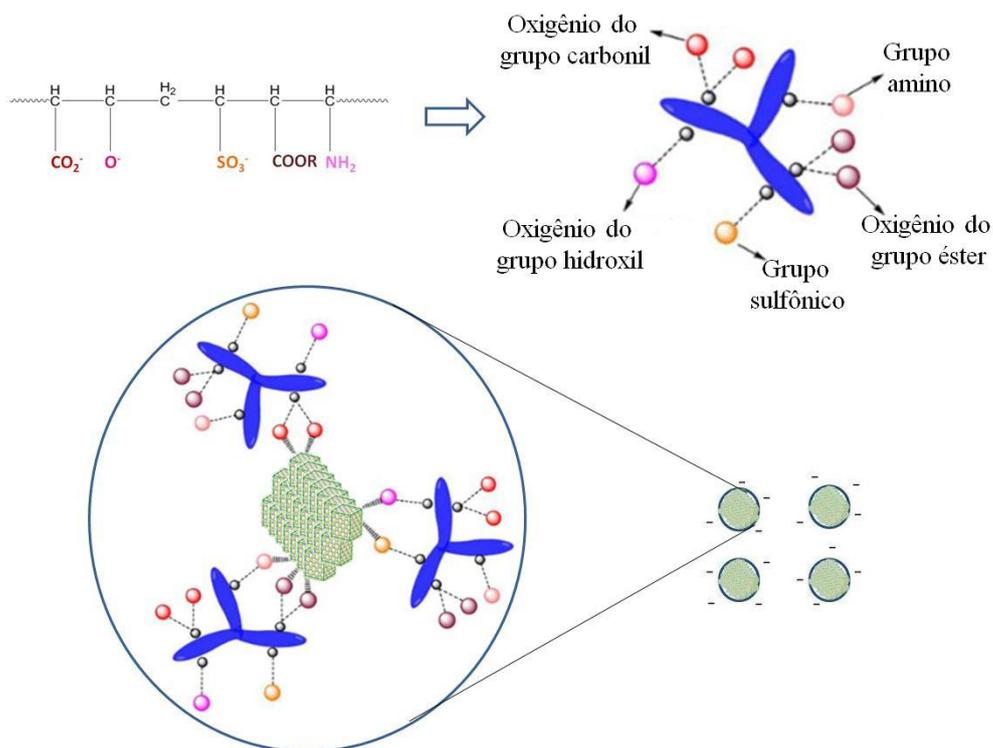


Figura 9: Mecanismo de inibição de incrustações por moléculas poliméricas¹³.

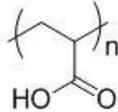
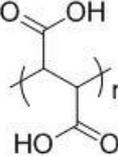
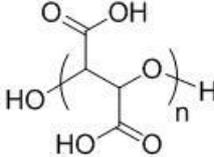
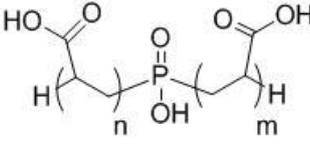
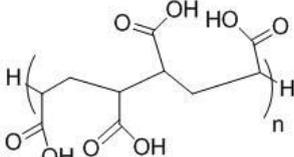
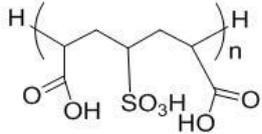
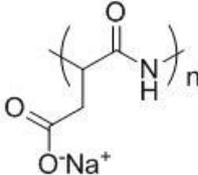
A literatura relata que polímeros sulfonatos tendem a ter maior eficiência frente a inibição de sulfatos em baixas temperaturas, principalmente sulfato de bário¹⁹.

Tabela 6: Grupos funcionais normalmente presentes nos inibidores de incrustação poliméricos¹³.

GRUPO	PROPRIEDADE
-COOH	O grupo funcional ácido carboxílico apresenta característica hidrofílica e boa propriedade quelante.
-SO ₃ H	Grupo funcional sulfônico possui alta polaridade e solubilidade em solventes polares. Devido a sua alta polarização, apresenta alta tolerância a cátions. Possui alta resistência à temperatura.
-COOR	Os grupos funcionais ésteres com alta densidade de carga possuem um bom efeito de adsorção em superfícies.
-CHO	O grupo funcional aldeído, pela presença de elétrons não ligantes no oxigênio, também apresenta propriedades quelantes.
-OH	A hidroxila presente nas moléculas aumenta o caráter hidrofílico, ocasionando o aumento da solubilidade em água.
-NH ₂	O grupo amino presente nas moléculas aumenta o caráter hidrofílico, ocasionando o aumento da solubilidade em água.

Alguns exemplos das estruturas dos polímeros utilizados como inibidores de incrustação estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Exemplos de polímeros utilizados como inibidores de incrustação¹.

Nome químico	Abreviatura*	Estrutura química
Poliácido acrílico	PAA	
Poliácido maléico	PMA	
Ácido poliepóxido succínico	PESA	
Ácido polifosfino carboxílico	PPCA	
Poliácido acrílico-maléico	PMAA-Co	
Poliácido acrílico-vinil sulfônico	Vs-Co	
Poliaspartato	PASP	

* Abreviatura em inglês

Estudos através de dinâmica molecular comprovaram a influência do grupo funcional em monômeros e espécies oligoméricas. O estudo foi embasado pela variação na energia de fixação, definida como a energia liberada pelo ancoramento de moléculas sobre a superfície do cristal em crescimento. Para as avaliações em calcita, alguns dos monômeros investigados mostraram forte interação com a superfície do cristal, como: acrilamida, ácido acrílico, ácido vinilfosfônico e ácido maleico. Foi reportado que tais monômeros possuem grande interação através de ligação de hidrogênio com cristais de carbonato de cálcio⁴. Avaliação similar foi realizada em copolímeros e terpolímeros em bloco de baixa massa molar, utilizando os monômeros: anidrido maleico, ácido acrílico e acrilamida. No caso de copolímeros em bloco, a menor energia de ancoramento foi obtida utilizando o ácido acrílico como bloco central da molécula⁴.

Em muitos casos, devido à presença de incrustações múltiplas, se utiliza a combinação de tecnologias, como polímeros e fosfonatos (inibidores de incrustação não poliméricos), visando à garantia da inibição da incrustação por diferentes mecanismos¹⁴. Outro aspecto positivo dos inibidores de incrustação poliméricos é a sua biodegradabilidade superior se comparado aos aminofosfonatos, conforme o resumo das diferentes tecnologias disposto na Tabela 8.

Tabela 8: Principais moléculas utilizadas para inibir incrustações e suas propriedades³⁰.

ABREVIATURA	MOLÉCULA	APLICAÇÃO	TIPO DE INCRUSTAÇÃO	TOLERÂNCIA À IONS CÁLCIO	ESTABILIDADE TÉRMICA	BIODEGRADABILIDADE
DETPMP	Ácido dietilenotriaminopenta(metileno fosfônico)	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Sulfato de bário	Moderada	150° C	25 - 60%
HEDP	Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico	Injeção contínua	Sulfato de bário e cálcio	Moderada	150° C	< 60%
HEMPA	Ácido hidroxietilaminodi(metileno fosfônico)	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Carbonato de cálcio e sulfato de cálcio	Excelente	170 - 200° C	20-60
BHMTMPMP	Ácido Bishexametilenotriaminopenta(metileno fosfônico)	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Sulfato de cálcio e bário e carbonato de cálcio	Boa a moderada	200° C	<60%
TEAPE	Trietanolamina éster de fosfato	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Carbonato de cálcio e sulfato de bário e cálcio	Moderada	90-95° C	20 - 60%
PAA	Poliácido acrílico	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Carbonato de cálcio, sulfato de bário e cálcio	Moderada	230° C	>60%
PMA	Poliácido maleico	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Carbonato de cálcio e sulfato de bário	Boa, dependendo do pH e salinidade	150° C	> 60%
PPCA	Ácido polifosfina carboxílico	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e bário	Moderada	230° C	20 - 60%
Vs-Co	Copolímero vinilsulfato-carboxilato	<i>Squeeze</i> e injeção contínua	Sulfato de bário. Secundariamente, carbonato e sulfato de cálcio	Excelente	220° C	20 - 60%
PASP	Poliaspartato	Injeção contínua	Carbonato de cálcio e sulfato de bário	Moderada	95 - 120° C	> 60%

2.4.3 Metodologias para avaliação da eficiência dos inibidores de incrustação

As metodologias para a avaliação da eficiência dos inibidores de incrustação são ferramentas importantes que foram desenvolvidas visando estabelecer uma correlação

entre os testes de laboratório e os resultados obtidos no campo. Existem diversas limitações em escala laboratorial comparadas com a condição real de campo, tais como: sistema multifásico (óleo, água e gás); presença de particulados orgânicos (parafinas, asfaltenos) e inorgânicos (sílica, argila, outros); altas pressões (1.000 a 3.000 psi).

Uma das metodologias de avaliação em condições de baixa pressão é o teste de garrafa (*bottle test*). Normalmente, o teste é conduzido de forma estática, onde garrafas de vidro contendo a salmoura, com diferentes dosagens dos produtos, são mantidas a temperatura constante (normalmente 20 a 95° C, a depender das condições do teste) por um período de até 24 h. Durante ou após este período, é possível coletar alíquotas e realizar análise quantitativa do teor de íons metálicos presentes em solução¹⁹. Como o teste é considerado de longa duração, normalmente possibilita o entendimento de como o inibidor de incrustação atua modificando o crescimento do cristal.

Outro teste em garrafa realizado é de compatibilidade com salmoura. Neste teste, é preparada uma salmoura contendo apenas cátions (sulfato e bicarbonato não são adicionados), no intuito de evidenciar se existe alguma incompatibilidade dos produtos com os cátions divalentes, adicionados como cloretos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}).

O teste que é mais utilizado para avaliação de eficiência dos inibidores de incrustação é o teste dinâmico de incrustação em *looping*, normalmente denominado DSL (*Dynamic Scale Looping*). O equipamento DSL consiste na injeção de fluidos distintos (salmouras catiônica e aniônica) sob condições de temperatura e pressão, passando através de um capilar com diâmetro interno de 0,5 a 1 mm, conforme Figura 10³¹. À medida que a incrustação é formada, ocorre um aumento da variação de pressão no equipamento. Este teste simula o fluxo laminar do fluido (água salina) presente na superfície do duto de produção.

As avaliações de DSL, por apresentarem fluxo laminar e baixo tempo de residência, tendem a potencializar a efetividade quanto ao mecanismo dos inibidores de incrustação frente à inibição da nucleação. Porém mecanismos múltiplos podem ocorrer dependendo da molécula utilizada ou da concentração do inibidor (mecanismo de *threshold*, modificação da superfície do cristal, efeito dispersivo). O equipamento de DSL é indicado para determinar a concentração mínima do inibidor ou MIC (*minimum inhibitor concentration*), ou seja, a menor concentração na qual não ocasiona variação do diferencial de pressão do equipamento¹⁹.

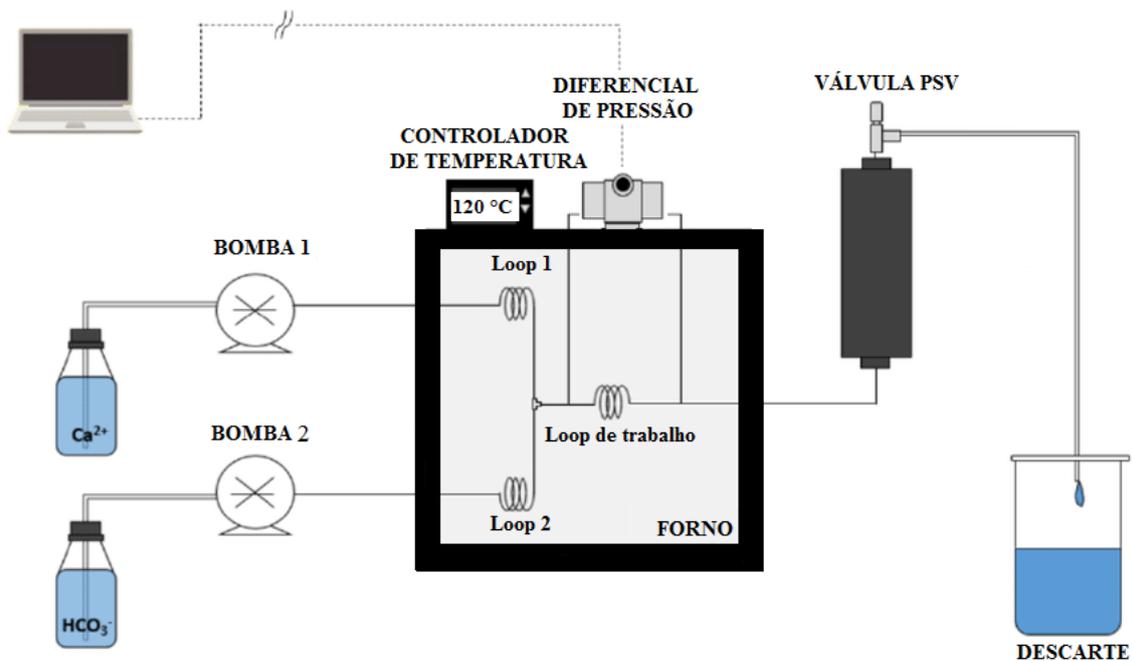


Figura 10: Esquema do equipamento DSL (*Dynamic Scale Looping*) normalmente utilizado para os testes de eficiência dos inibidores de incrustação³¹.

Outra técnica que recentemente tem sido explorada para avaliação dos inibidores de incrustação é o teste cinético de turbidez, ou KTT (*kinetic turbidity test*). Esta técnica monitora a variação de turbidez ou absorvância de uma salmoura incrustante ao longo do tempo. A vantagem da técnica é a possibilidade de avaliar os diferentes mecanismos de atuação do inibidor de incrustação, conforme Figura 11³². No mecanismo I, existe uma baixa eficiência do inibidor de incrustação ou atuação pelo mecanismo do efeito dispersivo, uma vez que a turbidez aumenta com o tempo, podendo ser inclusive superior ao branco (teste sem inibidor de incrustação). No mecanismo II, o inibidor de incrustação atua de forma efetiva na modificação do cristal, uma vez que a absorvância aumenta com o tempo até determinado nível e após se mantém constante. No mecanismo III, o inibidor de incrustação atua de forma efetiva evitando a nucleação por um período de tempo.

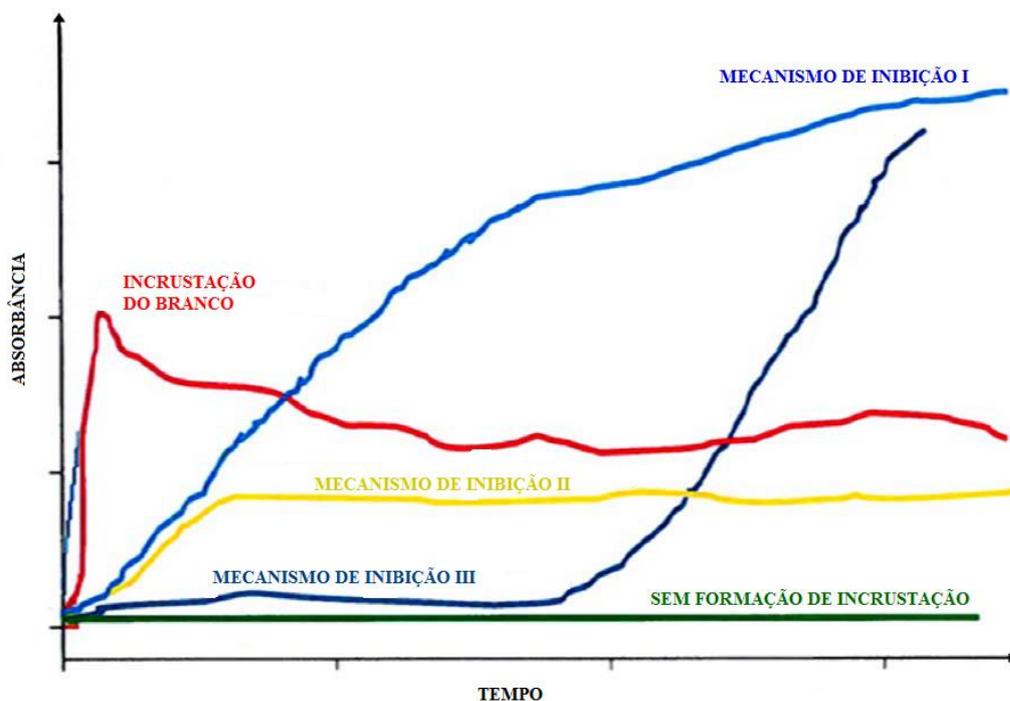


Figura 11: Representação dos diferentes mecanismos de inibição frente à formação de incrustações utilizando metodologia de espectroscopia no ultravioleta^{32,33}.

Existem outras técnicas analíticas que visam caracterizar as incrustações formadas. Como exemplos, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Raios-X com Energia Dispersiva (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)¹⁷.

No caso do MEV, é possível evidenciar a variação na morfologia e tamanho do cristal formado com a adição de inibidores de incrustação. Já o EDS possibilita obter informações a respeito da composição do material formado.

Na Figura 12 está o exemplo de caracterização de incrustação de carbonato de cálcio por MEV e EDS.

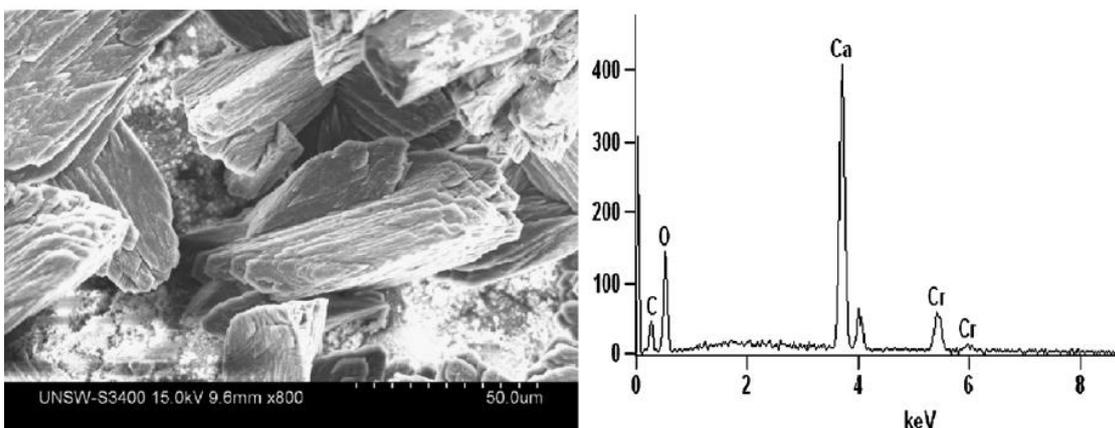


Figura 12: Exemplo de MEV e EDS em amostra de carbonato de cálcio¹⁷.

2.5 Polimerização radicalar

2.5.1 Introdução à polimerização radicalar convencional

Para a obtenção de polímeros com propriedades anti-incrustantes, normalmente faz-se o uso da técnica de polimerização radicalar, que está inserida no grupo da polimerização em cadeia. Uma das características para este tipo de polimerização é o crescimento acentuado da massa molar no início da polimerização, conforme ilustrado na Figura 13. As técnicas de polimerização controlada, conforme será discutido posteriormente permitem um maior controle cinético e, conseqüentemente, da massa molar.

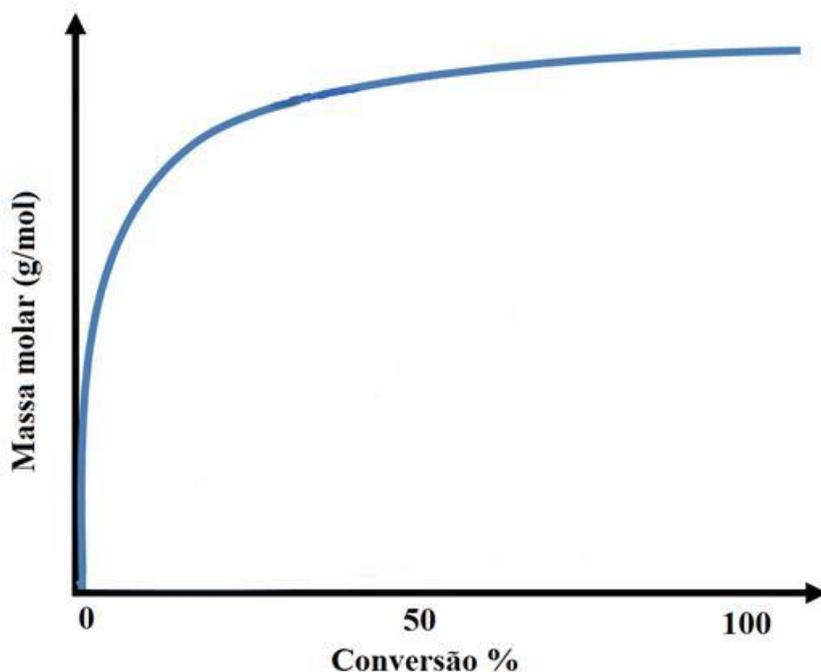
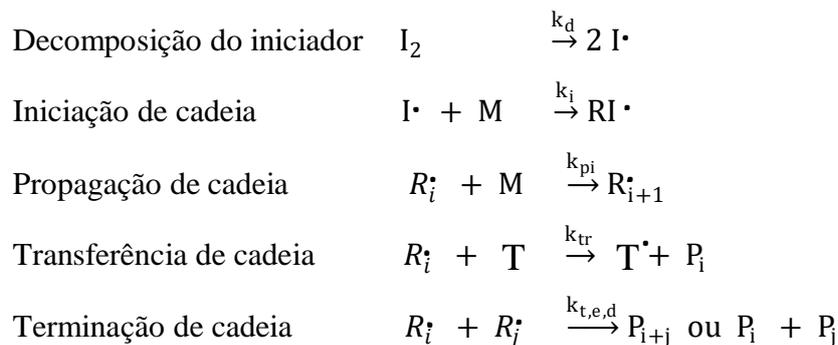


Figura 13: Relação entre massa molar e conversão associada à polimerização em cadeia³⁴.

O processo de polimerização radicalar apresenta diversas etapas, conforme descrito no Esquema 1, tais como: iniciação, propagação de cadeia, transferência de cadeia e terminação.



Esquema 1: Diferentes etapas envolvidas no processo de polimerização radicalar³⁵. [Definições: k_d : constante cinética de decomposição do iniciador; k_i : constante cinética de iniciação; k_p : constante cinética de propagação; k_{tr} : constante cinética de transferência de cadeia; k_t : constante cinética de terminação.

Onde R_i é o radical com comprimento de cadeia i , I_2 é o iniciador, M é o monômero, T o agente de transferência de cadeia e P é o polímero.

Em geral, dependendo das condições de polimerização (monômero, solvente, temperatura e iniciador) é possível encontrar estudos que apresentam os valores das constantes cinéticas. Como exemplo, valores médios de k_p podem ser expressos na ordem de 1×10^2 a $1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto k_d na ordem de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e k_i : entre 1×10^6 a $1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para simplificação de equações, pode-se considerar o sistema em estado estacionário, que possui as seguintes considerações³⁵:

- Tamanho de cadeia e conversão independem das constantes cinéticas k_i e k_p .
- O estabelecimento instantâneo de concentração fixa de espécies radicalares, ou seja, a taxa de formação de espécies radicalares R_i é equivalente a taxa de terminação R_t .
- Assume que o monômero é consumido apenas pelo processo de propagação.
- Todas as reações são irreversíveis.

O comprimento cinético de cadeia ν permite avaliar quantas etapas de propagação ocorrem antes que a cadeia polimérica cesse o crescimento. Dessa forma, assumindo que cada radical I inicia a polimerização³⁵:

$$\nu = \frac{\text{número total de unidades poliméricas polimerizadas}}{\text{número total de espécies de iniciação}}$$

Que pode ser definido como:

$$v = \frac{R_p}{R_d} = \frac{k_p R \cdot [M]}{(2fk_d k_t [I])} \quad (1.3)$$

onde,

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

sendo R_p a taxa de polimerização e R_i a taxa de iniciação de espécies radicalares

Pelo processo de iniciação térmica, R_i pode ser definido como:

$$R_i = 2fk_d [I] \quad (1.5)$$

O fator f é definido como a eficiência do iniciador, que está associada a capacidade que o mesmo possui de iniciar o processo de polimerização. Valores médios de f podem variar de 0,5 a 0,8. O termo $[I]$ refere-se à concentração do iniciador.

Dessa forma, pode-se reescrever R_p como:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

A eliminação de $[R \cdot]$ (concentração de espécies radicalares) na equação 1.3 leva a uma expressão para o comprimento cinético de cadeia, v , que mostra a dependência dos diferentes parâmetros. Uma característica importante da polimerização radicalar é que a massa molar do polímero é inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração do iniciador, sendo a equação reescrita como³⁵:

$$v = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{0,5}} \quad (1.7)$$

Para o grau de polimerização médio $\overline{P_n}$, pode-se considerar terminação por desproporcionamento:

$$P_n = v \quad (1.8)$$

ou terminação por combinação

$$P_n = 2v \quad (1.9)$$

No caso de homopolimerização em estado estacionário e desconsiderando as etapas de transferência de cadeia, a equação referente a massa molar numérica média obtida por desproporcionamento pode ser escrita como ³⁵:

$$\overline{M}_n = M_0 \left(\frac{R_p}{R_i} \right) \quad (1.10)$$

E a massa molar numérica média obtida por processos de terminação por combinação³⁵:

$$\overline{M}_n = 2M_0 \left(\frac{R_p}{R_i} \right) \quad (1.11)$$

2.5.2 Síntese de anti-incrustantes através da polimerização radicalar convencional

Para a obtenção de polímeros em meio aquoso com baixa massa molar através da técnica de polimerização radicalar convencional, é possível utilizar uma ou combinação de variáveis, que normalmente são: excesso de iniciador, uso de agente de transferência de cadeia, adição controlada de monômeros e iniciador e temperatura elevada próxima a de refluxo (a depender do solvente utilizado). Como inibidores de incrustação, co- e terpolímeros obtidos a partir de diferentes composições monoméricas podem apresentar eficiência para diversos tipos de incrustação.

Zhou e colaboradores sintetizaram terpolímeros a partir dos monômeros: anidrido maleico (AM), ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico (AMPS) e acrilato de hidróxi propila (HPA) através da polimerização radicalar em meio aquoso. Este terpolímero apresentou eficiência para a inibição de incrustações de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e sulfato de bário, obtendo eficiência de até 100% em avaliações por teste de garrafa (*bottle test*). O terpolímero foi preparado adicionando de forma controlada a mistura de AMPS (neutralizado previamente com NaOH) e HPA em paralelo com a adição de uma solução aquosa de persulfato de amônio (APS), em tempo aproximado de uma hora. Isopropanol (IPA) foi utilizado como agente de transferência de cadeia. Diversos experimentos foram realizados a fim de maximizar a eficiência do terpolímero em função da sua composição e massa molar. O melhor resultado obtido foi com um polímero de composição AM:AMPS:HPA de 1:0,6:0,2, respectivamente,

concentração APS em 10% sobre o monômero e IPA de 15% sobre o monômero. A temperatura reacional do melhor experimento foi de 85 °C, com tempo de reação de 3 horas, obtendo um terpolímero de massa molar aproximada de 5.500 g.mol⁻¹³⁶.

O mesmo grupo de Zhou e colaboradores realizou um estudo similar com um terpolímero obtido a partir de anidrido maleico (AM), estireno sulfonato de sódio (NaSS) e acetato de vinila (AV), via polimerização radicalar em solução aquosa. Os melhores resultados para inibição de incrustações de carbonato e sulfato de cálcio foram obtidos utilizando uma relação molar entre monômeros AM:NaSS:AV de 2:1:0,5, respectivamente, avaliada pelo teste de garrafa. A otimização dos experimentos evidenciou que além da relação molar, uma grande quantidade de iniciador e agente de transferência foi utilizada, sendo empregado 8% de APS em relação aos monômeros e 20% de isopropanol em relação aos monômeros. A melhor condição otimizada foi utilizando a temperatura de 80 °C por um tempo de reação de 4 horas³⁷.

Outro exemplo de terpolímero é o estudo realizado por Li e colaboradores. O mesmo foi obtido pela reação entre ácido acrílico (AA), alil sulfonato de sódio (ASS) e um éster obtido pela reação de condensação prévia entre ácido acrílico e éter de polietilenoglicol (APEG). A polimerização foi realizada mantendo o monômero APEG no balão reacional em meio aquoso a 85 °C e realizada a adição lenta da solução de monômeros (AA e SAS dissolvido em água na relação 5: 1, respectivamente) e solução de iniciador (APS) a 4%, no tempo de 1 hora. O terpolímero apresentou eficiência para carbonato de cálcio³⁸.

Cui e colaboradores estudaram a influência da composição de um terpolímero obtido a partir AM, AA e AMPS na eficiência de incrustações de carbonato de cálcio. Para a síntese do terpolímero, anidrido maleico (parcialmente neutralizado com soda) e ácido acrílico foram carregados no sistema reacional e aquecidos a 85 °C. Em tempo de uma hora, foram realizadas adições constantes da solução de AMPS em água e da solução de iniciador (APS). Como agente transferidor de cadeia foi utilizado o hipofosfito de sódio. Os resultados obtidos pelo teste de garrafa mostraram que a relação molar AM:AA:AMPS de 2:1:0,5 foi a que apresentou melhor eficiência. Análises por microscopia evidenciaram a alteração da morfologia dos cristais pela presença do inibidor de incrustação. Da mesma forma, análises por difração de raios X evidenciaram que a presença do inibidor de incrustação minimiza a formação da calcita e acentua a presença das espécies polimórficas menos estáveis como vaterita e aragonita³⁹.

Austin e colaboradores descreveram o desenvolvimento de inibidor de incrustação multipropósito para carbonato e fosfato de cálcio. O polímero sintetizado contém: um monômero dicarboxílico (anidrido maleico), um monômero monocarboxílico (ácido acrílico ou metacrílico), um monômero não iônico (metacrilato de metila) e um monômero sulfonado (AMPS). O processo descrito utiliza temperatura de 80-85° C em meio aquoso, utilizando uma mistura de iniciadores (persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio). Com exceção do anidrido maleico que foi adicionado na carga, os demais monômeros e iniciadores são adicionados lentamente em período de 3 a 4 horas⁴⁰.

Rodrigues e colaboradores descreveram a síntese de polímero sulfonado graftizado em polissacarídeo para a aplicação como anti-incrustante. O uso do polissacarídeo na síntese evita o uso de agentes de transferência de cadeia, além de melhorar a biodegradabilidade do produto. O polímero descrito foi sintetizado em meio aquoso a partir de maltodextrina, ácido acrílico e AMPS, utilizando sistema redox de iniciação (peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso amoniacal). A temperatura reacional foi de 98 °C com tempo de adição dos monômeros sobre a carga de 45 minutos. O inibidor sintetizado se mostrou efetivo para uma série de incrustações, como: carbonato de cálcio, halita, fosfato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio, sulfeto de ferro, dentre outros⁴¹.

Em outro exemplo, Moore e colaboradores descreveram o preparo de terpolímeros que apresentaram eficiência para sulfato de bário e outras incrustações a partir da reação de alil sulfonato de sódio, estireno sulfonato de sódio e acrilamida ou outros monômeros acrílicos. É reportada a síntese do polímero em meio aquoso a 110° C, com adição simultânea de acrilamida (ou monômero acrílico) com solução de persulfato de amônio em período de até 3 horas³.

2.5.3 Polimerização por transferência de cadeia pela adição-fragmentação reversível (RAFT)

A polimerização RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*) está inserida no contexto das polimerizações radiculares por desativação reversível (*reversible deactivation radical polymerization*) RDRP, onde os processos de terminação e transferência de cadeia são minimizados. Outras técnicas além da RAFT são classificadas como RDRP, tais como: ATRP (*atom transfer radical polymerization*),

NMP (*nitroxide mediated radical polymerization*), polimerização mediada por iodo, dentre outras⁴².

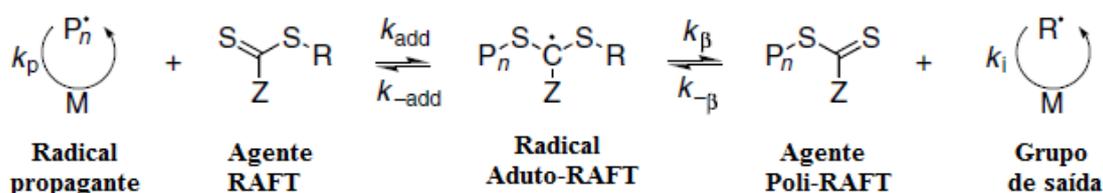
O processo de polimerização radicalar através da adição-fragmentação reversível por transferência de cadeia (RAFT), foi desenvolvido em 1998 por uma série de pesquisadores do *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization* (CSIRO) da Austrália. Paralelamente pesquisadores da França patentearam processo similar envolvendo xantatos⁸.

A técnica de polimerização RAFT, assim como as demais técnicas de polimerização controlada, permite⁸:

- controle de massa molar (reação de primeira ordem entre massa molar e conversão);
- dispersidade estreita;
- possibilita a obtenção de diferentes arquiteturas, tais como: polímeros em bloco, estrela, entre outros.
- obtenção de polímeros com funcionalidade terminal.

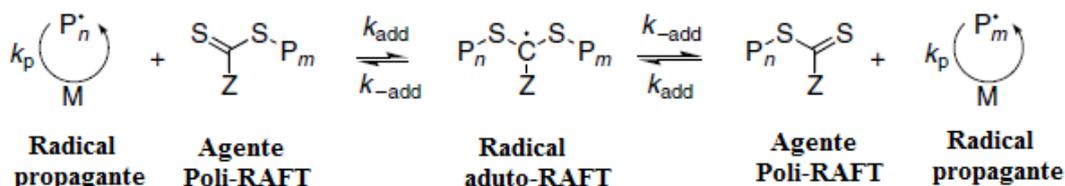
A polimerização RAFT não utiliza o efeito do radical persistente, como as técnicas de NMP e ATRP, condição esta que permite que a técnica de RAFT apresente taxas semelhantes à polimerização convencional. Monômeros como acetato de vinila e ácido acrílico podem ser polimerizados por esta técnica⁴².

No processo RAFT, a frequência de terminações radical-radical é minimizada em relação ao número de cadeias poliméricas em crescimento através da captura reversível do radical polimérico em crescimento como uma espécie dormente. A polimerização RAFT é ativada utilizando compostos a base de tiocarboníltio, tais como: ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos e xantatos. O radical propagante se adiciona, por exemplo, a um ditioéster produzindo uma espécie intermediária, conforme Esquema 2. Esse radical centrado no carbono pode então sofrer uma cisão-β, para reformar o radical propagador ou liberar um novo radical centrado no carbono (o grupo de saída)⁸.



Esquema 2: Mecanismo de iniciação proposto para a polimerização RAFT⁸.

Como o grupo R do agente RAFT sofre cisão- β preferencialmente em relação à espécie propagante, na etapa intermediária de radical aduto-RAFT, o agente RAFT é rapidamente convertido à agente poli-RAFT com maior número de espécies propagantes, estabelecendo um equilíbrio simétrico entre espécies propagantes (radicais) e espécies dormentes (agente poli-RAFT), conforme Esquema 3⁸.



Esquema 3: Mecanismo de polimerização RAFT com equilíbrio de espécies propagantes e espécies dormentes⁸.

O grau de controle da polimerização RAFT depende da adição do radical propagante P_n^* na ligação C=S e, conseqüentemente, de sua liberação do radical-aduto RAFT. Ambos mecanismos dependem de propriedades estéricas e eletrônicas vinculadas aos grupos R e Z⁸.

Na escolha do agente RAFT, deve ser avaliada a reatividade do mesmo em comparação à reatividade e estabilidade do radical polimérico propagante. Informações sobre o mecanismo, cinética e a termodinâmica dessas etapas individuais podem ajudar muito na seleção de agentes RAFT, assim como as condições de reação apropriadas. Devido à complexidade de reações em multietapas, a seleção do agente RAFT apropriado é baseada em dados experimentais associados a simulações computacionais⁸.

Através de simulações, foi evidenciado que a adição radicalar ao carbono presente na ligação C=S é termodinamicamente favorecida. Porém, normalmente o que ocorre é a adição ao enxofre por questões cinéticas.

O grupo Z interfere na cinética de fragmentação. Inicialmente, grupos Z doadores de elétrons como -OR, -NR₂ e -SR aumentam a estabilidade pela deslocalização eletrônica. Outros grupos como -CN ou -CF₃ reduzem a cinética de fragmentação. O grupo Z afeta também a estabilidade do radical aduto-RAFT. O incremento de estabilidade é evidenciado com grupos π aceptores, como nitrila ou fenila⁸.

Considerando o efeito do grupo R na estrutura do agente RAFT, o mesmo atua influenciando o equilíbrio do mecanismo de transferência de cadeia do radical aduto-

RAFT, onde existe uma competição entre espécies radicalares $R\cdot$ e espécies propagantes $P_n\cdot$. No geral, o grupo de saída do radical aduto-RAFT é o que possui uma energia de estabilização radicalar maior. Para o caso do grupo R do agente RAFT, a energia de estabilização não pode ser tão elevada, uma vez que o radical $R\cdot$ formado deve ocasionar a reiniciação de nova espécie propagante⁸.

Em suma, uma interação sinérgica entre os grupos R e Z e o radical propagante $P_n\cdot$ é que possibilitam o controle cinético reacional.

Na Figura 14 estão alguns exemplos de agentes RAFT comerciais, assim como a indicação para quais classes de monômeros podem ser utilizados.

	Vinilico	Acrilato	Acrilamida	Metacrilato	Metacrilamida	Vinil éster	Vinil amida
	—	—	—	—	—	+++	+++
	+++	+++	+++	—	—	—	—
	++	+	—	+++	+++	—	—
	++	+	+	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	+++	+++	+	+	—	—

Figura 14: Lista com diferentes agentes RAFT indicados para cada classe de monômeros⁴³.

Na polimerização RAFT, existe linearidade entre conversão e massa molar, conforme ilustrado na Figura 15. A linearidade pode ser afetada principalmente em altas conversões (que dependem das condições reacionais e agente RAFT utilizado, mas que, no geral, quando acima de 85%), onde podem ocorrer entrecruzamentos de cadeias poliméricas⁸.

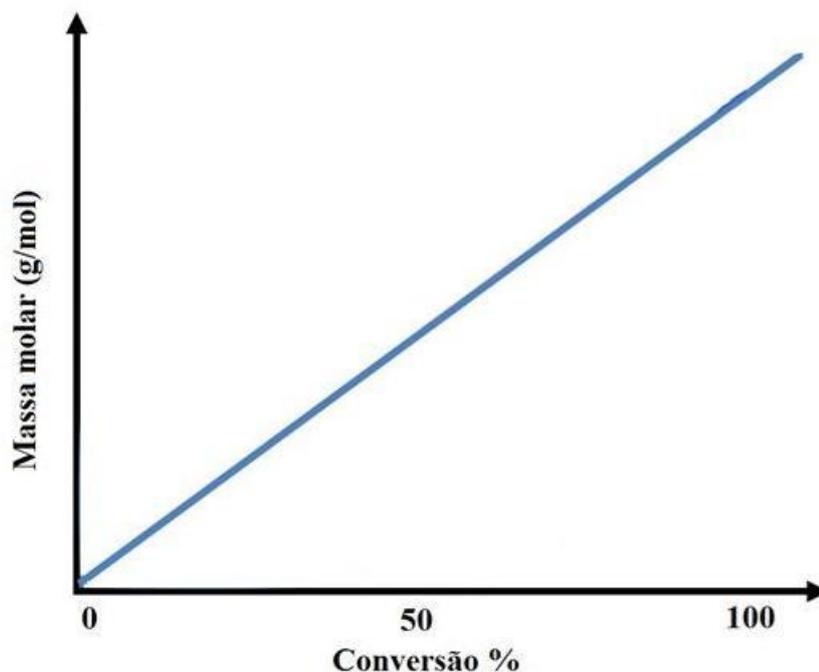


Figura 15: Relação entre massa molar e conversão associada à polimerização RAFT ³⁴.

Dessa forma, negligenciando a existência de cadeias oriundas diretamente do iniciador, pode-se calcular a massa molar numérico média teórica ($M_{n,th}$), conforme equação⁴²:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 MW_{mon} \alpha}{[RAFT]_0} + MW_{RAFT} \quad (1.12)$$

Onde $[M]_0$ é número de mols do monômero, MW_{mon} é a massa molar do monômero, α é a conversão, $[RAFT]_0$ é o número de mols do agente RAFT, MW_{RAFT} é a massa molar do agente RAFT.

2.5.4 Exemplos de polímeros iônicos obtidos a partir da polimerização RAFT

Polímeros obtidos pela técnica de RAFT são relatados na literatura, principalmente em processos de polimerização em solução ou emulsão. Como exemplo da utilização da polimerização RAFT em emulsão, pode-se citar o estudo realizado por Fabiani e colaboradores, que descrevem o uso de agentes macro-RAFT para melhoria da adesão e hidrofobicidade do filme polimérico obtido, quando aplicado sobre superfícies metálicas⁴⁴. Uma das principais vantagens relatadas, é que a técnica de

polimerização RAFT possibilitou o preparo de emulsão livre de surfactantes. A polimerização em emulsão foi realizada na presença de dois agentes macro-RAFT distintos: um preparado a partir do ácido metacrílico (PAM) e outro a partir do estireno sulfonato de sódio (PSSNa). Ambos macro-RAFT obtidos pelo uso de um agente RAFT a base de tritiocarbonato, denominado CTPPA (ácido 4-ciano-4-tiotiopropilsulfanilpentacônico). Os macro-RAFT obtidos foram copolimerizados com acrilato de butila a 70 °C, utilizando persulfato de amônio como iniciador, sendo o teor final dos sólidos do látex obtido de 40%.

Outro exemplo que aborda o preparo de emulsão livre de tensoativos é o estudo de Yeole e colaboradores onde é relatado o preparo prévio de agente macro-RAFT a partir do estirenosulfonato de sódio utilizando composto a base de ditioéster, denominado CPP (ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanóico). O macro-RAFT sintetizado foi utilizado para síntese em meio aquoso de um sistema *core-shell* de nanopartículas de poliestireno. A polimerização em nanoemulsão foi conduzida com iniciador azóico a 75 °C por 8 horas. Foi evidenciado que o aumento do teor do macro-RAFT na composição possibilita a redução do tamanho das micelas, podendo alcançar tamanho inferior a 50 nm em uma composição que apresente 10% do macro-RAFT sobre a quantidade total de monômeros ⁴⁵.

Mori e colaboradores descreveram o preparo de polímeros termosensíveis obtidos pela polimerização RAFT em solução com diferentes homopolímeros sulfonados e copolímeros em bloco, preparando inicialmente o composto macro-RAFT sulfonado e reagindo posteriormente com *N*-isopropilacrilamida. Os diferentes polímeros obtidos usando AIBN como iniciador, na temperatura de 60° C por 24 horas, apresentaram massas molares variáveis de 8.000 a 200.000 Da, com dispersidade entre 1,3 a 1,5. Diversos agentes RAFT foram empregados a base de ditioéster, ditiocarbamato e xantatos⁴⁶.

No estudo de polieletrólitos visando o tratamento de água, Dao e colaboradores realizaram o estudo de copolímeros tribloco, apresentando estrutura central de acrilamida (não iônico) e terminais carboxílicos (aniônica). O agente RAFT utilizado para os experimentos foi o ácido 3-(((1-carboxitil)tio)carbonotioil)tio)-propanóico. Foram sintetizados copolímeros dibloco em solução aquosa, utilizando sistema redox (persulfato de amônio e formaldeído-sulfoxilato de sódio), na temperatura de 20 °C, iniciando com a polimerização de ácido acrílico e posteriormente da acrilamida. Ao

final, os copolímeros dibloco foram submetidos a um processo de aminólise em meio oxidativo a 50 °C por 24 horas, propiciando a formação de ligação de dissulfeto oriundas dos grupos terminais tritiocarbonato, duplicando a massa molar dos materiais. Dessa forma, foi possível obter polímeros tribloco com massa molar numérico média variando de 850.000 Da a 1.100.000 Da, com dispersidade inferior a 2. Os polímeros tribloco apresentaram maior tolerância a metais bivalentes como cálcio e magnésio, se comparado aos copolímeros randômicos obtidos por técnicas de polimerização convencional⁴⁷.

Especificamente para inibidores de incrustação, Dietzsch e colaboradores descreveram o preparo de polímero estatístico em meio aquoso obtido a partir dos monômeros ácido acrílico e AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico). O Agente RAFT utilizado a base de tritiocarbonato possibilitou a obtenção de polímeros com dispersidade entre 1,22 a 1,56, apresentando massas molares numérico médias variáveis entre 6.000 a 15.000 Da. Foi comprovada a eficiência para inibição de incrustação de carbonato de cálcio, utilizando metodologias como: potenciometria (utilizando eletrodo seletivo para cálcio), calorimetria de titulação isotérmica, microscopia de força atômica, dentre outros⁹.

Dessa forma, a polimerização RAFT possibilita o preparo de materiais para diversas aplicações. Por ser considerada uma técnica de polimerização recente (final da década 90), o processo RAFT ainda apresenta oportunidades a serem exploradas. Especificamente para inibidores de incrustação, o preparo de materiais em bloco, até antes não explorados através das técnicas de polimerização radicalar convencionais, surge como alternativa para obtenção de novos compostos visando à melhoria no desempenho dos produtos.

3. Objetivos

Desenvolvimento de novos polímeros hidrofílicos iônicos que apresentem eficiência como inibidores de incrustação para as condições de aplicação em *oilfield*. Os polímeros de adição obtidos foram preparados por técnicas de polimerização radicalar em solução, sendo elas: convencional/estatística e RAFT.

Objetivos específicos:

- Sintetizar homo e copolímeros através da técnica de polimerização radicalar convencional a fim de investigar a influência da massa molar e da estrutura química na eficiência dos materiais quando a inibição de incrustações de carbonato de cálcio e sulfatos (cálcio, estrôncio e bário), utilizando os seguintes monômeros: ácido acrílico (AA), estireno sulfonato de sódio (NaSS), vinilsulfonato de sódio (SVS), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS) e ácido vinilfosfônico (VPA).
- Sintetizar homo e copolímeros estatísticos através da técnica de polimerização RAFT a fim de avaliar as melhores condições reacionais de polimerização, utilizando os monômeros: AA, NaSS e AMPS.
- Sintetizar copolímeros em bloco através da técnica de polimerização RAFT a fim de investigar o potencial uso das novas moléculas como inibidores de incrustação, utilizando os monômeros: AA, NaSS e AMPS.
- Avaliar a eficiência dos polímeros obtidos como inibidores de incrustação utilizando diferentes técnicas, como: eficiência estática, compatibilidade, teste cinético de turbidez e teste dinâmico de incrustação em *looping* (DSL).

4. Parte Experimental

4.1 Síntese de homo e copolímeros via polimerização radicalar convencional

Referente às reações de polimerização: ácido acrílico (AA - 99%), ácido vinilfosfônico (VPA - 97%), persulfato de amônio (APS - 98%), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACVA - 75%), dimetilsulfóxido (DMSO 99%), ácido tioglicólico (80% em água) e hidróxido de sódio (99,5%) foram obtidos da Sigma-Aldrich. O ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico (AMPS - 99%) foi obtido da empresa Lubrizol. O monômero estireno sulfonato de sódio (NaSS - 89%) foi obtido da empresa Tosoh. O monômero vinil sulfonato de sódio (SVS - 35%) foi obtido da empresa The Dharamsi Morarji Chemical.

Em meio aquoso, o iniciador utilizado foi o persulfato de amônio (APS), enquanto em DMSO o iniciador utilizado foi o ACVA (Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)), conforme Figura 16.

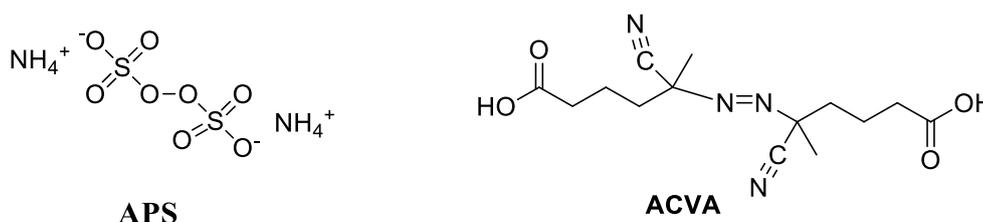


Figura 16: Iniciadores utilizados para a polimerização radicalar convencional. APS: persulfato de amônio; ACVA: Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico).

Quanto à purificação dos monômeros, o ácido acrílico foi purificado em coluna de alumina para remoção do inibidor de polimerização MEHQ. O estireno sulfonato de sódio foi recristalizado em metanol.

Especificamente para as reações de homopolimerização utilizando os monômeros ácidos, como o VPA, AMPS e AA, foi adicionada uma quantidade equimolar de hidróxido de sódio antes das polimerizações a fim de realizar o comparativo entre todos os monômeros em pH neutro.

A síntese dos homopolímeros e copolímeros através da polimerização radicalar convencional foi realizada em reator Easy Max 102 da Mettler-Toledo em volume reacional de 10 mL, conforme Figura 17.



Figura 17: Imagem do reator Easy Max 102 utilizado para os testes de polimerização.

As polimerizações foram realizadas em água deionizada, com concentração de monômero mantida a 10% e em DMSO em concentração de 20%. O iniciador utilizado para a polimerização foi o APS a 70 °C em meio aquoso e o ACVA (ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)) em DMSO a 100 °C. A relação molar monômero/iniciador utilizada variou de 2 a 300. Todos os experimentos foram realizados com purga de nitrogênio antes do aquecimento por um período de 5 a 8 minutos. O tempo reacional variou de 4 a 40 horas.

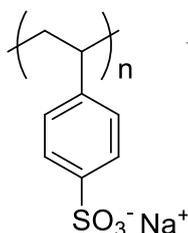
Ao final dos experimentos, os polímeros foram precipitados e secos a temperatura ambiente. Para composições poliméricas contendo NaSS, a precipitação foi em metanol. Para outras composições (AMPS, AA, VPA), a precipitação foi realizada em mistura de metanol/acetato de etila na relação volumétrica variando de 1:5 a 1:10, respectivamente.

Na Tabela 9 estão as codificações utilizadas para os experimentos. A letra inicial identifica a série de homopolímeros (H) ou copolímeros (C). As letras seguintes identificam a composição monomérica. O ácido acrílico (A) foi utilizado em todos os copolímeros em combinação com os diferentes monômeros sulfonados (B, C e D) e com o ácido vinil fosfônico (E).

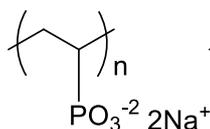
Tabela 9: Codificação dos experimentos de homo e copolímeros obtidos pela técnica de polimerização radicalar convencional.

	Ácido acrílico (A)	Estireno sulfonato de sódio (B)	Ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico (C)	Vinil sulfonato de sódio (D)	Ácido vinil fosfônico (E)
Homopolímero convencional	H-A	H-B	H-C	H-D	H-E
Copolímero convencional com ácido acrílico		C-AB	C-AC	C-AD	C-AE

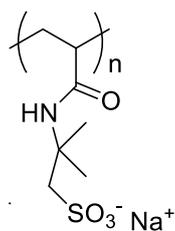
H-B 2 (poli-benzenosulfonato de sódio): em solução aquosa, líquido incolor; Conversão de 98 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,75 - 7,20$ (m, 4H), $\delta = 6,75 - 6,25$ (m, 1H), $\delta = 1,75 - 1,0$ (m, 3H); Após precipitação e secagem, sólido branco; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}) = 3500, 1650, 1490, 1200, 1150, 1000, 950, 800.



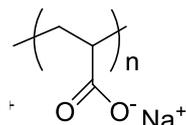
H-E 6 (ácido poli-vinilfosfônico, sal dissódico): em solução aquosa, líquido levemente amarelado; Conversão de 65 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 2,65 - 2,55$ (m, 2H), $\delta = 2,50 - 1,0$ (m, 3H); Após precipitação e secagem, líquido viscoso incolor;



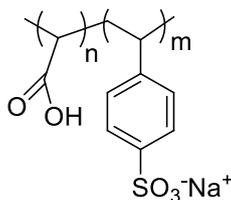
H-C 7 (ácido poli-2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico, sal sódico): em solução aquosa, líquido levemente amarelado; Conversão de 98 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 8,14$ (s, 1H), $\delta = 3,50 - 3,10$ (m, 2H), $\delta = 2,25 - 1,80$ (m, 1H), $1,75 - 1,00$ (m, 8H); Após precipitação e secagem, sólido incolor; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}) = 3570, 3200, 1680, 1590, 1350, 1150, 950.



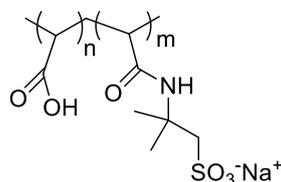
H-A 8 (ácido poliacrílico, sal sódico): em solução aquosa, líquido levemente amarelado; Conversão de 98 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 2,50 - 1,75$ (m, 2H), $\delta = 2,00 - 1,25$ (m, 3H); Após precipitação e secagem, líquido viscoso incolor;



C-AB 1 (ácido poliacrílico-co-benzenosulfonato, sal sódico): em solução aquosa, líquido levemente amarelado; Conversão de 99 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,75 - 7,25$ (m, 4H), $\delta = 2,70 - 2,15$ (m, 2H), $\delta = 2,00 - 1,00$ (m, 6H) ; Após precipitação e secagem, sólido branco; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}) = 3550, 2000, 1700, 1350, 1190.



C-AC 6 (ácido poliacrílico-co-2-acrilamido-2-metilpropanofulfônico, sal sódico): em solução aquosa, líquido levemente amarelado; Conversão de 75 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 6,30 - 5,90$ (m, 2H), $\delta = 5,62$ (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), $\delta = 3,64$ (s, 4H), $\delta = 3,55 - 3,15$ (m, 2H), $\delta = 2,5 - 1,0$ (m, 12H); Após precipitação e secagem, sólido branco; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}) = 3550, 1650, 1580, 1475, 1200, 1050.



4.2 Síntese de homo e copolímeros através da polimerização RAFT

Para a síntese dos homo e copolímeros pela técnica RAFT, ácido acrílico (AA - 99%), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico) (ACVA - 75%), ácido 4-ciano-4-

(fenilcarbonotioiltio)pentanóico (CPP – 98%) e dimetilsulfóxido (DMSO 99%) foram obtidos da Sigma-Aldrich. O ácido 2-(1-carboxi-1-metiletilsulfaniltiocarbonilsulfanil)-2-metilpropiónico (CMP – 99%) foi obtido da UNICAMP, em parceria com a professora Dra. Maria Isabel Felisberti. O ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico (AMPS – 99%) foi obtido da empresa Lubrizol. O monômero estireno sulfonato de sódio (NaSS – 89%) foi obtido da empresa Tosoh. O solvente metanol também foi utilizado nas sínteses, apresentando pureza de 99,8% adquirido da empresa Dinâmica.

Quanto à seleção do agente RAFT, foi avaliado um composto a base de ditionóio conforme Figura 18 (CPP - ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanóico) e outro a base de tritiocarbonato, conforme Figura 19 (CMP - ácido 2-(1-carboxi-1-metiletilsulfaniltiocarbonilsulfanil)-2-metilpropiónico). Ambos apresentam excelente reatividade frente à insaturação acrílica ou vinílica, entretanto o CMP, por ser um agente RAFT bifuncional, permite a obtenção de um polímero tribloco através de duas adições sequenciais de monômero.

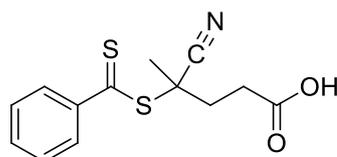


Figura 18: Estrutura química do agente RAFT CPP: Ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanóico

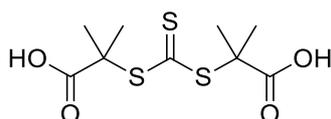


Figura 19: Estrutura química do agente RAFT CMP: Ácido 2-(1-carboxi-1-metiletilsulfaniltiocarbonilsulfanil)-2-metilpropiónico

Quanto à purificação dos monômeros, o ácido acrílico foi purificado em coluna de alumina para remoção do inibidor de polimerização MEHQ. O estireno sulfonato de sódio foi recristalizado em metanol.

A síntese dos homopolímeros e copolímeros pela polimerização RAFT foi realizada em reator Easy Max 102 da Mettler-Toledo em volume reacional de 10 mL. As polimerizações foram realizadas majoritariamente em DMSO, água deionizada, e mistura de água deionizada/metanol (2:1). A concentração de monômero foi variada de 15 a 20 %. O iniciador utilizado para a polimerização foi o ACVA (ácido 4,4'-azobis(4-

cianopentanóico)) entre temperatura de 70 a 100 °C. A relação molar entre agente RAFT/iniciador variou de 2,5 a 10. A relação molar monômero/iniciador variou de 20 a 600, em tempo reacional variável de 18 a 120 horas. A maioria dos experimentos foi realizada com purga de nitrogênio por um período de 5 a 8 minutos. Experimentos também foram conduzidos utilizando o processo de degaseificação, conforme descrito por Dietzsch e colaboradores⁹. Neste processo, executam-se sucessivas etapas de congelamento da solução monomérica em nitrogênio líquido e posterior aplicação de pressão reduzida.

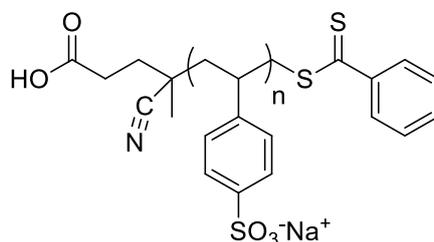
Ao final dos experimentos, os polímeros foram precipitados e secos a temperatura ambiente. Para composições poliméricas contendo NaSS, a precipitação foi em metanol. Para outras composições (AMPS, AA, VPA), a precipitação foi realizada em mistura de metanol/acetato de etila na relação volumétrica variando de 1:5 a 1:10, respectivamente.

Na Tabela 10 estão as codificações utilizadas para os experimentos. A letra inicial R identifica que o polímero obtido foi preparado a partir da polimerização RAFT, sendo o número subsequente 1 relativo ao uso do agente RAFT CPP e o número 2 referente ao agente RAFT CMP. Da mesma forma que os polímeros obtidos pela técnica de polimerização convencional, o H refere-se aos homopolímeros e o C aos copolímeros. As letras seguintes identificam a composição monomérica. O ácido acrílico (A) foi utilizado em todos os copolímeros em combinação com os diferentes monômeros sulfonados (B, C e D). A utilização da letra B após a letra R diferencia se o polímero obtido possui a estrutura de bloco (presença da letra B) ou possui composição de polímero estatístico (sem a presença da letra B).

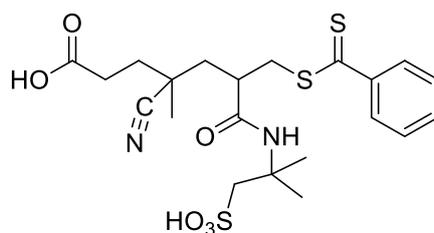
Tabela 10: Codificação dos experimentos de homo e copolímeros obtidos pela técnica de polimerização RAFT.

	Estireno sulfonato de sódio (B)	Ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico (C)	Vinil sulfonato de sódio (D)
Homopolímero RAFT (CPP)	R1H-B	R1H-C	R1H-D
Homopolímero RAFT (CMP)	R2H-B	R2H-C	R2H-D
COPOLIMERIZAÇÃO COM ÁCIDO ACRÍLICO			
Copolímero RAFT (CPP)	R1C-AB	R1C-AC	R1C-AD
Copolímero RAFT (CMP)	R2C-AB	R2C-AC	R2C-AD
Copolímero Bloco RAFT (CPP)	RB1C-AB	RB1C-AC	RB1C-AD
Copolímero Bloco RAFT (CMP)	RB2C-AB	RB2C-AC	RB2C-AD

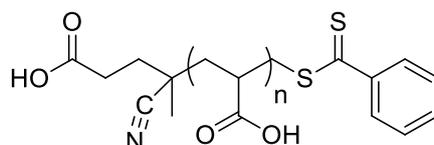
R1H-B 8 (poli-benzenosulfonato de sódio): em solução de DMSO, líquido avermelhado; Conversão de 65 %; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d^6) $\delta = 7,64 - 7,25$ (dd, $J = 57,7, 8,2$ Hz, 4H), $\delta = 6,69$ (dd, $J = 17,7, 11,0$ Hz, 1H), $\delta = 5,81$ (d, $J = 17,7$ Hz, 1H), $\delta = 5,24$ (d, $J = 10,9$ Hz, 1H), $\delta = 2,5 - 1,0$ (m, 3H); Após precipitação e secagem, sólido vermelho; FTIR com acessório de ATR (v_{max} em cm^{-1}): 3550, 2000, 1740, 1480, 1300, 1190, 1100, 1050, 1000, 850, 750.



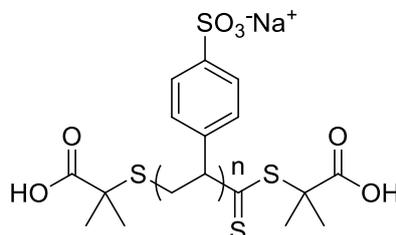
R1H-C 13 (ácido poli-2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico): em solução de DMSO, líquido avermelhado; Conversão de 63 %; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d^6) $\delta = 6,01$ (dd, $J = 9,9$ Hz, 1H), $\delta = 5,93$ (dd, 1H), $\delta = 5,46$ (dd, $J = 9,9, 2,3$ Hz, 1H), $\delta = 2,82 - 2,69$ (m, 2H), $\delta = 2,20 - 0,85$ (m, 9H); Após precipitação e secagem, sólido vermelho.



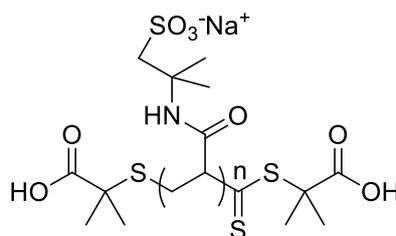
R1H-A 16 (ácido poliacrílico): em solução de DMSO, líquido avermelhado; Conversão de 67 %; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 6,25$ (d, $J = 15,5$ Hz, 1H), $\delta = 6,08$ (dd, $J = 17,3, 10,3$ Hz, 1H), $\delta = 5,87$ (d, $J = 12,1$ Hz, 1H), $\delta = 2,50 - 1,00$ (m, 3H); Após precipitação e secagem, líquido viscoso vermelho. FTIR em KBr (v_{max} em cm^{-1}): 3700, 1780, 1550, 1500, 1300, 1100, 1000, 750.



R2H-B 19 (poli-benzenosulfonato de sódio): em solução de água/metanol, líquido amarelo; Conversão de 95 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,80 - 7,25$ (m, 4H), $\delta = 2,20 - 0,70$ (m, 3H); Após precipitação e secagem, sólido amarelo; FTIR com acessório de ATR (v_{max} em cm^{-1}): 3550, 3100, 2000, 1680, 1550, 1510, 1490, 1250, 1190, 1100, 1050, 820, 780, 735, 650.

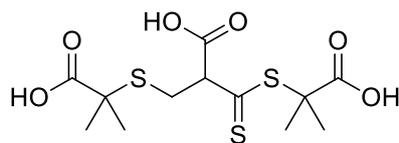


R2H-C 21 (ácido poli-2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico, sal sódico): em solução de água/metanol, líquido amarelo; Conversão de 95 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 2,70$ (m, 2H), $\delta = 2,25 - 0,75$ (m, 9H); Após precipitação e secagem, sólido amarelo; FTIR com acessório de ATR (v_{max} em cm^{-1}): 3680, 1720, 1650, 1550, 1480, 1300, 1250, 1100, 650.

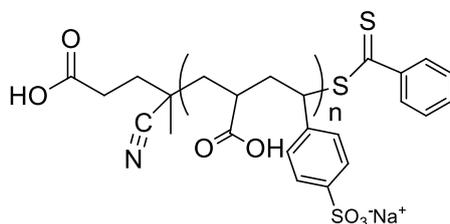


R2H-A 23 (ácido poliacrílico): em solução de água/metanol, líquido amarelo; Conversão de 98 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 2,50 - 0,75$ (m, 3H); Após

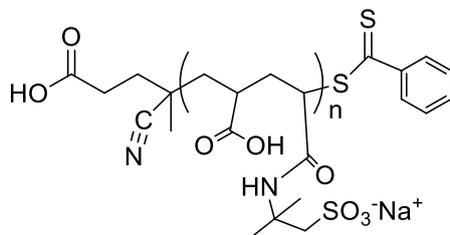
precipitação e secagem, líquido viscoso amarelo. FTIR em KBr (ν_{\max} em cm^{-1}): 3650, 3200, 1750, 1550, 1480, 1250, 1080, 1010, 780.



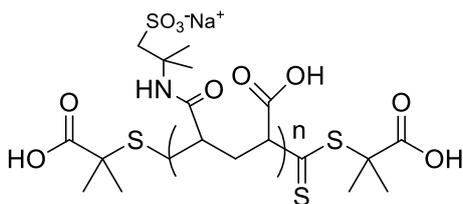
R1C-AB 2 (ácido poliacrílico-co-benzenosulfonato, sal sódico): em solução de DMSO, líquido avermelhado; Conversão de 60 %; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 7,46$ (dd, $J = 58,3, 8,2$ Hz, 4H), $\delta = 4,31 - 4,07$ (m, 2H), $\delta = 3,38$ (s, 1H), $\delta = 2,5 - 0,80$ (m, 6H); Após precipitação e secagem, sólido vermelho; FTIR com acessório de ATR (ν_{\max} em cm^{-1}): 3550, 1720, 1690, 1480, 1200, 1150, 1100, 1050, 900, 800, 650, 550.



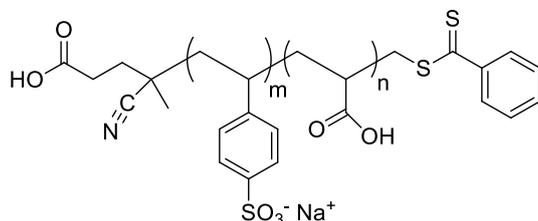
R1C-AC 3 (ácido poliacrílico-co-2-acrilamido-2-metilpropanofulfônico, sal sódico): em solução de DMSO, líquido avermelhado; Conversão de 60 %; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 6,5$ (s, 1H), $\delta = 3,58 - 3,51$ (m, 2H), $\delta = 2,50 - 0,80$ (m, 12H); Após precipitação e secagem, sólido vermelho.



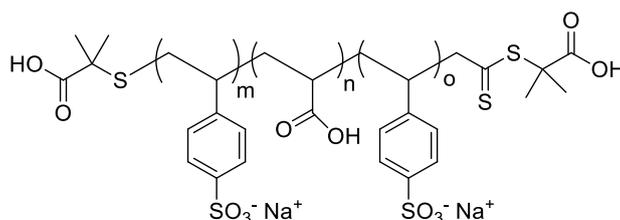
R2C-AC 1 (ácido poliacrílico-co-2-acrilamido-2-metilpropanofulfônico, sal sódico): em solução de água/metanol, líquido amarelo; Conversão de 97,5 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 3,45 - 3,15$ (m, 2H), $\delta = 2,50 - 0,80$ (m, 12H); Após precipitação e secagem, sólido amarelo; FTIR com acessório de ATR (ν_{\max} em cm^{-1}): 3600, 1680, 1720, 1650, 1500, 1250, 1100, 800, 650.



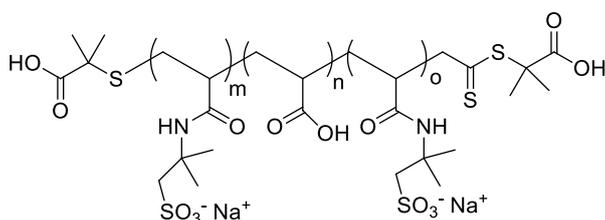
RB1C-AB 1 (ácido poliacrílico-*co*-benzenosulfonato, sal sódico): em solução aquosa, líquido avermelhado. Conversão de 98%. RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,6 - 7,3$ (m, 4H), $\delta = 2,50 - 0,75$ (m, 6H); Após precipitação e secagem, sólido vermelho; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}): 3560, 3250, 2000, 1700, 1650, 1500, 1450, 1250, 1150, 1100, 1050, 800, 750, 700, 600.



RB2C-AB 2 (ácido poliacrílico-*co*-benzenosulfonato, sal sódico): em solução aquosa, líquido amarelo; Conversão de 99 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,75 - 7,4$ (m, 4H), $\delta = 4,38 - 4,18$ (m, 1H), $\delta = 3,87 - 3,73$ (m, 2H), $\delta = 2,50 - 0,75$ (m, 6H); Após precipitação e secagem, sólido amarelo; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}): 3700, 3200, 1750, 1500, 1300, 1050, 900.



RB2C-AC 3 (ácido poliacrílico-*co*-2-acrilamido-2-metilpropanofulfônico, sal sódico): em solução aquosa, líquido amarelo; Conversão de 99 %; RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,45 - 4,20$ (m, 1H), $\delta = 3,90 - 3,70$ (m, 2H), $\delta = 2,50 - 0,90$ (m, 12H); Após precipitação e secagem, sólido amarelo; FTIR com acessório de ATR (ν_{max} em cm^{-1}): 3600, 3200, 1780, 1650, 1500, 1450, 1200, 1050, 800, 600.



4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os produtos obtidos foram caracterizados por RMN ^1H no equipamento Bruker 400 MHz, a fim de avaliar a conversão reacional, pelo consumo das insaturações dos monômeros.

A determinação da conversão por RMN ^1H foi realizada utilizando padrão interno DMF (dimetilformamida), com sinal simpleto no deslocamento químico de 7,96 ppm. Dessa forma, tem-se a conversão (α) como:

$$\alpha = 1 - (M_t/M_0) \quad (3.1)$$

onde M_t é o valor da integral referente à área da insaturação no tempo t e M_0 é o valor da integral referente à área da insaturação no tempo inicial.

Os deslocamentos químicos referentes às insaturações de cada monômero estão dispostos na Figura 20, Figura 21 e Figura 22.

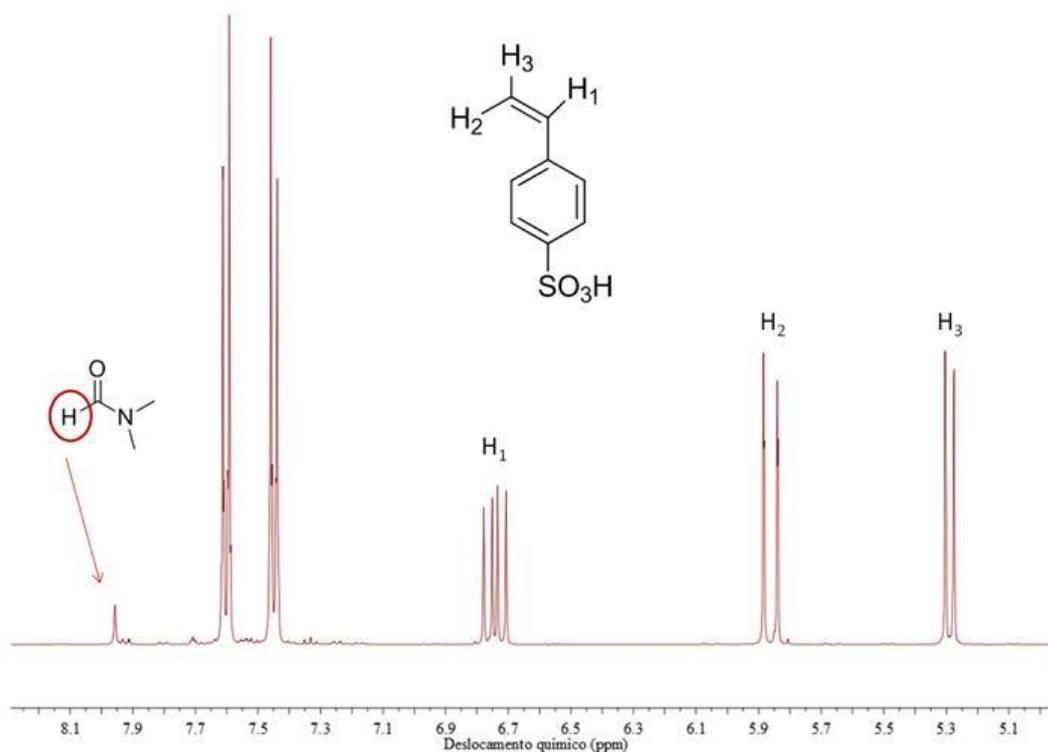


Figura 20: Espectro de RMN ^1H com os sinais referentes às insaturações do monômero estireno sulfonato de sódio. Solvente utilizado: D_2O .

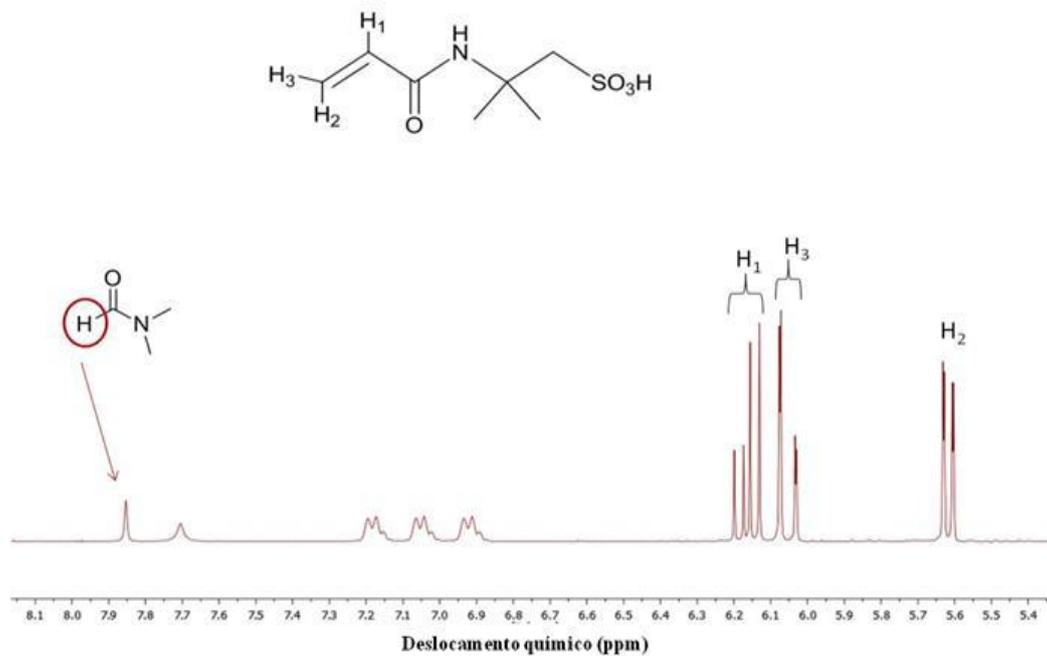


Figura 21: Espectro de RMN ^1H com os sinais referentes às insaturações do monômero AMPS. Solvente utilizado: D_2O .

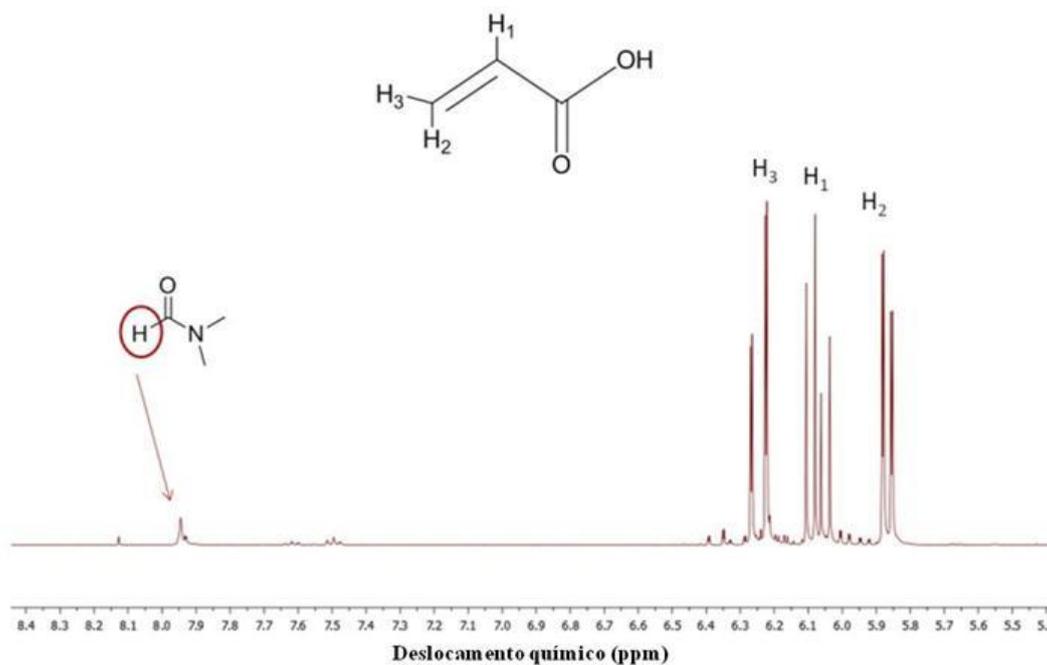


Figura 22: Espectro de RMN ^1H com os sinais referentes às insaturações do monômero ácido acrílico. Solvente utilizado: D_2O .

4.3.2 *Cromatografia de exclusão por tamanho*

Para determinação da massa molar, foi utilizada a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho, também denominada *size exclusion chromatography* (SEC). As análises foram realizadas no equipamento Viscotek VE 2001 utilizando NaNO₂ 0,1 M como eluente e detector de índice de refração. A massa molar foi determinada usando uma curva de calibração com padrões de poli(óxido de etileno).

4.3.3 *Análise termogravimétrica*

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento SDT Q600 da empresa TA Instruments. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C.min⁻¹, com faixa de aquecimento de 20 °C a 1.000 °C. O gás utilizado foi o nitrogênio a uma vazão de 100 mL.min⁻¹.

4.3.4 *Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

O equipamento utilizado foi o IRPrestige-21 da Shimadzu, em comprimento de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, com um total de 24 varreduras por análise. A depender das características da amostra (líquido de alta ou baixa viscosidade, ou material sólido), as análises foram realizadas com o acessório ATR (*attenuated total reflectance*) ou pelo método fílmico, utilizando janela de KBr.

4.3.5 *Espectroscopia de absorção do ultravioleta-visível (UV-VIS)*

Copolímeros em bloco foram submetidos a análises por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, compreendendo a faixa de comprimento de onda entre 190 a 1100 nm, visando avaliar a potencial aplicação dos novos materiais como marcador/traçador. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 180, que opera com feixe duplo, utilizando lâmpada de xenônio. Os polímeros foram diluídos em água desmineralizada e avaliados em diferentes concentrações.

4.3.6 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A técnica de MEV foi utilizada para avaliação da morfologia de incrustações. O equipamento utilizado para as análises foi o Zeiss EVO MA10, com escala de 100 a 10 microns.

Para estas análises de MEV, o material inorgânico foi obtido após o teste de eficiência estática. O sólido obtido foi lavado com água desmineralizada, filtrado e seco na temperatura de 30 °C por 7 dias.

4.3.7 Difração de raios X

A análise por difração de raios X foi realizada em incrustações a fim de avaliar alterações na estrutura cristalina. As análises foram realizadas em equipamento Rigaku a 25° C, com variação do ângulo 2θ de 10 a 80°.

Para estas análises de difração de raios X, o material inorgânico foi obtido após o teste de eficiência estática. O sólido obtido foi lavado com água desmineralizada, filtrado e seco na temperatura de 30 °C por 7 dias.

4.4 Avaliações da eficiência quanto à inibição de incrustações

4.4.1 Eficiência estática

Para os testes de eficiência estática e dinâmica, os sais utilizados foram obtidos da empresa Vetec, com pureza PA (NaCl, CaCl₂.2H₂O, MgCl₂.6H₂O, BaCl₂.2H₂O, SrCl₂.6H₂O, KCl, Na₂SO₄ e NaHCO₃.)

Os homopolímeros foram avaliados quanto à eficiência estática conforme norma NACE TM0197-2010. Neste procedimento, os produtos foram dosados em frascos de 100 mL contendo as diferentes salmouras que simulam as condições dos cenários brasileiros de produção de petróleo, conforme Tabela 11. Na condição de sulfatos (1) é realizada uma mistura de 60 % (v/v) da água do mar e 40% (v/v) da água produzida oriunda do campo de produção submarino, favorecendo a formação de incrustações de sulfato (cálcio, estrôncio e bário), conforme dados termodinâmicos obtidos pelo software da Dorf Ketal. Na condição de carbonato (2), termodinamicamente, existe apenas o favorecimento de incrustações de carbonato de cálcio. Já na condição mista (3), também chamada de cenário de incrustações múltiplas, as incrustações de carbonato de cálcio e sulfatos de estrôncio e bário predominam por questões termodinâmicas.

Para os testes de eficiência estática, as dosagens dos polímeros foram fixadas em 5 ppm. Após, os frascos foram levados à estufa na temperatura de cada condição, sendo coletadas alíquotas para avaliação em tempos de até 24 horas. A concentração dos íons metálicos presentes em solução ao longo do tempo foi determinada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A análise foi realizada em equipamento Agilent 5100.

A predição da incrustação foi realizada através de software disponibilizado pela empresa Dorf Ketal, cujos cálculos matemáticos se baseiam no modelo de Pitzer²⁷ para prever o comportamento de íons em solução.

Tabela 11: Composições das salmouras utilizadas para avaliação dos diferentes produtos obtidos quanto à eficiência como inibidor de incrustação.

Ion	Condição sulfatos (1)		Condição carbonato (2)	Condição mista (3)
	60% (v/v)	40% (v/v)		
	ppm	ppm	ppm	ppm
Na⁺	12.007	5.000	37.555	79.630
Ca²⁺	504	4.220	4.200	6.100
Mg²⁺	1.390	886	694	607
K⁺	226	470	0	3.280
Sr²⁺	9	423	1.067	2.950
Ba²⁺	1	233	9	35
Cl⁻	21.493	80.921	66.801	142.400
SO₄⁻	2.843	1,8	80	95
HCO₃⁻	150	40	2.353	334
pH	8,0	6,5	6,3	6,7
Total de sólidos dissolvidos	38.623	91.269	112.065	234.730

4.4.2 Compatibilidade com salmoura

Outro ensaio estático realizado foi o de compatibilidade apenas para a condição 2 (incrustação de carbonato de cálcio). Nesta condição, os polímeros foram avaliados em dosagem de 100 a 2.000 ppm na temperatura de 90° C, utilizando salmoura sem a presença de sulfato e bicarbonato. A remoção de tais íons se faz necessária uma vez que o teste visa avaliar o comportamento do polímero em solução, e não a formação de incrustações. No teste de compatibilidade com salmoura, é possível evidenciar o quanto a solubilidade do produto é afetada nas condições de avaliação, seja pela alta concentração de sais (alta força iônica), ou pela presença de metais divalentes. A avaliação final foi realizada após 24 horas de teste, executando a análise visual (para verificar a presença de precipitados ou grumos nos frascos) e análise de turbidez utilizando escala nefelométrica (NTU).

4.4.3 Teste dinâmico pelo método do mini-reator

Testes de eficiência dinâmica foram realizados para a condição de carbonato (2) em reator Easy Max 102 da Mettler-Toledo com volume de teste mantido em 10 mL. Os testes foram realizados na temperatura de 90° C com agitação constante de 350 rpm.

Para esta avaliação, o experimento foi realizado sob regime de escoamento laminar, com número Reynolds aproximado de 25, conforme equação 3.2:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (3.2)$$

Onde ρ é a densidade do fluido (1400 kg.m^{-3}), v é a velocidade média ($0,18 \text{ m.s}^{-1}$), D é o diâmetro do tubo ($0,01 \text{ m}$) e μ a viscosidade do fluido (1 mPa.s).

A dosagem dos diferentes polímeros foi realizada com auxílio de micropipeta, sendo as concentrações dos diferentes polímeros fixadas em 25 ppm. O tempo total de cada avaliação foi de 30 minutos, sendo as análises realizadas em triplicata.

Durante o tempo de análise, foi realizada a inspeção visual do teste a fim de verificar alterações na turbidez da solução em comparação ao teste em branco (sem a adição de inibidor de incrustação), conforme Figura 23.



Figura 23: Inspeção visual de turbidez utilizada para comparação entre os diferentes inibidores de incrustação. Exemplo de teste realizado em duplicata.

Após os 30 minutos de teste, para avaliação da eficiência, as soluções foram filtradas em filtro de celulose com tamanho de poro de $0,49 \mu\text{m}$. A esta solução filtrada foi realizada a determinação do residual de metais pela Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), modelo Agilent5100.

4.4.4 Teste dinâmico utilizando equipamento DSL (Dynamic Scale Looping)

A avaliação de eficiência dinâmica dos inibidores de incrustação foi realizada utilizando equipamento *Dynamic Scale Looping* (DSL), da *PMAC Products*. O equipamento utiliza uma espiral de 3 metros com diâmetro de 0,5 mm, por onde são injetadas as diferentes salmouras contendo o inibidor de incrustação. A avaliação do teste se dá pela variação de pressão ao longo da espiral, submetida ao fluxo constante. As condições do teste foram:

- 1) condição carbonato de cálcio (2): temperatura de 85° C e pressão de 130 psi. Fluxo do teste mantido em 10 mL/minuto. A dosagem dos polímeros foi mantida fixa em 12,5 ppm;
- 2) condição mista (3): a temperatura foi de 120°C e pressão de 500 psi. Fluxo do teste mantido em 10 mL/minuto. As dosagens dos diferentes polímeros obtidos foi fixada em 2 ppm

4.5 Teste de biodegradabilidade em água do mar

O teste de biodegradabilidade foi conduzido em água do mar, de acordo com a norma OECD 306. Esta norma considera que os produtos biodegradáveis são os que apresentam a biodegradabilidade igual ou superior a 60% em um período de até 28 dias.

Preparo da água do mar: inicialmente, realiza-se a filtração da água do mar em filtro de 0,8 µm para remoção de material particulado. Antes de cada teste, a água do mar deve ser exposta ao fluxo contínuo (borbulhamento) de oxigênio, em ausência de luz, considerando um tempo mínimo de 10 minutos por litro.

Preparo das soluções estoque de nutrientes minerais:

- 1) Solução A: pesar 8,50 g de KH_2PO_4 (ortofosfato de di-hidrogênio e potássio), 21,75 g de K_2HPO_4 (hidrofosfato de dipotássio), 33,30 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fosfato dissódico di-hidratado), 0,5 g de NH_4Cl (cloreto de amônio) e avolumar para 1 litro com água destilada;
- 2) Solução B: dissolver 27,50 g de CaCl_2 (cloreto de cálcio) e avolumar para 1 litro com água destilada;
- 3) Solução C: dissolver 22,50 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de magnésio heptahidratado) e avolumar para 1 litro com água destilada;
- 4) Solução D: dissolver 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hexa-hidrato de cloreto de ferro (III)) e avolumar para 1 litro com água destilada.

Observação: A precipitação na solução (d) pode ser evitada através da adição de uma gota de HCl concentrado ou 0,4 g de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, sal dissódico) por litro. Se um precipitado se formar na solução estoque, substitua-a por uma solução recém-fabricada

Para o teste, todos os ensaios foram realizados em duplicata (controle, substância de referência e amostra). Foram utilizados frascos Shott de 100 mL revestidos com folha de alumínio a fim de evitar a exposição da luz. A estes frascos, foi adicionado 100 mL da água do mar previamente tratada. Em cada frasco, foi adicionado 100 µL das soluções estoque de nutrientes minerais (A, B, C e D). Posteriormente foi dosado 5 mg.L⁻¹ das substâncias referência (glicose) e da amostra a ser avaliada, comparando com uma amostra controle (sem a adição de substância). Imediatamente, realizou-se a medição do oxigênio dissolvido utilizando oxímetro (Hanna Instruments, modelo HI9146). Após, os frascos foram levados ao escuro em temperatura controlada entre 15 a 20 °C. Novas medições foram realizadas em períodos de 5, 15 e 28 dias.

O cálculo do consumo líquido do oxigênio dissolvido (OD) é realizado através da seguinte fórmula:

$$\text{Consumo OD} = \frac{\text{Média do consumo OD em A} - \text{Média do consumo OD em B}}{\text{Concentração de A}} \quad (3.3)$$

onde A é a amostra teste e B é o controle.

A biodegradabilidade do teste, expressa em percentual, é calculada como sendo a razão entre o consumo líquido de oxigênio dissolvido (OD) na amostra, utilizando o oxímetro, e a demanda química de oxigênio (DQO) determinada conforme norma ASTM D1252, sendo expressa na seguinte fórmula:

$$\% \text{ Biodegradabilidade} = \frac{\text{Consumo de OD em A}}{\text{DQO}} \quad (3.4)$$

Observação: o consumo do oxigênio no frasco controle (ou também denominado branco), não deve exceder 30%.

5. Resultados e discussão

5.1 Sínteses através de polimerização radicalar convencional

5.1.1 Síntese de homopolímeros

Homo e copolímeros de diferentes naturezas químicas, ácido acrílico (A), estireno sulfonato de sódio (B), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (C), vinil sulfonato de sódio (D) e ácido vinil fosfônico (E), foram preparados através da polimerização radicalar convencional em meio aquoso e em solvente DMSO (dimetilsulfóxido).

Para o estudo inicial de homopolímeros em meio aquoso, foi utilizado persulfato de amônio como iniciador a 70 °C, conforme descrito na Tabela 12. A relação molar monômero/iniciador variou de 2 a 300 dependendo da massa molar final do polímero. Para um cálculo estimado da massa molar (\overline{Mn} teórico), foi utilizada a equação (1.10)³⁵.

Foram utilizados valores médios da literatura para: f (eficiência do iniciador), k_p (constante cinética de propagação), k_d (constante cinética de dissociação) e k_t (constante cinética de terminação), sendo os valores médios estimados em: 0,5, $1 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1 \times 10^7 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente³⁵. Porém, o cálculo do \overline{Mn} teórico foi utilizado apenas como referencial para os experimentos, uma vez que não existe linearidade entre conversão e a massa molar, além das reações de transferência de cadeia. Logo, a relação monômero/iniciador foi sendo ajustada de acordo com os experimentos a fim de se obter as massas molares próximas aos valores desejados.

No geral, conversões superiores a 96% foram obtidas, com exceção para a polimerização com ácido vinilfosfônico que apresentou uma conversão de 65%. Para o monômero estireno sulfonato de sódio (B), homopolímeros de diferentes massas molares foram sintetizados e observou-se uma maior dispersidade com o aumento da massa molar (diminuição da concentração de iniciador). Este fenômeno pode estar associado ao aumento da viscosidade da solução à medida que a massa molar aumenta, prejudicando a difusão das espécies presentes no meio. Com isso, a velocidade das reações de terminação reduz, aumentando a probabilidade da ocorrência de reações paralelas³⁵.

Especificamente para os homopolímeros de ácido acrílico (H-A 8 e H-A 9), foi necessário o uso do agente de transferência de cadeia ácido tioglicólico (TGA) para o controle da massa molar, uma vez que sem o uso do TGA, mesmo com alta concentração de iniciador (exemplo: relação monômero/iniciador próximo a 4) foram

obtidos produtos de alta massa molar (acima de 30.000 Da). Para o H-A8, foi utilizada uma relação [M]/TGA de 33,7, enquanto para o H-A 9 a relação foi de 79.

Tabela 12: Homopolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em meio aquoso, na temperatura de 70 °C, com tempo de reação de 5 horas.

CÓDIGO	Monômero	[M]/[I]	Conversão RMN %	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
H-B 1	NaSS	2,8	> 99%	800	1.000	1,3
H-B 2	NaSS	7,8	> 98%	13.000	33.900	2,6
H-B 3	NaSS	49	> 98%	25.600	82.300	3,2
H-B 4	NaSS	196	> 98%	43.100	244.950	5,7
H-D 5	SVS	300	> 96%	1.100	2.000	1,8
H-E 6	VPA	14,4	65%	790	1.200	1,5
H-C 7	AMPS	2,0	> 98%	790	940	1,2
H-A 8	AA	22,5	> 98%	795	1.000	1,3
H-A 9	AA	22,5	> 99%	7.600	15.200	2,0

Na Figura 24 estão ilustrados os diferentes homopolímeros sintetizados a partir da polimerização radicalar convencional.

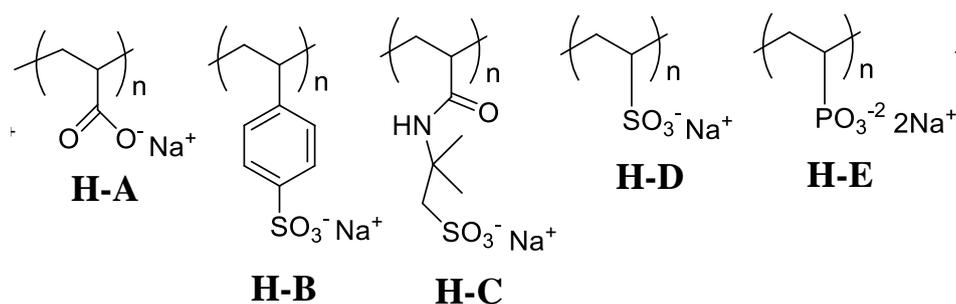


Figura 24: Estrutura dos homopolímeros sintetizados.

Para o caso do SVS, mesmo com baixa concentração de iniciador, foi possível obter altas conversões e baixa massa molar. Este fenômeno pode estar associado à baixa reatividade da dupla vinílica deste monômero, assim como a presença de algumas

impurezas, como: sulfato de sódio e ácido isetiônico, conforme certificado de análise fornecido pelo fabricante.

A baixa reatividade do monômero VPA está associada à posição do átomo de fósforo próximo à dupla ligação vinílica. O grupo fosfonato altera fracamente a reatividade da ligação dupla pelo seu caráter doador de elétrons, estabilizando o radical formado⁴⁸.

Para o desenvolvimento de moléculas com potencial aplicação como inibidores de incrustação, a estabilidade térmica é um parâmetro crítico a ser considerado. Como as condições de aplicação podem exceder a temperatura de 130 °C em meio oxidante de alta força iônica e alta pressão, os produtos podem formar subprodutos ao longo do tempo, prejudicando a eficiência. Dessa forma, as análises termogravimétricas podem ser utilizadas como ferramentas que auxiliam na compreensão da estabilidade térmica dos materiais. Comparando as análises termogravimétricas dos homopolímeros com massa molares equivalentes (H-E 6, H-C 7 e H-A 8), conforme a Figura 25 e ANEXO VII: Análises termogravimétricas, foi evidenciada uma decomposição térmica maior do homopolímero de AA (H-A 8), quando comparado ao homopolímero de AMPS (H-C 7) e homopolímero de VPA (H-E 6). O AMPS apresentou uma boa estabilidade térmica até 310 °C, considerando que a perda inicial até 128 °C é referente a voláteis e monômero livre não reagido. O homopolímeros de VPA mostrou decomposição superior ao homopolímero de AA com temperaturas de decomposição superior a 250 °C. O homopolímero de VPA também apresentou a menor perda de massa entre a série de homopolímeros avaliada entre as temperaturas de 400 e 600 °C. O maior teor de resíduos do homopolímero H-C 7 (AMPS) se deve à formação de óxidos de enxofre.

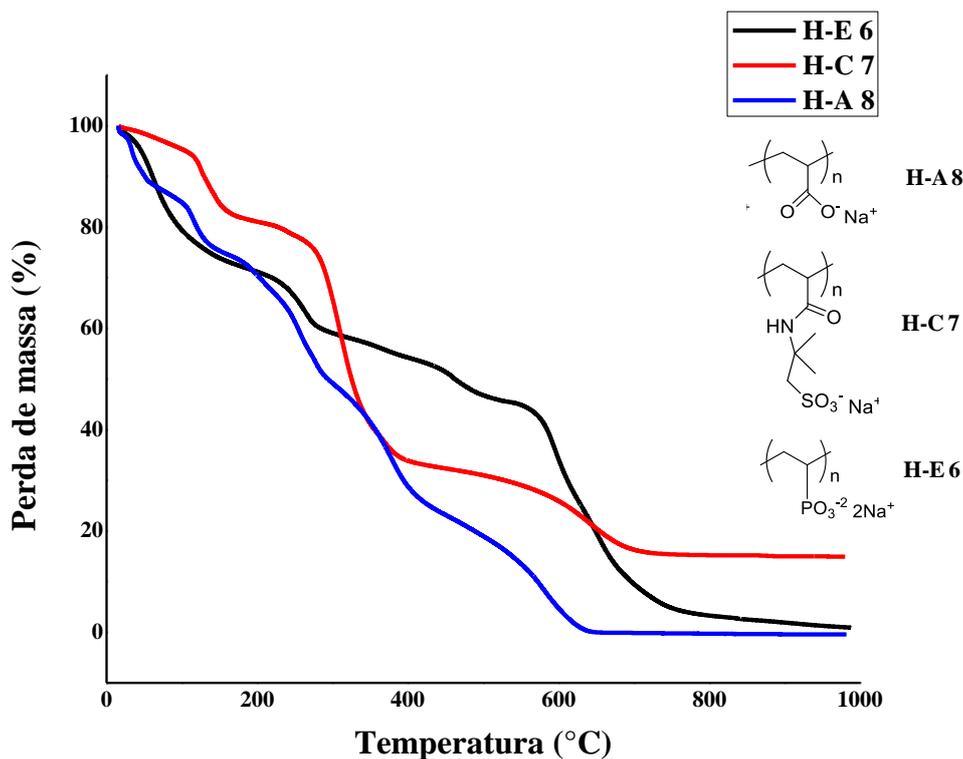


Figura 25: Termograma comparativo entre homopolímeros com massas molares equivalentes: H-E 6 (Mn 790 Da), H-C 7 (Mn 790 Da), H-A 8 (Mn 795 Da).

Nas análises termogravimétricas dos homopolímeros de NaSS com diferentes massas molares (H-B 2 e H-B 3), conforme Figura 26 e ANEXO VII: Análises termogravimétricas, foi observada a similaridade entre os materiais. O homopolímero de menor massa molar, H-B 2, apresentou uma decomposição térmica significativa entre 342 a 546 °C. Já para o H-B 3 o fenômeno foi observado entre as temperaturas de 445 °C e 532 °C.

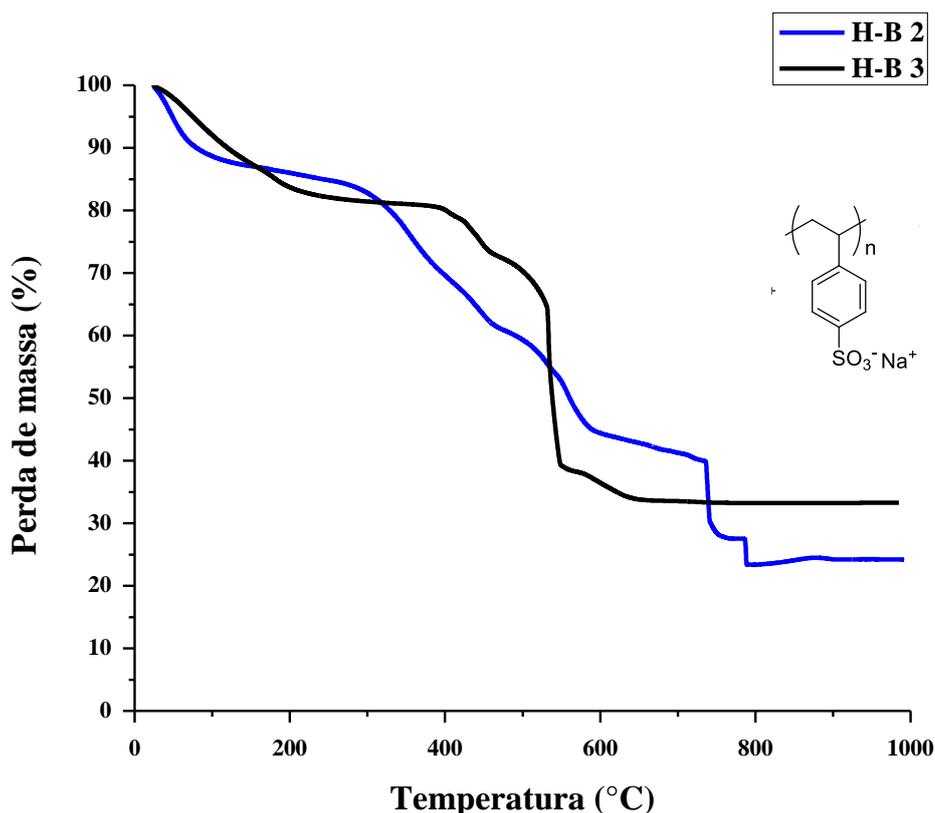


Figura 26: Termograma comparativo entre homopolímeros de NaSS com massas molares distintas: H-B 2 (Mn 13.000 Da), H-B 3 (Mn 25.600 Da).

Além das sínteses em meio aquoso, foram preparados homopolímeros em solvente DMSO (dimetilsulfóxido) com os seguintes monômeros: AA (A), NaSS (B), AMPS (C) e SVS (D). A escolha do DMSO se deve ao fato de este solvente viabilizar a solubilização de moléculas polares (como os monômeros) e apolares (como agentes RAFT específicos) que foram utilizadas no processo de polimerização RAFT. Para esta condição, foi utilizando o ACVA (ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)) como iniciador, devido a sua maior solubilidade em meio orgânico, se comparado ao persulfato. Os polímeros foram sintetizados em concentração mássica de 20%. Conforme Tabela 13, se obteve um bom controle reacional e reprodutibilidade utilizando o monômero estireno sulfonato de sódio (NaSS). Com o ácido acrílico, foi obtida elevada conversão em tempo reacional inferior, obtendo homopolímero de baixa massa molar (inferior a 1.000 Da). O homopolímero do AMPS apresentou alta dispersidade. Para o caso do SVS (vinilsulfonato de sódio) foi obtida a menor conversão

e a água utilizada na síntese foi devido à composição do monômero, que possui concentração de 35% em água.

O solvente aquoso tem a característica de formar ligações de hidrogênio com os monômeros utilizados neste trabalho, ocasionando alterações de k_p e k_t para valores de até vinte vezes maiores que em DMSO⁴⁹. Assim, é esperada uma redução na cinética reacional com o uso de DMSO. Isto foi evidenciado para o AMPS e SVS. Nos casos dos monômeros NaSS e AA, mesmo em DMSO foram obtidas conversões elevadas.

Tabela 13: Homopolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em DMSO, na temperatura de 100 °C.

CÓDIGO	Monômero	[M]/[I]	Solvente	t(h)	Conversão RMN %	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
H-A 10	AA	25	DMSO	4	>98	760	1.000	1,3
H-B11	NaSS	25	DMSO	4	82	4.220	8.640	2,0
H-B12	NaSS	20	DMSO	24	> 98	4.350	11.280	2,6
H-C 13	AMPS	25	DMSO	26	85	37.880	318.280	8,4
H-D 14	SVS	25	DMSO/ Água	26	82	2.180	3.120	1,4

Quanto aos testes de eficiência como inibidor de incrustação, apenas os homopolímeros sintetizados em água é que foram avaliados a fim de verificar a influência da massa molar e estrutura química dos materiais.

5.1.2 Síntese de copolímeros

Quanto ao preparo dos copolímeros em meio aquoso, foram realizados experimentos utilizando os mesmos monômeros empregados na síntese dos homopolímeros. Conforme descrito em capítulo anterior 2.5.2 (*Síntese de anti-incrustantes através da polimerização radicalar convencional*), normalmente emprega-se uma composição mista de monômeros carboxílicos e sulfônicos no preparo de copolímeros. O primeiro possui maior interação com os íons cálcio e bário. O segundo confere maior solubilidade do polímero formado no meio, além de favorecer a atuação

da molécula como anti-incrustante nos diferentes estágios de formação do cristal, como: nucleação, modificação do cristal e efeito dispersivo. Conforme dados presentes na Tabela 14, os copolímeros foram sintetizados em meio aquoso, utilizando persulfato de amônio como iniciador a 70 °C e com diferentes relações molares entre os monômeros. A concentração de monômeros foi mantida em 10% m/v. A relação molar monômero/iniciador variou de 3 a 20, visando à obtenção de polímeros de menor massa molar. O tempo médio para a síntese dos copolímeros foi de 21 horas. À exceção quanto a estes parâmetros foi o copolímero C-AC 6. Este copolímero de ácido acrílico/AMPS foi sintetizado a temperatura de 85 °C, utilizando peróxido de hidrogênio como iniciador a 35% de concentração, conforme descrito por Rodrigues e Sanders⁴¹. Diferentemente dos demais copolímeros sintetizados em mini-reator Easy Max 102 da Mettler-Toledo (apresentando toda carga monomérica desde o início da reação), o C-AC 6 foi sintetizado adicionando lentamente os monômeros e iniciador por um período de 4 horas.

No geral, as sínteses dos copolímeros em mini-reator, que contém toda concentração de monômeros e iniciador desde o início, apresentaram uma alta dispersidade quando a relação monômero/iniciador utilizada foi superior a 10. Também foram obtidos curvas de SEC com perfil bimodal (conforme Figura 27), indicando a existência de frações de massas molares distintas, ou formação de homopolímeros. Este fenômeno pode estar associado à diferença de reatividade dos monômeros utilizados, ocasionando uma taxa de reação cruzada mais lenta, favorecendo a reação de terminação. Os valores de massa molar obtidos para os diferentes copolímeros estão dispostos na Tabela 14.

Em relação ao NaSS, a presença do grupo sulfônico retirador de elétrons aumenta a reatividade em comparação ao monômero estireno⁵⁰. Dessa forma, em relação aos monômeros utilizados, a seguinte ordem decrescente de reatividade é esperada: NaSS, AA, AMPS e VPA.

Especificamente para o copolímero VPA e ácido acrílico (C-AE 4), conforme já evidenciado na síntese do homopolímero, foi obtida baixa conversão reacional para o monômero VPA. A alta dispersidade do copolímero também pode estar relacionada à diferença de reatividade dos monômeros AA e VPA.

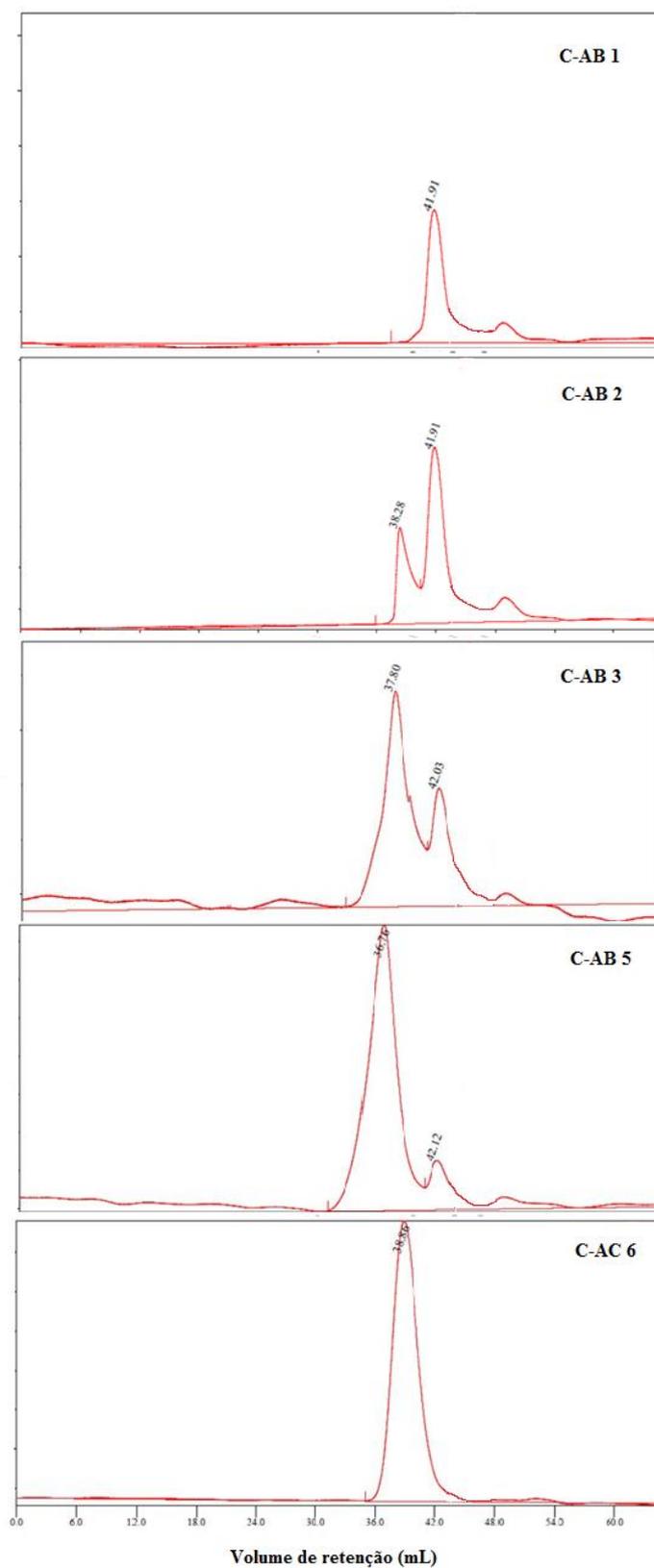


Figura 27: Comparativo das análises de cromatografia de exclusão por tamanho, mostrando o perfil bimodal dos copolímeros C-AB 2, C-AB 3 e C-AB 5.

Tabela 14: Copolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em meio aquoso.

CÓDIGO	Composição monomérica	Relação [M]/[I]	Relação molar inicial	Composição final por RMN- ¹ H	Conversão RMN %	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
C-AB 1	AA:NaSS	4,0	1:1	1:1	> 99%	950	1.580	1,6
C-AB 2	AA:NaSS	7,5	1:1	1:1	> 99%	11.140 / 940	15.710 / 1.240	1,4
C-AB 3	AA:NaSS	16,0	1:1	1:1	> 99%	16.130 / 750	61.580 / 1.000	3,8
C-AE 4	AA:VPA	18,0	1:1	2,5:1	AA - 100% VPA - 40%	1.310	45.360	34,5
C-AB 5	AA:NaSS	19,0	2:1	2:1	> 99%	38.690	173.000	4,5
C-AC 6	AA:AMPS	11,5	2:1	2:1	75%	5.680	17.460	3,1

Análises termogravimétricas foram realizadas comparando diferentes copolímeros, conforme resultados dispostos na Figura 28 e no ANEXO VII: Análises termogravimétricas. Os copolímeros preparados a partir de AA e NaSS (C-AB 1 e C-AB2), apresentaram termogramas similares, apesar das diferenças de massas molares, com decomposição acentuada a partir 279 °C para o copolímero C-AB 1 e acima de 300 °C para o copolímero C-AB 2. O copolímero obtido a partir dos monômeros AA e AMPS (C-AC 6), apresentou degradação superior até 200 °C, se comparado aos demais copolímeros, mas que pode estar associada a presença de monômero livre. Acima desta temperatura, apresentou decomposição térmica significativa nas temperaturas de 379 °C e 675 °C.

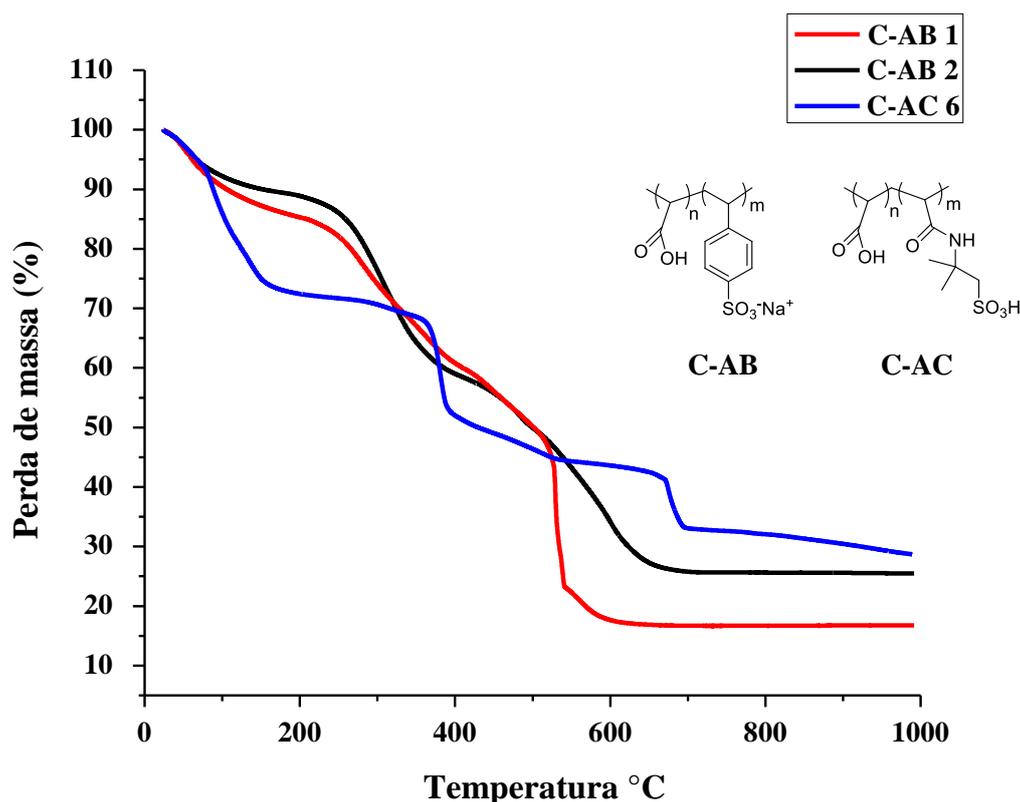


Figura 28: Termograma comparativo entre os diferentes copolímeros. C-AB 1 (Mn 950 Da), C-AB 2 (Mn 11.140/940 Da), C-AC 6 (Mn 5.680 Da).

Além da síntese dos copolímeros em água, foram realizadas sínteses de copolímeros em DMSO, conforme Tabela 15. Para este caso, as reações foram realizadas a 100 °C, utilizando ACVA como iniciador e concentração mássica de monômeros em 20%. Os copolímeros obtidos apresentaram elevada dispersidade. Dos monômeros sulfonados avaliados, o SVS foi o que apresentou a menor conversão.

Tabela 15: Copolímeros obtidos através da polimerização radicalar convencional em DMSO, na temperatura de 100 °C.

CÓDIGO	Composição monomérica	Relação Molar inicial	Composição final por RMN_H ¹	[M]/[I]	Tempo (h)	Conversão RMN %	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
C-AC 7	AA:AMPS	1:1	1:1	50	24	98	32.570	413.780	12,7
C-AB 8	AA:NaSS	1:1,5	1:2	25	40	87	12.420	142.460	11,5
C-AD 9	AA:SVS	1:1,5	1:0,75	50	40	71	2.650	118.280	44,6

Em ambos solventes utilizados, água e DMSO, foi possível obter copolímeros com elevada conversão, principalmente utilizando os monômeros sulfonados NaSS e AMPS em combinação com ácido acrílico. Para o caso do DMSO, a maior relação monômero/iniciador utilizada, assim como a temperatura de 100° C são fatores que contribuem para o aumento da dispersidade evidenciada.

5.1.3 Conclusões parciais

Diferentes homo e copolímeros foram sintetizados em solvente aquoso e em DMSO, obtendo produtos com diferentes massas molares e dispersidades. Os solventes como a água e o DMSO foram utilizados por questões de solubilidade para as polymerizações RAFT, que serão abordadas a partir do capítulo 5.2.

Tanto homo- como copolimerizações utilizando o monômero VPA apresentaram baixa conversão reacional. Portanto, este monômero não foi utilizado posteriormente em polymerizações RAFT. O mesmo critério foi utilizado para o monômero SVS que, apesar de ter apresentado melhor conversão que o VPA, demonstrou cinética inferior ao AMPS e NaSS. Por este motivo também não foi utilizado na polymerização RAFT.

Os monômeros sulfonados NaSS e AMPS proporcionaram incremento na estabilidade térmica de copolímeros preparados com ácido acrílico, conforme resultados das análises termogravimétricas.

5.2 Sínteses através da polymerização RAFT

Para o estudo de reações utilizando a técnica de polymerização RAFT, foram escolhidos majoritariamente os monômeros que apresentaram maior conversão na polymerização radicalar convencional, tais como: ácido acrílico (A), estireno sulfonato de sódio (B), e o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico (C). O azo iniciador ACVA (ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico)) foi o utilizado em todas as polymerizações, com o sistema inertizado.

Como na polymerização RAFT existe linearidade entre conversão e massa molar⁸, e negligenciando a existência de cadeias oriundas diretamente do iniciador, pode-se estimar a massa molar numérico média teórica ($M_{n,th}$), conforme equação (1.12)⁴²:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 MW_{mon} \alpha}{[RAFT]_0} + MW_{RAFT} \quad (1.12)$$

Onde $[M]_0$ é número de mols do monômero, MW_{mon} é a massa molar do monômero, α é a conversão, $[\text{RAFT}]_0$ é o número de mols do agente RAFT, MW_{RAFT} é a massa molar do agente RAFT.

5.2.1 Síntese de homopolímeros

Os agentes RAFT CPP e CMP foram avaliados na síntese de homopolímeros com diferentes monômeros e condições reacionais, a fim de otimizar as condições experimentais.

Especificamente para o agente RAFT CPP, as condições de polimerização foram avaliadas inicialmente utilizando o monômero NaSS. Conforme dados dispostos na Tabela 16, os testes de polimerização foram realizados para uma massa molar numérica média teórica calculada ($M_{n,th}$) de 10.000 Da para 100% de conversão (equação 1.12). Foram exploradas variáveis como:

- Concentração do agente RAFT/concentração do iniciador [CTA/I]: utilizadas razões de 10, 5 e 2,5.
- Variação de temperatura: 70 e 100 °C.
- Variação de solvente: água, DMSO, DMSO/água, DMF/água
- Tempo reacional.

Dentre as variáveis exploradas de forma independente, os melhores resultados foram obtidos utilizando a relação [CTA]/[I] igual a 5. No geral, a temperatura de 100 °C é que propiciou maior conversão. O sistema aquoso não foi efetivo para a solubilização do CPP. Mesmo com adições equimolares de hidróxido de sódio (o meio alcalino propicia a formação de uma interação iônica com o grupo ácido carboxílico terminal do CPP), não foi possível solubilizar totalmente o agente RAFT. Na síntese R1H-B 6 foi utilizada a mistura DMF/água na relação mássica de 3/1, onde a mesma também não se mostrou efetiva para tornar o sistema homogêneo. Já a mistura DMSO/água na proporção mássica de 2/1, foi avaliada na síntese R1H-B 7, onde, apesar da alta conversão, proporcionou um aumento significativo da dispersidade. Estudos apontam que o uso de solvente aquoso por longos tempos reacionais podem ocasionar a hidrólise do CPP, levando ao aumento da dispersidade⁵¹. Por este motivo, o DMSO foi escolhido como solvente, conforme os resultados dispostos na Tabela 16.

Dessa forma, a melhor reprodutibilidade das reações de polimerização foi obtida conforme sínteses R1H-B 8 e R1H-B 9, obtendo conversões próximas a 65% com

dispersidade inferior a 2. À medida que a conversão aumenta, ocorre o aumento das etapas de terminação e transferência de cadeia e, conseqüentemente, da dispersidade⁸.

O processo de desgaseificação foi utilizado nas reações R1H-B 10 e R1H-B 11. Para estas, foram realizados sucessivos procedimentos de congelamento em nitrogênio líquido e posterior aplicação de pressão reduzida, procedimento este denominado como desgaseificação, conforme descrito por Dietzsch e colaboradores⁹. Apesar das altas conversões obtidas tanto em água como em DMSO, mesmo a 70 °C, os produtos obtidos apresentaram dispersidade acima de 2,0.

Tabela 16: Otimização das condições de polimerização dos homopolímeros de estireno sulfonato de sódio (NaSS). Iniciador utilizado: ACVA. Agente RAFT utilizado: CPP.

CÓDIGO	[CTA]/ [I]	[M]/ [I]	SOLVENTE	% [M] _w	T.° C	t(h)	Conversão por RMN %	<i>M_{n,th}</i>	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
R1H-B 1	10	48	DMSO	20	100	23	13,5	1.350	Não realizado, pois não precipitou em metanol		
R1H-B 2	10	48	DMSO	20	70	23	11,0	1.110	Não realizado, pois não precipitou em metanol		
R1H-B 3	5	48	DMSO	20	100	23	17,0	1.700	Não realizado, pois não precipitou em metanol		
R1H-B 4	5	48	DMSO	10	100	18	16,9	1.690	1.570	3.410	2,2
R1H-B 5	2,5	48	DMSO	20	100	24	91,7	9.170	6.310	14.160	2,2
R1H B 6	5	48	DMF/ÁGUA 3/1	20	100	24	22,8	2.280	2.780	6.280	2,3
R1H-B 7	5	48	ÁGUA/DMSO 2/1	15	100	70	92,6	9.260	170800 / 7133	577100 / 12400	3,4/ 1,7
R1H-B 8	5	50	DMSO	20	100	66	65,6	6.560	4.020	7.460	1,8
R1H-B 9	5	48	DMSO	20	100	23	67,9	6.790	6.250	11.930	1,9
R1H-B 10*	5	47	ÁGUA	20	70	21	99,5	9.950	15.890	86.670	5,4
R1H-B 11*	5	47	DMSO	20	70	21	66,2	6.620	5.250	11.650	2,2

* Desgaseificação

O emprego do DMSO como solvente para as polimerizações com o agente RAFT CPP, apesar da melhoria em solubilidade, pode ter ocasionado o aumento da constante de transferência de cadeia para o solvente Cs, se comparado a água, conforme dados dispostos na Tabela 17 para a polimerização do estireno. Este fenômeno pode justificar a dificuldade de se obter conversões acima de 65%.

Tabela 17: Constante de transferência de cadeia para os solventes água e DMSO, utilizando o monômero estireno a 60 °C^{8,52}.

Solvente	Cs x 10 ⁴
Água	0,006 a 0,3
DMSO	0,5

Além do monômero NaSS, estudos de homopolimerização RAFT foram realizados com CPP utilizando os monômeros AMPS e ácido acrílico, conforme Tabela 18 e Tabela 19. Nestes casos, utilizando as mesmas condições reacionais otimizadas para o NaSS, porém com longo tempo de reação, foi possível obter conversões superiores a 60% e dispersidades inferiores a 2,0.

Tabela 18: Homopolimerizações com AMPS. Iniciador utilizado: ACVA. Agente RAFT utilizado: CPP. Temperatura: 100 °C. Solvente: DMSO. [CTA]/[I] = 5. Concentração mássica: 20%.

CÓDIGO	[M]/[I]	M _n th	t (h)	Conversão por RMN %	M _n (Da)	M _w (Da)	Đ
R1H-C 12	23	500	165	< 10	540	1.900	3,5
R1H-C 13	47	6320	150	63,2	6.480	12.230	1,9

Tabela 19: Homopolimerizações com ácido acrílico (AA). Iniciador utilizado: ACVA. Agente RAFT utilizado: CPP. Temperatura: 100 °C. Solvente: DMSO. [CTA]/[I] = 5. Concentração mássica: 20%

CÓDIGO	[M]/[I]	M _n th	t (h)	Conversão por RMN %	M _n (Da)	M _w (Da)	Đ
R1H-A 14	136	6.120	150	61,2	9.780	19.270	2,0
R1H-A 15	66	3.575	150	71,5	3.160	6.340	2,0
R1H-A 16	66	3.350	118	67,0	4.490	8.190	1,8

No geral, para os três monômeros avaliados com CPP (NaSS, AMPS e AA), foi possível a obtenção de homopolímeros com dispersidade inferior a 2 com conversões aproximadas entre 60 a 65%.

Porém, pelas dificuldades encontradas na solubilização em meio aquoso utilizando o CPP, somadas as dificuldades de conversão e controle de dispersidade, novos estudos foram conduzidos utilizando o agente RAFT CMP (ácido 2-(1-carboxi-1 metiletilsulfaniltiocarbonilsulfanil)-2-metilpropiónico), cujos resultados são apresentados na Tabela 20.

A combinação de solventes metanol/água mostrou efetividade na solubilização do CMP e monômeros. No teste com DMSO combinado com CMP (R2H-B 18), foi obtida baixa conversão. O processo de desgaseificação foi realizado nos experimentos R2H-B 17 e 18. Neste caso, foi possível observar que, para temperatura de 70 °C, o solvente DMSO proporcionou uma menor conversão reacional.

Para os três monômeros avaliados (NaSS, AMPS e AA), altas conversões foram obtidas utilizando o CMP como agente RAFT. Porém, os produtos obtidos apresentaram dispersidade superior a 2,0. Um das causas pode estar relacionada à alta conversão obtida, onde existe aumento de reações paralelas (transferência de cadeia e terminação). Outra causa, conforme já abordado na polimerização convencional, é a utilização do solvente aquoso.

Tabela 20: Homopolimerizações realizadas com o agente RAFT CMP. Iniciador utilizado: ACVA. Temperatura: 70 °C.

CÓDIGO	MONÔMERO	[CTA]/[I]	[M]/[I]	SOLVENTE	% [M] _w	M _n th (Da)	t(h)	Conversão por RMN %	M _n (Da)	M _w (Da)	Đ
R2H-B 17*	NaSS	6,7	317	ÁGUA/ METANOL 2/1	14	10.000	21	> 95%	2.460	6.510	2,6
R2H-B 18*	NaSS	6,7	317	DMSO	20	1400	21	14	650	1.440	2,2
R2H-B 19	NaSS	5	238	ÁGUA/ METANOL 2/1	16	10.000	24	> 95%	1.420	3.140	2,2
R2H-B 20	NaSS	5	42	ÁGUA/ METANOL 1,5/1	20	2.000	95	> 99%	500	5.140	> 5
R2H-C 21	AMPS/ Na	5	237	ÁGUA/ METANOL 2/1	20	10.000	24	> 95%	8.450	18.020	2,1
R2H-C 22	AMPS/ Na	5	42	ÁGUA/ METANOL 2/1	18	2.000	95	> 99%	2.620	5.270	2,0
R2H-A 23	AA	5	675	ÁGUA/ METANOL 2/1	20	10.000	22	> 98%	1.190	1.480	1,2
R2H-A 24	AA	5	120	ÁGUA/ METANOL 1,5/1	18	2.000	95	> 99%	2.050	4.130	2,0

* Desgaseificação

Realizando um comparativo entre homopolimerizações preparadas pela polimerização radicalar convencional e RAFT, para ambos os casos, foi possível obter dispersidade próximo a 2,0 com massa molares inferiores a 10.000 Da. Apenas com o uso do agente RAFT CMP é que foi possível obter altas conversões, conforme conversões obtidas pela polimerização radicalar convencional. Neste caso, as altas conversões no uso do processo RAFT, assim como o excessivo tempo reacional, podem ter favorecido o aumento da dispersidade no processo denominado controlado, devido aos entrecruzamentos de cadeias poliméricas que podem ocorrer nestas condições⁸.

5.2.2 Síntese de copolímeros

Para a síntese dos copolímeros pela técnica RAFT, os experimentos foram realizados conforme condições já pré-estabelecidas para os homopolímeros, tais como:

- Mantida a concentração mássica de monômeros em 20%;
- Mantida a relação agente RAFT/iniciador ([CTA]/[I]) em 5,0;

- Polimerizações com CPP utilizando DMSO a 100 °C;
- Polimerizações com CMP em meio aquoso ou água/metanol a 70 °C.

Retornando ao contexto de inibidores de incrustação poliméricos, as principais combinações de grupos funcionais utilizadas para os copolímeros envolvem a presença dos grupos carboxílico e sulfônico. Dessa forma, os experimentos foram conduzidos polimerizando os grupos sulfônicos (AMPS e NaSS) com ácido acrílico. Um experimento foi realizado com vinilsulfonato de sódio (SVS) em combinação com ácido acrílico na síntese R1C-AD 4. Porém, baixa conversão foi obtida conforme já evidenciado inclusive em polimerizações convencionais.

Inicialmente, foi investigada a copolimerização simultânea dos monômeros visando à obtenção de polímeros estatísticos. Na Tabela 21 estão dispostos os principais resultados obtidos.

Tabela 21: Síntese de copolímeros estatísticos utilizando a técnica de polimerização RAFT. Iniciador utilizado para os experimentos: ACVA; Relação [CTA]/[I] = 5; Concentração dos monômeros mantida em 20% sobre a massa de solvente

CÓDIGO	MONÔMERO	RELAÇÃO MOLAR INICIAL	RELAÇÃO MOLAR FINAL	CTA	[M]/[I]	SOLVENTE	T ° C	t(h)	Conversão por RMN %	M _n th (Da)	M _n (Da)	M _w (Da)	Đ
R1C-AB 1	AA:NaSS	40:60	25:75	CPP	50	DMSO	100	66	50,1	5.000	8.020	14.810	1,8
R1C-AB 2	AA:NaSS	40:60	30:70	CPP	70	DMSO	100	120	60,4	6.000	5.740	10.890	1,9
R1C-AC 3	AA:AMPS	40:60	40:60	CPP	70	DMSO	100	120	60,0	6.000	8.800	15.260	1,7
R1C-AD 4	AA:SVS	45:55	100:0	CPP	97	DMSO	100	120	< 10	800	840	2.710	3,2
R2C-AC 1	AA:AMPS	79:21	81:29	CMP	99	ÁGUA	70	23	97,5	9.750	12.080	20.330	1,7

De forma geral foram obtidos copolímeros com dispersidade inferior a 2 para ambos os agentes RAFT utilizados (CPP e CMP) e massas molares próximas ao valor teórico. A conversão reacional foi superior ao utilizar o CMP frente ao CPP, dado este já evidenciado na síntese dos homopolímeros. O CMP possui maior solubilidade em água que o CPP, condição esta que favorece o uso do CMP em polimerização aquosa.

Além das polimerizações RAFT estatísticas, foram realizados experimentos de obtenção de polímeros em bloco através da adição sequencial dos monômeros, conforme resultados descritos nas Tabela 22 e Tabela 23. Para garantir a formação do bloco é importante iniciar a polimerização RAFT com o monômero menos reativo. A habilidade do grupo de saída polimérico para fragmentação em um macro-radical e reiniciar a polimerização é de importância vital para o sucesso da formação do bloco. Se o segundo monômero for menos reativo ou formar a espécie radicalar estável, é recomendável utilizar um macro agente RAFT com grupo de saída com maior estabilidade. Caso esta regra não seja seguida, existe a possibilidade de obtenção de mistura de homopolímeros⁸.

Para o estudo, foram realizados experimentos empregando o macroagente RAFT a partir do AA, AMPS e NaSS. Dessa forma, diferentes copolímeros em bloco foram obtidos:

- Dibloco: RB1C-AB 1, apresentando a composição dos monômeros ácido acrílico e NaSS.
- Tribloco com núcleo sulfonado: sendo a síntese RB2C-AC 4, com composição monomérica AMPS e ácido acrílico.
- Tribloco com núcleo carboxilado: sendo RB2C-AB 1e RB2C-AB 2 utilizando ácido acrílico e NaSS e RB2C-AC 3 com ácido acrílico e AMPS.

Tabela 22: Síntese de copolímeros em bloco utilizando a técnica de polimerização RAFT. Iniciador utilizado para os experimentos: ACVA; Relação [CTA]/[I] = 5; Temperatura: 70 °C.

CÓDIGO	MACRO RAFT	Mn MACRO RAFT (Da)	AGENTE RAFT	TIPO	[M]/[CTA]	SOLVENTE	% [M] _w	t(h)	CONVERSÃO POR RMN %
RB1C-AB 1	R1H-A 16	4.490	CPP	Dibloco	15	ÁGUA	20	118	> 98%
RB2C-AB 1	R2H-B 19	1.420	CMP	Tribloco	50	ÁGUA	20	118	> 99%
RB2C-AB 2	R2H-B 20	500	CMP	Tribloco	6,5	ÁGUA	20	93	> 99%
RB2C-AC 3	R2H-C 22	2.620	CMP	Tribloco	35	ÁGUA	20	93	> 99%
RB2C-AC 4	R2H-A 25	2.050	CMP	Tribloco	14	ÁGUA/ MeOH 3:1	15	93	> 98%

Para a síntese dos copolímeros em bloco, foram obtidas altas conversões reacionais (maiores que 98%), porém apresentaram alta dispersidade. Este fenômeno pode estar associado às altas conversões obtidas, assim como o elevado tempo reacional que tendem a maximizar as reações secundárias. Além disso, os macro agentes RAFT obtidos apresentaram uma dispersidade próxima a 2,0, contribuindo para o aumento da dispersidade do produto final. Para a síntese RB2C-AC 4, foi necessário ajuste com metanol para solubilizar o meio reacional.

A formação do bloco pode ser verificada através do comparativo das curvas de cromatografia de exclusão por tamanho, Figura 29 à Figura 33. É possível verificar um deslocamento da curva para maiores valores de massa molar, se comparado ao homopolímero macro-RAFT. Devido à baixa massa molar dos macroagentes RAFT e a curva de calibração utilizada, estes sinais se sobrepõem algumas vezes aos denominados “trash peaks” que indicam o final da análise de SEC.

Tabela 23: Síntese de copolímeros em bloco utilizando a técnica de polimerização RAFT.

CÓDIGO	ESTRUTURA DOS COPOLÍMEROS EM BLOCO	RELAÇÃO MOLAR FINAL RMN ^1H	M_n^{th} (Da)	M_n (Da)	M_w (Da)	\bar{D}
RB1C-AB 1		AA:NaSS 4:1	8.000	3.400	15.710	4,6
RB2C-AB 1		AA:NaSS 7:1	5.000	35.100	70.360	2,0
RB2C-AB 2		AA:NaSS 2,5:1	5.000	3.540	9.850	2,8
RB2C-AC 3		AA:AMPS 2,5:1	5.000	3.480	10.840	3,1
RB2C-AC 4		AA:AMPS 2:1	5.000	2.960	14.630	4,9

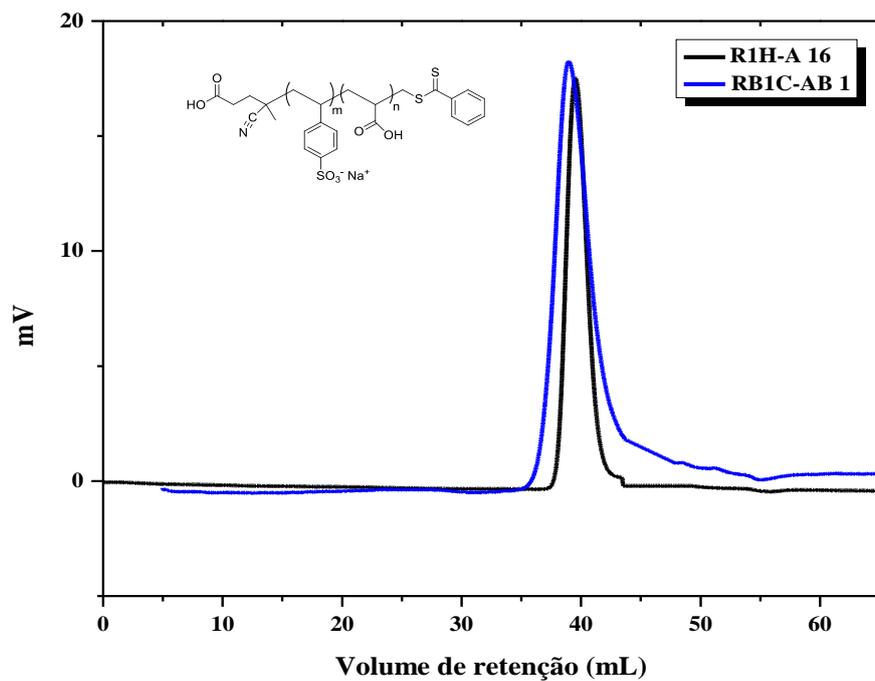


Figura 29: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R1H-A 16 e do RB1C-AB 1.

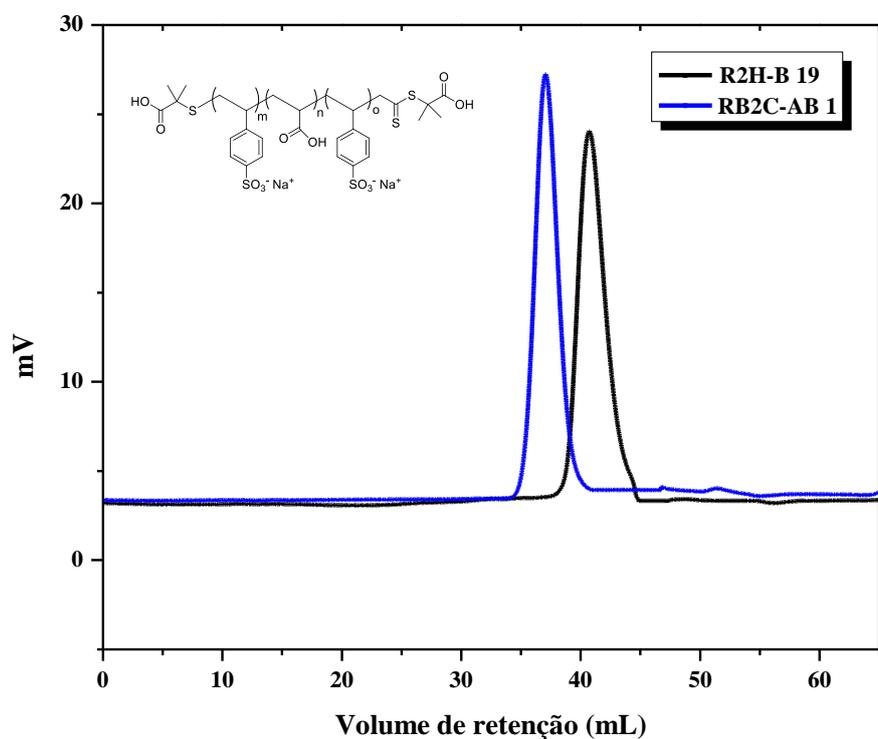


Figura 30: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-B 19 e do copolímero RB2C-AB 1.

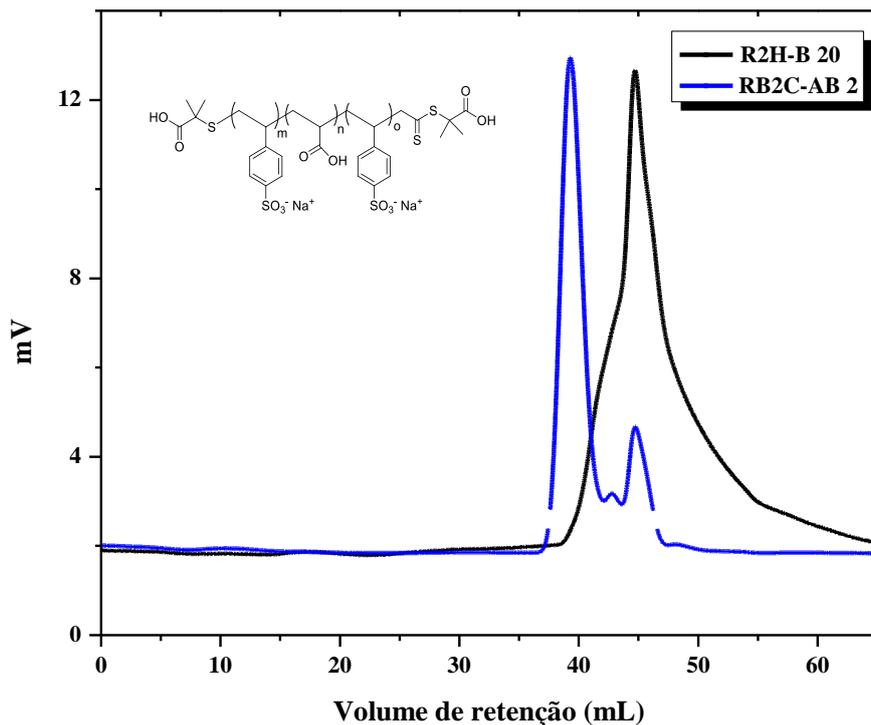


Figura 31: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-B 20 e do RB2C-AB 2.

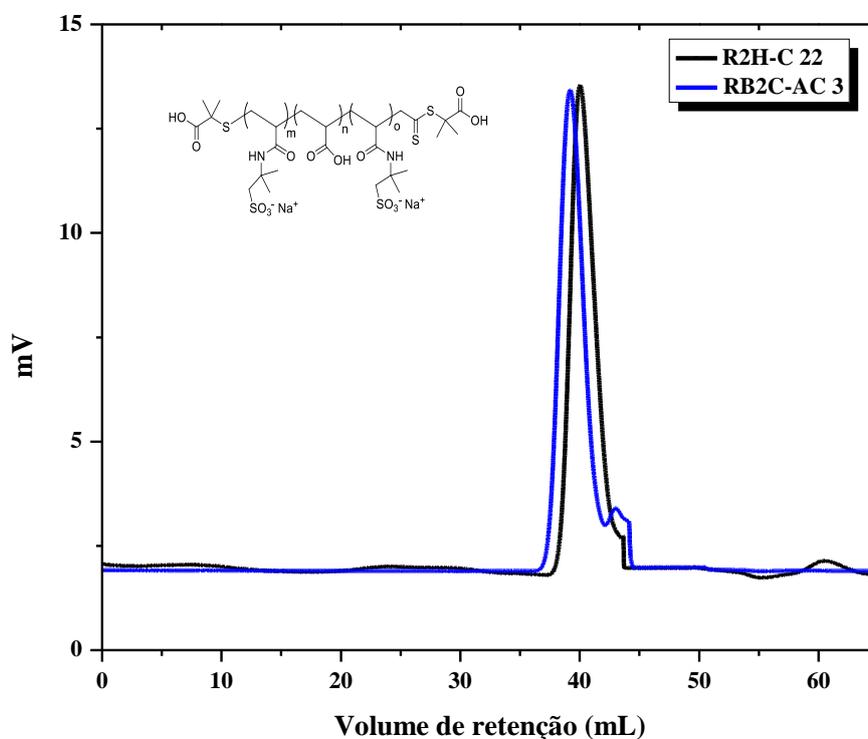


Figura 32: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-C 22 e do RB2C-AC 3.

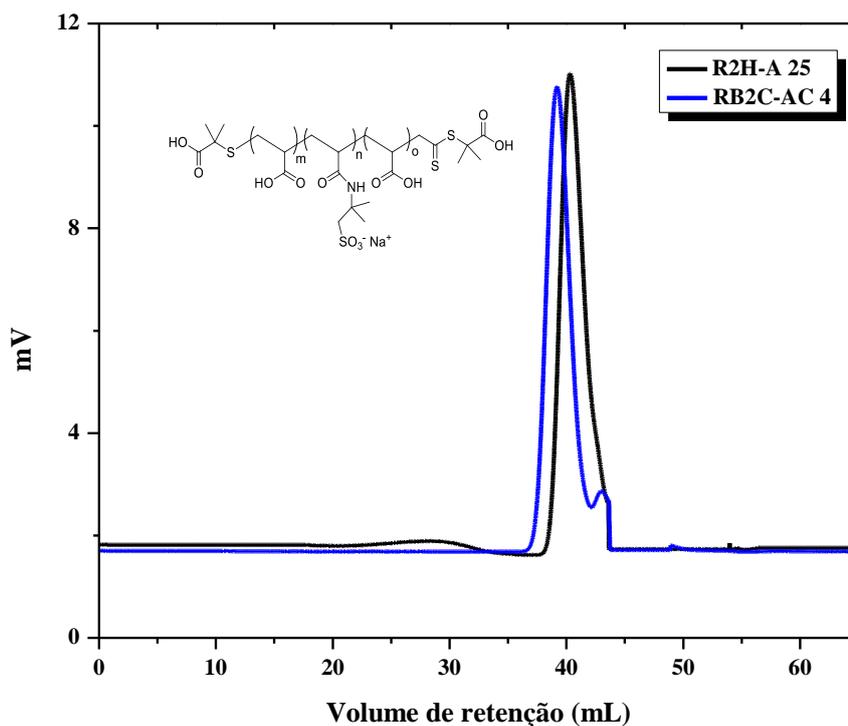


Figura 33: Comparativo das análises por cromatografia de exclusão por tamanho do macro-RAFT R2H-A 25 e do RB2C-AC 4.

Para o caso dos cromatogramas apresentados na Figura 31, foi observado um segundo pico no copolímero em bloco RB2C-AB 2, no volume de retenção de 45 mL, que equivale ao volume de retenção do macro-RAFT R2H-B 20. A mistura de polímeros distintos no material final obtido está relacionada à alta dispersidade do macro-RAFT preparado na primeira etapa.

O comparativo entre as análises termogravimétricas de diferentes copolímeros RAFT mostraram uma redução da estabilidade térmica do material, em relação a homo e copolímeros convencionais. A presença dos grupos funcionais tritio e tioésteres nos copolímeros RAFT pode ocasionar uma redução na estabilidade térmica. Conforme resultados mostrados na Figura 34 e no Anexo VII: Análises termogravimétricas, todos os copolímeros RAFT apresentaram duas decomposições térmicas significativas em temperaturas inferiores que os copolímeros convencionais, sendo a primeira entre a faixa de 110 a 120 °C e a segunda entre 207 e 266 °C. O copolímero em bloco RAFT RB1C-AB 1, que utiliza o agente RAFT CPP, apresentou menor estabilidade térmica que os copolímeros obtidos utilizando o agente RAFT CMP. Apesar do copolímero em bloco RB2C-AB 1 apresentar o maior valor de massa molar da série avaliada (M_n

35.100 Da), foi observado apenas um pequeno incremento na estabilidade térmica em relação ao seu análogo de massa molar inferior (RB2C-AB 2). Os copolímeros em bloco utilizando CMP apresentaram estabilidade térmica levemente superior acima dos 300 °C, quando comparados ao copolímero estatístico utilizando o mesmo agente RAFT (R2C-AC 1).

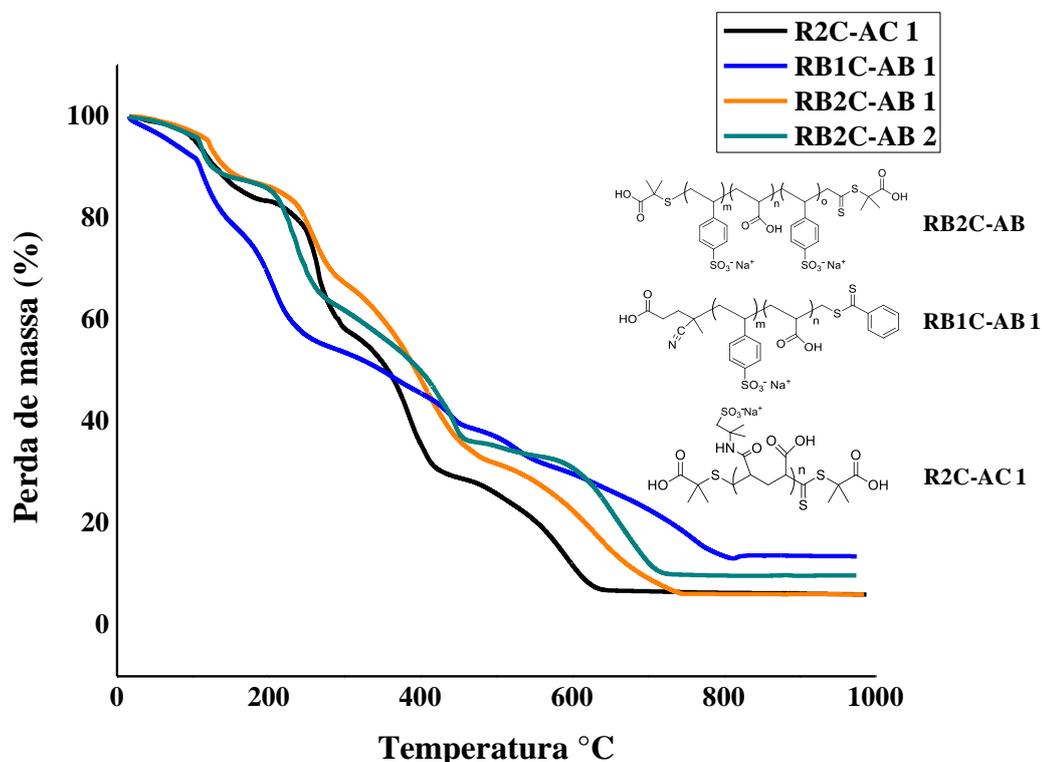


Figura 34: Termograma comparativo entre os diferentes copolímeros RAFT.

5.2.3 Conclusões parciais

No estudo realizado com homopolímeros RAFT de NaSS, AA e AMPS, foi possível obter conversões acima de 65% e dispersidade inferior a 2,0 utilizando o agente RAFT CPP, sendo a melhor relação RAFT/iniciador ($[CTA]/[I]$) de 5,0. A baixa solubilidade do CPP em água acarretou o emprego majoritário do solvente DMSO. Dessa forma, tanto o emprego do solvente DMSO (que pode aumentar as reações de transferência de cadeia), como a temperatura de 100 °C (utilizada visando à melhoria da conversão), são variáveis que podem acarretar o aumento da dispersidade.

No estudo de homopolímeros utilizando o agente RAFT CMP foi possível obter altas conversões reacionais (acima de 95%) para os monômeros: NaSS, AA e AMPS. A

mistura de solventes água/metanol foi efetiva na solubilização dos materiais. Foi possível também trabalhar em condição mais branda de polimerização (70 °C). Mesmo assim, no geral, a maioria dos materiais sintetizados apresentou dispersidade superior a 2,0.

No estudo dos copolímeros estatísticos obtidos via processo RAFT foi possível a obtenção de materiais com dispersidade inferior a 2,0 com ambos agentes RAFT (CPP e CMP). Para o CMP, a conversão foi superior a 95 %, enquanto que para o CPP a conversão foi de até 60 %, fenômeno este que pode estar associado à maior constante de transferência de cadeia para o solvente DMSO se comparada à água.

Quanto à obtenção dos polímeros em dibloco e tribloco, a conversão ficou acima de 95 %. Porém, o elevado tempo reacional, assim como a dispersidade dos macroagente-RAFT utilizados refletiram no aumento da dispersidade dos materiais finais obtidos.

5.3 Avaliação da eficiência dos homopolímeros

Para a avaliação quanto à eficiência como inibidores de incrustação, os homopolímeros obtidos pela polimerização em solução denominada convencional foram submetidos a diferentes condições de teste, utilizando a combinação de metodologias de eficiência estática e dinâmica.

Os resultados obtidos pelas avaliações de eficiência realizadas com os homopolímeros e das etapas de homopolimerização, possibilitaram a seleção dos principais monômeros a serem utilizados para a síntese dos polímeros em bloco. Homopolímeros obtidos pela polimerização RAFT não foram avaliados quanto a eficiência como inibidores de incrustação, uma vez que testes preliminares com maior controle na dispersidade não ocasionaram incremento em eficiência.

5.3.1 Avaliação da eficiência estática

Inicialmente, os homopolímeros foram investigados na presença de eletrólitos em três condições distintas de salinidade, conforme descrito na Tabela 24. Uma condição específica para sulfatos (condição 1), outra para carbonatos (condição 2) e, por fim, uma condição mista englobando sulfatos e carbonatos (condição 3).

A predição das incrustações foi realizada utilizando software fornecido pela empresa Dorf Ketal que se baseia nas equações de Pitzer^{14,27}.

Tabela 24: Condições utilizadas para avaliação dos diferentes produtos obtidos quanto à eficiência como inibidor de incrustação.

PARÂMETRO	CONDIÇÃO SULFATOS (1)	CONDIÇÃO CARBONATO (2)	CONDIÇÃO MISTA (3)
SALINIDADE (ppm)	91.269	112.065	234.730
POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO PREVISTO POR SOFTWARE			
CALCITA (CaCO₃)	-	1.640 ppm	207 ppm
ANIDRITA (CaSO₄)	1316 ppm	-	-
CELESTITA (SrSO₄)	288 ppm	-	83 ppm
BARITA (BaSO₄)	160 ppm	-	49 ppm

Na Tabela 25 são apresentados os testes de eficiência estática dos homopolímeros sintetizados nas diferentes condições salinas (1, 2 e 3). Ocorre uma grande diferença de eficiência comparando os tempos de 1 e 24 h de análise, que é normal devido ao favorecimento da incrustação com o aumento do tempo. Análises realizadas em 1 h possibilitam a avaliação da inibição por nucleação pelos produtos. Já em 24 h, é possível avaliar a eficiência do inibidor de incrustação pela modificação do cristal, uma vez que o tempo de contato é superior.

Tabela 25: Resultados dos testes de eficiência estática de diferentes polímeros nas três diferentes condições salinas. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm. Os percentuais de eficiência foram obtidos em relação ao teste em branco, sem a adição de inibidor.

EFICIÊNCIA ESTÁTICA %								
	BaSO ₄ - 1 (50° C)		CaSO ₄ - 1 (50° C)		SrSO ₄ - 1 (50° C)		CaCO ₃ - 2 (90° C)	CaCO ₃ - 3 (120° C)
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	24 h	30 h
H-B 1	20	8	52	0	41	35	0	49
H-B 2	34	11	20	13	41	45	3	74
H-B 3	16	10	27	38	22	36	0	70
H-B 4	12	9	61	0	31	31	15	58
H-D 5	2	0	58	4	16	6	0	42
H-E 6	0	0	85	0	23	8	45	32
H-C 7	1	0	68	0	22	18	3	41
H-A 8	94	27	32	0	79	37	0	6
H-A 9	75	17	14	0	60	14	30	ND

*ND: dado não disponível.

Considerando homopolímeros de massas molares semelhantes (entre 790 a 1.100 Da), mas com grupos iônicos distintos (como sais monosódicos de: benzeno sulfônico, amido-2-metilpropanosulfônico, ácido sulfônico, ácido fosfônico e ácido carboxílico), pode-se observar no caso específico da condição 1, que apresenta três incrustações distintas de sulfato, BaSO₄, CaSO₄ e SrSO₄, uma performance significativamente superior quanto à inibição de sulfato de bário e estrôncio dos homopolímeros obtidos a partir do ácido acrílico após 1 hora (H-A 8), conforme Figura 35. Para o sulfato de cálcio, o homopolímero de ácido acrílico não apresentou eficiência significativa. Já o homopolímero com VPA (H-E 6) apresentou a melhor eficiência para sulfato de cálcio em uma hora, seguido pelos homopolímeros sulfonados (H-C 7, H-D 5 e H-B 1).

Para as avaliações de eficiência estática realizadas em 24 horas, Figura 36, todos os homopolímeros apresentaram um decréscimo de eficiência, principalmente para sulfato de cálcio. Apenas os homopolímeros obtidos a partir do NaSS e AA apresentaram alguma eficiência quanto à inibição dos sulfatos de estrôncio e bário. É esperada a eficiência de grupos carboxílicos envolvendo íons divalentes devido à forte energia de fixação⁴. Surpreendentemente, comparando com outros grupos sulfônicos, o

incremento na eficiência observado utilizando o monômero NaSS pode estar relacionado ao impedimento espacial oriundo pela presença do grupo aromático.

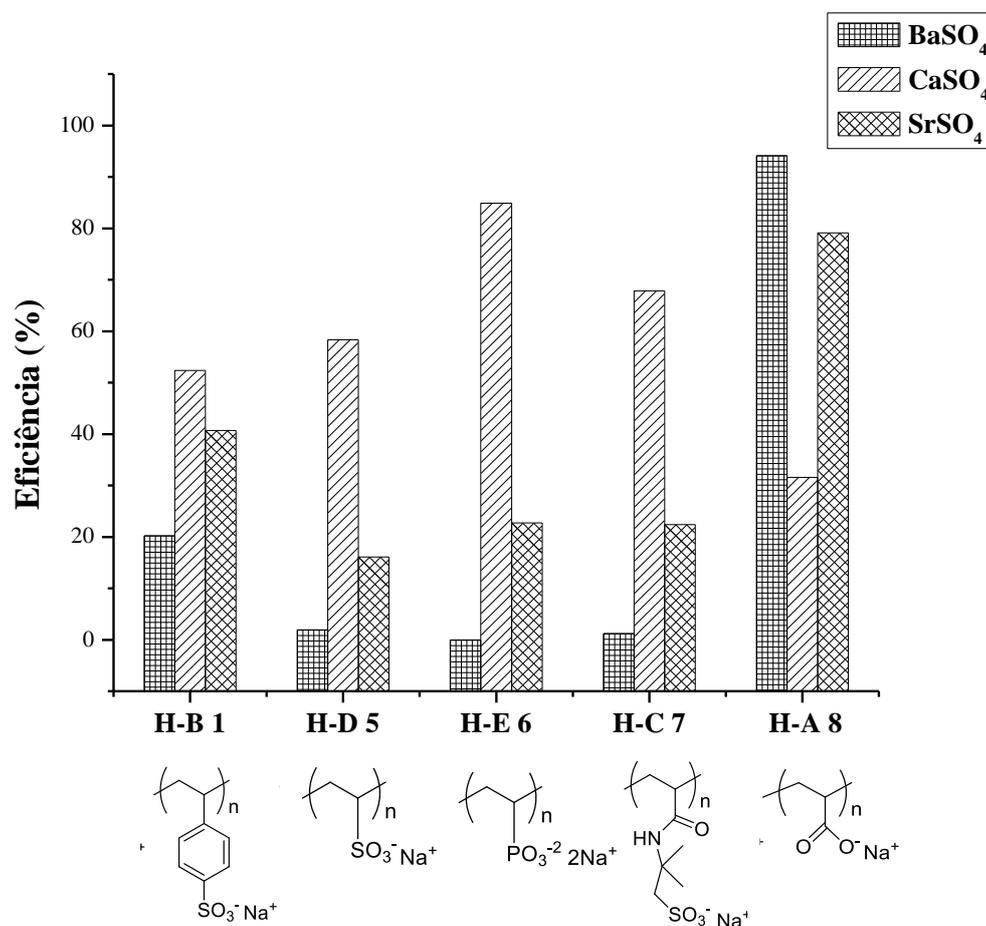


Figura 35: Eficiência estática de homopolímeros com massa molar entre 790 a 1.100 Da para a condição de sulfatos. Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 1 hora de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.

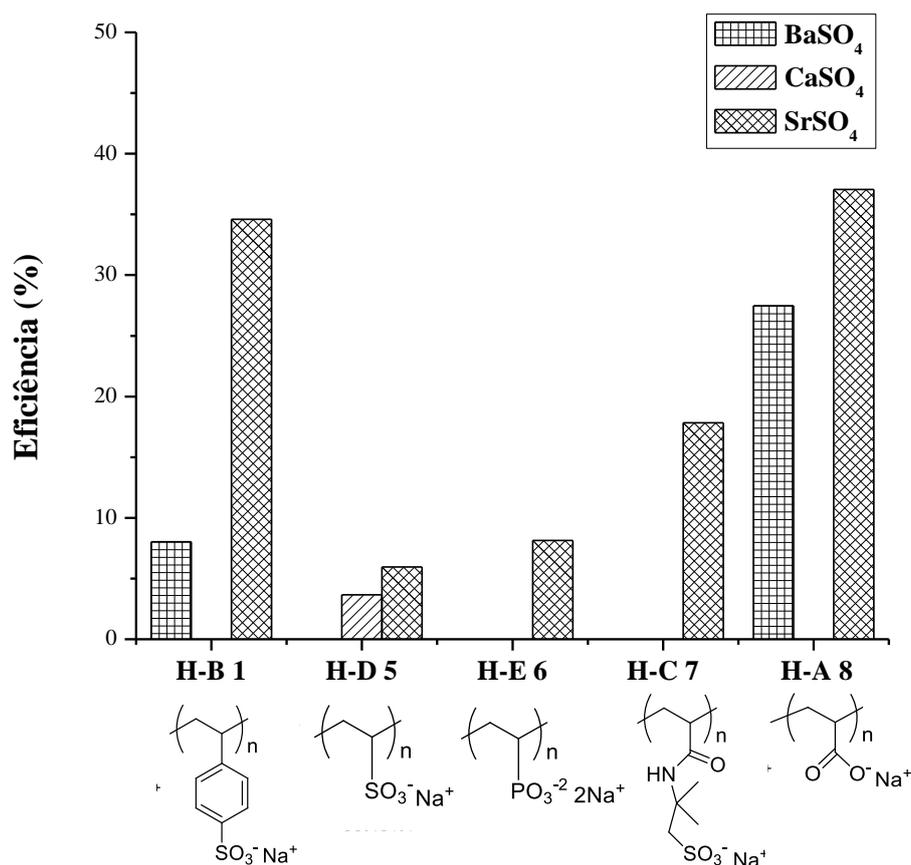


Figura 36: Eficiência estática de homopolímeros com massa molar entre 790 a 1.100 Da para a condição de sulfatos. Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 24 horas de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.

A influência da massa molar na eficiência estática foi investigada em 1 hora, Figura 37, e em 24 horas, conforme resultados dispostos na Figura 38. Analisando os resultados obtidos com o poli(ácido acrílico), foi observado que o aumento da massa molar (H-A 9), assim como o tempo de exposição ao teste (24 horas), reduz a eficiência deste tipo de homopolímero em todos os sulfatos analisados (bário, estrôncio e cálcio). Os polímeros derivados do ácido acrílico tendem a apresentar baixa tolerância a íons divalentes, prejudicando a sua solubilidade⁵³. No caso dos homopolímeros derivados do NaSS, a solubilidade dos polímeros com o aumento da massa molar não é tão afetada quanto aos sintetizados com AA, devido a presença do grupo sulfônico. Considerando os resultados obtidos com o teste de 1 hora, que está relacionado com o mecanismo de inibição à nucleação, pode-se observar uma tendência do decréscimo de eficiência para os sulfatos de bário, estrôncio e cálcio com o aumento da massa molar. O

homopolímero H-B 4 pode ser considerado uma exceção, o que pode estar relacionado com a sua alta dispersidade ($\mathcal{D} > 5$). Para o caso dos homopolímeros obtidos com NaSS, os testes de eficiência em 24 horas (Figura 38) não mostraram uma influência significativa entre variação de massa molar e eficiência para sulfato de bário e estrôncio. Para a inibição de sulfato de cálcio, apenas os homopolímeros H-B 2 e H-B 3 com massa molares de 13.000 e 25.600 Da, respectivamente, é que apresentaram eficiência.

O melhor resultado de eficiência para sulfato de bário e estrôncio, tanto em 1 como em 24 horas, foi obtido com o homopolímero de massa molar de 13.000 Da (H-B 2). Para o sulfato de cálcio, melhor resultado de inibição foi em 1 hora para o H-B 4 (43.000 Da) seguido pelo H-B 3 (25.600 Da) no tempo de 24 horas. Estes resultados sugerem que, além dos homopolímeros de NaSS modificarem os cristais em crescimento, podem atuar pelo mecanismo de dispersão, propiciando a neutralização de cargas e minimizando as interações dos íons divalentes com os sítios ativos do cristal.

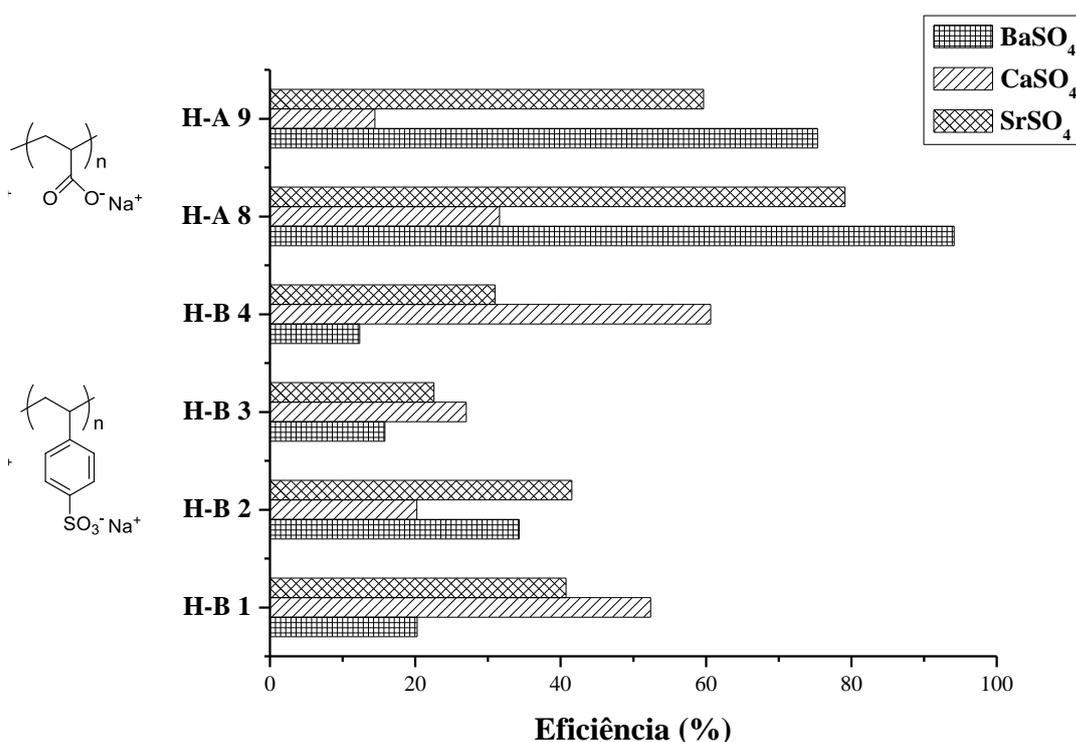


Figura 37: Eficiência estática para a condição de sulfatos dos diferentes homopolímeros variando a massa molar: NaSS (de 800 a 43.100 Da), AA (de 795 a 7.600 Da). Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 1 hora de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.

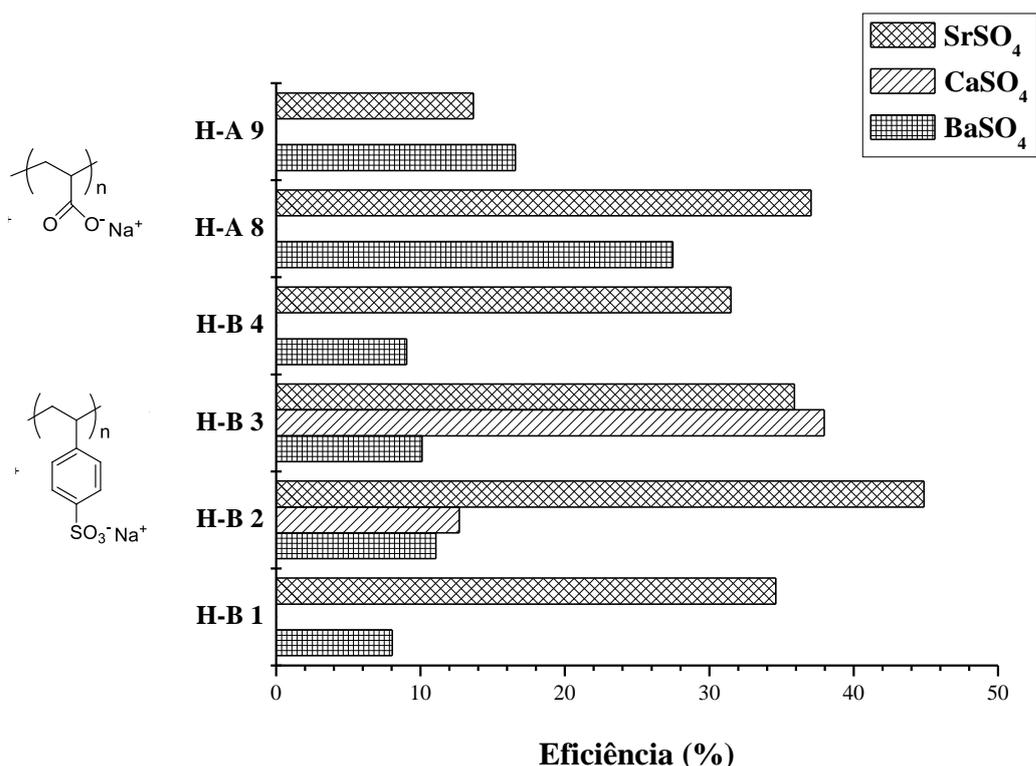


Figura 38: Eficiência estática para a condição de sulfatos dos diferentes homopolímeros variando a massa molar: NaSS (de 800 a 43.100 Da), AA (de 795 a 7.600 Da). Temperatura: 50 °C. Análise quantitativa de metais em solução realizada após 24 horas de teste. Dosagem de polímero fixada em 5 ppm.

Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.

A evidência na modificação da morfologia das incrustações formadas na condição de sulfato, ocasionada pelos diferentes homopolímeros, foi confirmada através das análises de MEV, conforme Figura 39. Como comparação, a mistura de incrustações com morfologia bipiramidal rômica obtida a partir da solução sem a dosagem de inibidor está apresentada na Figura 39a (Branco). Alterações na morfologia do cristal foram observadas principalmente para o homopolímeros de VPA (H-E 6) e AA (H-A 8), sugerindo que estes homopolímeros atuam eficientemente na modificação dos cristais. No caso dos homopolímeros sulfonados, não foram observadas alterações significativas na morfologia dos cristais como H-C 7 e H-D 5. Para os homopolímeros obtidos a partir do NaSS foi observada alteração na morfologia, principalmente com os homopolímeros de maior massa molar da série.

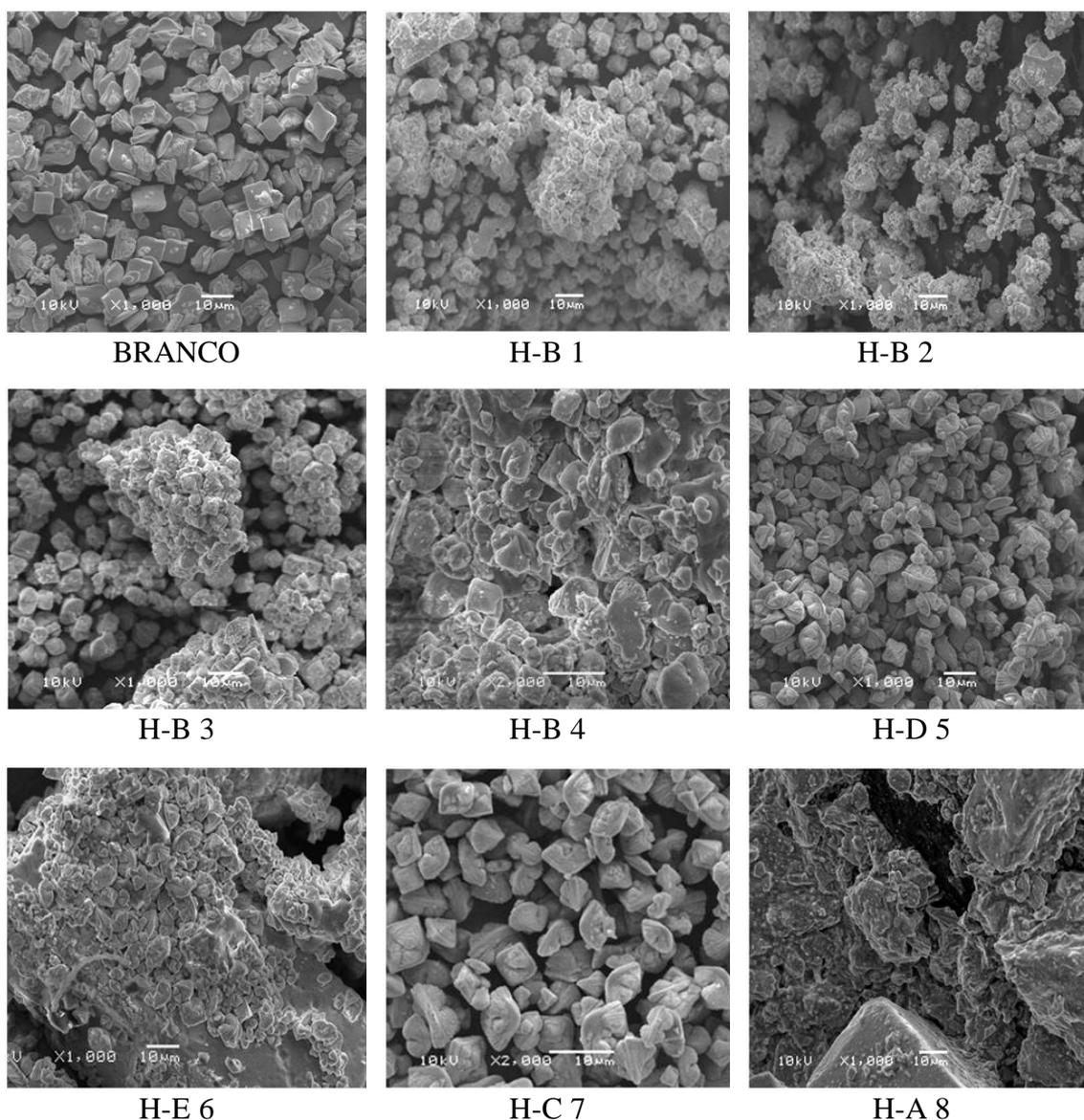


Figura 39: Resultados de MEV das incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática referente a condição sulfatos (1) com diferentes homopolímeros, após 24 horas de teste.

Para a condição de carbonato de cálcio (2), o homopolímero de VPA (H-E 6) apresentou o melhor resultado de eficiência, seguido do homopolímero com AA (H-A 9) e NaSS (H-B 4) de maior massa molar, conforme Figura 40. Estes dados são equivalentes aos dados reportados na literatura, uma vez que derivados de fósforo formam complexos estáveis com cálcio⁵⁴, fenômeno este já evidenciado através de estudos por dinâmica molecular, onde o grupo fosfônico apresenta, por mol, a maior energia de interação molecular de superfície com a calcita⁴.

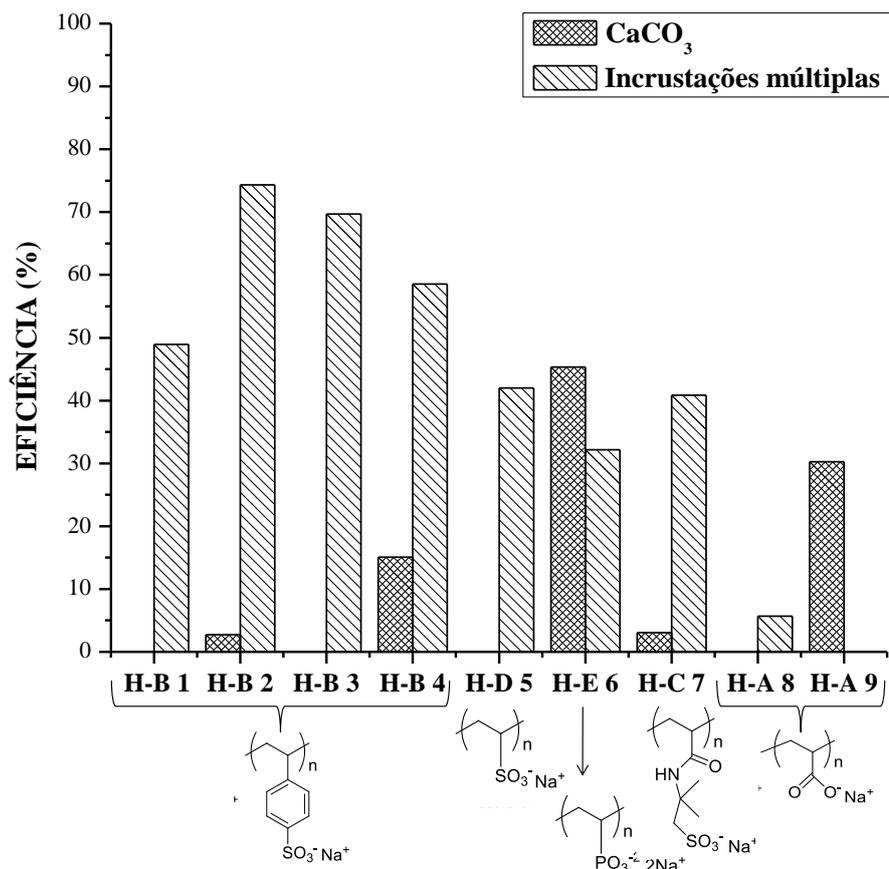


Figura 40: Eficiência estática dos diferentes homopolímeros nas condições de carbonato de cálcio e de incrustações múltiplas (neste também monitorando a concentração de cálcio). Temperatura para a condição de carbonato: 90 °C. Temperatura para a condição de incrustações múltiplas: 120 °C. A determinação de cálcio foi realizada após 24 horas de teste. A dosagem dos polímeros fixada em 5 ppm.

Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.

Análises de MEV das incrustações foram realizadas após o teste de eficiência estática para a condição de carbonato, conforme Figura 41. A calcita possui a classe cristalográfica hexagonal escalenoédrica¹⁷, o que favorece o depósito e incrustação como estrutura regular, conforme a imagem do teste em branco (sem a adição do inibidor de incrustação). Todos os homopolímeros utilizados no teste ocasionaram alterações na morfologia do cristal se comparado ao branco. Este comportamento pode estar associado à formação de vaterita e aragonita, que são polimorfos da calcita⁵⁵. Aragonita pode apresentar estrutura colunar ou fibrosa, ocasionalmente em formas

helictíticas ramificadas denominadas *flos-ferri* ("flores de ferro") que estão associadas às minas de ferro.

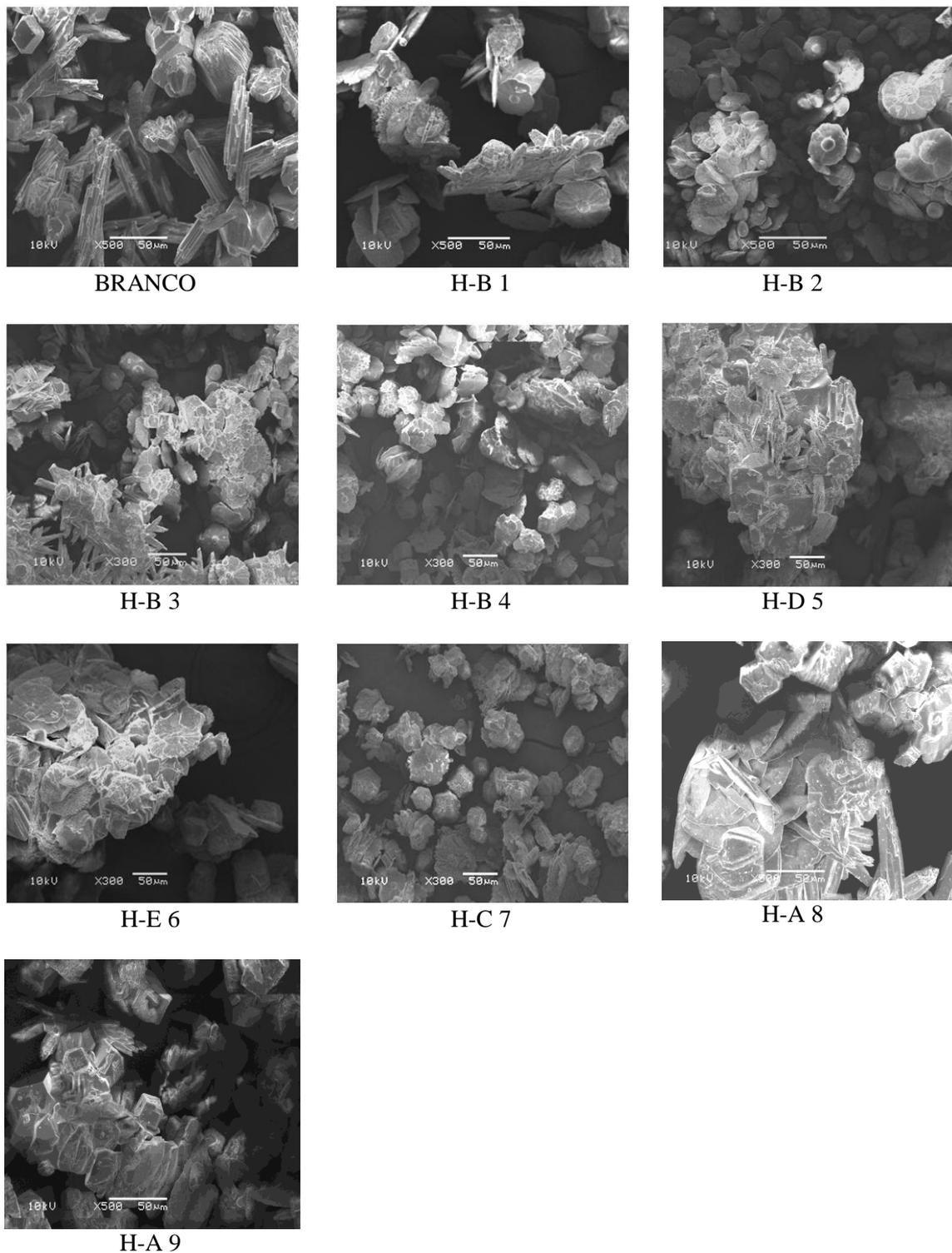


Figura 41: Resultados de MEV das incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática referente à condição carbonato (2) com diferentes homopolímeros, após 24 horas de teste.

A fim de evidenciar a existência das espécies polimórficas, foram realizadas análises de raios-X de incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática na condição de carbonato (branco e H-B 2), sendo os difratogramas comparados com os espectros dos polimorfos do carbonato de cálcio obtidos da literatura, conforme Figura 42. De acordo com os difratogramas obtidos, foi possível evidenciar um aumento das intensidades nas regiões em 2θ : 24,6, 27,1, 32,5, 43,8 e 50,2°. Tais regiões são relativas à morfologia vaterita, induzida pela presença do homopolímero H-B 2. Em outras palavras, o H-B 2 retardou a cinética de formação da calcita, induzindo a formação de outras espécies polimórficas menos estáveis. O mesmo não ocorreu com a amostra do branco, cujo difratograma apresentou majoritariamente sinais referentes à calcita.

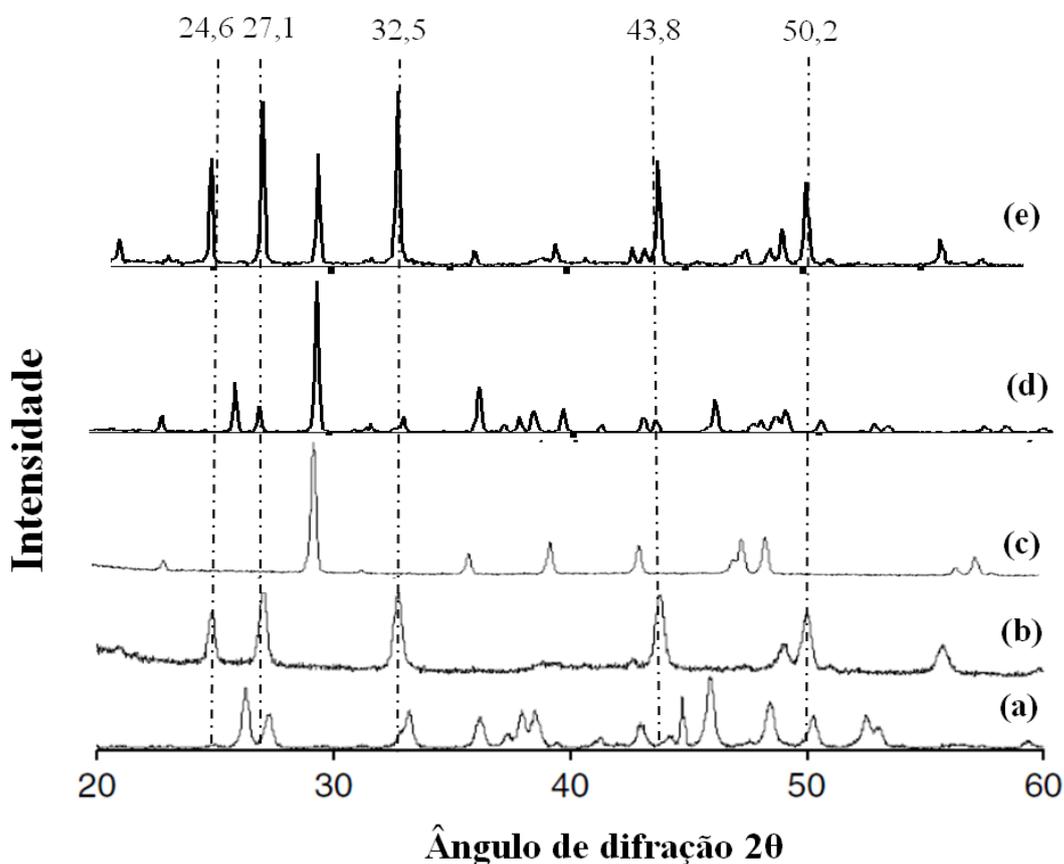


Figura 42: Comparativo entre os espectros de difração de raio-X: (a) aragonita⁵⁵, (b) vaterita⁵⁵, (c) calcita⁵⁵; e incrustações obtidas pelo teste de eficiência estática na condição de carbonato, após 24 horas de teste: (d) branco (sem a dosagem de inibidor de incrustação); (e) H-B 2 (dosagem de 5 ppm do homopolímero).

Na condição de múltiplas incrustações (3), que possui elevada salinidade, a temperatura do teste foi de 120 °C. Para este teste, foi apenas realizada a quantificação dos íons cálcio após 24 horas. Os melhores resultados, conforme Figura 40, foram observados utilizando homopolímeros do NaSS, na faixa de massa molar entre 13.000 a 25.600 Da. É importante observar que para a condição de incrustações múltiplas, que possui um meio de alta força iônica, os homopolímeros de NaSS apresentaram a menor perda de eficiência ao longo do tempo. Este comportamento pode indicar que o homopolímero atua preferencialmente no mecanismo de inibição do crescimento do cristal. O monômero NaSS possui uma maior deslocalização eletrônica devido à presença do anel aromático, favorecendo a interação intermolecular com a superfície dos cristais em crescimento, assim como a dispersão de espécies divalentes pela neutralização de cargas, maximizando a eficiência^{5,7}.

A baixa eficiência observada para os homopolímeros de AA deve-se a menor solubilidade deste no meio com alta salinidade⁵⁶.

Não foi possível realizar o estudo de microscopia para esta condição, uma vez que o sólido obtido apresentou comportamento higroscópico, impossibilitando o preparo de amostras para análise de MEV.

5.3.2 Avaliação da eficiência dinâmica

Testes de eficiência dinâmica foram realizados utilizando o equipamento DSL (*Dynamic Scale Looping*) com a condição de incrustações múltiplas (3), que possui: alta salinidade, incrustações de sulfato e carbonato, alta temperatura e pressão. Conforme resultados dispostos na Figura 43, homopolímeros com massas molares equivalentes foram selecionados para avaliação da eficiência nesta condição. Comparando com o branco, sem a adição de inibidor, todos os homopolímeros apresentaram eficiência, propiciando um aumento do tempo necessário para o aumento do diferencial de pressão. O melhor resultado de eficiência foi com o homopolímero de VPA (H-E 6), onde o diferencial de pressão aumentou linearmente com o tempo, com resultado inferior a 7 psi após 30 minutos de teste. Para os monômeros sulfonados (H-B 1, H-D 5 e H-C 7), os mesmos apresentaram comportamento similar, apresentando resultados superiores de eficiência se comparado ao H-E 6 em tempos inferiores a 10 minutos. Porém, após este tempo, a pressão apresentou crescimento exponencial, chegando a 10 psi em tempos de 26,5, 20 e 24 minutos, respectivamente. Como o teste de DSL apresenta fluxo laminar e baixo tempo de residência, era esperada uma melhor eficiência do homopolímero de

VPA (H-E 6) atuando na inibição da nucleação, devido à forte interação do grupo fosfônico com íons divalentes.

Os homopolímeros de ácido acrílico não foram contemplados neste teste. De acordo com os resultados de eficiência estática obtidos para a condição de incrustações múltiplas, ambos homopolímeros H-A 8 e H-A 9 não apresentaram eficiência após 24 horas de teste. Este fenômeno pode estar relacionado a baixa solubilidade que o homopolímero de ácido acrílico possui no meio de alta força iônica⁵⁶.

Para os homopolímeros preparados a partir do monômero NaSS, a avaliação de eficiência dinâmica foi realizada variando a massa molar. Comparando H-B 1 (800 Da), H-B 2 (13.000 Da) e H-B 4 (43.100 Da), o melhor resultado de eficiência com 2 ppm de dosagem foi utilizando o homopolímero H-B 2, conforme Figura 44. Este resultado sugere que a massa molar tem uma importância significativa na eficiência dos inibidores de incrustação. Inicialmente, aumentando a massa molar (comparando H-B 1 e H-B 2), ocorre uma melhora da eficiência. Isto provavelmente devido a maior adsorção do H-B 2 na superfície do cristal, induzindo a uma morfologia irregular, não cristalina. Porém, com o aumento da massa molar, ocorre uma redução da eficiência, conforme observado para o H-B 4. Esta perda de eficiência pode estar associada a redução da solubilidade do homopolímero de maior massa molar. Aumentando a dosagem do H-B 2 para 4 ppm, foi observada a melhoria da eficiência, demonstrando que a eficiência deste homopolímero pode ser otimizada.

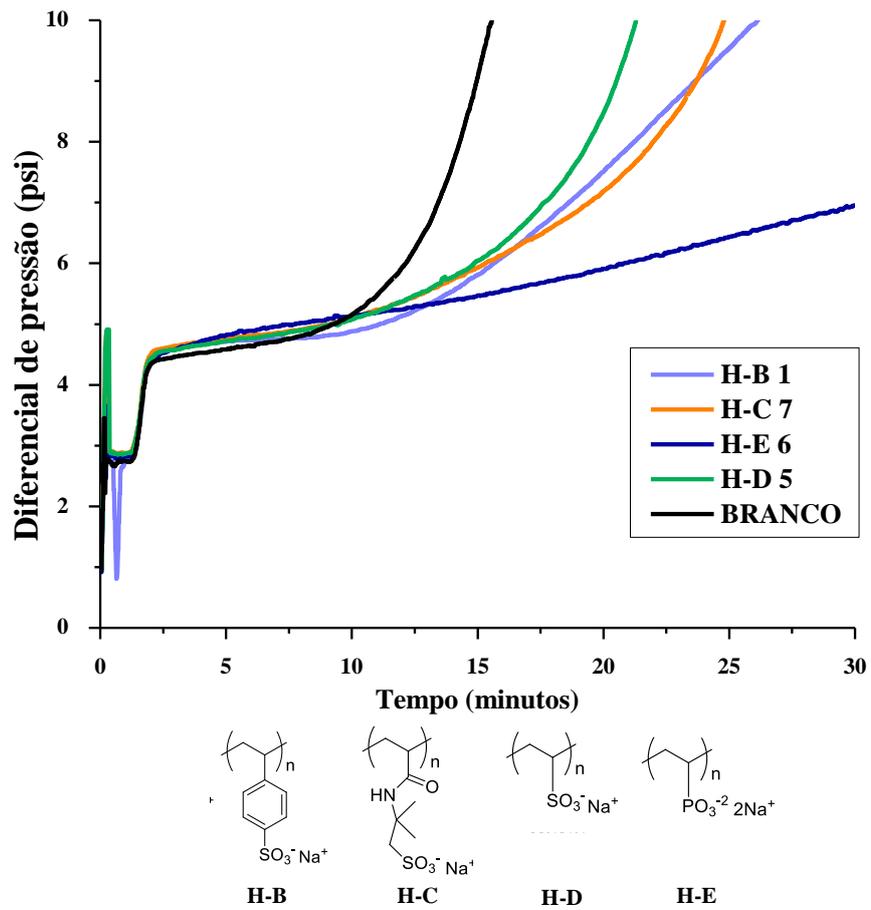


Figura 43: Resultado de eficiência dinâmica quanto à inibição de incrustações com diferentes homopolímeros, utilizando a condição de incrustações múltiplas (3). Temperatura: 120° C. Pressão 500 psi. Dosagem: 2 ppm de polímero.

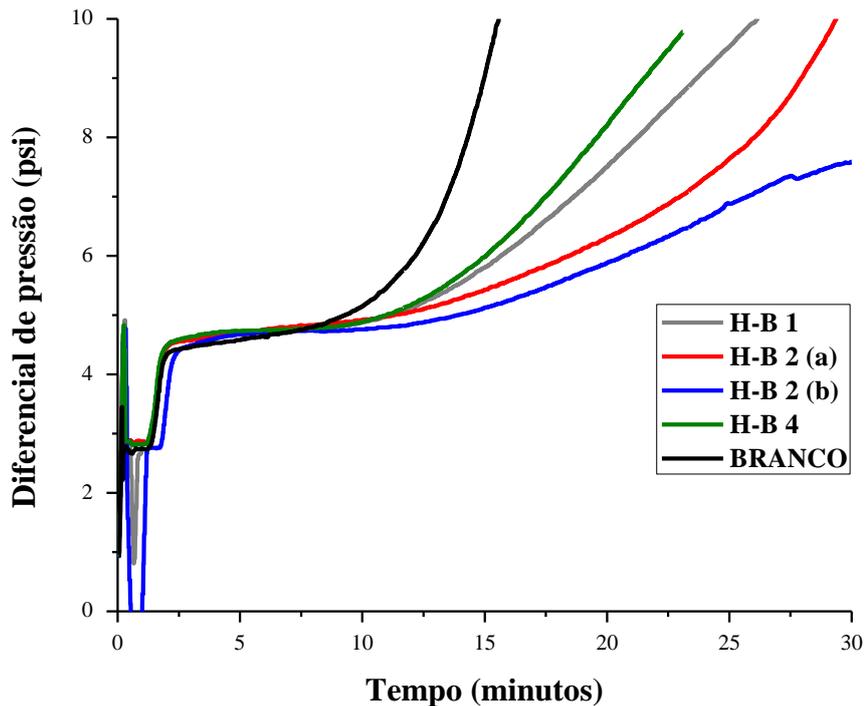


Figura 44: Resultados da eficiência dinâmica na condição de incrustações múltiplas, dos homopolímeros de NaSS com diferentes massas molares. H-B 1 (Mn 800 Da, dosagem: 2 ppm de polímero); H-B 2 (a) (Mn 13,000 Da, dosagem: 2 ppm de polímero); H-B 2 (b) (Mn 13,000 Da, dosagem: 4 ppm de polímero); H-B 4 (Mn 43,100 Da, dosagem: 2 ppm de polímero); Temperatura: 120 °C. Pressão: 500 psi.

5.3.3 Conclusões parciais

Os homopolímeros obtidos a partir de diferentes grupos funcionais (AA, NaSS, AMPS, VPA e SVS) foram sintetizados pela técnica de polimerização radicalar convencional em meio aquoso, com massa molar variável de 790 a 43.100 Da. Todos os homopolímeros apresentaram eficiência como inibidores de incrustação.

Para a avaliação da eficiência estática na condição de sulfatos, maiores resultados de eficiência para sulfato de bário e estrôncio foram obtidos com homopolímeros derivados do ácido acrílico, com baixa massa molar. Especificamente para sulfato de cálcio, o homopolímero de VPA (H-E 6) apresentou a melhor eficiência em 1 hora, sugerindo que o mesmo atua no mecanismo de inibição da nucleação. A eficiência estática para a condição de carbonato de cálcio também confirmou a melhor eficiência para o homopolímero de VPA, seguido pelo homopolímero de ácido acrílico.

Os homopolímeros de NaSS apresentaram maior eficiência após 24 horas frente à inibição de sulfato de estrôncio e cálcio, comparando com outros homopolímeros. No geral, os homopolímeros de NaSS apresentaram bons resultados de eficiência para sulfato ao longo do tempo e para carbonato, quando avaliado na condição de incrustações múltiplas. Os melhores resultados de eficiência foram obtidos com homopolímeros com massa molar aproximada de 13.000 Da. Comparando os resultados obtidos pela eficiência estática e dinâmica, pode-se sugerir que o homopolímero de NaSS atua na inibição de incrustações nos diferentes estágios de crescimento do cristal, como: modificação do crescimento associado ao efeito dispersivo.

5.4 Avaliações da eficiência dos copolímeros

Os diferentes copolímeros preparados a partir da polimerização radicalar convencional e RAFT foram testados para avaliação da eficiência como inibidores de incrustação. A seleção da composição monomérica dos copolímeros foi baseada principalmente em critérios de reatividade. Dessa forma, os monômeros VPA e SVS não foram contemplados nas avaliações dos copolímeros.

O principal estudo foi realizado na condição de carbonato (2), visto que incrustações de carbonato de cálcio são recorrentes na exploração do petróleo no Brasil. Devido à complexidade do cenário de incrustações múltiplas presentes na condição 3, poucos experimentos foram conduzidos nesta condição. Outro fator que contribuiu para redução dos testes na condição 3 foi a severidade das condições do teste, como: alta salinidade, temperatura e pressão, que propiciaram a manutenção frequente do equipamento DSL, dificultando a reprodutibilidade dos testes.

5.4.1 Condição de carbonato

Para a condição de carbonato 2, a avaliação da eficiência iniciou pelo teste cinético de turbidez. Esse teste evidencia o tempo necessário para que a solução salina (condição 2) turve na presença de uma determinada concentração de produto. Para o teste foi utilizada uma dosagem fixa de 25 ppm de cada polímero. O teste foi realizado comparando diferentes homopolímeros, mistura de homopolímeros, copolímeros convencionais e copolímeros RAFT.

A Tabela 26 contempla as informações dos homo e copolímeros avaliados.

Tabela 26: Lista dos principais polímeros avaliados no teste cinético de turbidez.

CÓDIGO	Monômero	Conversão. RMN %	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ
H-B 1	NaSS	> 99%	800	1.000	1,2
H-B 2	NaSS	> 98%	13.000	33.900	2,6
H-B 3	NaSS	> 98%	25.600	82.300	3,2
H-B 4	NaSS	> 98%	43.100	244.950	5,7
H-D 5	SVS	> 96%	1.100	2.000	1,8
H-E 6	VPA	65%	790	1.200	1,5
H-C 7	AMPS	> 98%	790	940	1,2
H-A 8	AA	> 98%	795	1.000	1,3
H-A 9	AA	> 99%	7.600	15.200	2,0
C-AB 1	AA/NaSS	> 99%	950	1.570	1,7
C-AB 2	AA/NaSS	> 99%	11.140	15.710	1,4
C-AC 6	AA/AMPS	> 95%	5.680	17.460	3,1
RB1C-AB 1	AA-NaSS	> 98%	3.400	15.710	4,6
RB2C-AB 1	NaSS-AA-NaSS	> 99%	35.100	70.360	2,0
RB2C-AB 2	NaSS-AA-NaSS	> 99%	3.540	9.850	2,8
RB2C-AC 3	AMPS-AA-AMPS	> 99%	3.480	10.840	3,1
RB2C-AC 4	AA-AMPS-AA	> 98%	2.960	14.630	4,9

Para o teste cinético de turbidez, a avaliação foi realizada de forma visual ao longo do tempo. Ao final do teste, a variação da concentração de cálcio na solução foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma.

Para a série de homopolímeros avaliada, conforme Figura 45, o melhor resultado de eficiência foi obtido com o homopolímero H-E 6, com 25% de eficiência e um tempo de 11 minutos para turvar, seguido pelo H-C 7 (20%) e H-B 1 (16%). Diferentemente dos resultados obtidos no teste de eficiência estática para os homopolímeros na mesma condição de carbonatos, os homopolímeros de AA e NaSS de menor massa molar (H-A 8 e H-B 1) apresentam uma eficiência superior aos homopolímeros de maior massa molar (H-A 9 e H-B 2). O fenômeno de difusão pode ter favorecido as moléculas de menor massa molar, refletindo na melhor eficiência. O homopolímero obtido a partir do

AMPS (H-E 7) também apresentou resultados superiores aos encontrados para o teste de eficiência estática na mesma condição.

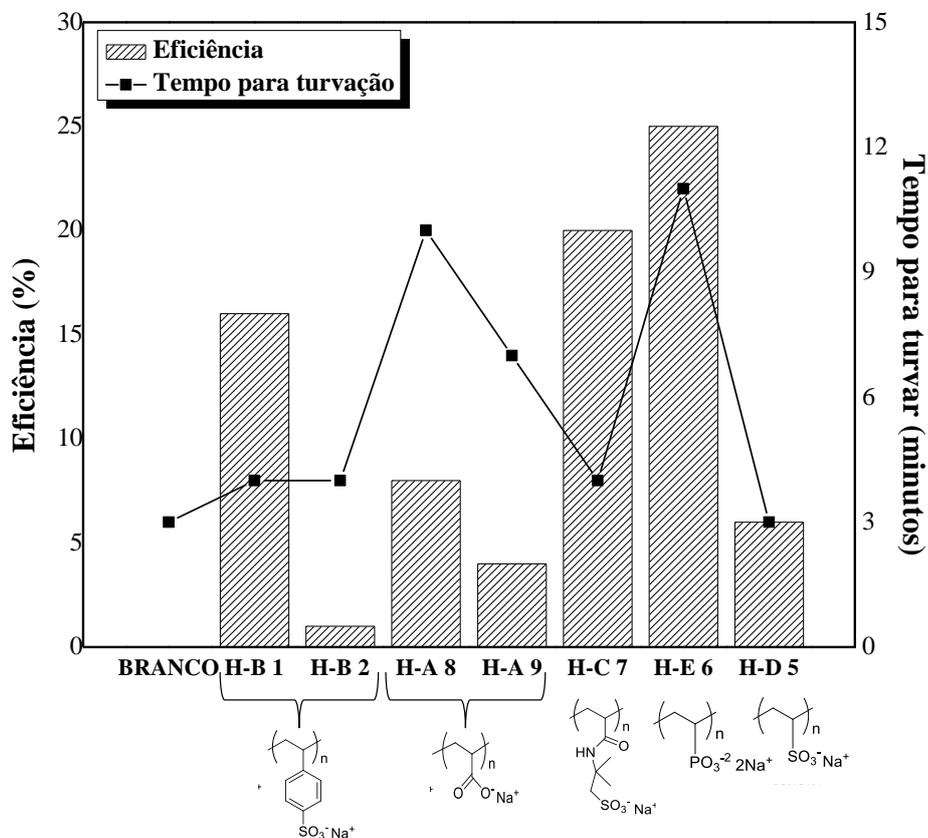


Figura 45: Resultado do teste cinético de turbidez de diferentes homopolímeros. Dosagem de 25 ppm de polímero. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.

Novo teste foi realizado com a mistura de homopolímeros AA/NaSS e AA/AMPS comparando com copolímeros obtidos com a mesma natureza monomérica, conforme Figura 46. A proporção da mistura utilizada para os homopolímeros foi de 50% em massa de cada homopolímero. No geral, não se observou significativa alteração de eficiência das misturas em relação à avaliação dos homopolímeros em separado. Inclusive valores de eficiência inferiores foram obtidos. Entretanto, é importante salientar que a mistura de homopolímeros NaSS e AA de maior massa molar (H-A 9/H-B 2) não apresentou nenhuma eficiência, enquanto que a mesma mistura de homopolímero de menor massa molar (H-A 8/H-B 1) apresentou uma eficiência de 14%. A influência da massa molar na eficiência dos copolímeros estatísticos não

apresentou variação significativa para os obtidos a partir dos monômeros NaSS e AA (C-AB 1 e C-AB 2). Foi observado um aumento expressivo (praticamente 100%) na eficiência do copolímero de AA e AMPS (C-AC 6) em comparação a mistura de homopolímeros (H-A 8/H-C 7). Este resultado mostra que a utilização de copolímeros é mais eficiente que da mistura física de diferentes agentes de incrustação poliméricos. A utilização combinada de co-mônômeros pode favorecer a atuação da molécula por diferentes mecanismos. Outro fator importante é que o grupo sulfônico, quando inserido na cadeia do copolímero, aumenta a solubilidade do copolímero no geral, o que favorece a melhoria da eficiência como inibidor de incrustação.

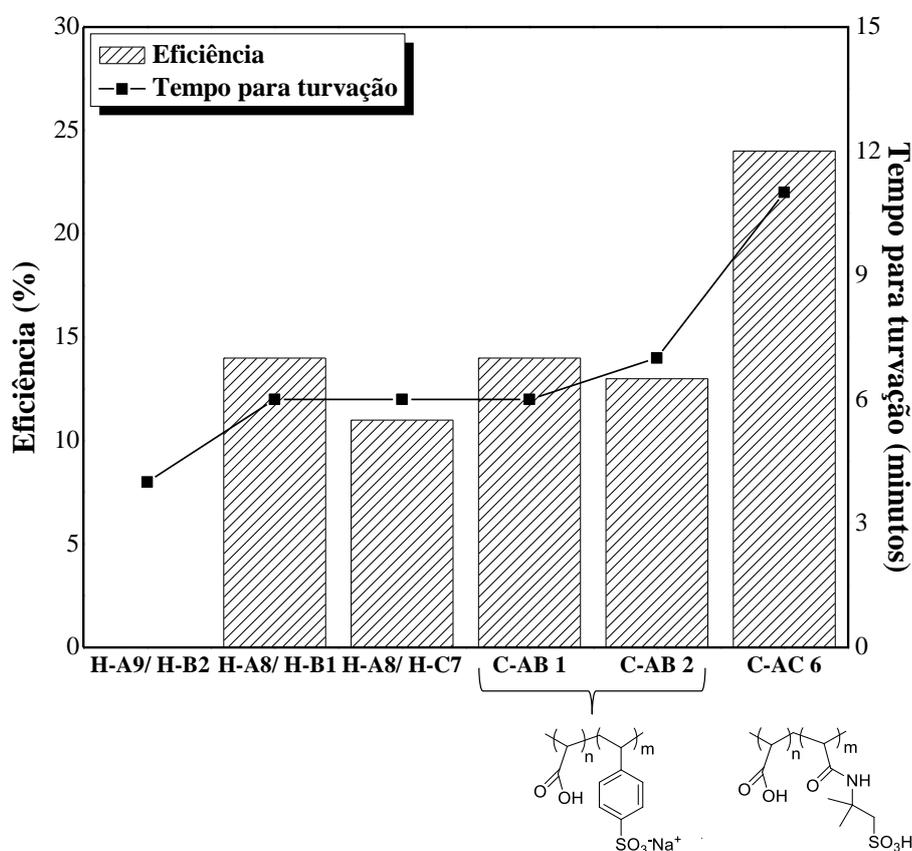


Figura 46: Resultado do teste cinético de turbidez das misturas de homopolímeros e copolímeros. Dosagem de 25 ppm de polímero. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.

Na avaliação dos copolímeros em bloco obtidos via RAFT (Figura 47), foi observado um grande aumento de eficiência do RB1C-AB 1 (dibloco obtido a partir do AA/NaSS) atingindo o valor de 42%. Além deste, dois copolímeros RAFT tribloco de AMPS e AA (RB2C-AC 3 e RB2C-AC 4) apresentaram um elevado tempo para turvar

a solução. Porém, pela medição do residual de metais na solução, apresentaram baixa eficiência. Este tipo de comportamento sugere que RB2C-AC 3 e RB2C-AC 4 atuam efetivamente apenas na etapa de prevenção da nucleação. Entretanto, o que apresenta o bloco central de AA, mostrou um tempo de turvação muito superior,

Os copolímeros R1C-AB 1 (estatístico) e RB2C-AB 1 (tribloco de elevada massa molar) não apresentaram eficiência como inibidor de incrustação.

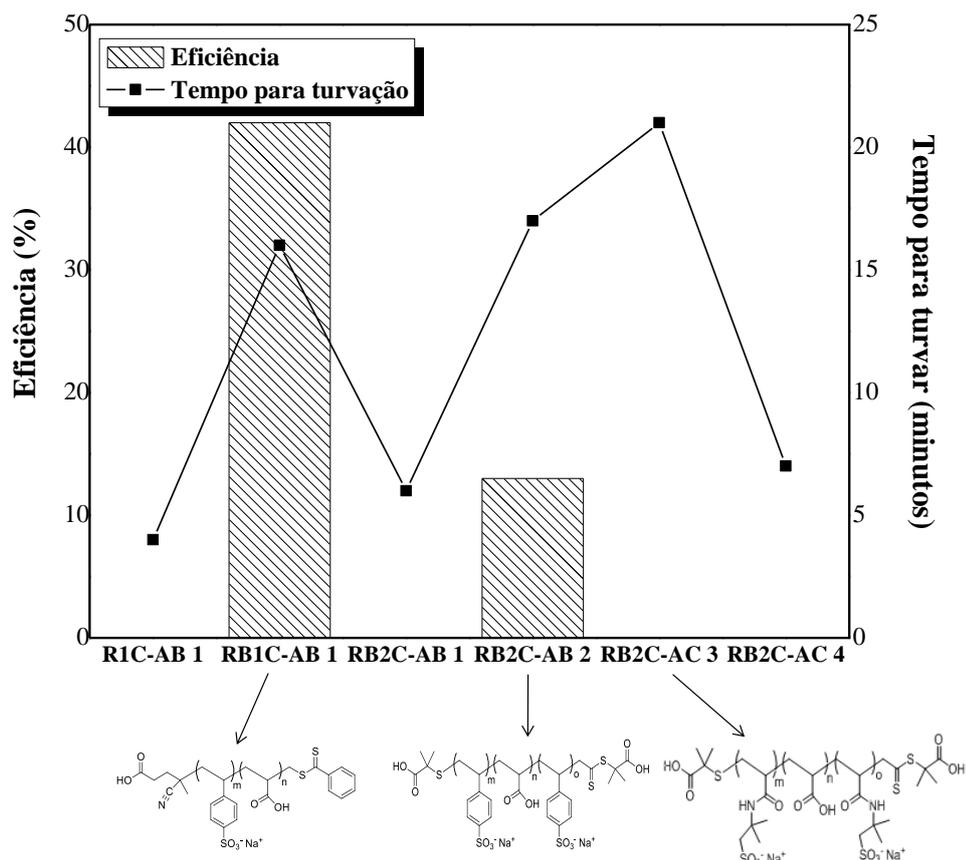


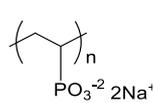
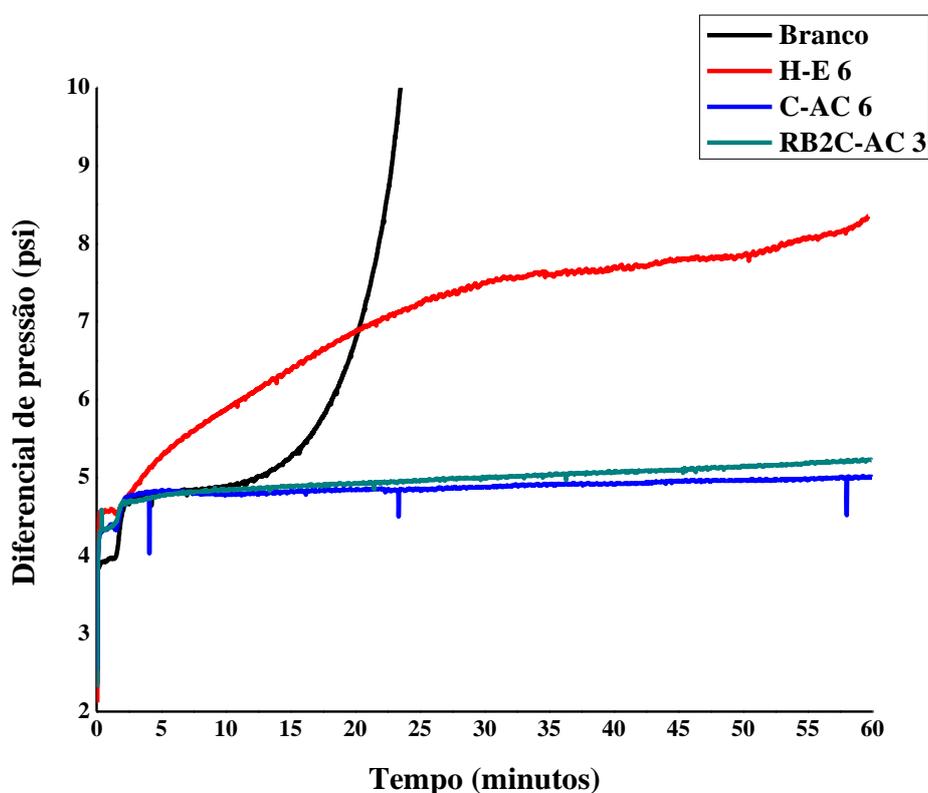
Figura 47: Resultado do teste cinético de turbidez dos copolímeros RAFT. Dosagem de 25 ppm de polímero. Observação: a ausência da barra no gráfico indica que o percentual de eficiência equivale a 0%.

Posteriormente ao teste cinético de turbidez, alguns polímeros foram selecionados para avaliação no teste dinâmico utilizando DSL.

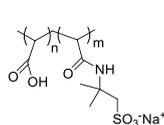
Conforme resultados apresentados na Figura 48, o homopolímero H-E 6 foi comparado com os seguintes copolímeros: C-AC 6 (ácido acrílico/AMPS convencional) e RB2C-AC 3 (copolímero tribloco obtido a partir dos monômeros ácido acrílico/AMPS). A eficiência dos copolímeros obtidos (tanto RAFT como convencional) foi superior à eficiência do homopolímero com VPA. Este dado pode

indicar que o homopolímero de VPA, para carbonato de cálcio, atua como modificador do cristal e não na etapa de nucleação.

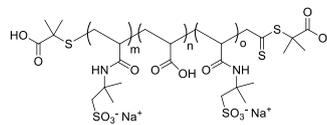
Comparando os copolímeros com ácido acrílico/AMPS (RB2C-AC 3 e C-AC 6), ambos apresentaram bom desempenho na inibição da formação de incrustação. Apesar do RB2C-AC 3 não apresentar eficiência no teste cinético de turbidez, o mesmo obteve resultado equivalente ao copolímero convencional C-AC 6 (ambos com diferencial de pressão inferior a 1 psi após 60 minutos), indicando que o mecanismo de atuação se dá de forma mais pronunciada minimizando a nucleação, uma vez que ambos copolímeros apresentaram tempos equivalentes para turvar no teste cinético de turbidez.



H-E 6



C-AC 6



RB2C-AC 3

Figura 48: Comparativo das eficiências dinâmicas na condição de carbonato do homopolímero de VPA (H-E 6) e copolímeros (C-AC 6 e RB2C-AC 3). Temperatura 85° C. Pressão 130 psi. Dosagem: 12,5 ppm de polímero.

Um novo teste dinâmico foi realizado comparando os copolímeros estatísticos convencionais e em bloco obtidos a partir dos monômeros AA e NaSS, de acordo com

os resultados dispostos na Figura 49. O copolímero C-AB 2, apesar da maior massa molar, apresentou desempenho levemente superior ao copolímero C-AB1, sendo que o primeiro apresentou um diferencial de pressão próximo a 9 psi após 40 minutos de teste, enquanto o segundo apresentou os mesmos 9 psi após 32 minutos. Estes dados sugerem novamente que, conforme já observado em homopolímeros, existe uma faixa ideal de massa molar apropriada que maximiza a eficiência como inibidor de incrustação.

Na avaliação do copolímero em bloco RB1C-AB 1, foi observado o aumento linear da pressão ao longo do teste. Apesar deste copolímero em bloco apresentar eficiência superior aos copolímeros estatísticos, ocorreu um aumento do diferencial de pressão atingindo o valor de 7 psi após 60 minutos de teste. A alta dispersidade deste copolímero em bloco pode ter ocasionado a perda de eficiência. Outro fenômeno observado foi o aumento da linha de base do teste, já no início do experimento. Isto pode ser devido a menor solubilidade deste copolímero no meio, dada a baixa solubilidade em água do agente RAFT CPP utilizado.

Na avaliação do copolímero em tribloco RB2C-AB 2 foi observado um resultado excelente de eficiência, com variação inferior a 0,5 psi após 60 minutos de teste. Os dados diferem dos valores de eficiência encontrados no teste cinético de turbidez (onde RB1C-AB 1 foi superior ao RB2C-AB 2), mas tem equivalência com o tempo necessário para a turvação da solução, sendo 20 minutos para o tribloco e 16 minutos para o dibloco. Estes resultados indicam que a tempos curtos de teste sobre regime laminar, o copolímero em tribloco de AA/NaSS possui ação superior na inibição da nucleação que o copolímero dibloco ou estatístico.

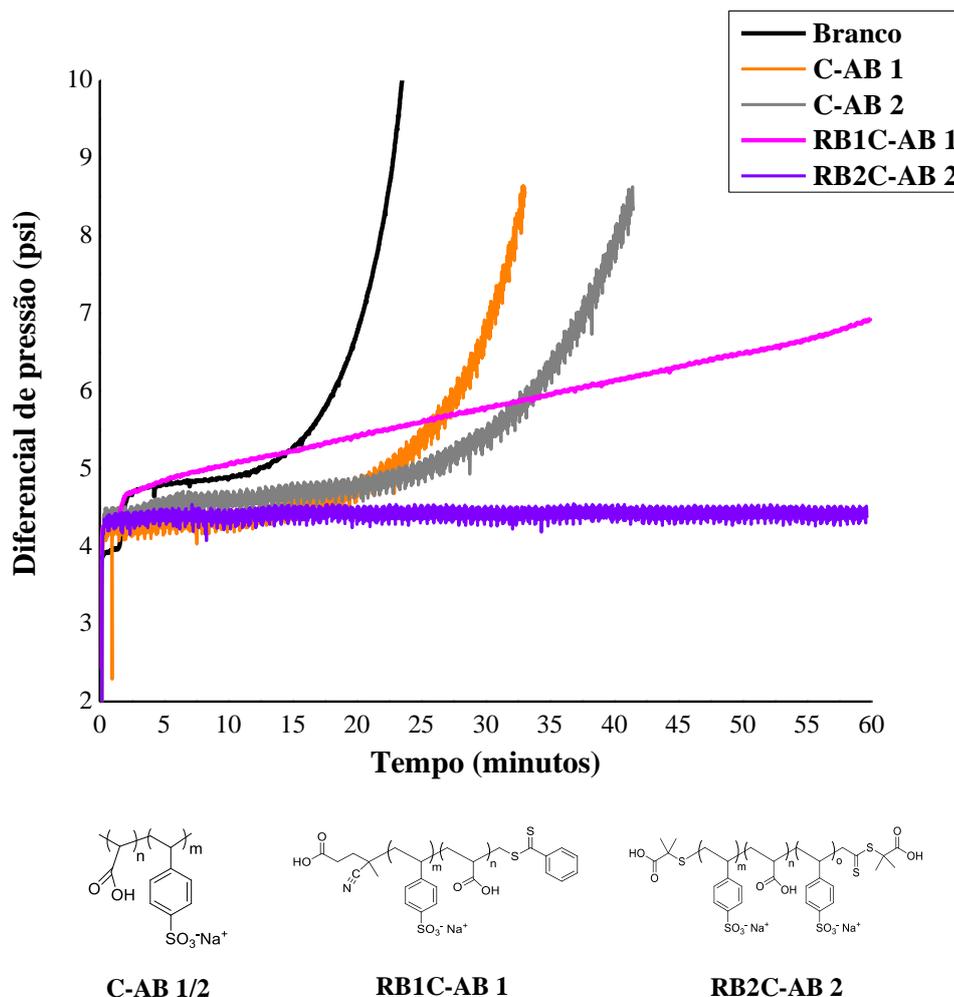


Figura 49: Comparativo das eficiências dinâmicas na condição de carbonato dos copolímeros convencionais (C-AB1 e C-AB 2) e copolímeros em bloco RAFT (RB1C-AB 1 e RB2C-AB 2). Temperatura 85° C. Pressão 130 psi. Dosagem: 12,5 ppm de polímero.

A arquitetura em dibloco obtida com o copolímero RAFT RB1C-AB 1, pode favorecer, além da modificação do cristal, o efeito dispersivo no meio ao longo do tempo, mantendo em suspensão os cristais em crescimento, o que reflete na menor variação de metais na composição da solução no teste cinético de turbidez.

Para o copolímero tribloco, dependendo da posição do grupo carboxílico ou sulfônico (central ou terminal), ocorre maior ou menor atuação sobre a nucleação. O monômero carboxílico que se coordena com sítios ativos do cristal, apresenta uma melhoria de solubilidade com a presença dos grupos sulfônicos. Dessa forma, o grupo sulfônico terminal ocasiona uma repulsão eletrostática com outros núcleos ou sítios cristalinos em formação. A maior eficiência do tribloco RB2C-AC 3 (grupo sulfônico

terminal) sobre o tribloco RB2C-AC 4 (grupo sulfônico central) foi observada tanto no teste cinético de turbidez quanto no teste de compatibilidade (ANEXO I). A Figura 50 sugere uma interação mais efetiva do copolímero tribloco com estrutura carboxílica central (RB2C-AC 3), associada ao mecanismo de nucleação, enquanto o copolímero dibloco com estrutura sulfônica e carboxílica (RB1C-AB 1) estaria associado ao mecanismo de repulsão eletrostática (efeito dispersivo) dos cristais de incrustação já formados.

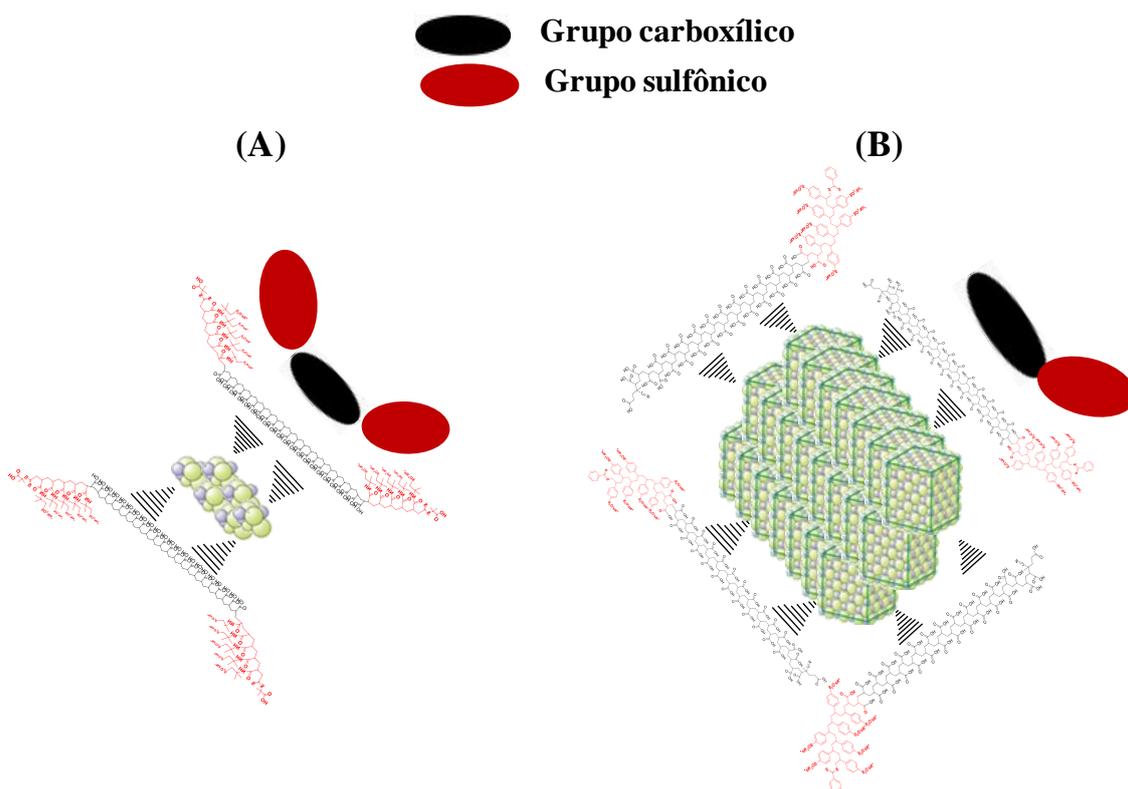


Figura 50: Esquema ilustrativo representando a interação de copolímeros em bloco com os núcleos de incrustação. (A): copolímero tribloco com grupos carboxílicos na posição central e sulfônicos terminais, equivalente ao copolímero RB2C-AC 3; (B): copolímero dibloco com grupos carboxílicos e sulfônicos, equivalente ao copolímero RB1C-AB 1.

É importante salientar que a Figura 50 é meramente ilustrativa e não representa de forma real o comportamento de polímeros em solução. A estrutura de polieletrólitos em meio aquoso é fortemente afetada pela densidade de carga da molécula ou das partículas presentes no meio. Os materiais podem formar agregados por interações Coulombianas com os íons presentes em solução. Além dos fatores de solubilidade e parâmetros eletrostáticos, a entalpia e entropia da mistura, assim como a solvatação do meio, interferem na estrutura do novelo polimérico⁵⁷.

5.4.2 *Condição de incrustações múltiplas*

Alguns copolímeros obtidos pelas técnicas de polimerização RAFT e convencional foram avaliados na condição de incrustações múltiplas (3), pelo método de eficiência dinâmica (DSL). Foram selecionadas composições monoméricas que apresentaram altas conversões, visando o comparativo com a polimerização RAFT.

Na Figura 51 estão dispostos os resultados dos copolímeros estatísticos obtidos pela polimerização radicalar convencional no solvente DMSO e RAFT através da copolimerização simultânea dos co-monômeros. Inicialmente pode ser observado que o emprego de um copolímero contendo diferentes grupos iônicos tem um efeito inibidor superior se comparado aos homopolímeros, tendo em vista que após a finalização do teste nenhum deles atingiu o máximo de aumento de pressão em comparação com o branco. No comparativo dos copolímeros obtidos com ácido acrílico e AMPS (C-AC 7 e R1C-AC 3), o melhor resultado de eficiência foi obtido com o copolímero RAFT, uma vez que este possui menor massa molar e dispersidade. Para o caso dos copolímeros obtidos a partir do ácido acrílico e estireno sulfonato de sódio (C-AB 8 e R1C-AB 2), foram encontrados resultados similares de eficiência, mesmo com a alta dispersidade obtida pelo C-AB 8. Os dados de eficiência obtidos sugerem que os copolímeros de AA e NaSS apresentam uma melhor eficiência para a condição avaliada como inibidor de incrustação que os copolímeros de AMPS e AA, dado este já observado na avaliação dos homopolímeros obtidos a partir do NaSS.

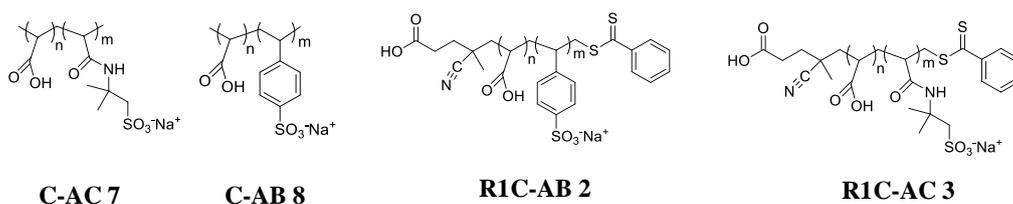
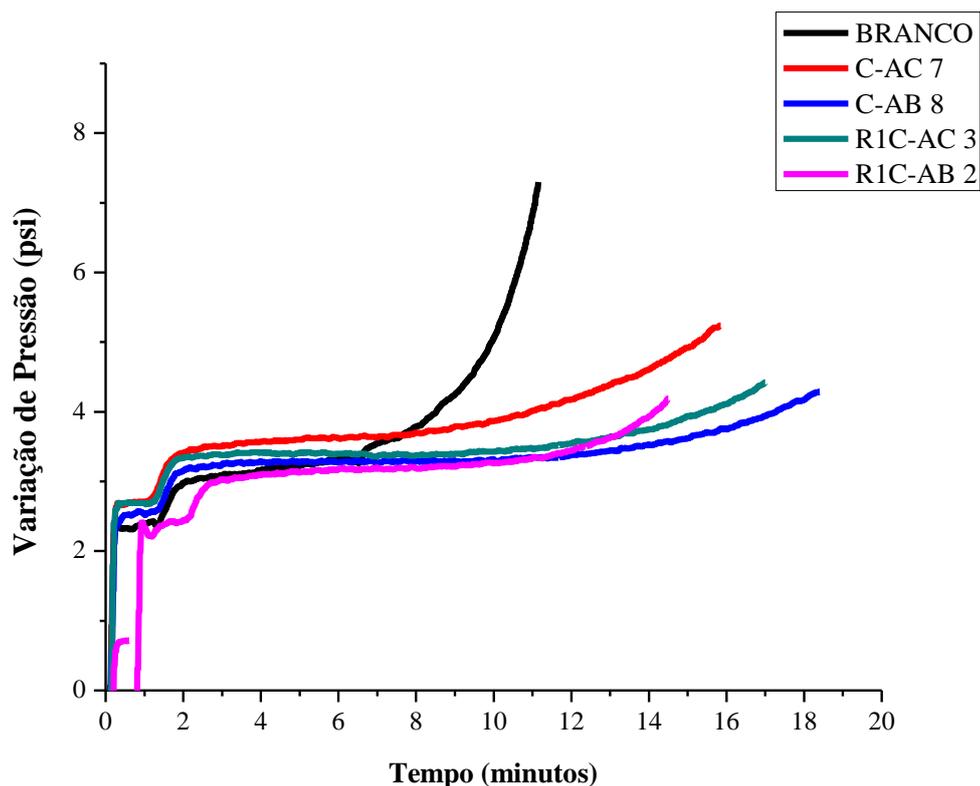


Figura 51: Resultado de eficiência dinâmica com diferentes copolímeros, utilizando salmoura mista 3. Temperatura 120° C. Pressão 500 psi. Dosagem: 2 ppm de polímero.

5.4.3 Conclusões parciais

Conforme os resultados obtidos pelo teste cinético de turbidez para a condição de carbonato, os copolímeros estatísticos apresentaram maior eficiência que a mistura de homopolímeros com a mesma composição monomérica. O grupo sulfônico presente na estrutura do copolímero aumenta a solubilidade do material no meio, maximizando o efeito como inibidor de incrustação, uma vez que a perda de solubilidade é um dos fatores que contribuem para a formação de depósitos.

O copolímero em tribloco RB2C-AC 3, apresentou excelente desempenho no teste dinâmico (DSL) para a condição de carbonato. Para o teste cinético de turbidez, o material apresentou o maior tempo para turvar, apesar de não apresentar eficiência. Este

comportamento sugere que o copolímero atua prevenindo a etapa de nucleação da formação de incrustações.

Da mesma forma, o copolímero em tribloco RB2C-AB 2 apresentou excelentes resultados no teste de DSL e alto tempo para turvar no teste cinético de turbidez. Este comportamento novamente sugere que a estrutura de tribloco atua preferencialmente na inibição da nucleação. Já a estrutura em dibloco, como o RB1C-AB 1, que apresentou alta eficiência no teste cinético de turbidez, sugere que o principal mecanismo associado a inibição de incrustação vinculado a esta estrutura seja o efeito dispersivo.

Para a condição de incrustações múltiplas, apesar da maior massa molar e dispersidade encontradas para os copolímeros convencionais (C-AC 7 e C-AB 8) em comparação aos copolímeros estatísticos RAFT (R1C-AC 3 e R1C-AB 2), as eficiências se mantiveram próximas no teste de DSL. O que se observa é a melhoria da eficiência se comparado aos homopolímeros, quando avaliados na mesma condição.

5.5 Avaliação da biodegradabilidade em água do mar

A possibilidade do uso de novos materiais para o tratamento da água em operações de *oilfield* torna necessária a realização dos testes de biodegradabilidade, a fim de avaliar o impacto desta tecnologia no meio ambiente. A água do mar normalmente apresenta microrganismos halofílicos, que apresentam uma alta tolerância ao sal, como exemplos: *Halobacterium*, *Marinobacter*, *Vibrio vulnificus*, dentre outros⁵⁸. As espécies e concentração de microrganismos presentes na água do mar dependem de vários fatores, que estão principalmente associados à: localização geográfica, condições climáticas, exposição solar, dentre outros fatores associados⁵⁸.

O teste de biodegradabilidade na água do mar foi conduzido com o copolímero tribloco RB2C-AC 3, conforme Figura 52, utilizando a glicose como referência e um controle (água do mar sem a adição de material orgânico). O teste realizado mostrou que a nova tecnologia desenvolvida apresentou biodegradabilidade de 90% em 28 dias. Conforme a norma OECD 306, um produto é considerado biodegradável quando apresenta biodegradabilidade acima de 60% após 28 dias¹.

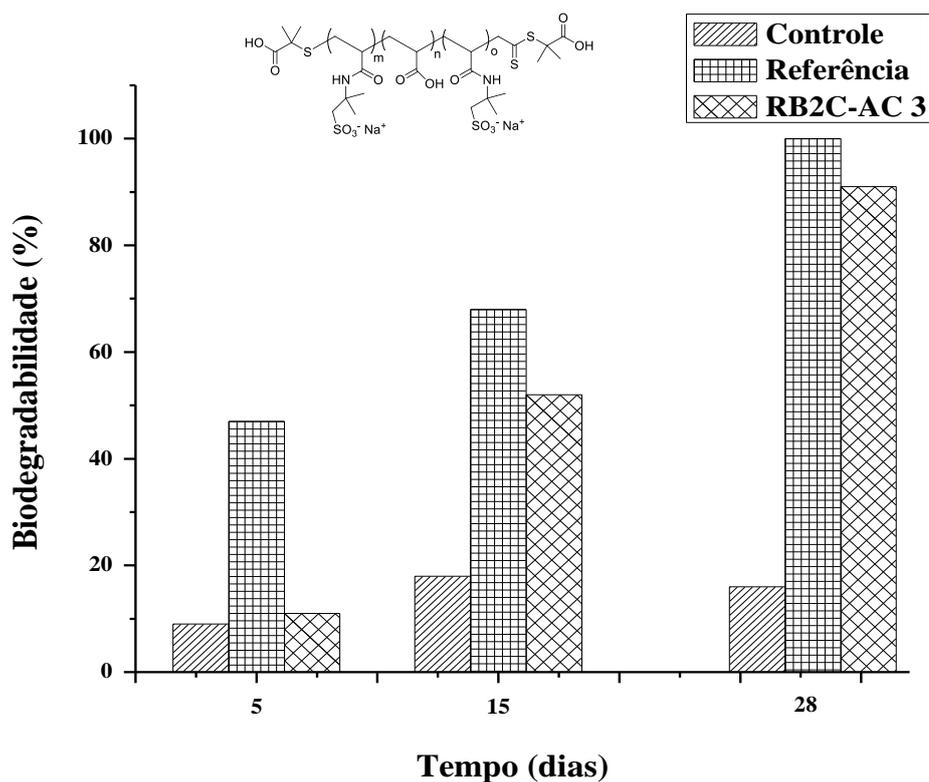


Figura 52: Resultado de biodegradabilidade em água do mar do copolímero RB2C-AC 3, conforme norma OECD 306. Referência: glicose.

5.6 Avaliação por espectroscopia no UV-VIS

O emprego de marcadores (também denominados de traçadores) em inibidores de incrustação é uma prática regular utilizada principalmente nos processos de produção do petróleo. Dessa forma, é possível avaliar em linha se existem variações na concentração do inibidor e ajustar a mesma, visando à minimização dos depósitos incrustantes¹⁷. Para o caso dos inibidores de incrustação fosfonatos e aminofosfonatos, esta detecção se dá pela presença do fósforo, átomo que naturalmente não está presente no petróleo e nem na água produzida. Para o caso dos inibidores de incrustação poliméricos, cuja composição de átomos está contemplada nos fluídos de produção (carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio), é necessária a inserção de grupo funcional distinto que possa ser mensurado por alguma técnica analítica. Como exemplo, é possível referenciar composições poliméricas que contemplam o monômero vinil imidazol com absorção no comprimento de onda próximo a 207 nm¹.

Desta forma, copolímeros RAFT em bloco foram avaliados quanto a absorção no UV-VIS visando avaliar o potencial marcador da presença de grupos aquil e aril tio-

ésteres. As avaliações foram realizadas em comparativo com a salmoura na condição de carbonatos.

Para o copolímero em dibloco RB1C-AB 1 (Figura 53), foi observado o aparecimento de uma banda em 258 nm referente a absorbância do grupo funcional benziltio éster oriundo do agente RAFT CPP. Porém, para baixas concentrações, como 50 ppm de polímero, condição esta superior a concentração aplicada em campo, a absorbância foi próxima a da salmoura (sem a adição do aditivo). Foi observada absorbância intensa na região de 228 nm, relativo à presença do grupo funcional benzeno sulfonato de sódio.

Para os copolímeros em tribloco RB2C-AB 2 (Figura 54) e RB2C-AC 3 (Figura 55) foi observado o aparecimento de uma banda de absorbância em 305 nm referente ao grupo funcional ditioéster oriundo do agente RAFT CMP. Da mesma forma que o observado para o copolímero em dibloco, os copolímeros em tribloco apresentaram baixa absorbância em dosagens inferiores, como 50 e 100 ppm de polímero.

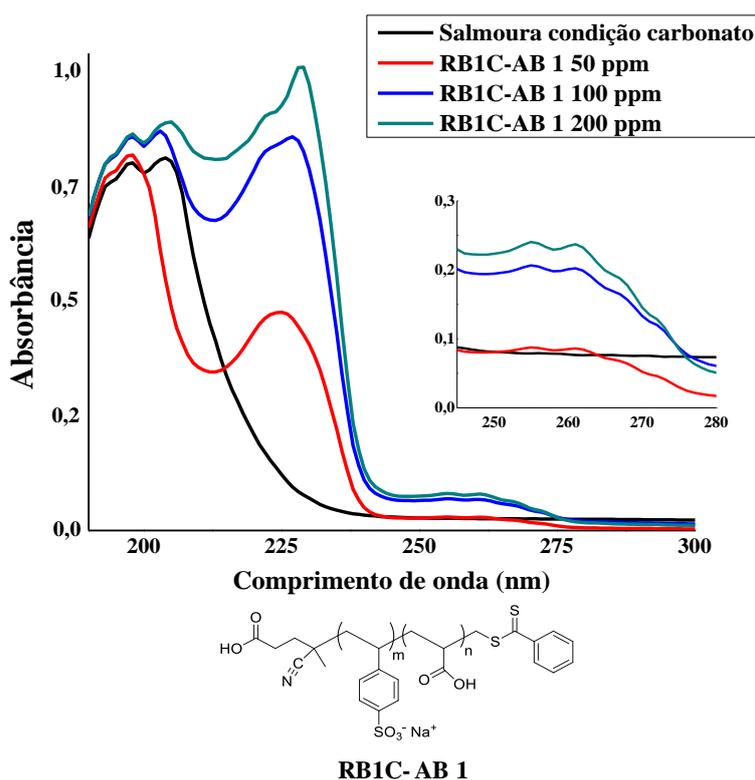


Figura 53: Espectro de UV-Vis normalizado com diferentes dosagens do polímero RB1C-AB 1. Banda de absorbância em 228 nm se refere à molécula benzeno sulfonato de sódio. Banda de absorbância em 258 nm se refere ao grupo funcional benziltio éster oriundo do agente RAFT CPP. Equação da reta em 258 nm: $y = 0,001x + 0,027$ ($R^2 = 0,884$).

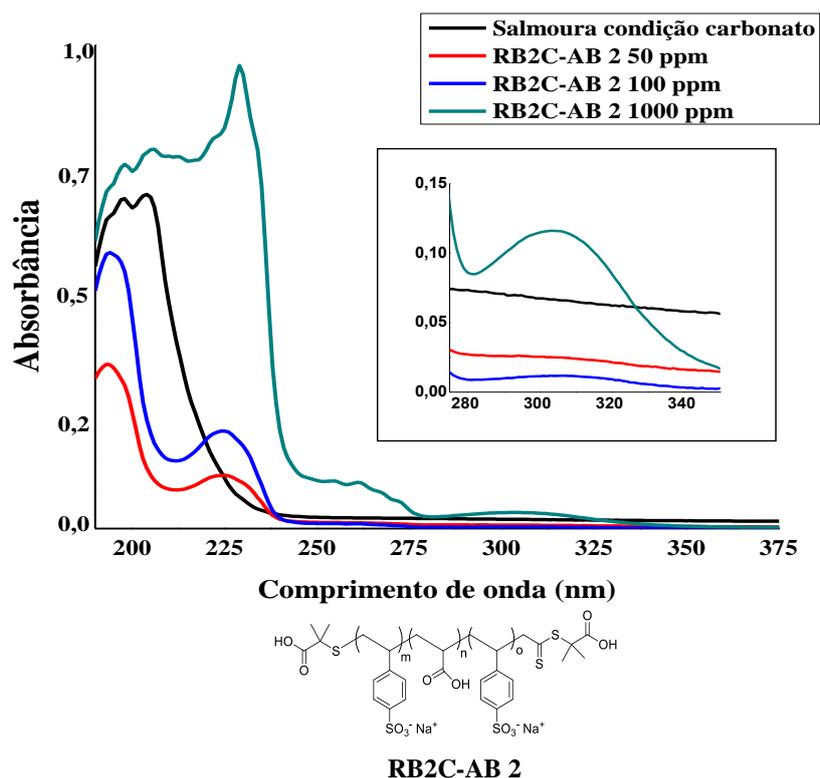


Figura 54: Espectro de UV-Vis normalizado com diferentes dosagens do polímero RB2C-AB 2. Banda de absorvância em 228 nm se refere à molécula benzeno sulfonato de sódio. Banda de absorvância em 305 nm se refere ao grupo funcional ditioéster oriundo do agente RAFT CMP. Equação da reta em 305 nm: $y = 1,104 \cdot 10^{-4}x + 0,065$ ($R^2 = 0,982$).

Dessa forma, apesar de existir uma linearidade entre absorvância e concentração nas regiões que compreendem a presença do grupo terminal tio éster, se faz necessário o aumento significativo da dosagem ou concentração do agente RAFT para viabilizar o uso deste grupo funcional como marcador em inibidores de incrustação poliméricos.

6. Conclusões gerais

Foram sintetizados diferentes homo e copolímeros através das técnicas de polimerização radicalar convencional e RAFT em solução visando à obtenção de inibidores de incrustação poliméricos.

Os polímeros com diferentes grupos funcionais (sulfônico, carboxílico e fosfônico) foram sintetizados com massa molares variáveis de 1.000 a 43.100 Da. O ácido vinilfosfônico (VPA) foi o monômero que apresentou menor reatividade, seguido do SVS (vinilsulfonato de sódio), o que inviabilizou o uso destes monômeros pela técnica de polimerização RAFT.

Quanto às polimerizações RAFT para o preparo de homopolímeros, os melhores resultados com CPP foram utilizando DMSO como solvente e a relação $[CTA]/[I] = 5,0$. Foi possível obter até 65% de conversão e dispersidade inferior a 2,0. Nos homopolímeros RAFT com CMP, melhores resultados foram alcançados com o sistema aquoso (ou em combinação com metanol), com até 95% de conversão e dispersidade próxima a 2,0.

Para os copolímeros em bloco obtidos pela polimerização RAFT, os resultados da cromatografia de exclusão por tamanho comprovaram a formação dos blocos pelo aumento da extensão de cadeia. O preparo dos polímeros em bloco também possibilitou evidenciar como a arquitetura do material altera as propriedades de solubilidade e, conseqüentemente, a eficiência dos produtos.

Para a eficiência dos homopolímeros, os melhores resultados para carbonato e sulfato de cálcio foram para o monômero ácido vinilfosfônio no teste de eficiência estática. Homopolímeros a partir do ácido acrílico, apesar das limitações de solubilidade, apresentaram boa eficiência para inibição da formação de carbonato de cálcio e sulfato de bário. Os homopolímeros de estireno sulfonato apresentaram boa eficiência para sulfatos no geral, mantendo ação anti-incrustante ao longo do tempo. Este comportamento pode indicar a atuação do homopolímero NaSS por diferentes mecanismos. Os homopolímeros de estireno sulfonato também apresentaram um bom desempenho para carbonatos quando avaliados na condição mista (3). Os melhores resultados de eficiência foram obtidos com homopolímeros de massa molar média aproximada entre 13.000 a 25.000 Da.

Para os copolímeros estatísticos RAFT não se observou incremento em eficiência, comparado aos copolímeros convencionais, conforme avaliação em DSL

realizada para a condição mista 3. Entretanto, na mesma condição, apresentaram maior eficiência que os homopolímeros.

O teste cinético de turbidez foi efetivo em combinação com a técnica de DSL, auxiliando na discussão sobre o mecanismo de atuação dos diferentes produtos obtidos.

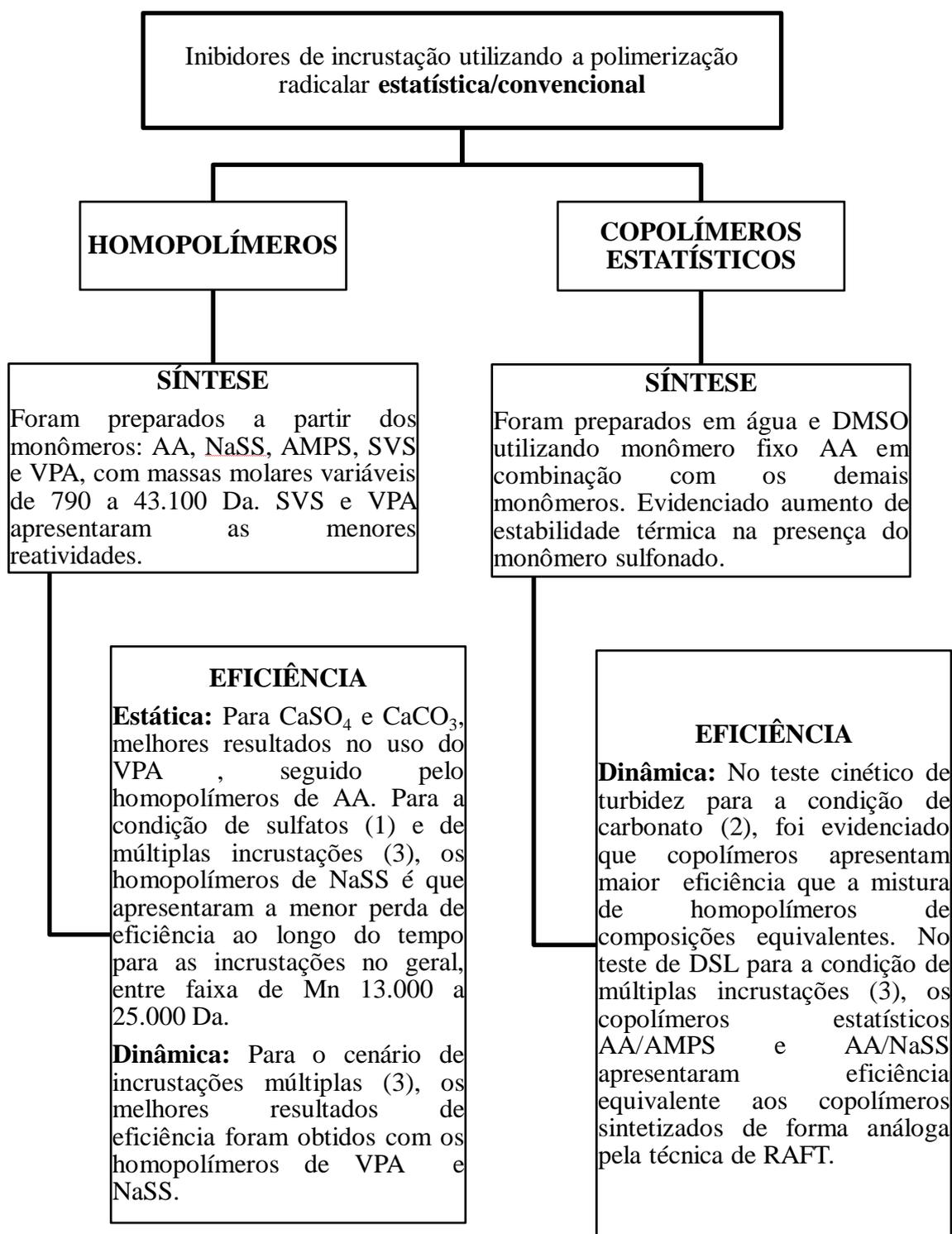
Para o caso dos copolímeros RAFT, foi observado que a formação do dibloco (RB1C-AB 1), para a condição de carbonato, comparando os testes de DSL e teste cinético de turbidez, atuam preferencialmente pelo efeito dispersivo, além da modificação dos cristais. Já para o copolímero em tribloco, como o RB2C-AB 2, os melhores resultados de performance foram obtidos mantendo a estrutura carboxílica central, com grupos terminais sulfônicos. Somado aos resultados de DSL e teste cinético de turbidez, pode-se sugerir que o tribloco com estrutura central carboxílica atua de forma efetiva prevenindo a nucleação, além da modificação do cristal de incrustação.

O teste de biodegradabilidade conduzido com o polímero em tribloco RB2C-AC 3 evidenciou que a nova molécula desenvolvida atende a norma OECD 306 de biodegradabilidade, apresentando um valor de 90% em 28 dias.

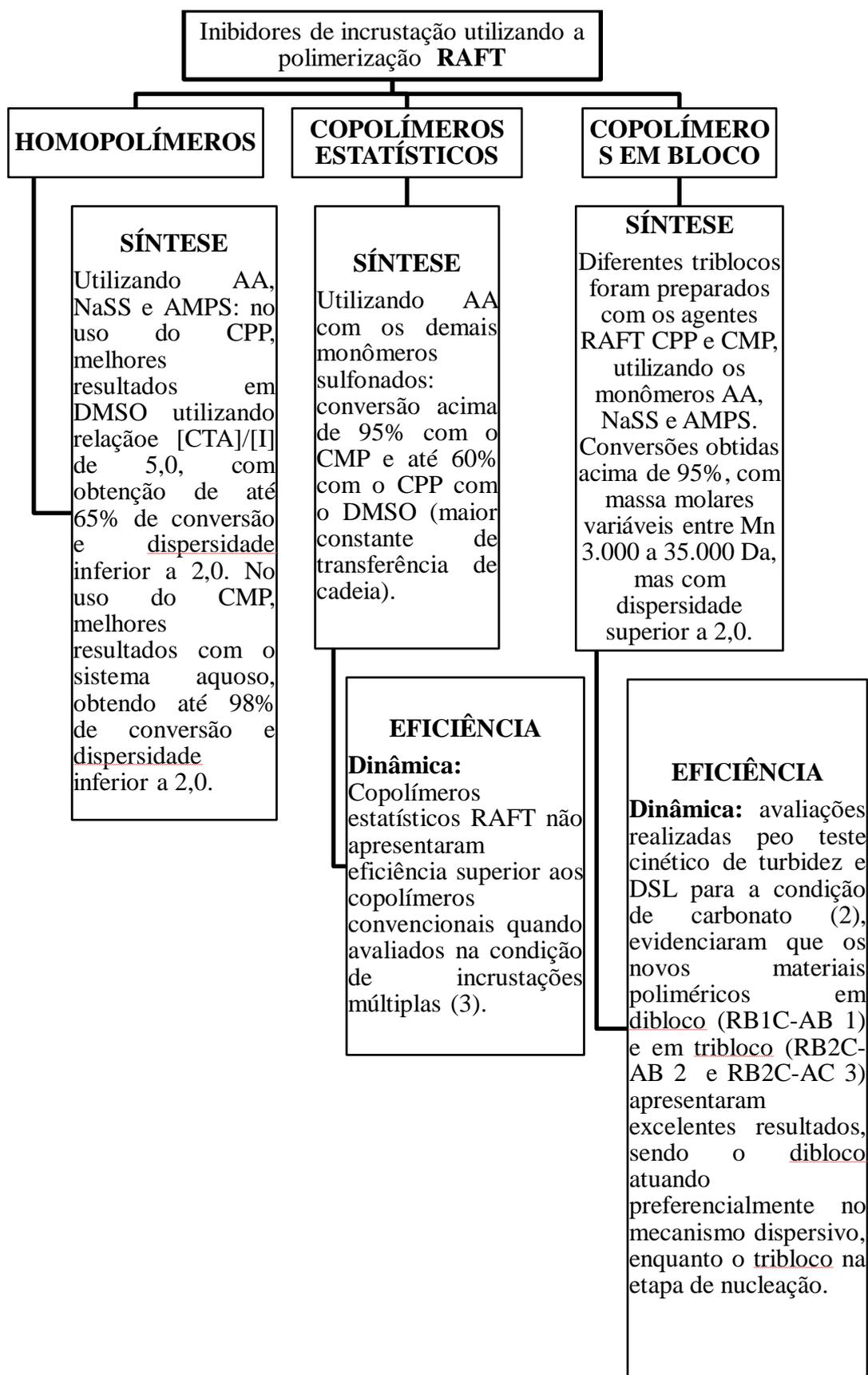
Para os testes envolvendo a absorção no UV-Vis, apesar dos grupos alquil e benzil tio éster responderem linearmente a concentração, o uso dos mesmos como marcadores em polímeros somente foi efetivo em concentrações elevadas.

Em linhas gerais, pode-se concluir que os novos materiais poliméricos utilizados como inibidores de incrustação e sintetizados na estrutura de blocos, possibilitam a abertura de uma nova linha de pesquisas até antes não explorada para este tipo de material. O controle da arquitetura possibilita o direcionamento do mecanismo de ação do produto final, podendo conferir soluções customizadas e otimizadas a depender das condições do campo, melhorando a produtividade e redução de custos nos processos envolvendo a produção de petróleo e gás.

6.1 Conclusões gerais através de esquemas



Esquema 4: Conclusão por esquemas envolvendo o preparo dos inibidores de incrustação utilizando a polimerização radicalar estatística/convencional.



Esquema 5: Conclusão por esquemas envolvendo o preparo dos inibidores de incrustação utilizando a polimerização radicalar RAFT.

7. Referências

- (1) Kelland, M. A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Segunda Ed.; Press, C., Ed.; Boca Raton, **2014**.
- (2) Beltrao, R. L.; Sombra, C.; Lage, A.; Fagundes Netto, J.; Henriques, C. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil. *Proceedings of Offshore Technology Conference*; **2009**.
- (3) Moore, L.; Sanders, L. Scale-Inhibiting Polymers and Methods for Preventing Scale Formation. US 2016/0060147 A1, **2016**.
- (4) Zhang, Q.; Ren, H.; Wang, W.; Zhang, J.; Zhang, H. Molecular Simulation of Oligomer Inhibitors for Calcite Scale. *Particuology* **2012**, *10* (3), 266–275.
- (5) Dyer, S. J.; Graham, G. M. The Effect of Temperature and Pressure on Oilfield Scale Formation. *J. Pet. Sci. Eng.* **2002**, *35* (1–2), 95–107.
- (6) Abd-El-Khalek, D. E.; Hassan, H. H.A.M, Sarah R. Ramadan, S. R.; Water-soluble Sulfonated Polyaniline as Multifunctional Scaling Inhibitor for Crystallization Control in Industrial Applications. *Chem. Eng. Res. and Des.* **2020**.
- (7) Zhang, G.; Ge, J.; Sun, M.; Pan, B.; Mao, T.; Song, Z. Investigation of Scale Inhibition Mechanisms Based on the Effect of Scale Inhibitor on Calcium Carbonate Crystal Forms. *Sci. China, Ser. B Chem.* **2007**, *50* (1), 114–120.
- (8) Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*; KGaA, W.-V. V. G. & C., Ed.; **2008**.
- (9) Dietzsch, M.; Barz, M.; Schüler, T.; Klassen, S.; Schreiber, M.; Susewind, M.; Loges, N.; Lang, M.; Hellmann, N.; Fritz, M.; et al. PAA-PAMPS Copolymers as an Efficient Tool to Control CaCO₃ Scale Formation. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3080–3088.
- (10) ANP <http://www.anp.gov.br/> (accessed Dec 23, 2020).
- (11) Roberto, P.; Johann, S.; Monteiro, R. C. Geophysical Reservoir Characterization and Monitoring at Brazilian Pre-Salt Oil Fields The Brazilian Pre-Salt Oil Fields Province Stages of a Reservoir : From Exploration to Production. *OTC*, **2016**.
- (12) Mpelwa, M.; Tang, S. F. State of the Art of Synthetic Threshold Scale Inhibitors for Mineral Scaling in the Petroleum Industry: A Review. *Pet. Sci.* **2019**, *16* (4), 830–849.
- (13) Li, J.; Tang, M.; Ye, Z.; Chen, L.; Zhou, Y. Scale Formation and Control in Oil and Gas Fields: A Review. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2017**, *38* (5), 661–670.

- (14) Wayne W. Frenier; Murtaza Ziauddin. *Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment*; SPE, Ed.; Richardson, **2008**.
- (15) Mpelwa, M.; Tang, S. F. State of the Art of Synthetic Threshold Scale Inhibitors for Mineral Scaling in the Petroleum Industry: A Review. *Pet. Sci.* **2019**, *16* (4), 830–849.
- (16) Opegeology.org <https://opegeology.org/Mineralogy/4-crystals-and-crystallization/> (accessed Oct 21, 2021).
- (17) Antony, A.; Low, J. H.; Gray, S.; Childress, A. E.; Le-Clech, P.; Leslie, G. Scale Formation and Control in High Pressure Membrane Water Treatment Systems: A Review. *J. Memb. Sci.* **2011**, *383* (1–2), 1–16.
- (18) Pei, G.; Wang, C.; Liu, L. Experimental Study on the Cause of Inorganic Scale Formation in the Water Injection Pipeline of Tarim Oilfield. *J. Chem.* **2014**.
- (19) Mccallum, C.; Jordan, M.; Temple, E.; Williams, H.; Champion, N.; Building, W. S. W.; Drive, P. Mechanistic Investigations into Synergistic Interactions of Polymeric and Phosphorus Containing Scale Inhibitors for Inorganic Scale Control Within Oilfield Process Equipment. *SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* **2019**, 111–133.
- (20) Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert <https://museuhe.com.br/> (accessed Dec 20, 2021).
- (21) Mineralogy Database <http://webmineral.com/> (accessed Dec 20, 2021).
- (22) Zheng, T.; Zhang, X.; Yi, H. Spherical Vaterite Microspheres of Calcium Carbonate Synthesized with Poly (Acrylic Acid) and Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate. *J. Cryst. Growth.* **2019**, 528..
- (23) Sawada, K. The Mechanisms of Crystallization and Transformation of Calcium Carbonates. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69* (5), 921–928.
- (24) Azimi, G.; Papangelakis, V. G. Mechanism and Kinetics of Gypsum-Anhydrite Transformation in Aqueous Electrolyte Solutions. *Hydrometallurgy* **2011**, *108* (1–2), 122–129.
- (25) Yan, F.; Dai, Z.; Ruan, G.; Alsaiani, H.; Bhandari, N.; Zhang, F.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Kan, A.; Tomson, M.; et al. Barite Scale Formation and Inhibition in Laminar and Turbulent Flow: A Rotating Cylinder Approach. *J. Pet. Sci. Eng.* **2017**, *149*, 183–192.
- (26) He, C.; Li, M.; Liu, W.; Barbot, E.; Vidic, R. D. Kinetics and Equilibrium of Barium and Strontium Sulfate Formation in Marcellus Shale Flowback Water. *J.*

- Environ. Eng.* **2014**, *140* (5), 1–9.
- (27) Dai, Z.; Kan, A. T.; Shi, W.; Zhang, N.; Zhang, F.; Yan, F.; Bhandari, N.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Ruan, G.; et al. Solubility Measurements and Predictions of Gypsum, Anhydrite, and Calcite Over Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Ionic Strength with Mixed Electrolytes. *Rock Mech. Rock Eng.* **2017**, *50* (2), 327–339.
- (28) Braga, B.; Gomes, M.; Bisatto, R.; Cristina, R.; Subramaniyam, M. Avaliação de Inibidores de Incrustação Para Aplicação via Umbilical Em Poços Produtores Do Pré-Sal. **2016**, 1–9.
- (29) Menger, R. K. Síntese e Caracterização de Poli(Ácido Lático - Co - Ácido Glutâmico) Para Uso Como Inibidor de Incrustações Inorgânicas. *Diss. Mestr.* **2015**, 65.
- (30) Heath, S.; McCabe, B.; Lu, H. Development and Application of a Novel , Multi-Functional Phosphonate Scale Inhibitor for Scale Control in Challenging Environments. *SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* **2019**, 134–152.
- (31) Kartnaller, V.; Venâncio, F.; do Rosário, F. F.; Cajaiba, J. Application of Multiple Regression and Design of Experiments for Modelling the Effect of Monoethylene Glycol in the Calcium Carbonate Scaling Process. *Molecules* **2018**, *23* (4), 1–12.
- (32) Barber, M.; Heath, S. A New Approach to Testing Scale Inhibitors in Mild Scaling Brines – Are Dynamic Scale Loop Tests Needed? *Proc. - SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* **2019**.
- (33) Heath, S.; Barber, M.; McCabe, B.; Lu, H. A Novel Laboratory Approach to Test Scale Inhibitor Efficiency and Correlate Mechanistic Actions with Functional Chemistry in Brines with Low to Mild Barium Sulphate Scaling Tendency. *SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* **2019**, 347–364.
- (34) Mathias, L. J. Polymer Science - Online education <https://www.learnpolymers.org/about-us.html> (accessed Feb 15, 2020).
- (35) Matyjaszewski, Krzysztof; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; **2003**; Vol. 40.
- (36) Zhou, M.; Gu, Y.; Yi, R.; Han, H. Synthesis and Property Study of Ter-Copolymer P(MA-AMPS-HPA) Scale Inhibitor. *J. Polym. Res.* **2020**, *27* (10).
- (37) Zhou, M.; Gu, Y.; Yi, R. Preparation and Performance Evaluation of a New Ter-Polymer Scale Inhibitor. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2019**, *56* (11), 1060–1070.

- (38) Li, H.; Ren, D.; Zhuang, M.; Wang, Z.; Zhang, X.; Zhang, S.; Chen, W. Synthesis and Property Study of a Polyether Ter copolymer Scale Inhibitor with Carboxyl and Sulfonic Acid Groups. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (3), 1–11.
- (39) Cui, K.; Li, C.; Yao, B.; Yang, F.; Sun, G. Synthesis and Evaluation of an Environment-Friendly Terpolymer CaCO₃ Scale Inhibitor for Oilfield Produced Water with Better Salt and Temperature Resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (11), 1–8.
- (40) Austin, A.-M. B.; Ward, E. C. Multifunctional Calcium Carbonate and Calcium Phosphate Scale Inhibitor. US 7,252,770, **2007**.
- (41) Klin A. Rodrigues; Jannifer Sanders; Sulfonated Graft Copolymers. US 8,674,021, **2014**.
- (42) Oliveira, M. A. M.; Boyer, C.; Nele, M.; Pinto, J. C.; Zetterlund, P. B.; Davis, T. P. Synthesis of Biodegradable Hydrogel Nanoparticles for Bioapplications Using Inverse Miniemulsion RAFT Polymerization. *Macromolecules* **2011**, *44* (18), 7167–7175.
- (43) Aldrich, S. RAFT: Choosing the Right Agent to Achieve Controlled Polymerization <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/polymer-science/raft-polymerization.html> (accessed Feb 9, 2020).
- (44) Martín-Fabiani, I.; Lesage De La Haye, J.; Schulz, M.; Liu, Y.; Lee, M.; Duffy, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M.; Keddie, J. L. Enhanced Water Barrier Properties of Surfactant-Free Polymer Films Obtained by MacroRAFT-Mediated Emulsion Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (13), 11221–11232.
- (45) Yeole, N.; Hundiwale, D.; Jana, T. Synthesis of Core-Shell Polystyrene Nanoparticles by Surfactant Free Emulsion Polymerization Using Macro-RAFT Agent. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354* (2), 506–510.
- (46) Mori, H.; Saito, Y.; Takahashi, E.; Nakabayashi, K.; Onuma, A.; Morishima, M. Controlled Synthesis of Sulfonated Block Copolymers Having Thermoresponsive Property by RAFT Polymerization of Vinyl Sulfonate Esters. *Polymer*. **2012**, *53* (18), 3861–3877.
- (47) Dao, V. H.; Mohanarangam, K.; Fawell, P. D.; Simic, K.; Iyer, R.; Cameron, N. R.; Saito, K. Enhanced Flocculation Efficiency in a High-Ionic-Strength Environment by the Aid of Anionic ABA Triblock Copolymers. *Langmuir* **2020**, *36* (6), 1538–1551.

- (48) David, G.; Negrell-Guirao, C.; Iftene, F.; Boutevin, B.; Chougrani, K. Recent Progress on Phosphonate Vinyl Monomers and Polymers Therefore Obtained by Radical (Co)Polymerization. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (2), 265–274.
- (49) Zhuravleva, I. L.; Zav'yalova, Y. N.; Bogachev, Y. S.; Gromov, V. F. The Radical Polymerization of Acrylamide in Dimethyl Sulfoxide-Water Mixtures. *Polym. Sci.* **1986**, *28* (4), 976–981.
- (50) Arunbabu, D.; Sanga, Z.; Seenimeera, K. M.; Jana, T. Emulsion Copolymerization of Styrene and Sodium Styrene Sulfonate: Kinetics, Monomer Reactivity Ratios and Copolymer Properties. *Polym. Int.* **2009**, *58* (1), 88–96.
- (51) Capasso Palmiero, U.; Chovancová, A.; Cuccato, D.; Storti, G.; Lacík, I.; Moscatelli, D. The RAFT Copolymerization of Acrylic Acid and Acrylamide. *Polymer.* **2016**, *98*, 156–164.
- (52) Stenchever, M. A.; Hopkins, A. Dimethyl Sulfoxide. *JAMA J. Am. Med. Assoc.* **1967**, *200* (11), 1000.
- (53) Amjad, Z.; Koutsoukos, P. G. Evaluation of Maleic Acid Based Polymers as Scale Inhibitors and Dispersants for Industrial Water Applications. *Desalination* **2014**, *335* (1), 55–63.
- (54) Mady, M. F.; Bayat, P.; Kelland, M. A. Environmentally Friendly Phosphonated Polyetheramine Scale Inhibitors - Excellent Calcium Compatibility for Oilfield Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (21), 9808–9818.
- (55) Ni, M.; Ratner, B. D. Differentiating Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques - An XPS and TOF-SIMS Study. *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40* (10), 1356–1361.
- (56) Basuni, M. M.; Mohammedy, M. Synthesis and Performance of Acrylic Acid Based Polymers As Scale Inhibitors for Industrial Water Applications . *Res. Journ. of Pharm. , Biolog. and Chem. Sci.*, **2019**.
- (57) Kontogeorgis, G. M. Thermodynamics of Polymer Solutions. *Handb. Surf. Colloid Chem. Second Ed.* **2002**, 683–748.
- (58) Bruijn, F. J. de. Handbook of Molecular Microbial Ecology I; Wiley-Blackwell: Canada, **2011**.

Anexo I: Teste de compatibilidade na condição 2 (carbonato)

Para a condição 2, foi realizado também os testes de compatibilidade, que avalia a tendência do polímero precipitar no meio em função do aumento de dosagem. Para este teste, os ânions bicarbonato e sulfato são removidos, evitando a formação de depósitos por incrustações. Conforme dados dispostos na Tabela 1, os diferentes homopolímeros foram avaliados em dosagens de 100 a 2.000 ppm. Em alguns casos, não foi possível executar a avaliação completa devido à indisponibilidade de amostra. No geral, os homopolímeros contendo grupo sulfônico foram compatíveis em todas as dosagens, mesmo os polímeros com elevada massa molar.

O homopolímero derivado do ácido vinilfosfônico também apresentou elevada compatibilidade. O único homopolímero que apresentou turbidez significativa foi o H-A 8 (homopolímero de ácido acrílico). Porém, a turbidez ocorreu apenas em baixa dosagem. Com o aumento da dosagem, pode existir um maior número de grupos carboxílicos não complexados com cátions, aumentando a solubilidade no meio.

Na avaliação de compatibilidade dos copolímeros, conforme Tabela 2, no geral, os produtos apresentaram elevada compatibilidade. Os copolímeros que falharam no teste de compatibilidade foram o RB2C-AB 1e RB2C-AC 4. Quanto ao RB2C-AB 1, possivelmente a sua deficiência em compatibilidade está relacionada com a elevada massa molar. Já o RB2C-AC 4, sua baixa compatibilidade pode estar relacionada a presença de bloco de ácido carboxílico terminais.

Tabela 1: Avaliação da compatibilidade dos diferentes homopolímeros na condição 2 (carbonatos). Tempo de análise: 24 horas. Temperatura: 90° C

CÓDIGO	MONÔMERO	Mn	Dosagem de polímero (ppm)				
			100	200	500	1.000	2.000
H-B 1	NaSS	780					
			< 1	< 1	< 1	< 1	Não realizado
			< 1	< 1	< 1	< 1	Não realizado
H-B 2	NaSS	13.000					
			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
H-B 3	NaSS	25.600					
			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
H-D 5	SVS	1.100					
			Não realizado	< 1	< 1	< 1	< 1
			Não realizado	< 1	< 1	< 1	< 1
H-E 6	VPA	790					
			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
H-C 7	AMPS	790					
			< 1	< 1	< 1	< 1	Não realizado
			< 1	< 1	< 1	< 1	Não realizado
H-A 8	AA	795					
			< 1	< 1	< 1	< 1	Não realizado
			6,44	< 1	< 1	< 1	Não realizado

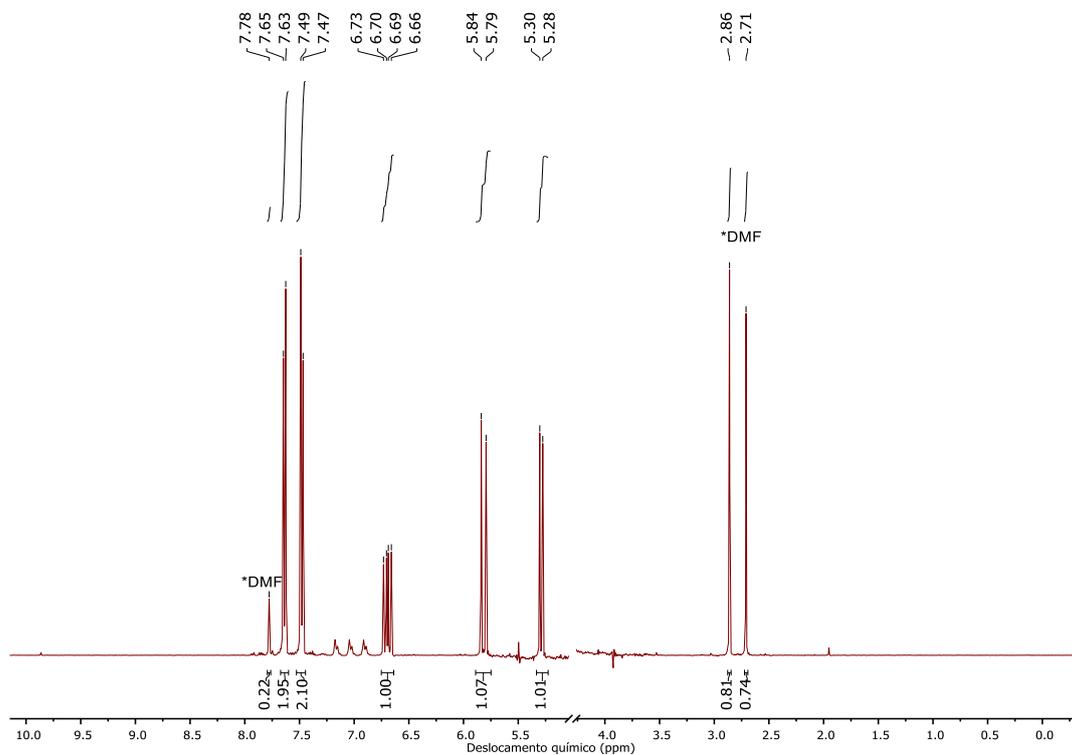
*NTU: unidade nefelométrica deturbidez

Tabela 2: Avaliação da compatibilidade dos diferentes copolímeros na condição 2 (carbonatos). Tempo de análise: 24 horas. Temperatura: 90° C

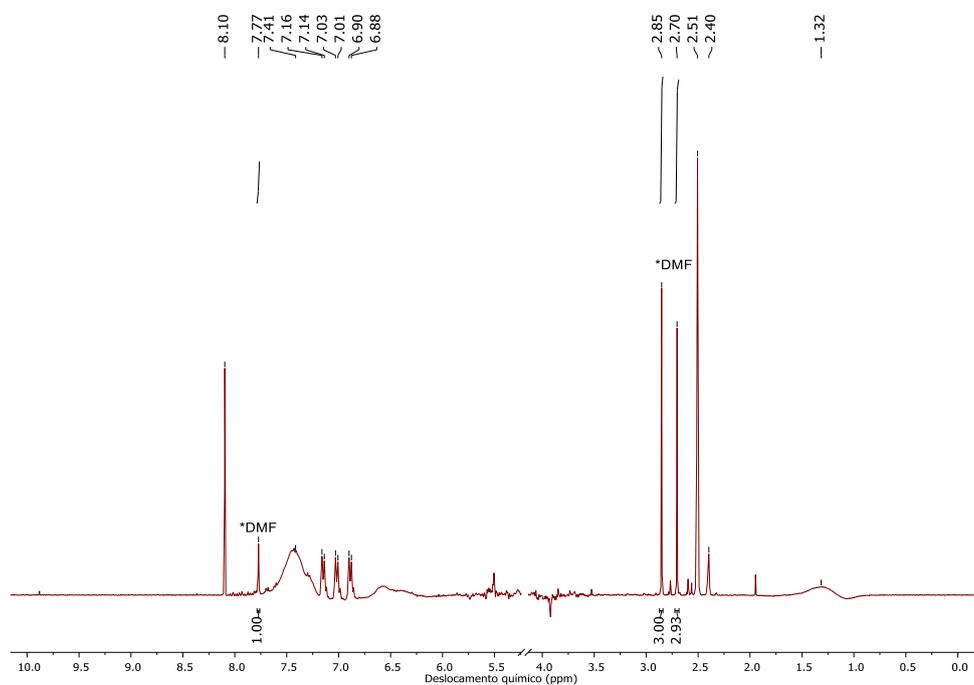
CÓDIGO	MONÔMERO	Mn	Dosagem de polímero (ppm)				
			100	200	500	1.000	2.000
C-AB 1	AA/NaSS	950					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	24 horas - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
C-AC 6	AA/AMPS	5.680					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	24 horas - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
RB2C-AB 1	NaSS-AA-NaSS	35.100					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	10	14	15	Não realizado
	24 horas - turbidez (NTU)		12	18	19	16,3	Não realizado
RB1C-AB 1	AA-NaSS	3.400					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	24 horas - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
RB2C-AB 2	NaSS-AA-NaSS	3.540					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	24 horas - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
RB2C-AC 3	AMPS-AA-AMPS	3.480					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	24 horas - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
RB2C-AC 4	AA-AMPS-AA	2.960					
	Imediato - turbidez (NTU)		< 1	< 1	< 1	2	5
	24 horas - turbidez (NTU)		< 1	1,5	1,6	2,7	6,1

*NTU: unidade nefelométrica deturbidez

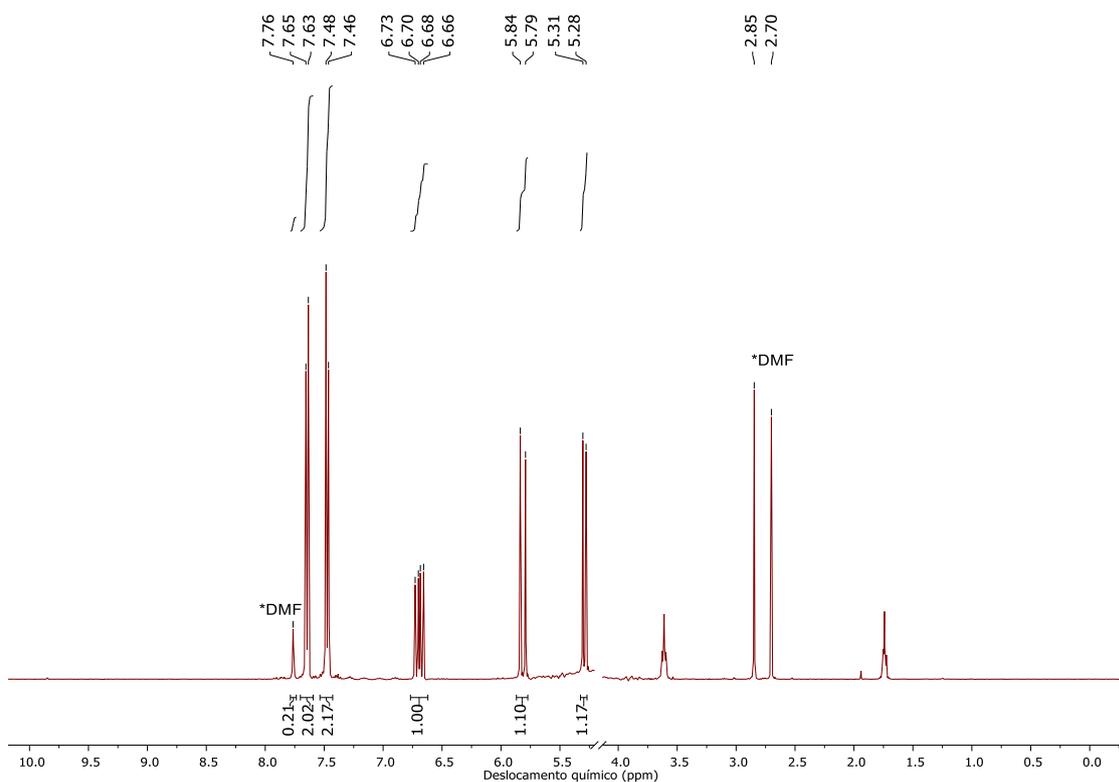
Anexo II: Análises por RMN de hidrogênio dos polímeros obtidos pela polimerização convencional



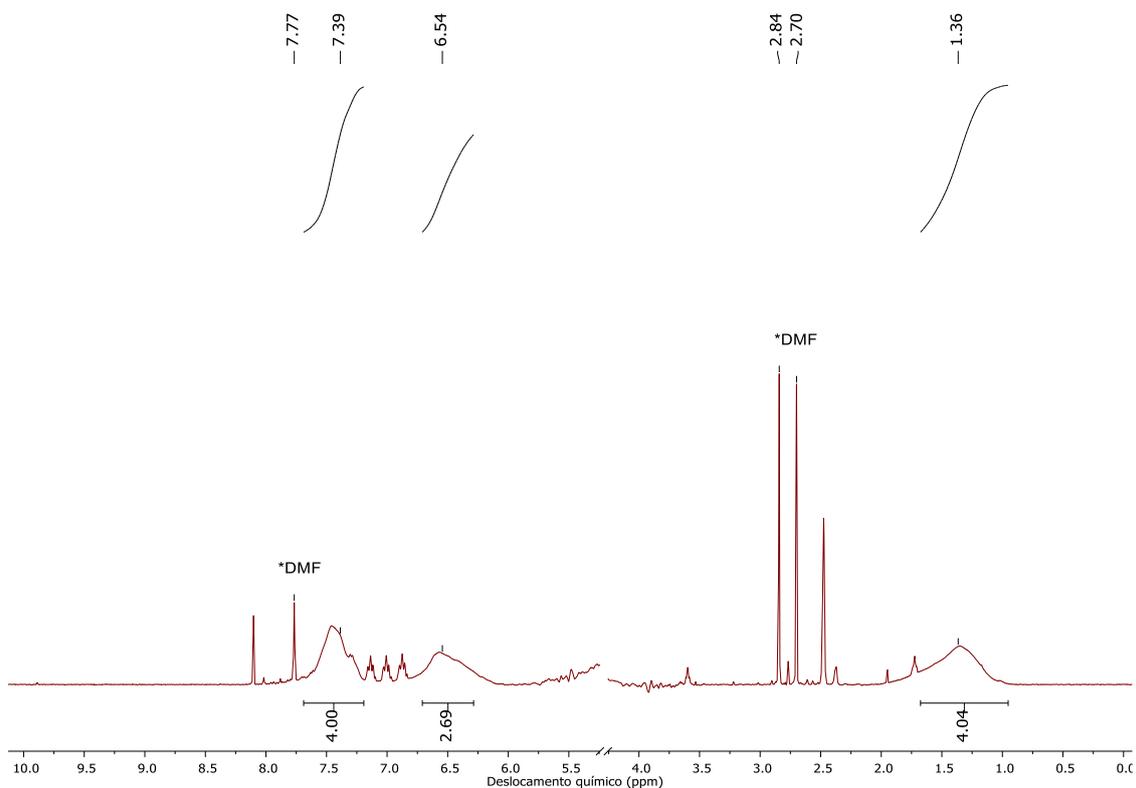
Anexo 1: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-B 1 (D_2O , 400 MHz).



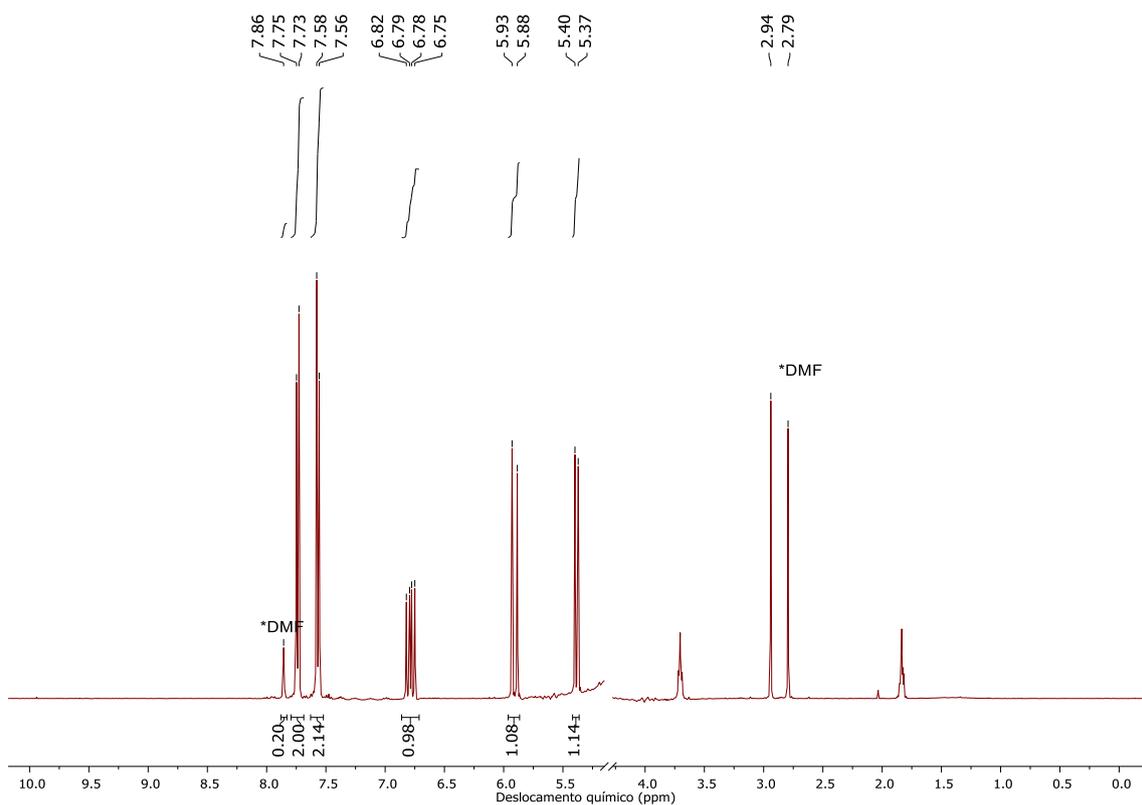
Anexo 2: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-B 1 (D_2O , 400 MHz).



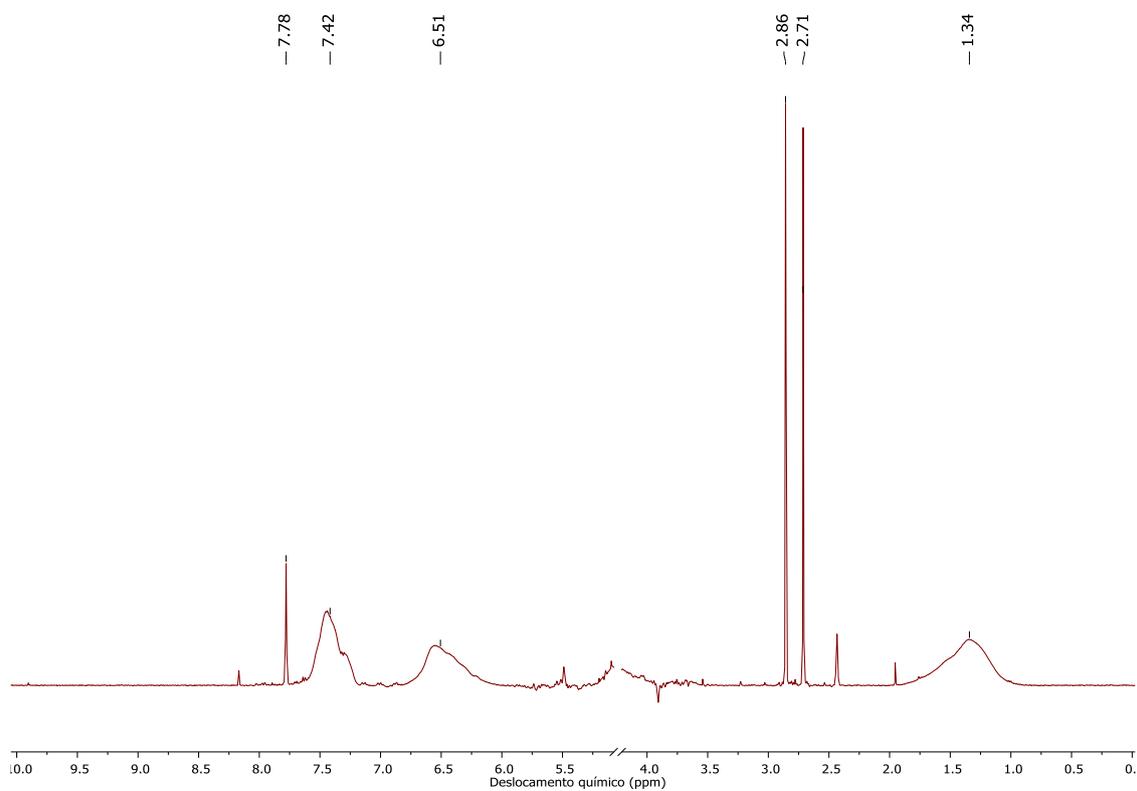
Anexo 3: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-B 2 (D_2O , 400 MHz).



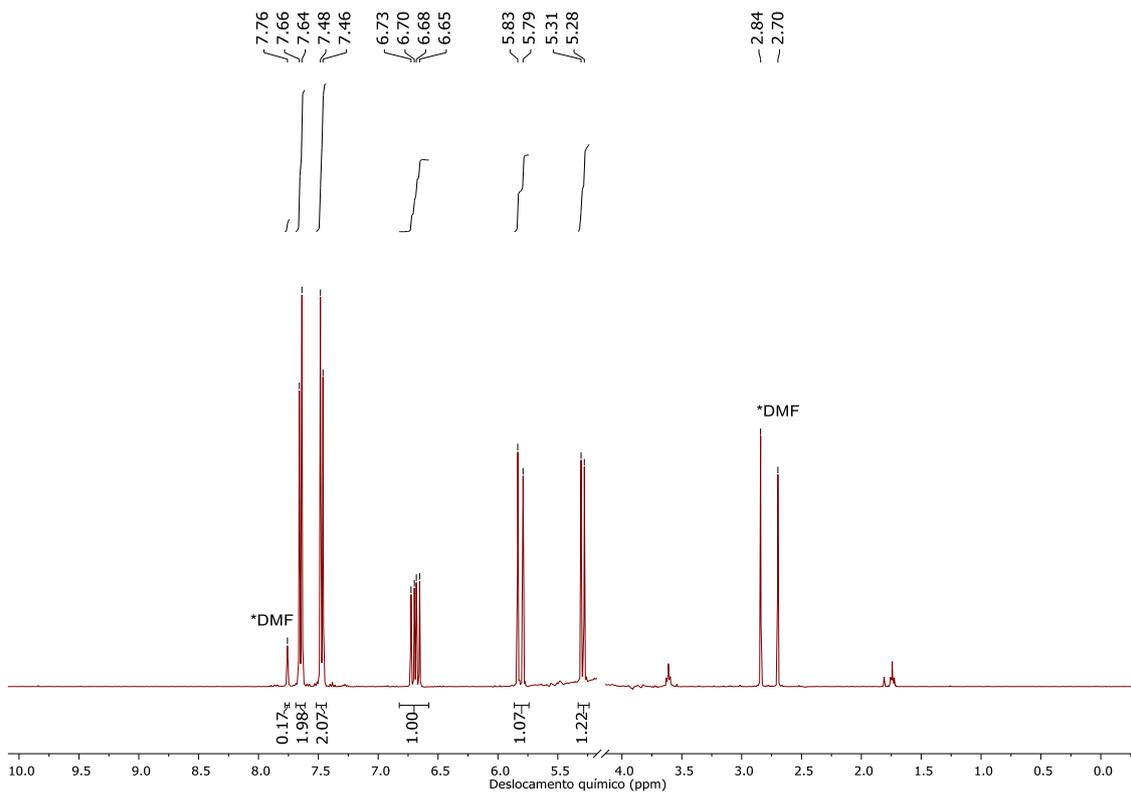
Anexo 4: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-B 2 (D_2O , 400 MHz).



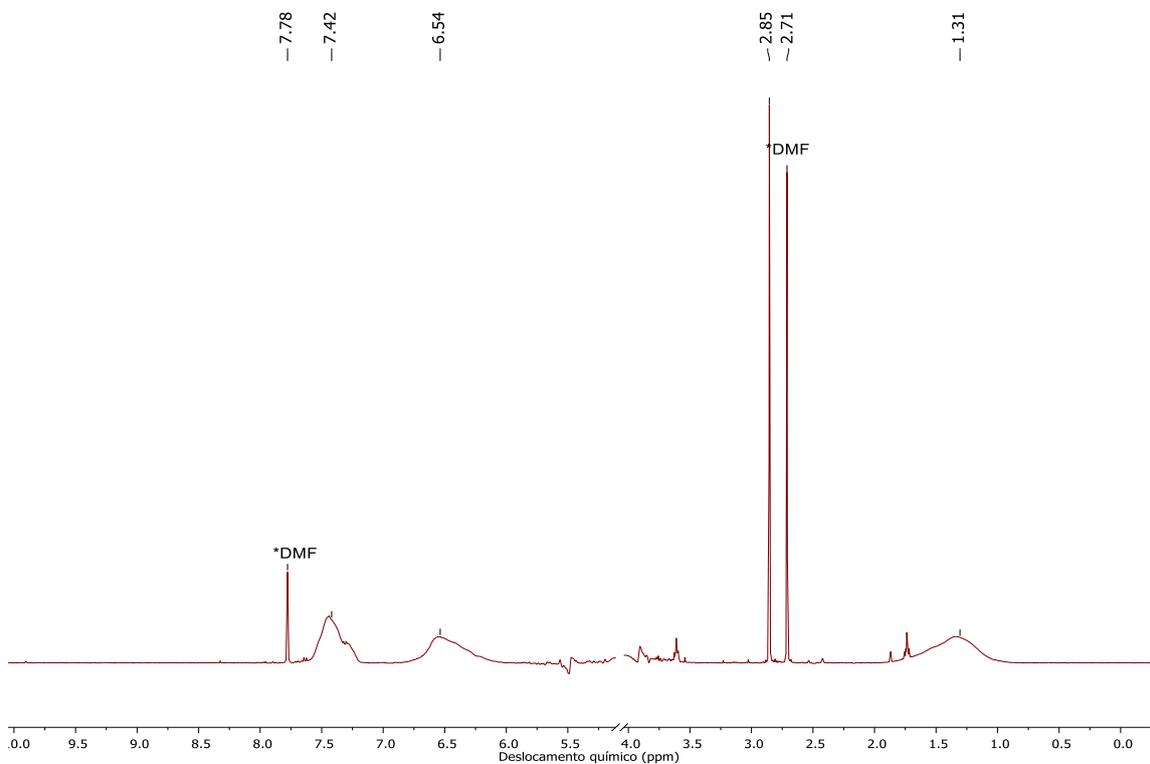
Anexo 5: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-B 3 (D_2O , 400 MHz).



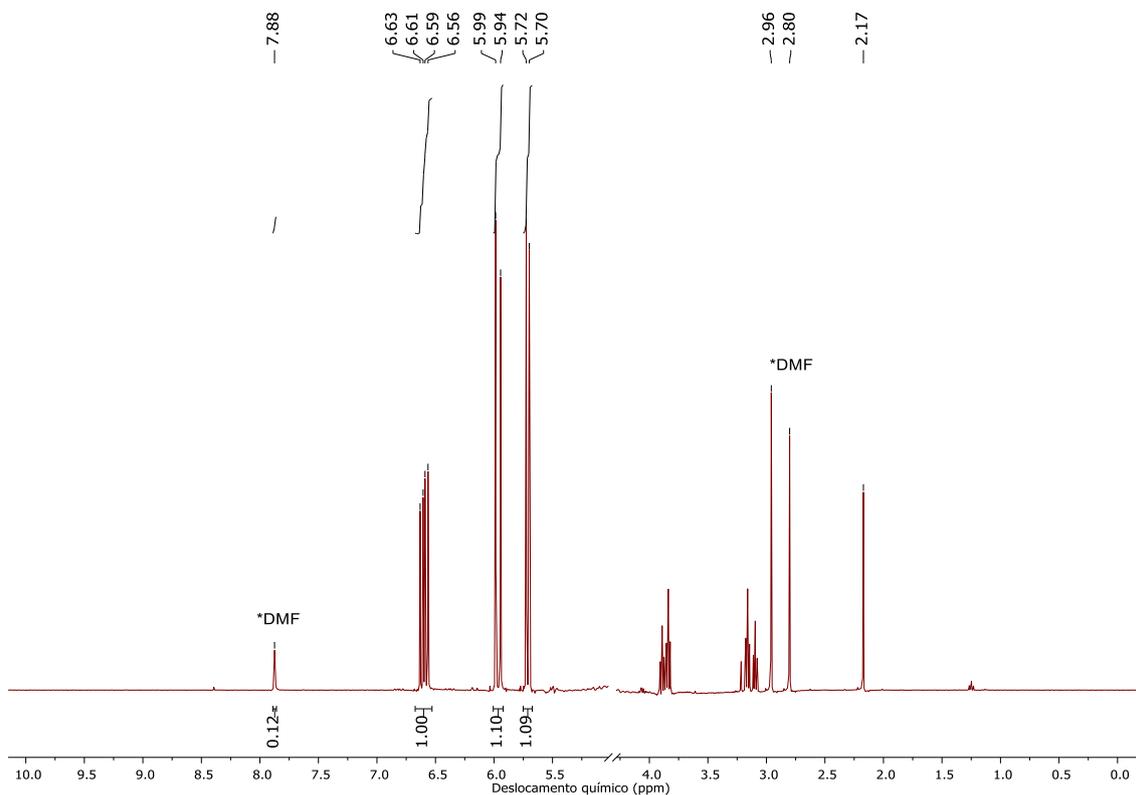
Anexo 6: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-B 3 (D_2O , 400 MHz).



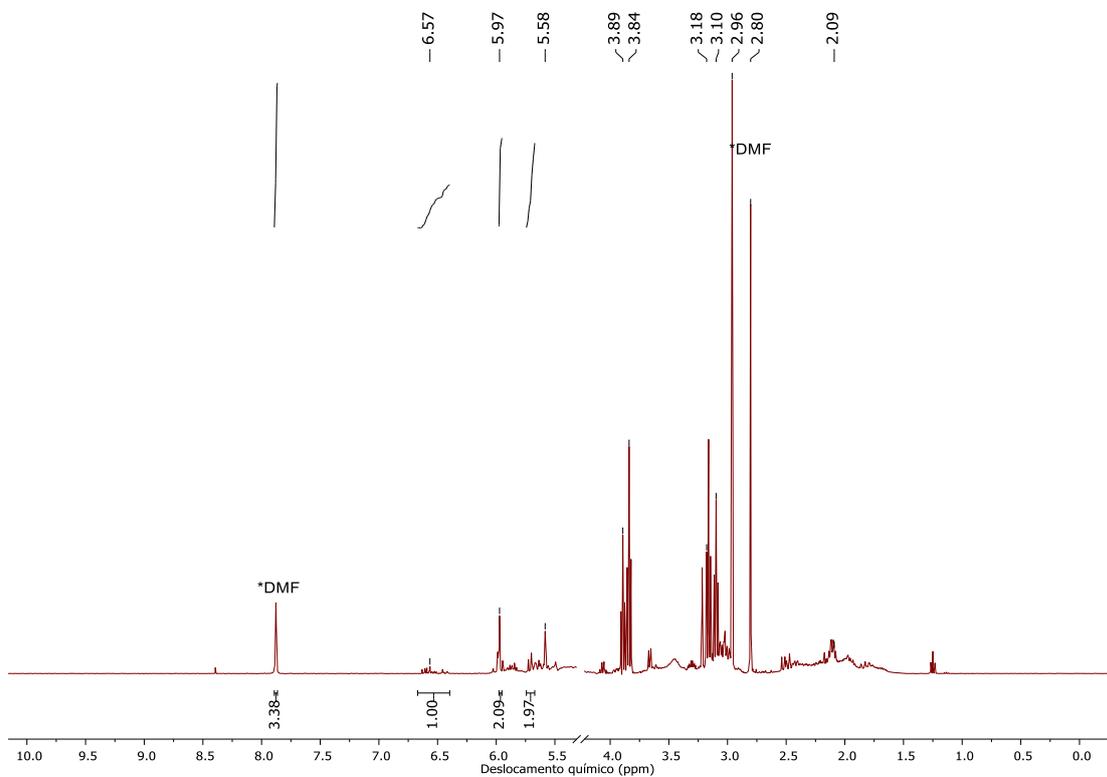
Anexo 7: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-B 4 (D_2O , 400 MHz).



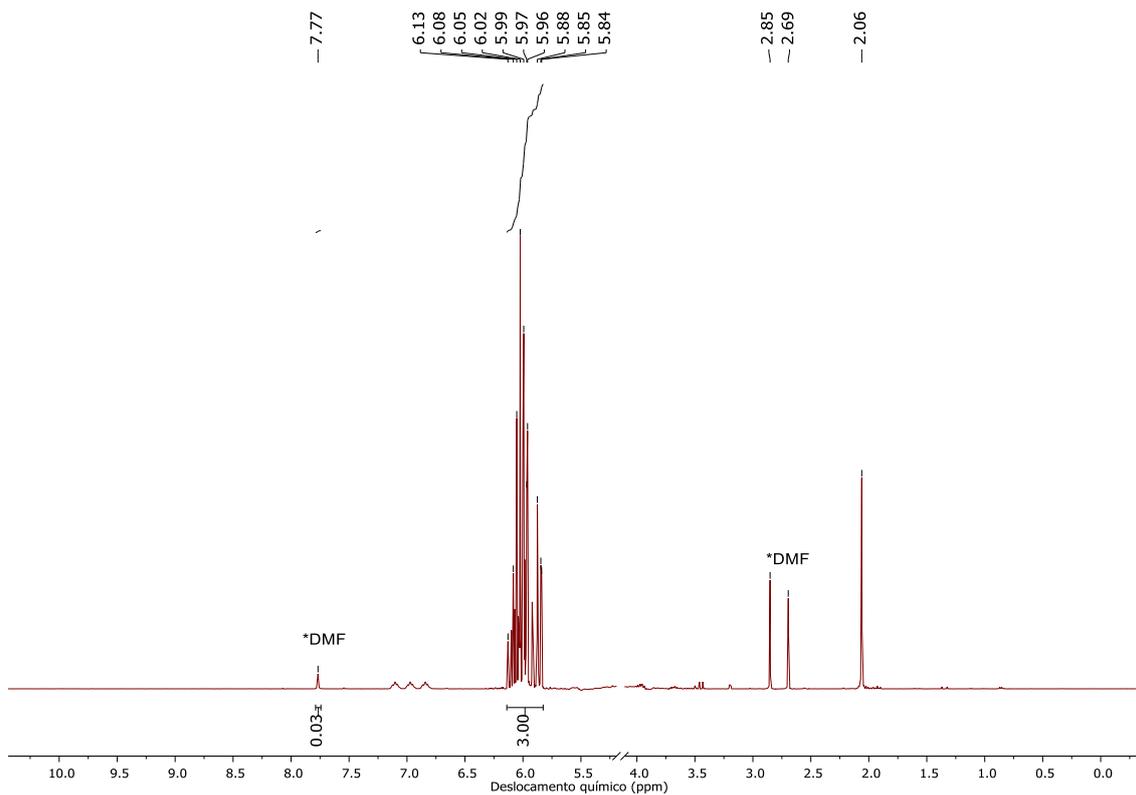
Anexo 8: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-B 4 (D_2O , 400 MHz).



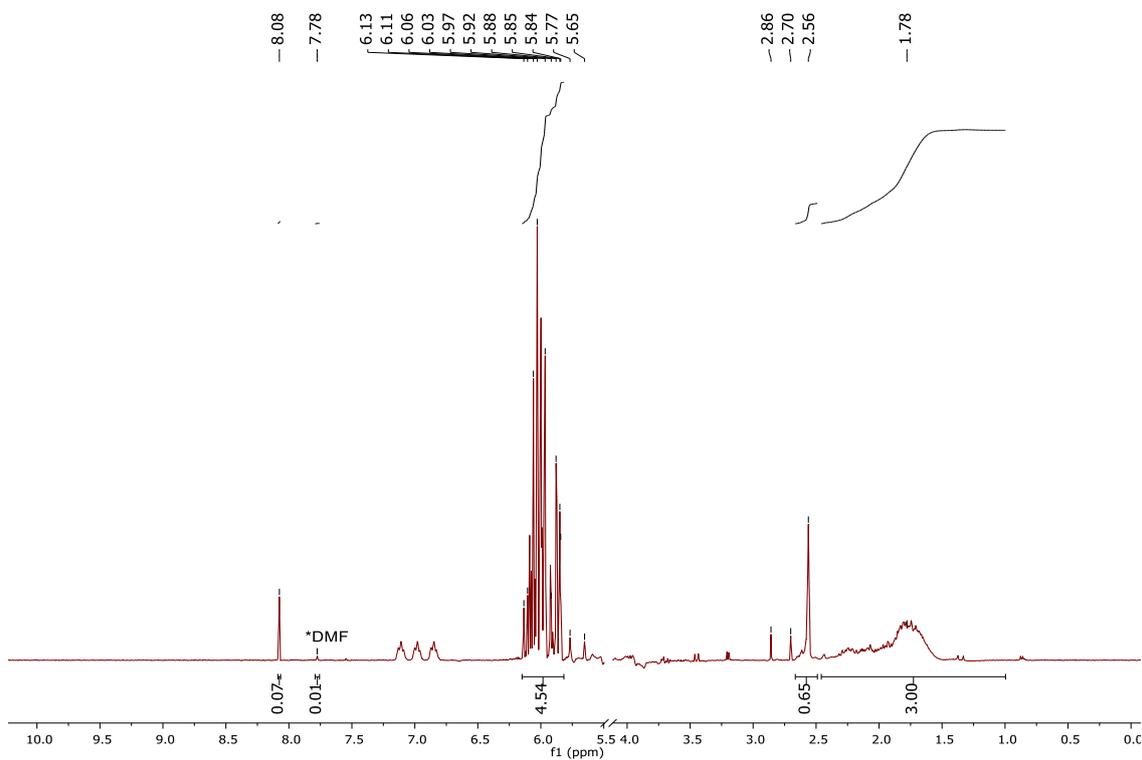
Anexo 9: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-D 5 (D_2O , 400 MHz).



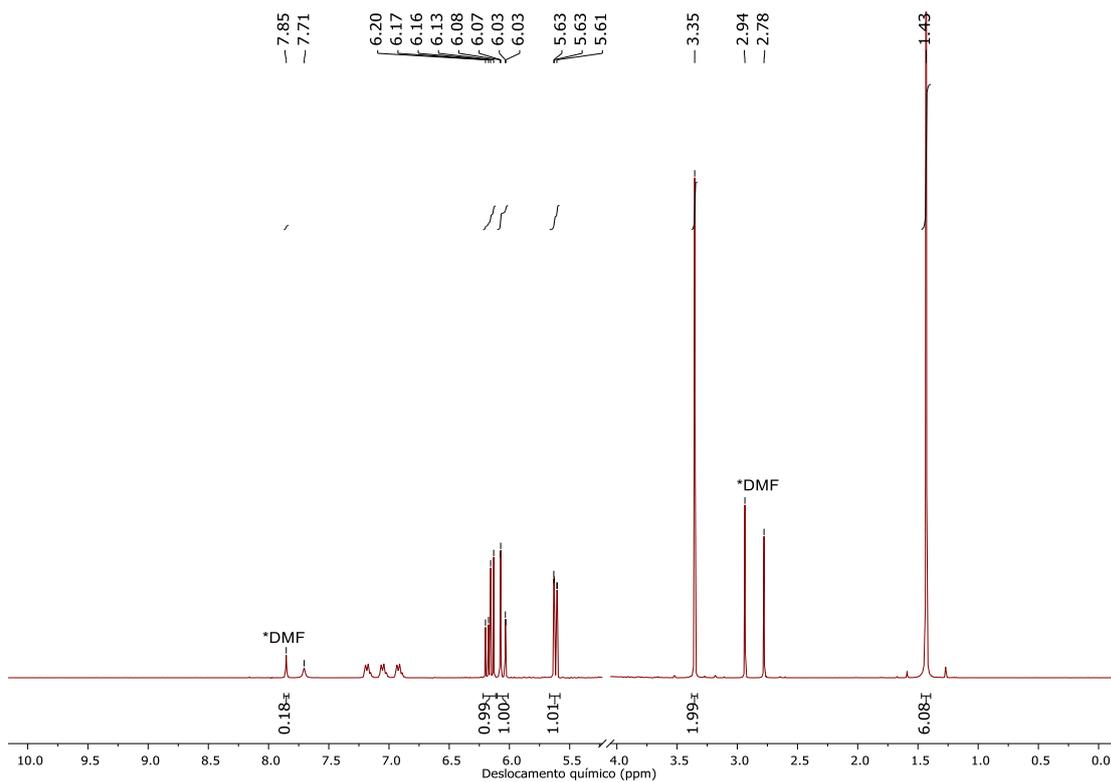
Anexo 10: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-D 5 (D_2O , 400 MHz).



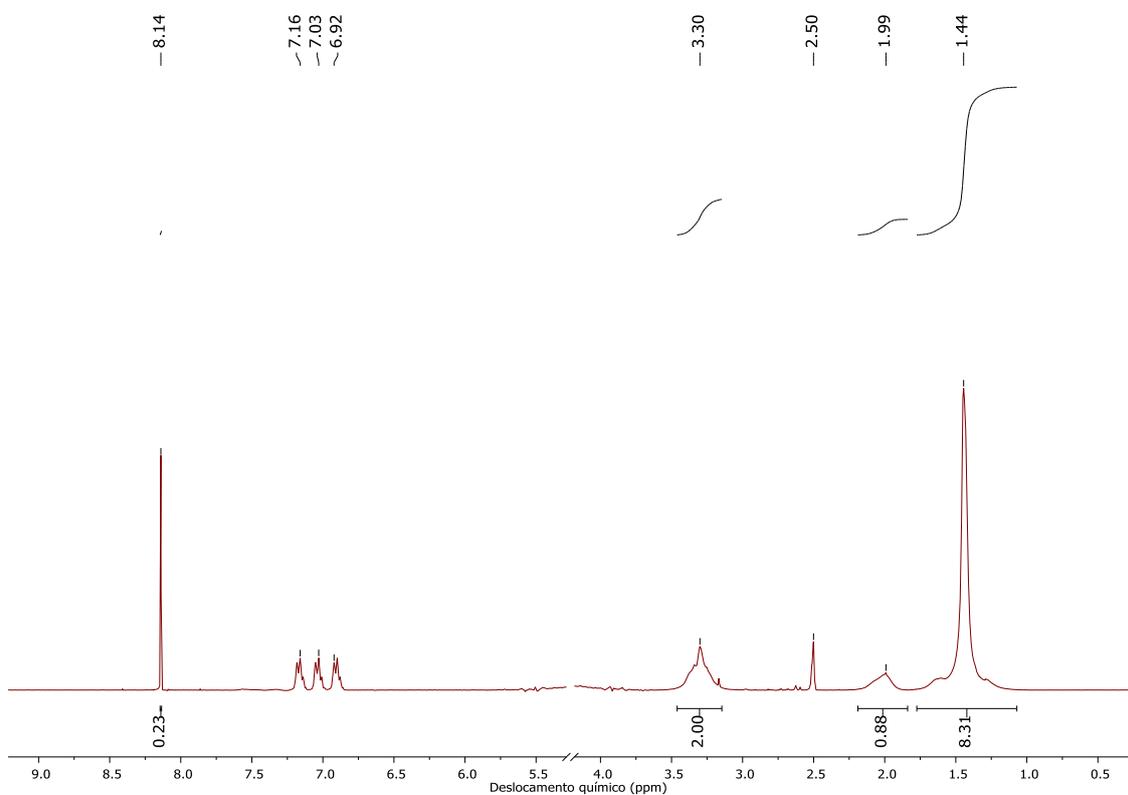
Anexo 11: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-E 6 (D₂O, 400 MHz).



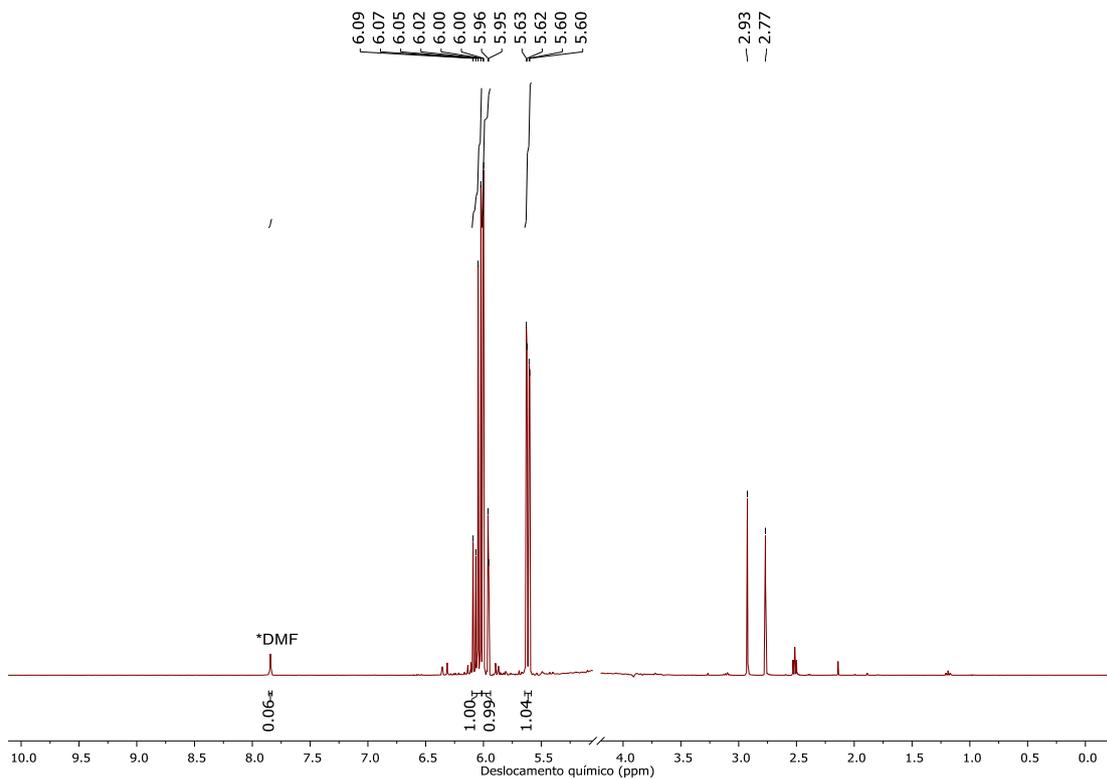
Anexo 12: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-E 6 (D₂O, 400 MHz).



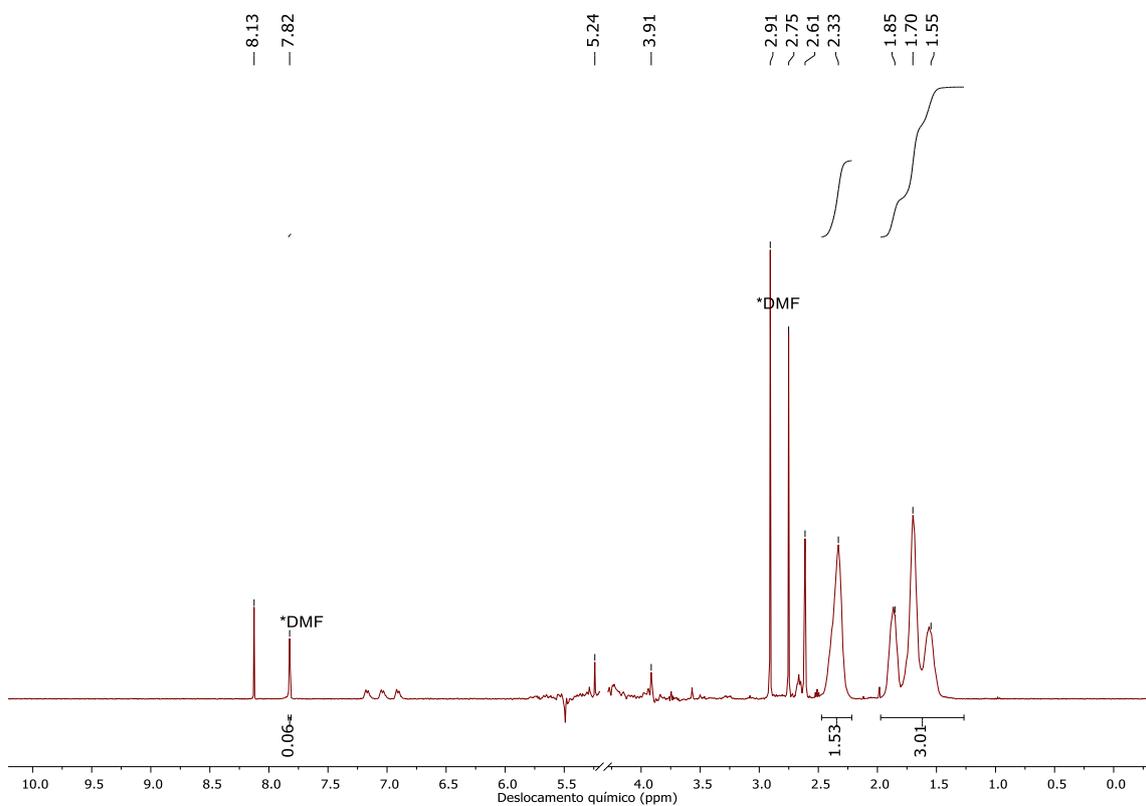
Anexo 13: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-C 7 (D₂O, 400 MHz).



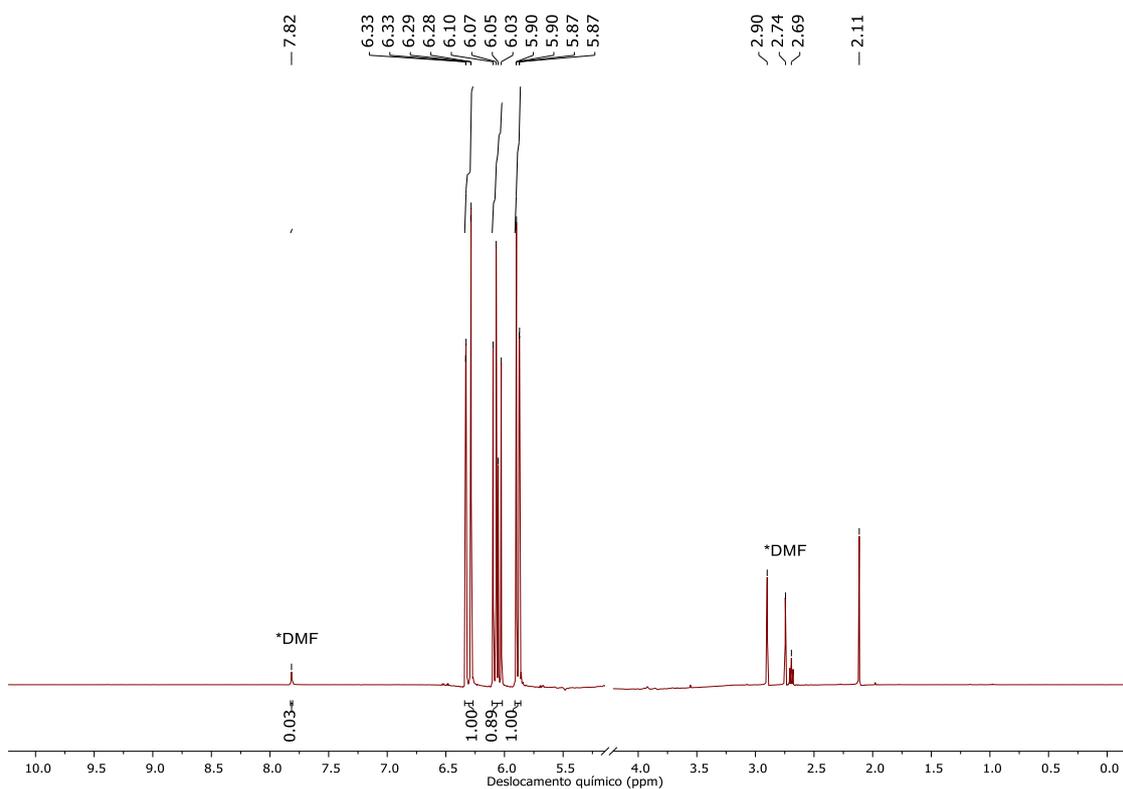
Anexo 14: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-C 7 (D₂O, 400 MHz).



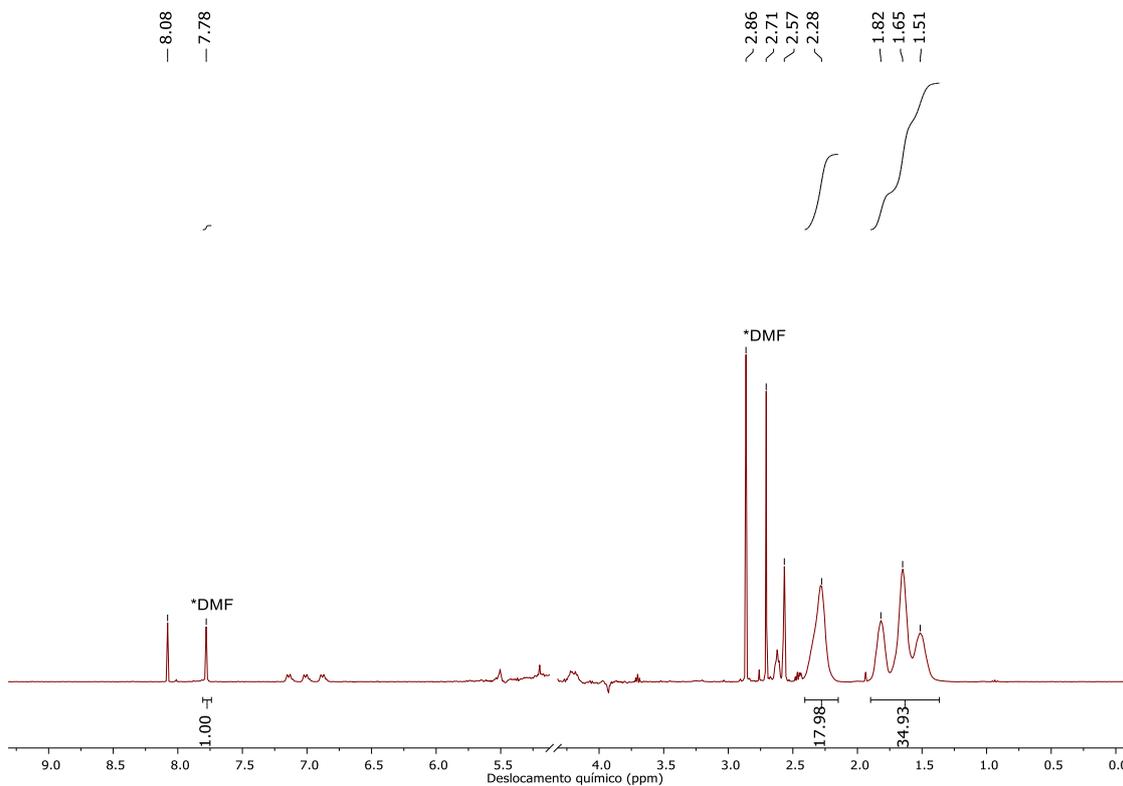
Anexo 15: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-A 8 (D_2O , 400 MHz).



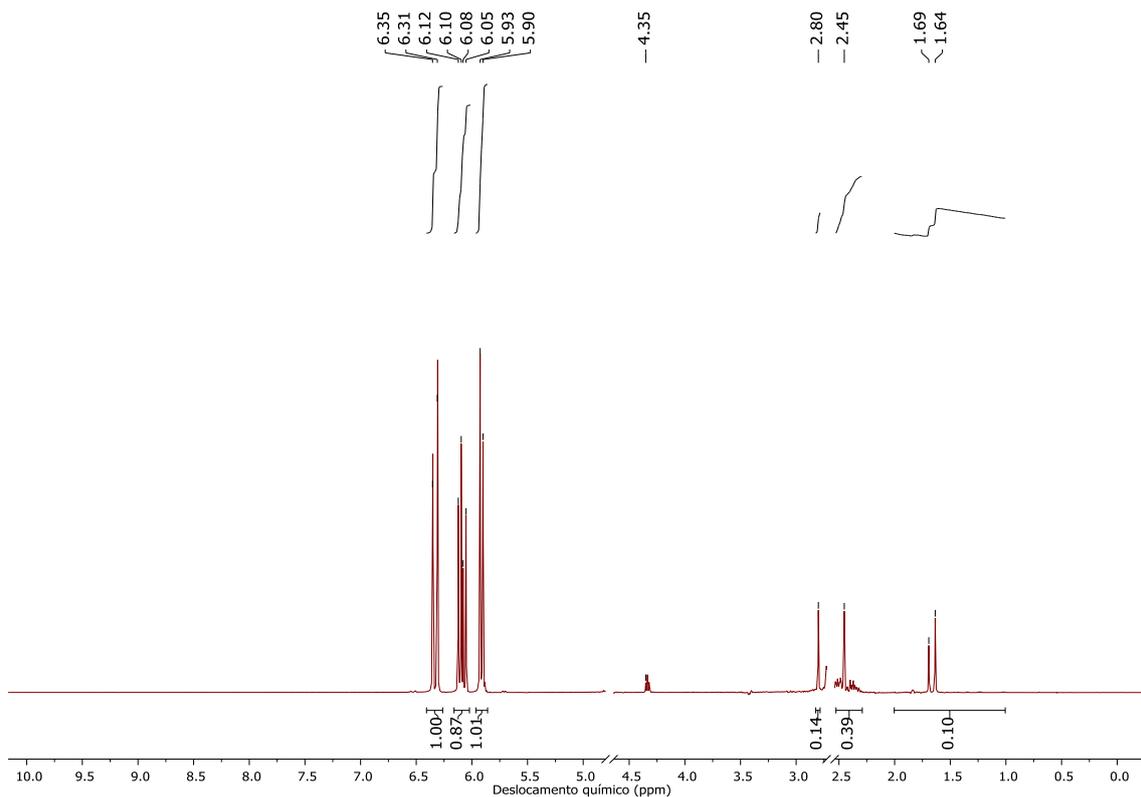
Anexo 16: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-A 8 (D_2O , 400 MHz).



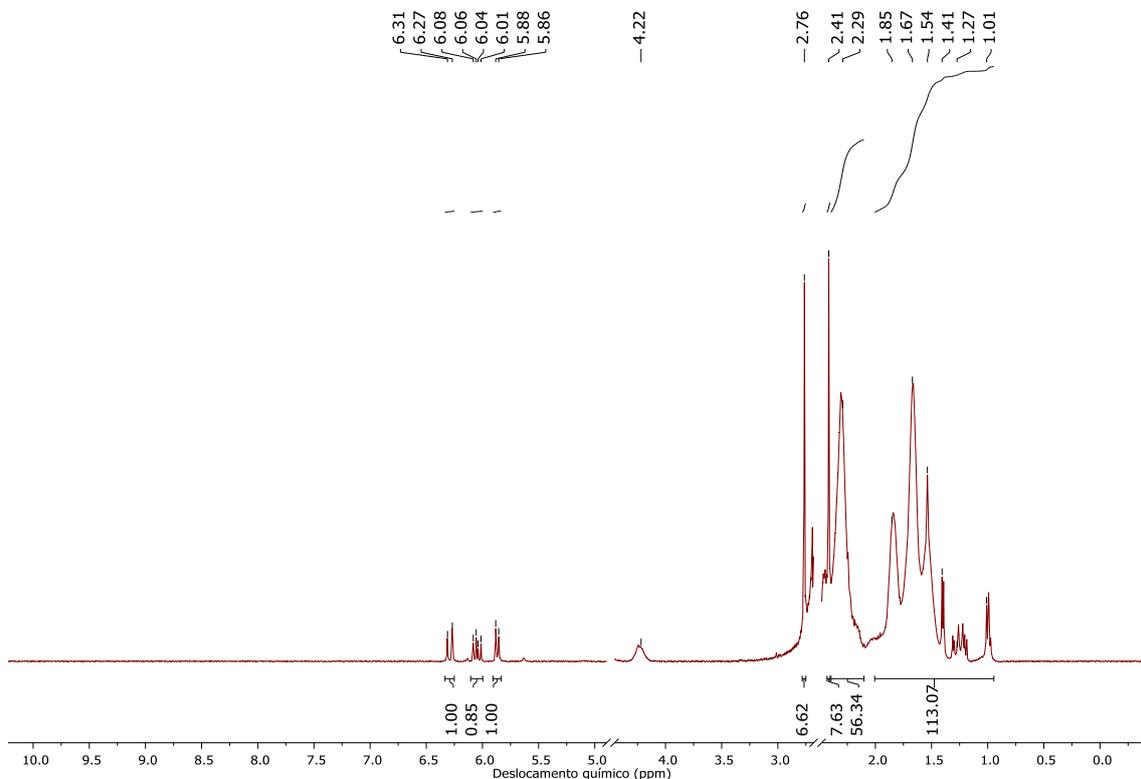
Anexo 17: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-A 9 (D₂O, 400 MHz).



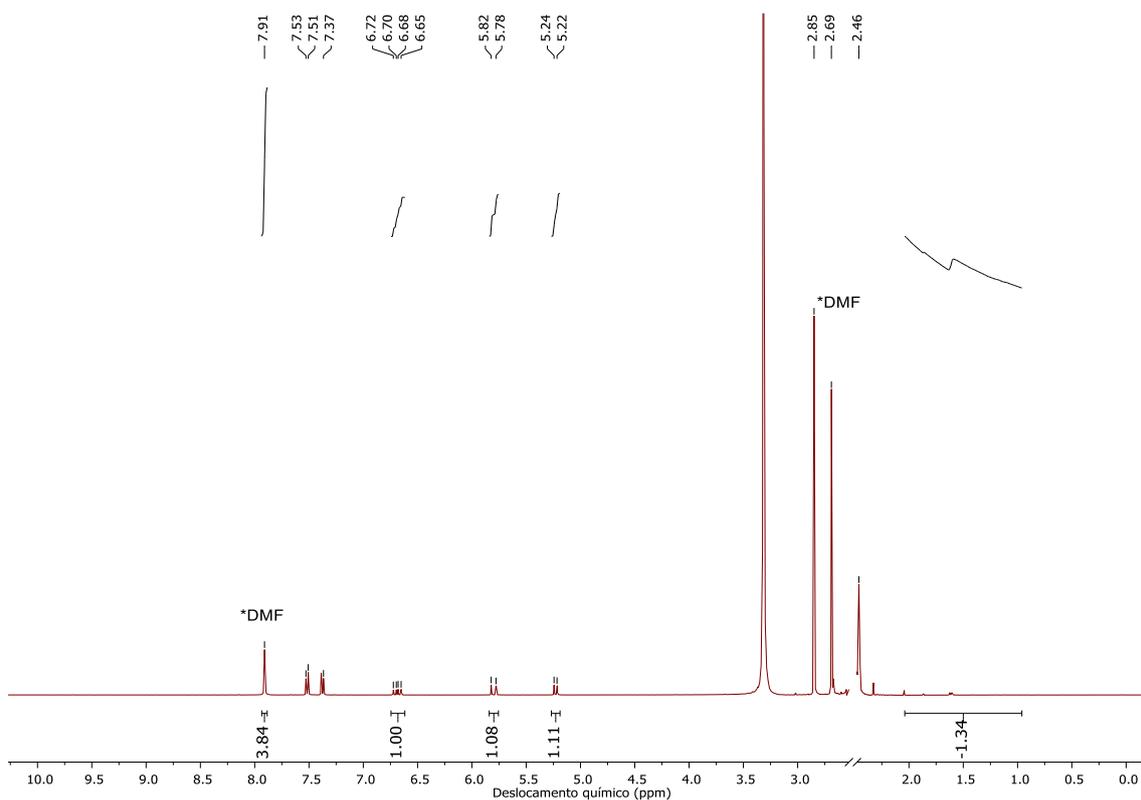
Anexo 18: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-A 9 (D₂O, 400 MHz).



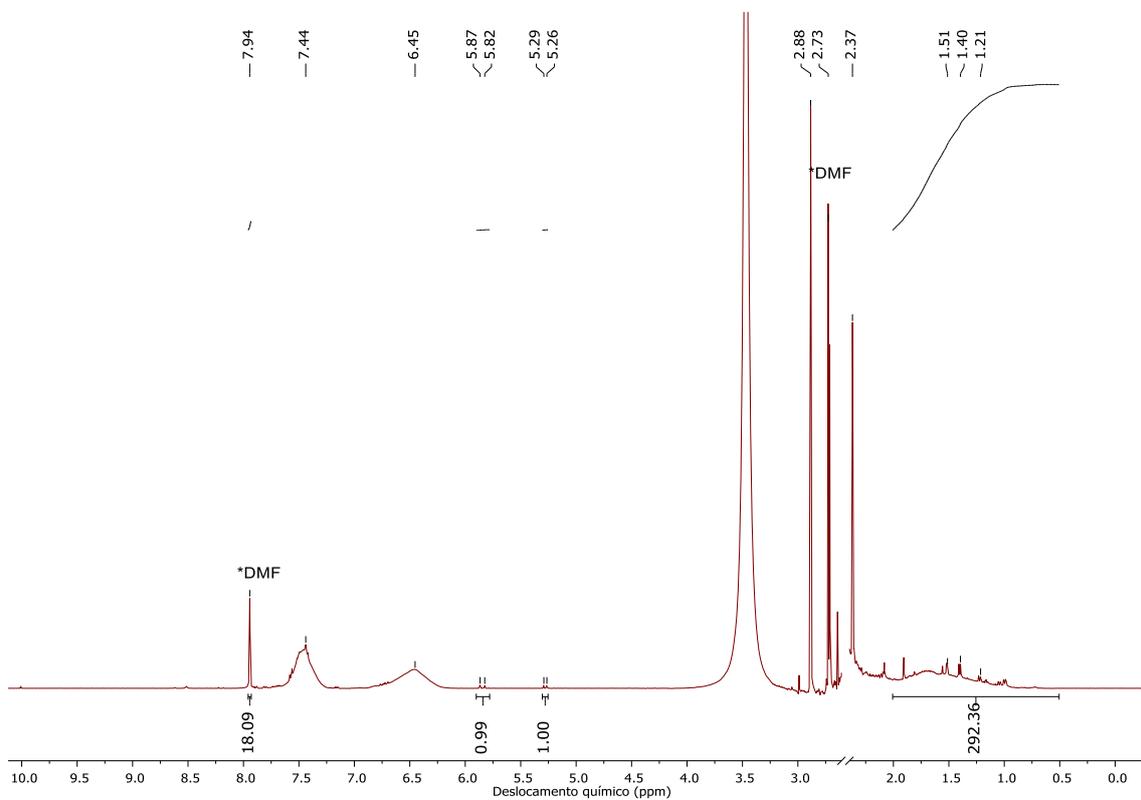
Anexo 19: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-A 10 (D₂O, 400 MHz).



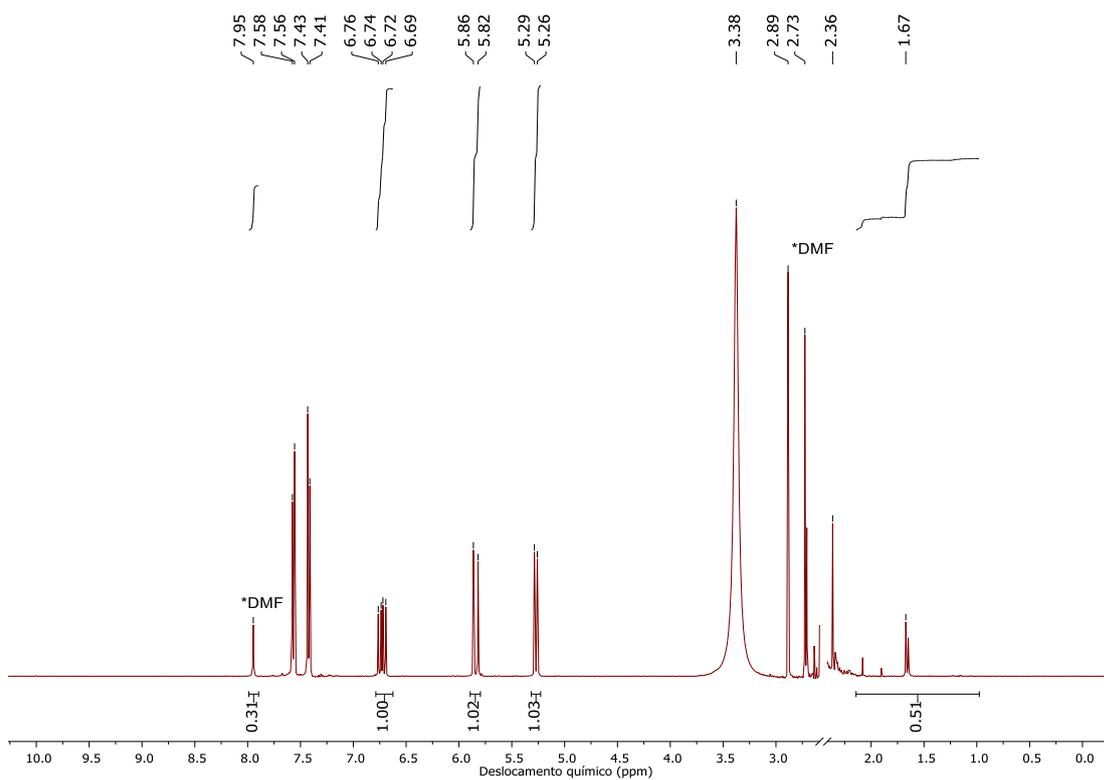
Anexo 20: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-A 10 (D₂O, 400 MHz).



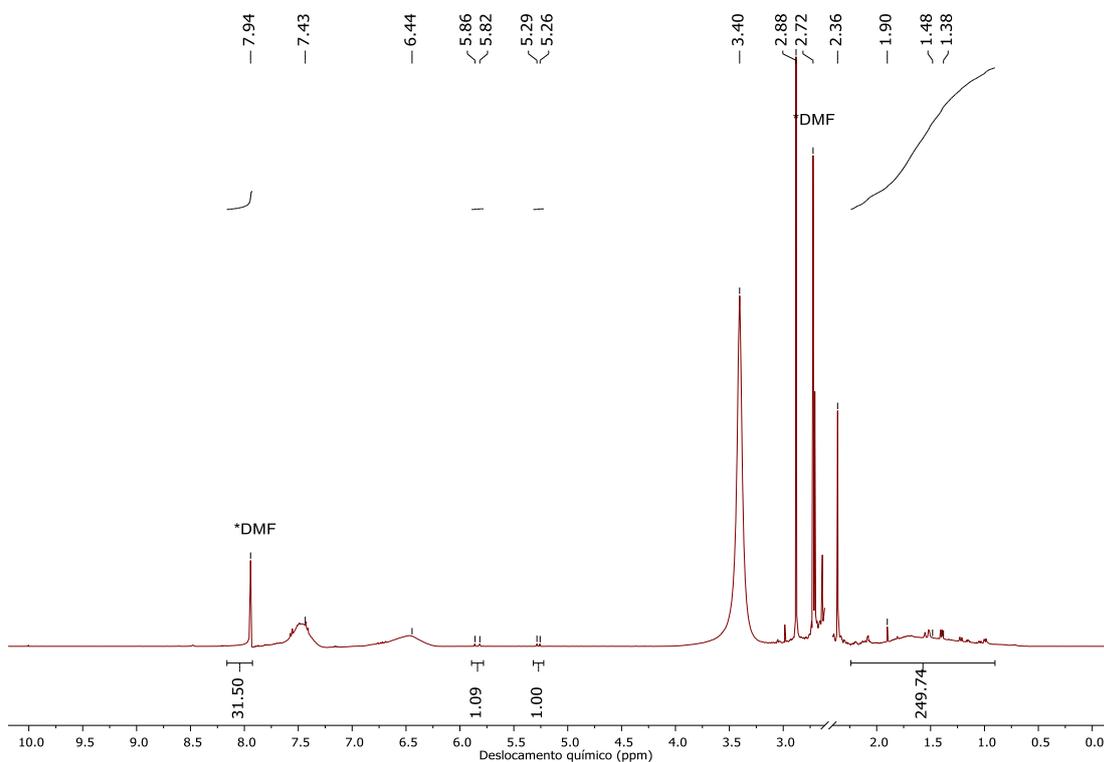
Anexo 21: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-B 11 (DMSO- d_6 , 400 MHz).



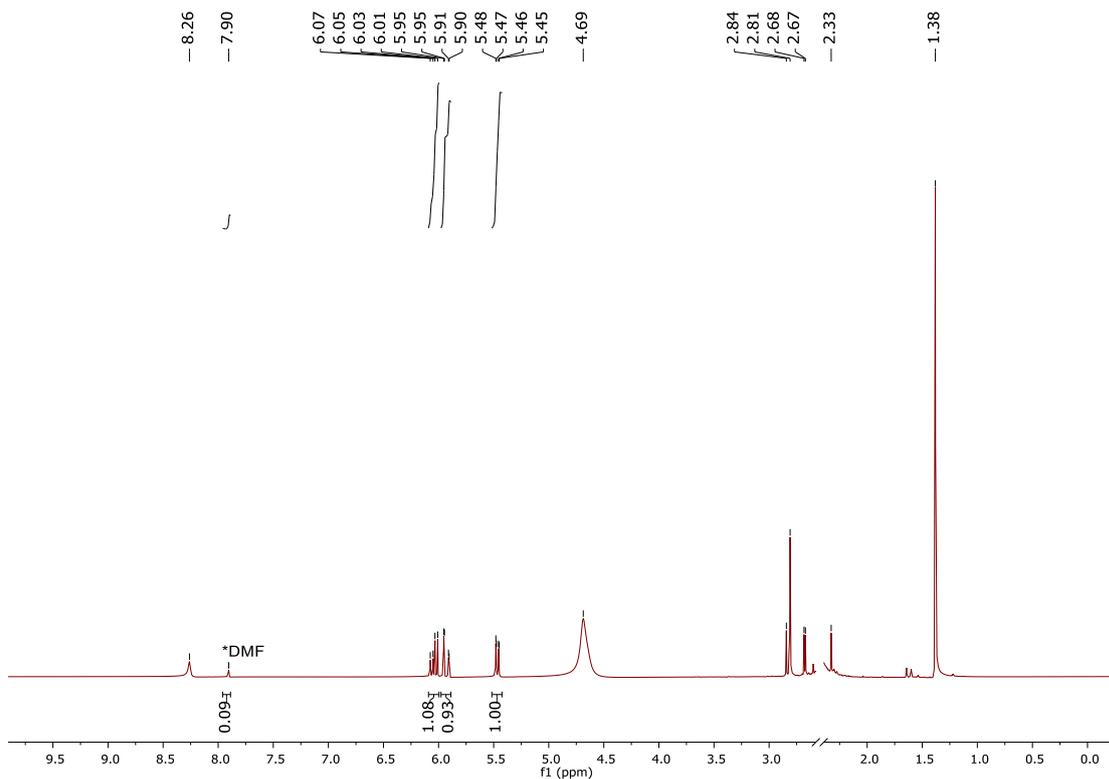
Anexo 22: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-B 11 (DMSO- d_6 , 400 MHz).



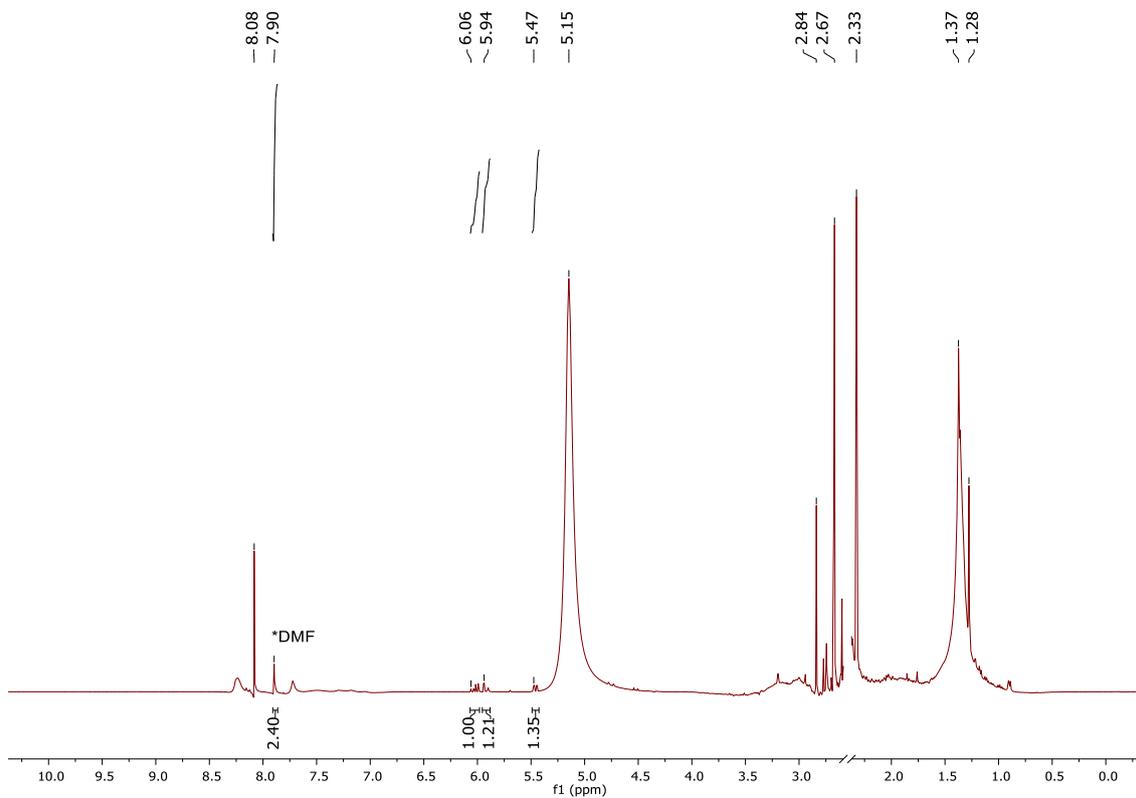
Anexo 23: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-B 12 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



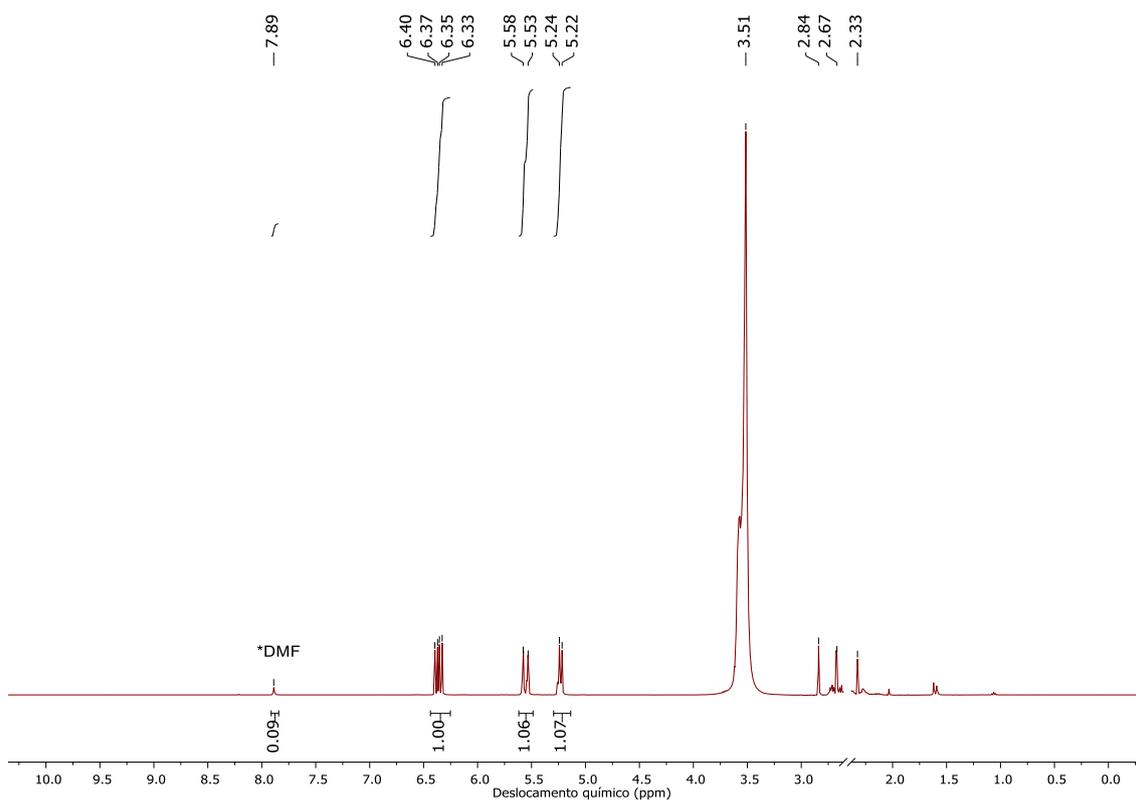
Anexo 24: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-B 12 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



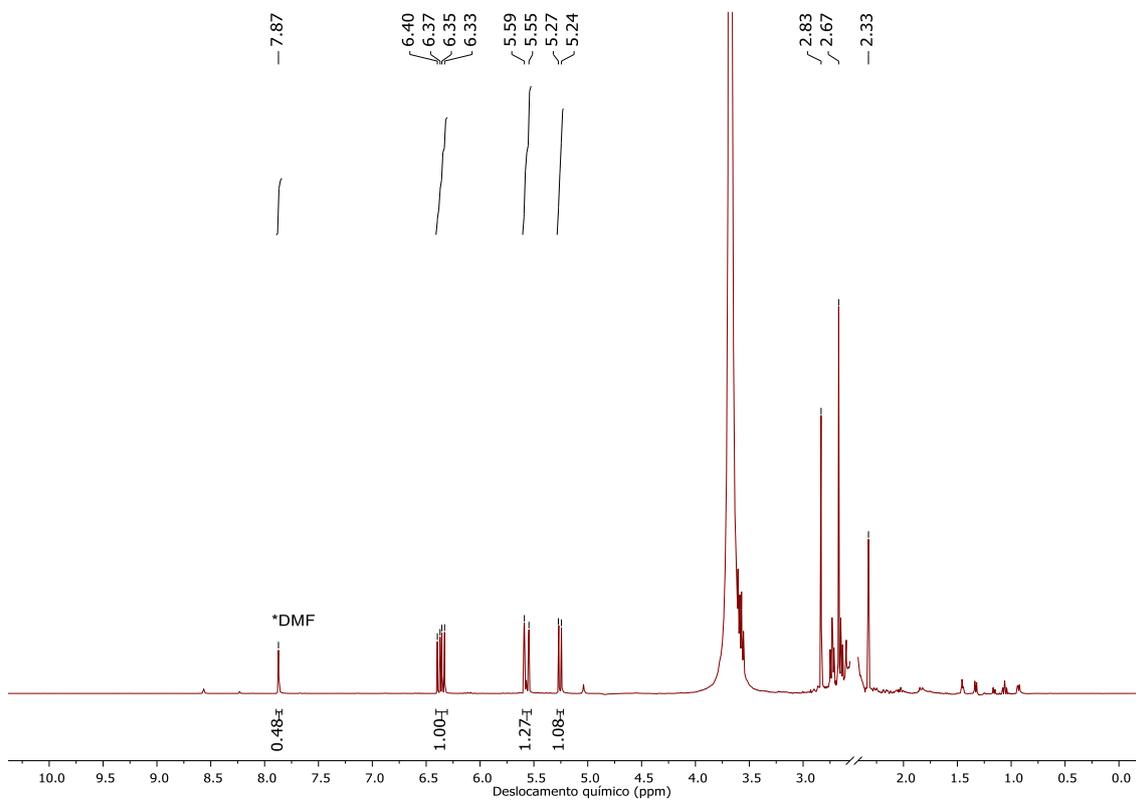
Anexo 25: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-C 13 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



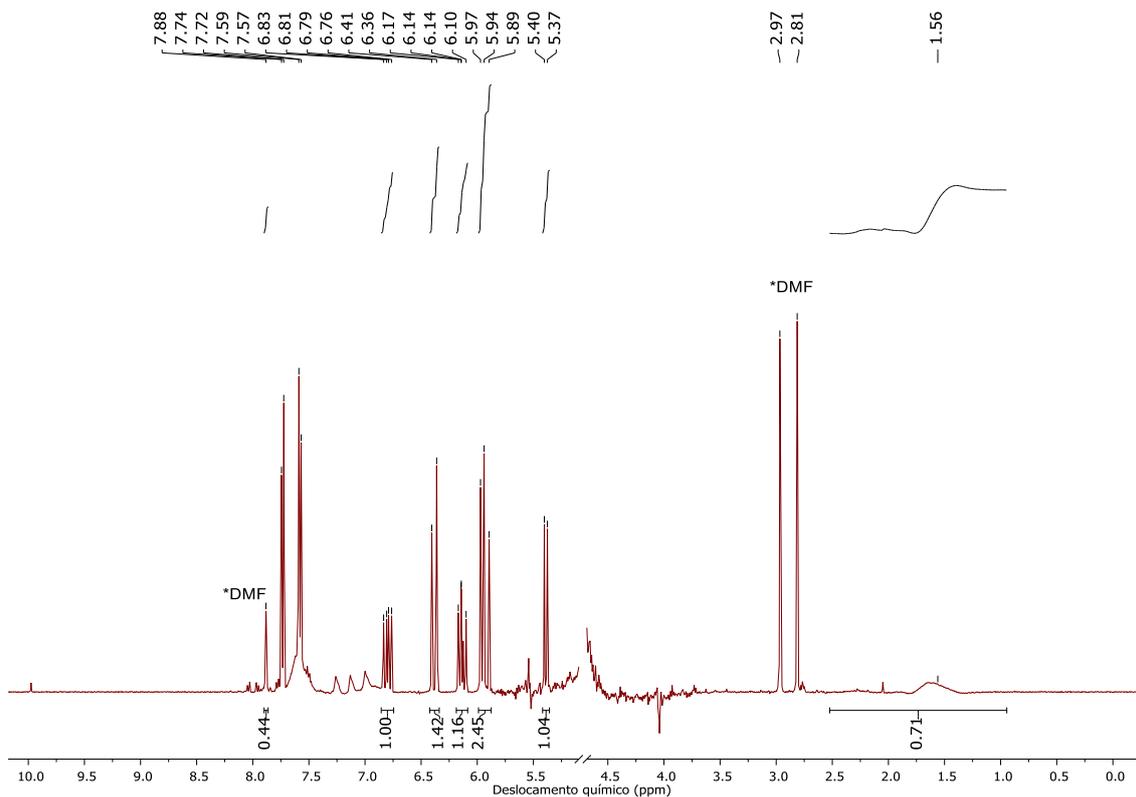
Anexo 26: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-C 13 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



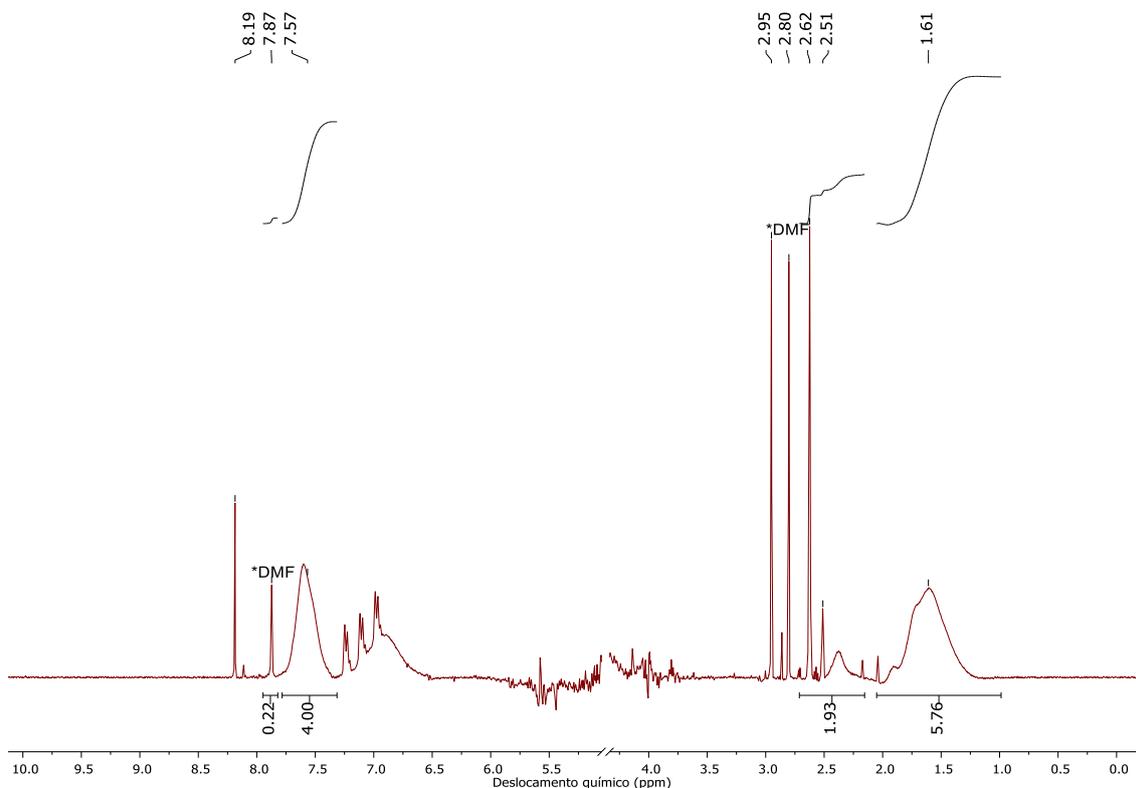
Anexo 27: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto H-D 14 (DMSO_d⁶, 400 MHz).



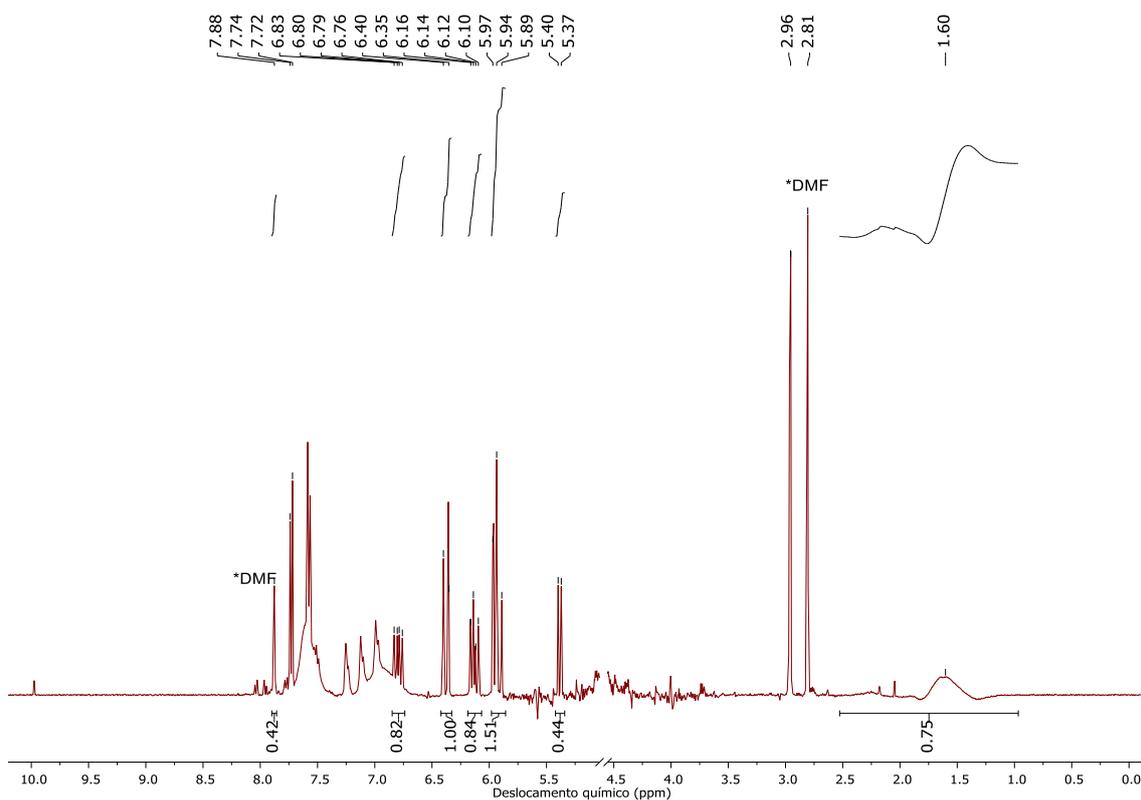
Anexo 28: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto H-D 14 (DMSO_d⁶, 400 MHz).



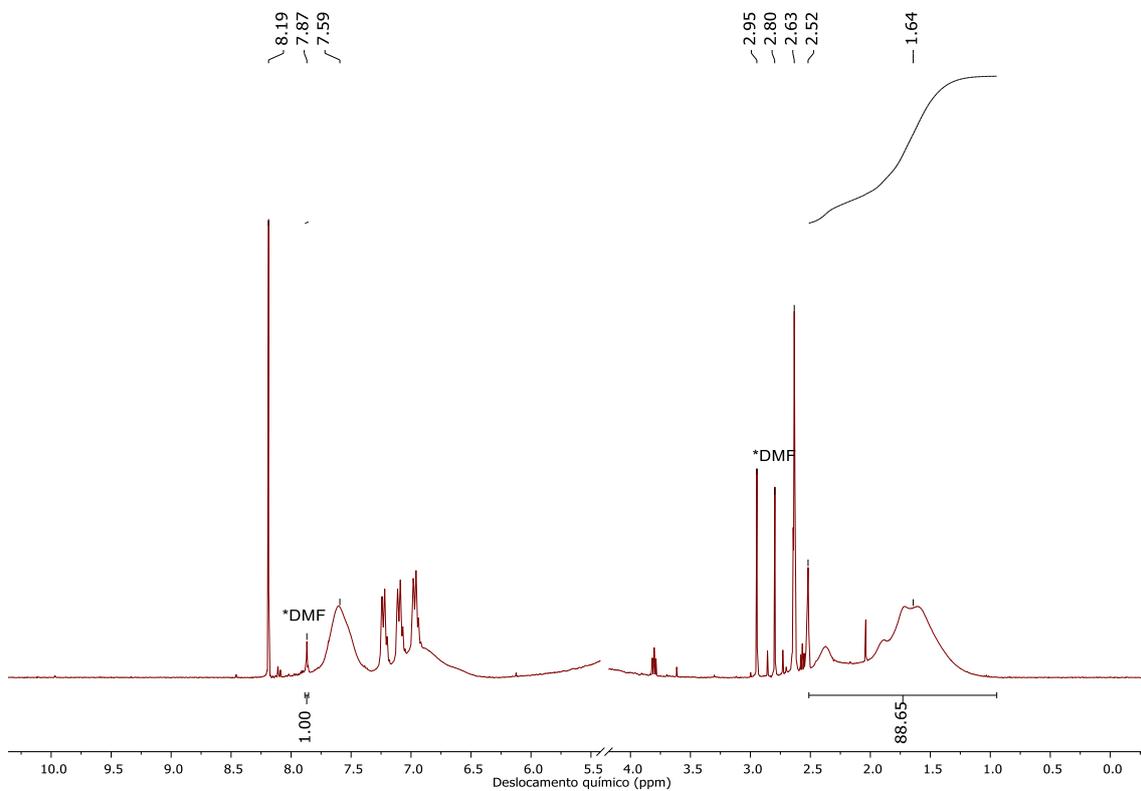
Anexo 29: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AB 1 (D₂O, 400 MHz).



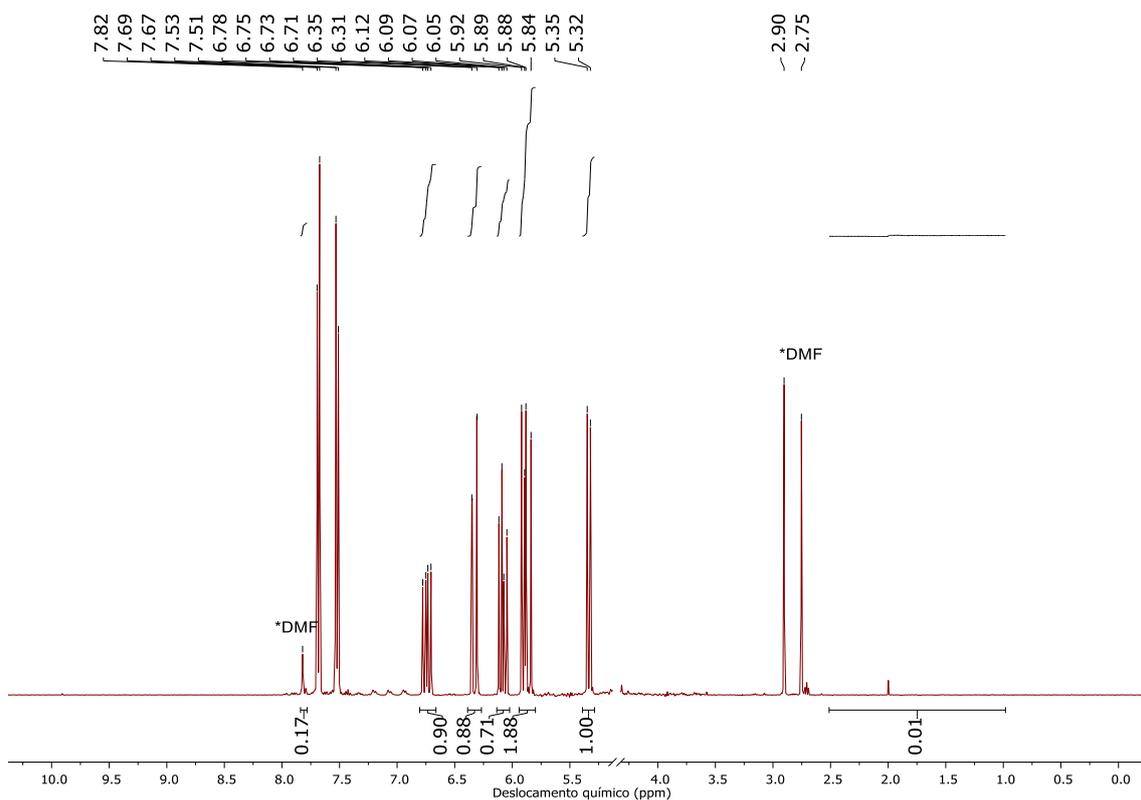
Anexo 30: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AB 1 (D₂O, 400 MHz).



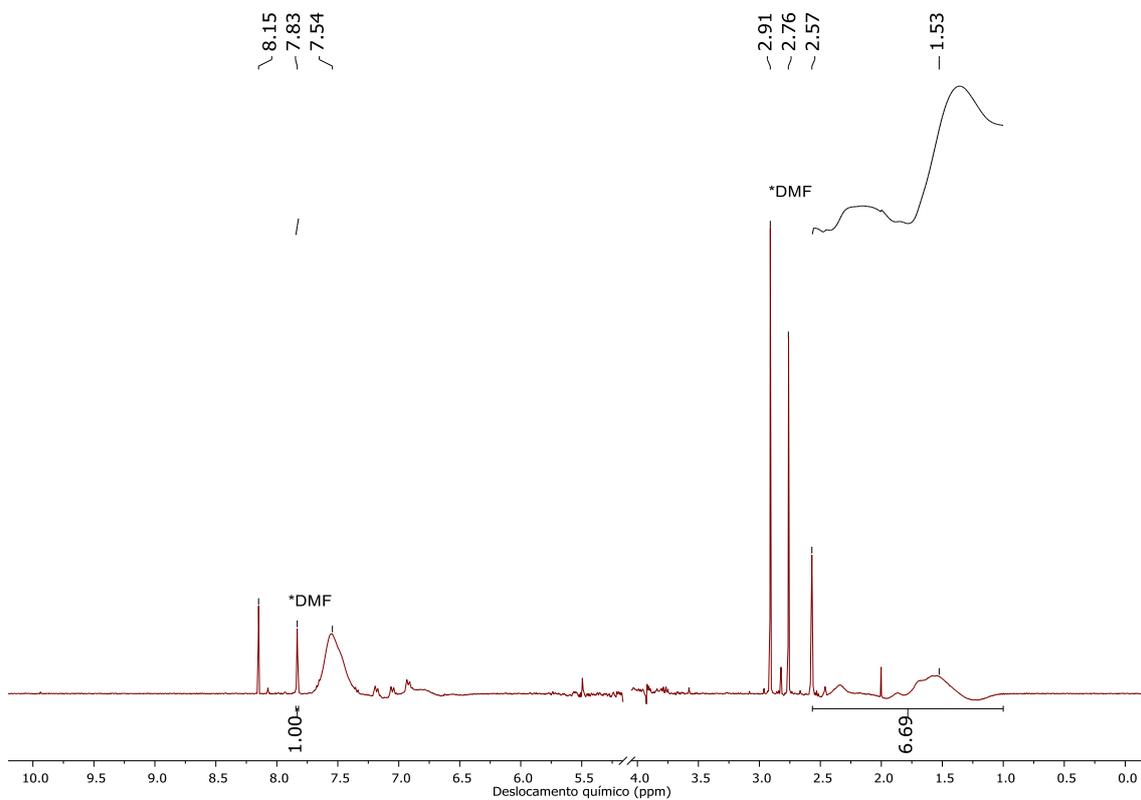
Anexo 31: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AB 2 (D₂O, 400 MHz).



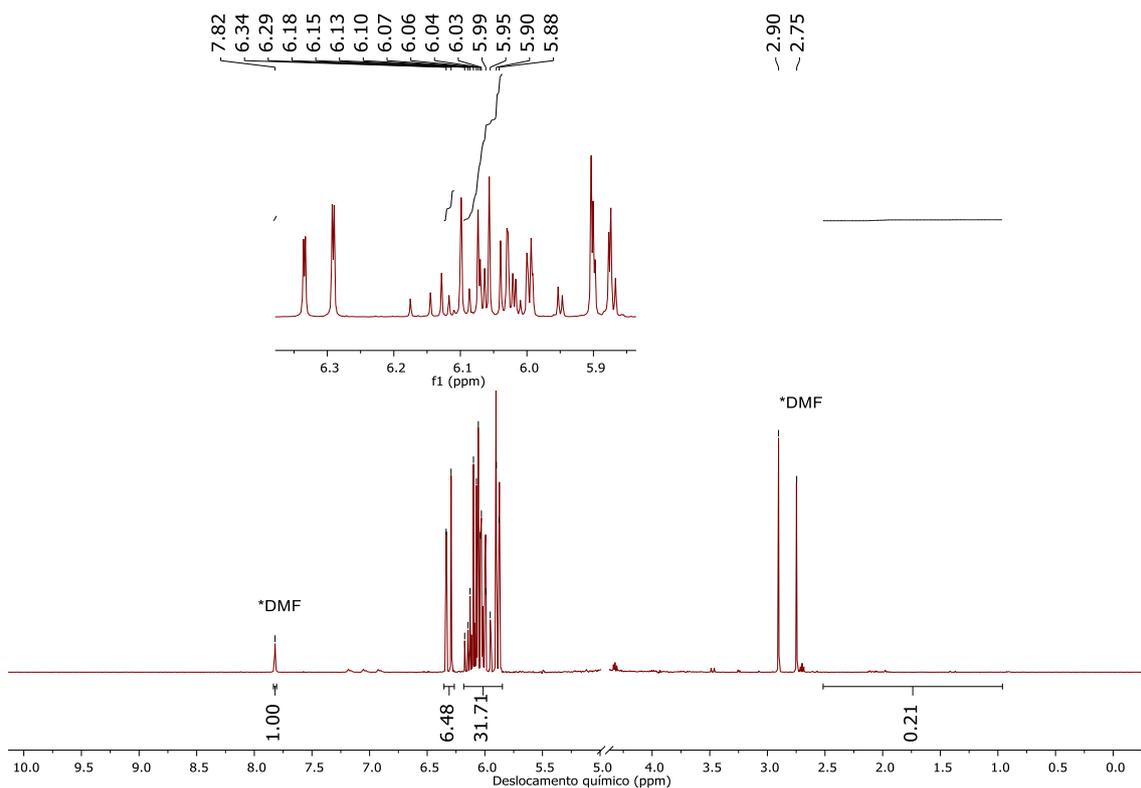
Anexo 32: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AB 2 (D₂O, 400 MHz).



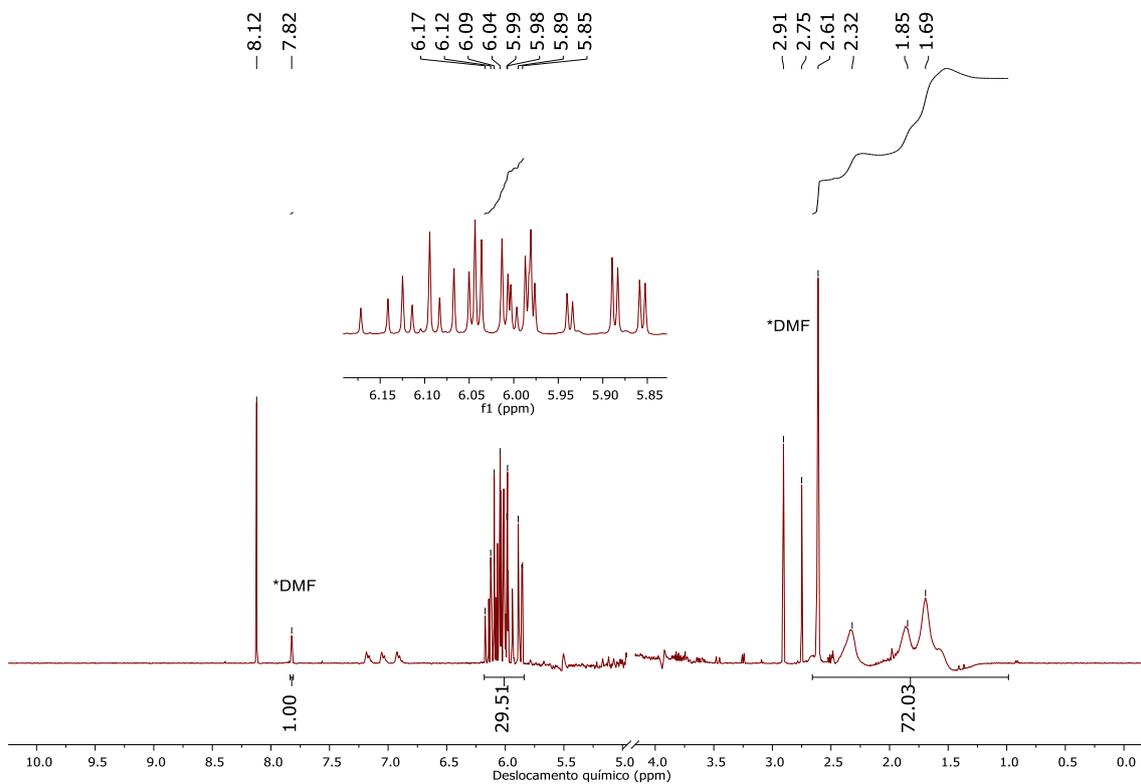
Anexo 33: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AB 3 (D₂O, 400 MHz).



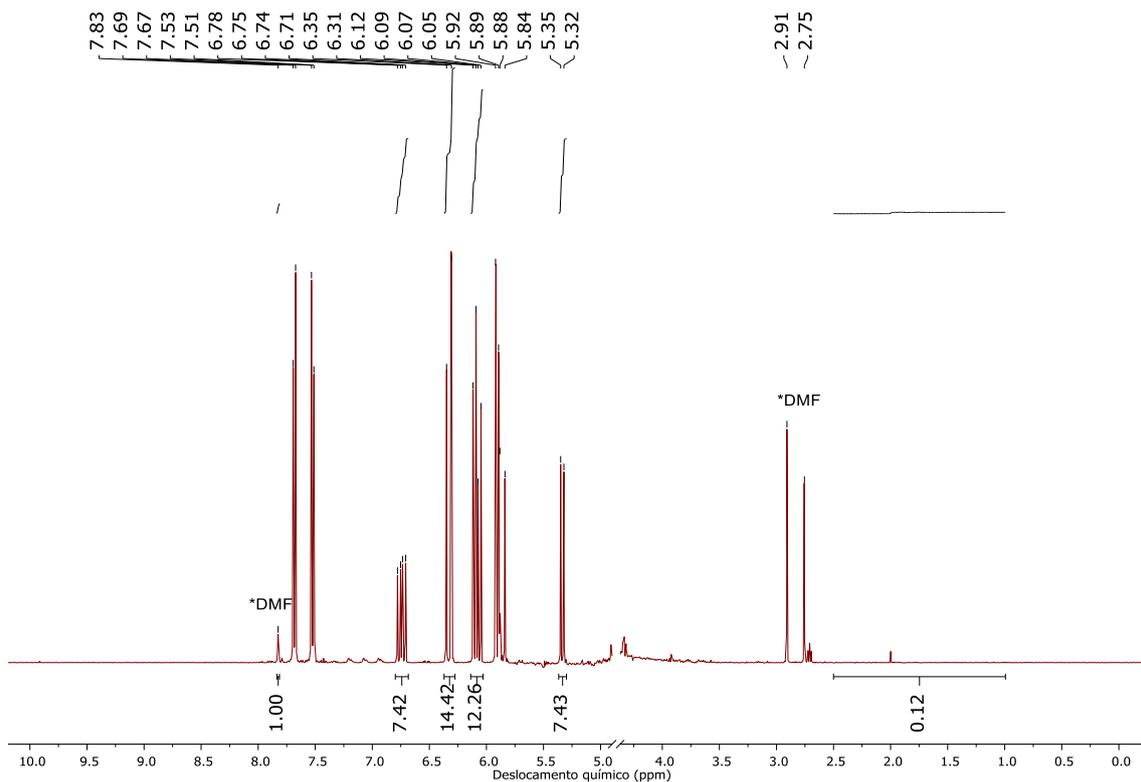
Anexo 34: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AB 3 (D₂O, 400 MHz).



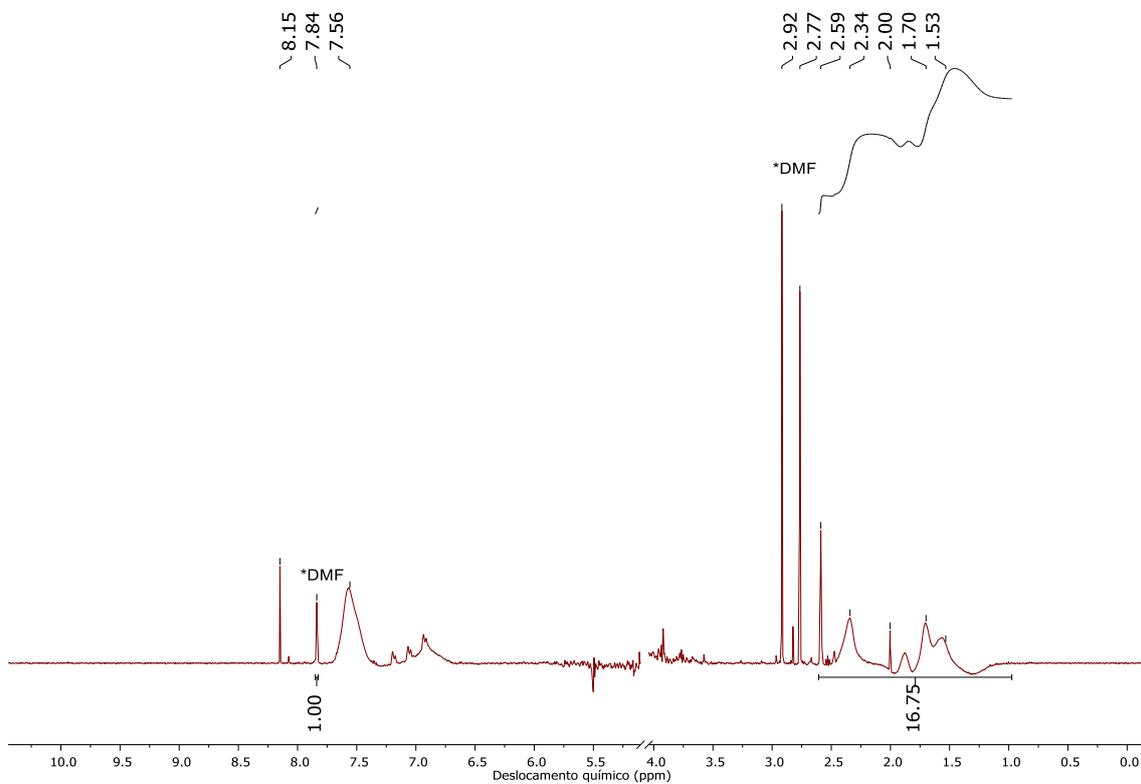
Anexo 35: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AE 4 (D_2O , 400 MHz).



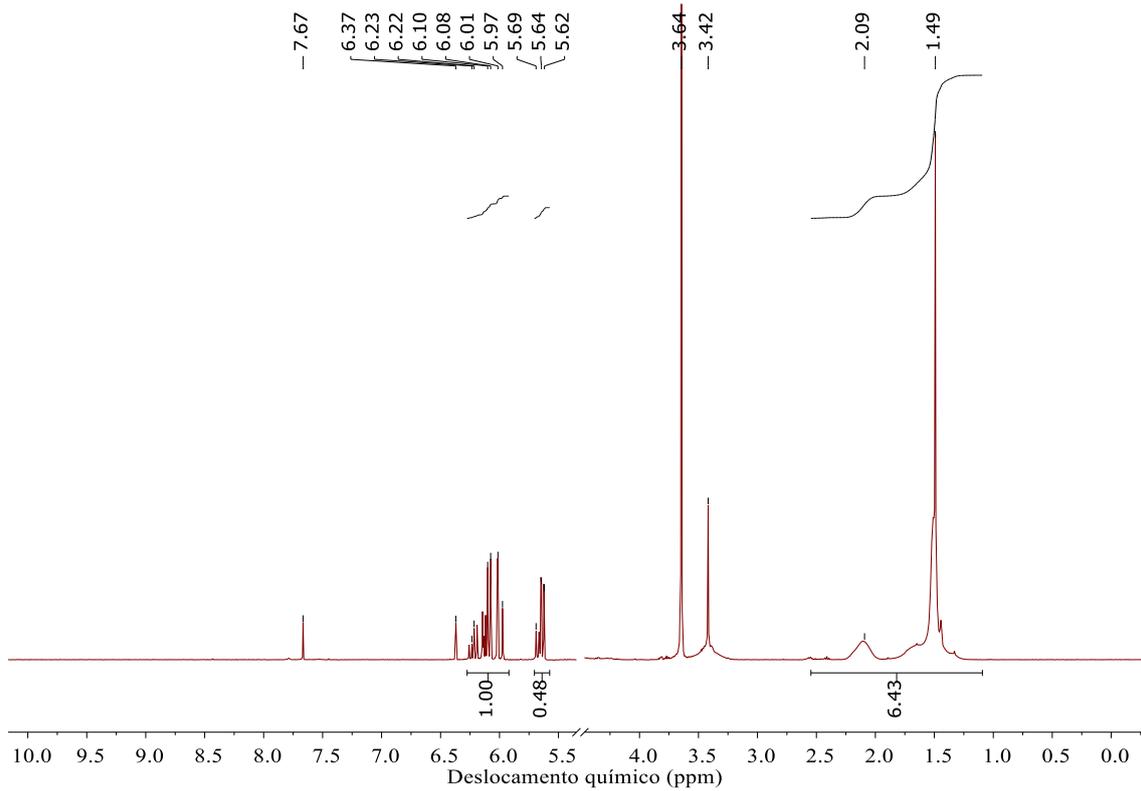
Anexo 36: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AE 4 (D_2O , 400 MHz).



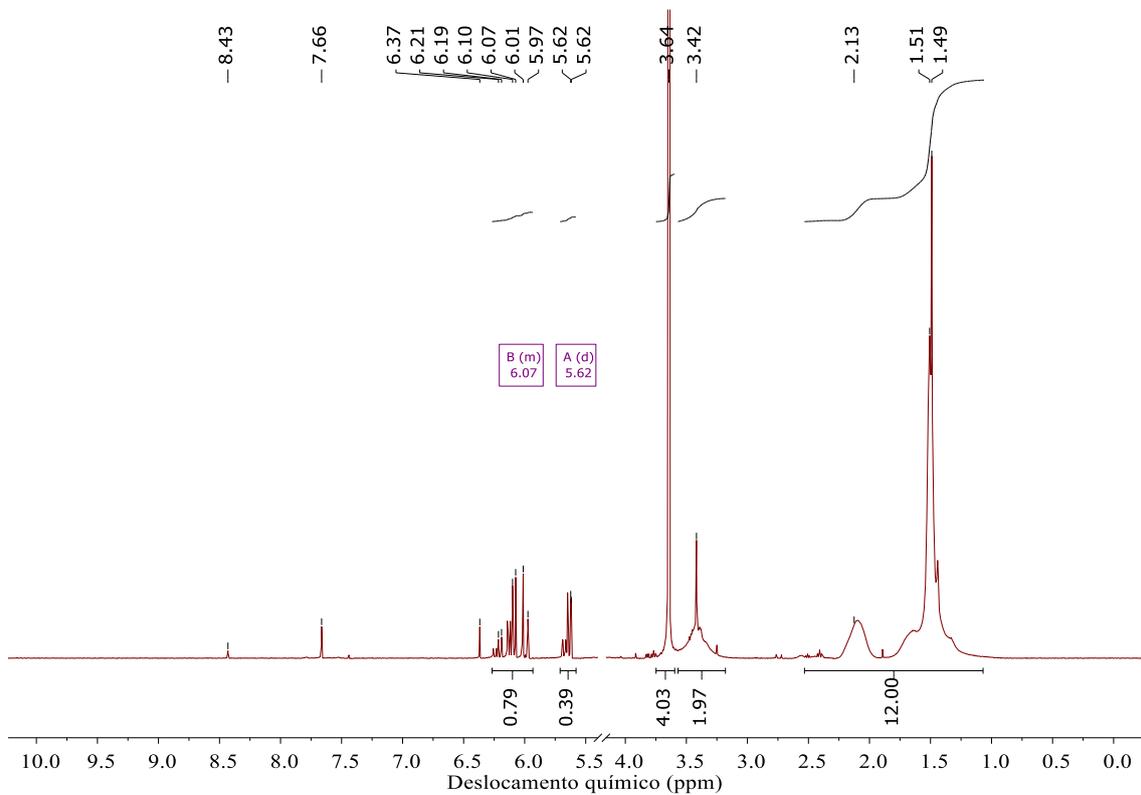
Anexo 37: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AB 5 (D₂O, 400 MHz).



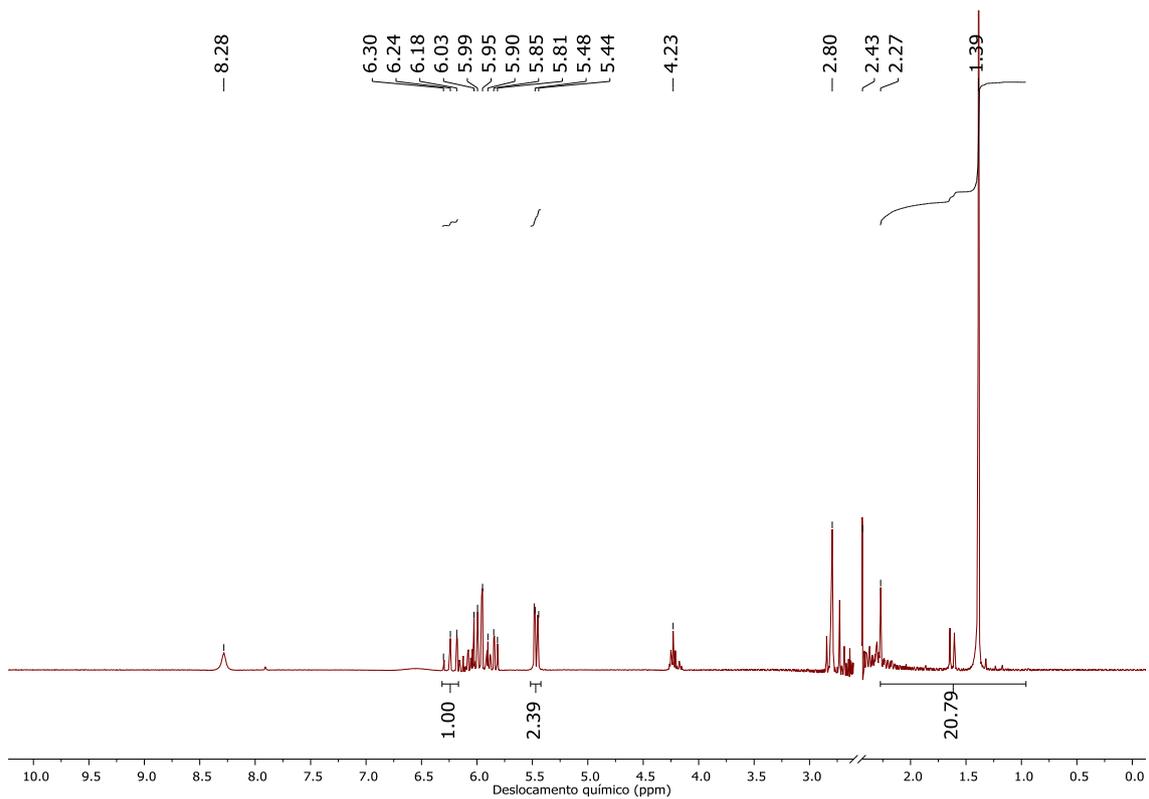
Anexo 38: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AB 5 (D₂O, 400 MHz).



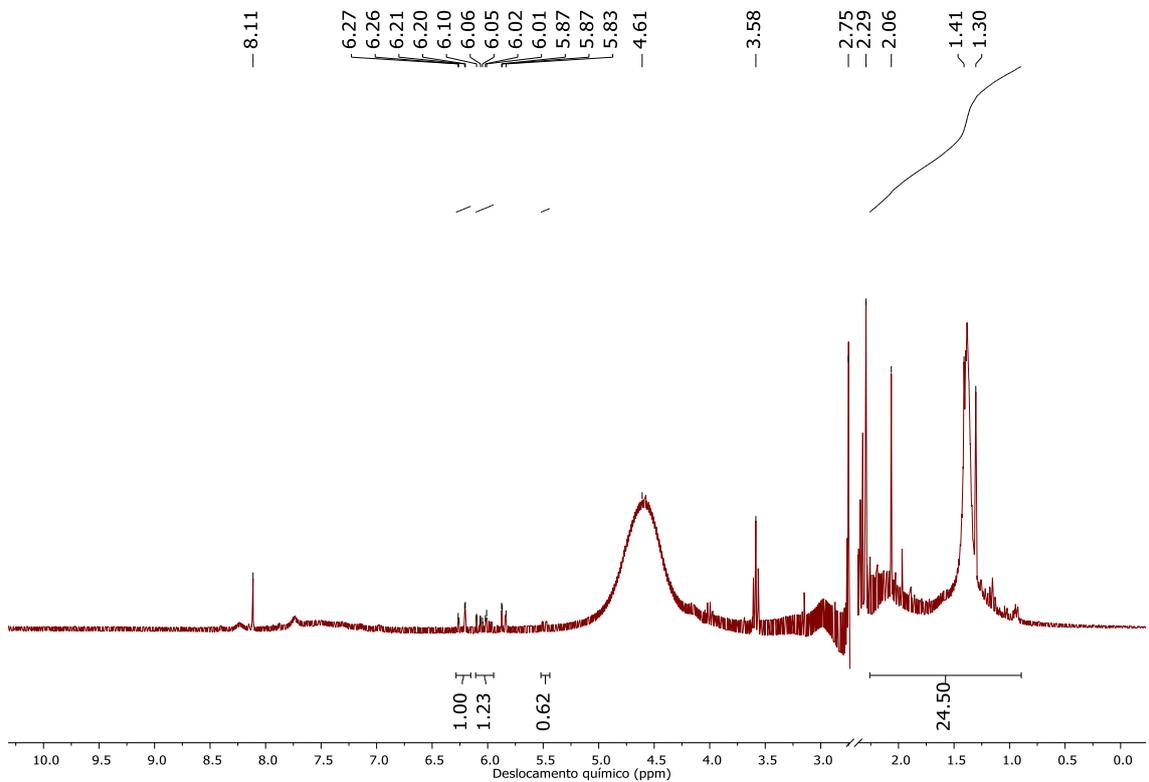
Anexo 39: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AC 6 (D₂O, 400 MHz).



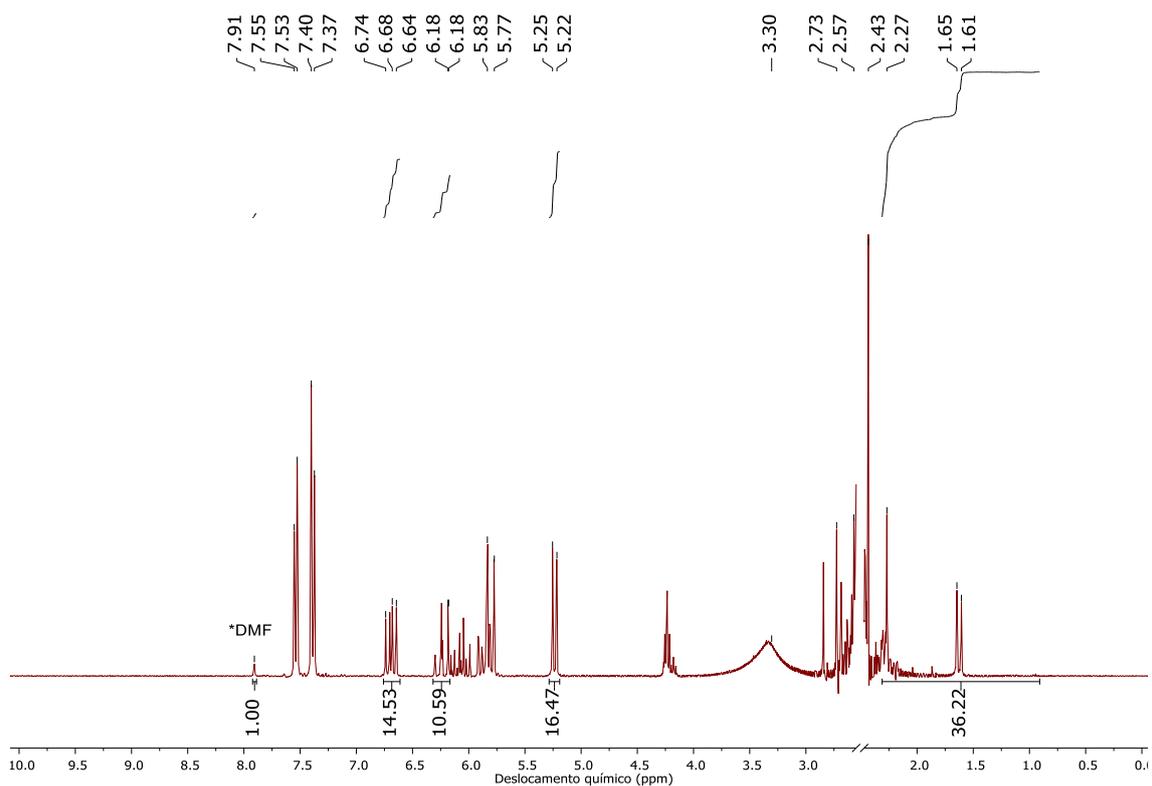
Anexo 40: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AC 6 (D₂O, 400 MHz).



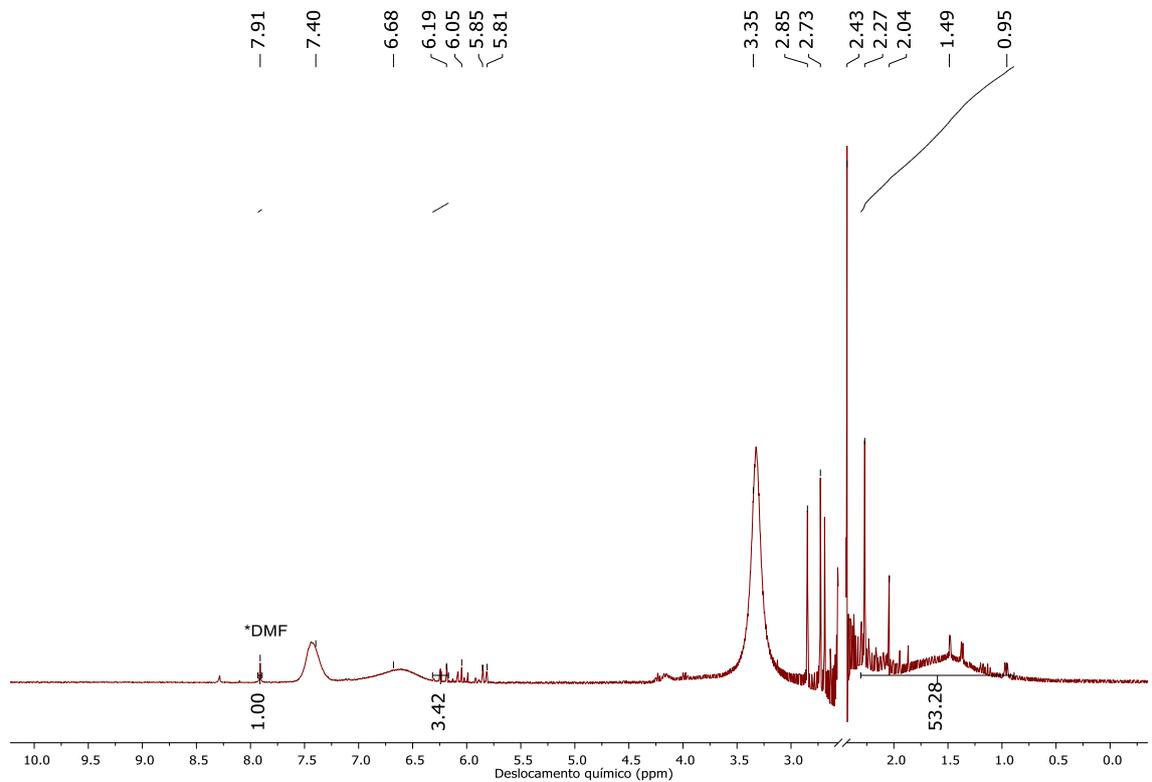
Anexo 41: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AC 7 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



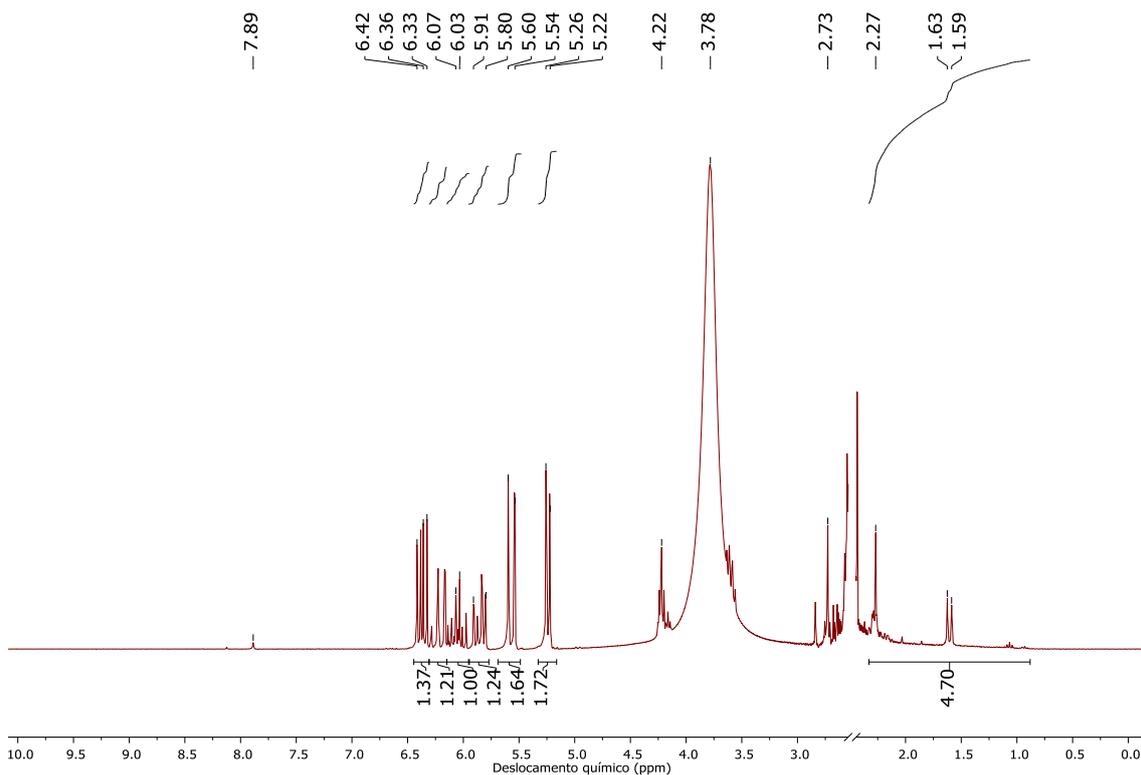
Anexo 42: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AC 7 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



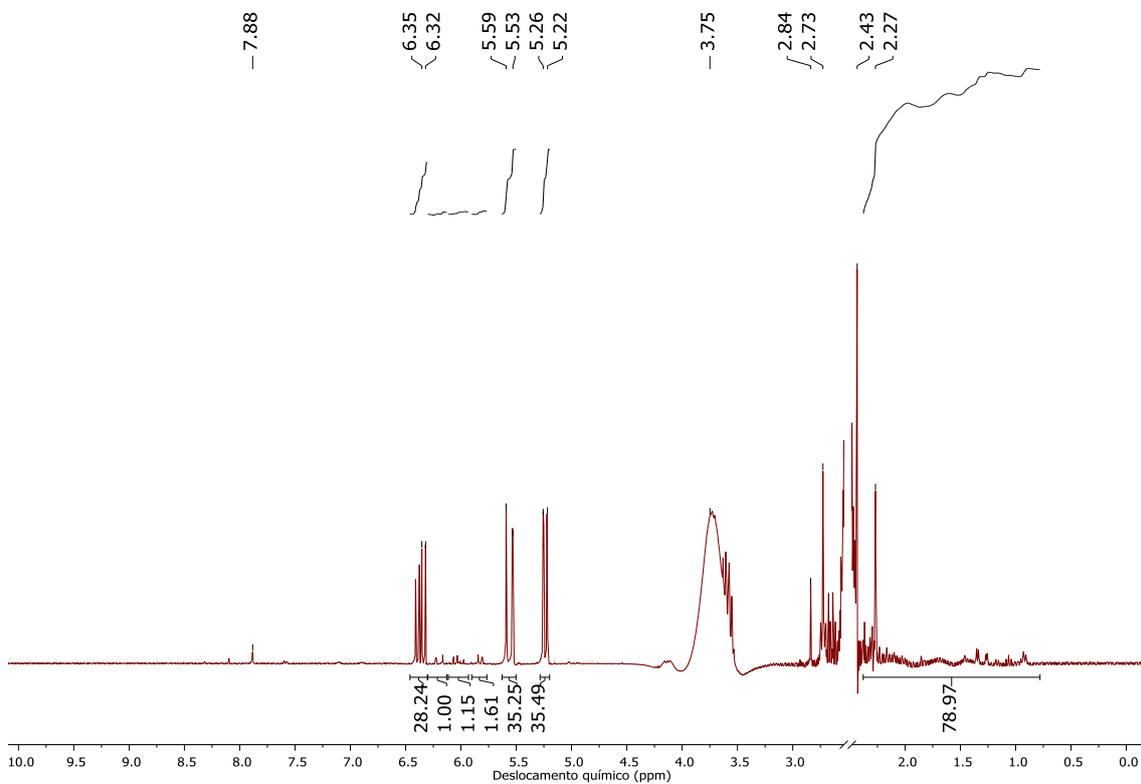
Anexo 43: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AB 8 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



Anexo 44: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AB 8 (DMSO-d⁶, 400 MHz).

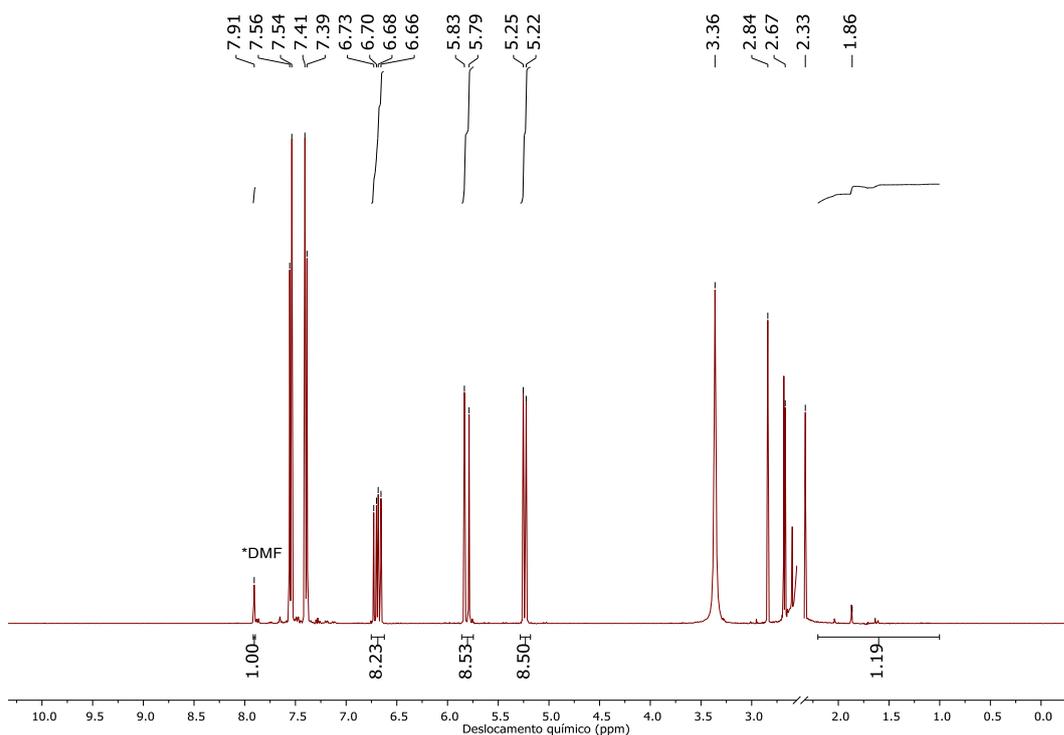


Anexo 45: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto C-AD 9 (DMSO-d⁶, 400 MHz).

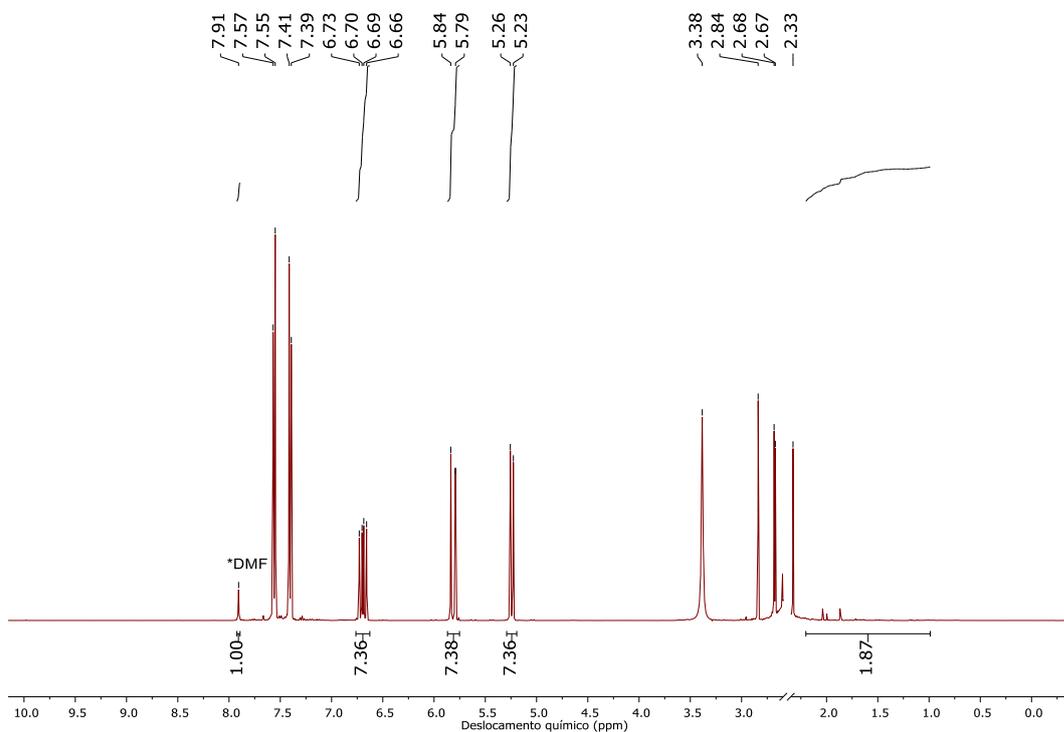


Anexo 46: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto C-AD 9 (DMSO-d⁶, 400 MHz).

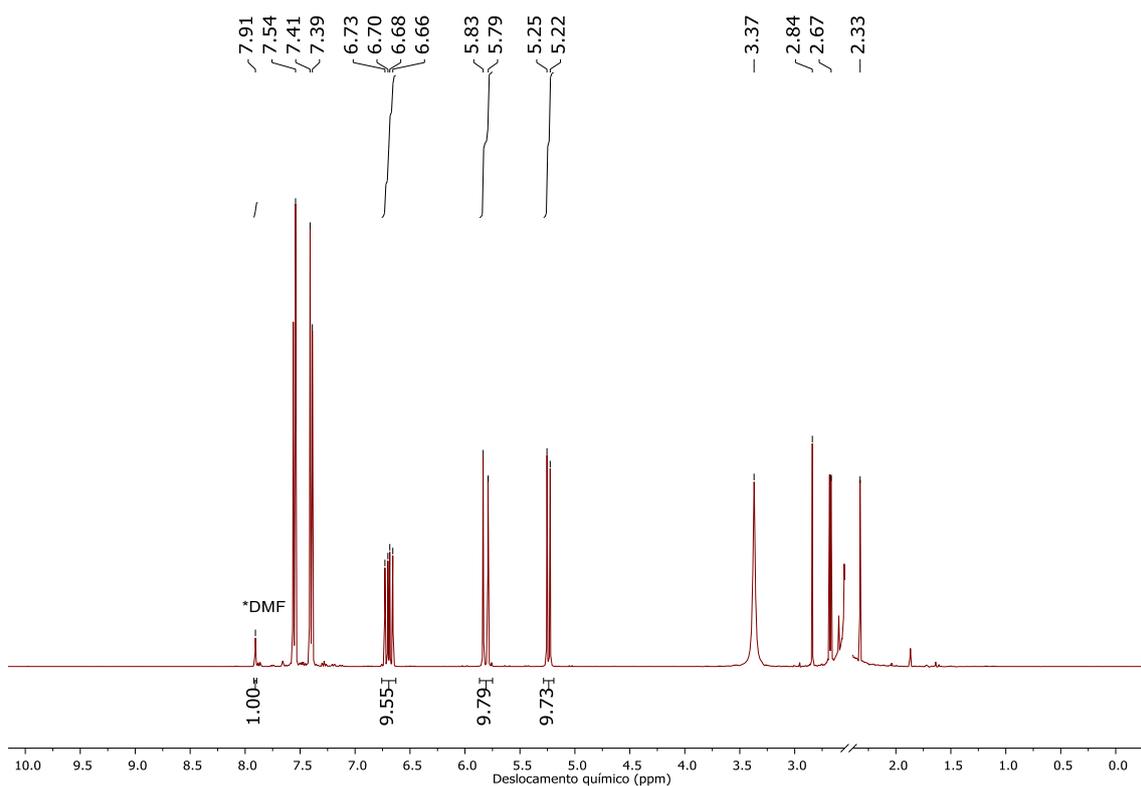
Anexo III: Análises por RMN de hidrogênio dos homopolímeros RAFT



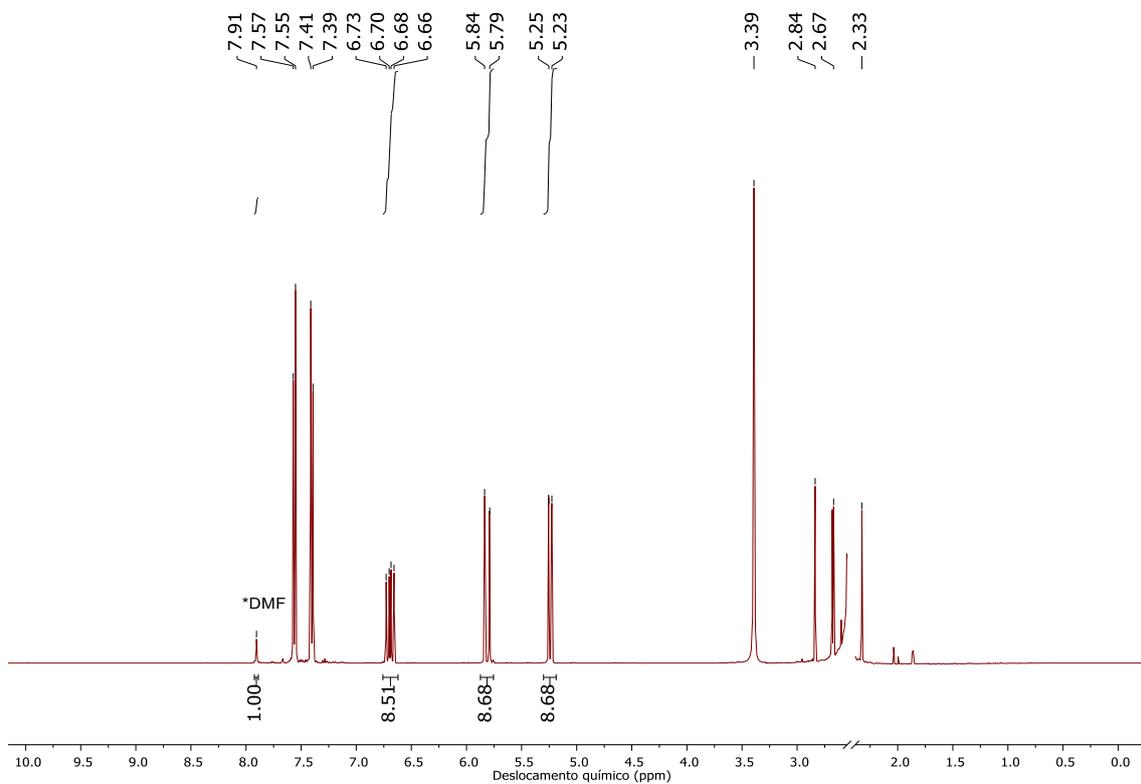
Anexo 47: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 1 (DMSO-d₆, 400 MHz).



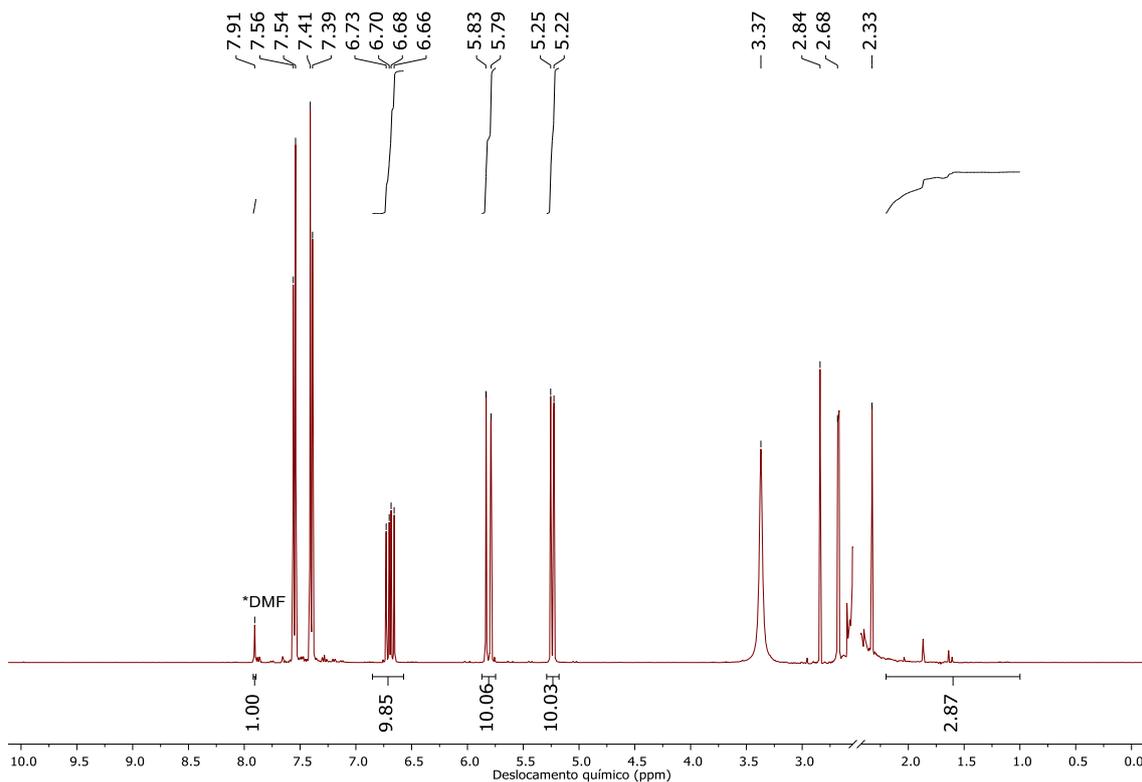
Anexo 48: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 1 (DMSO-d₆, 400 MHz).



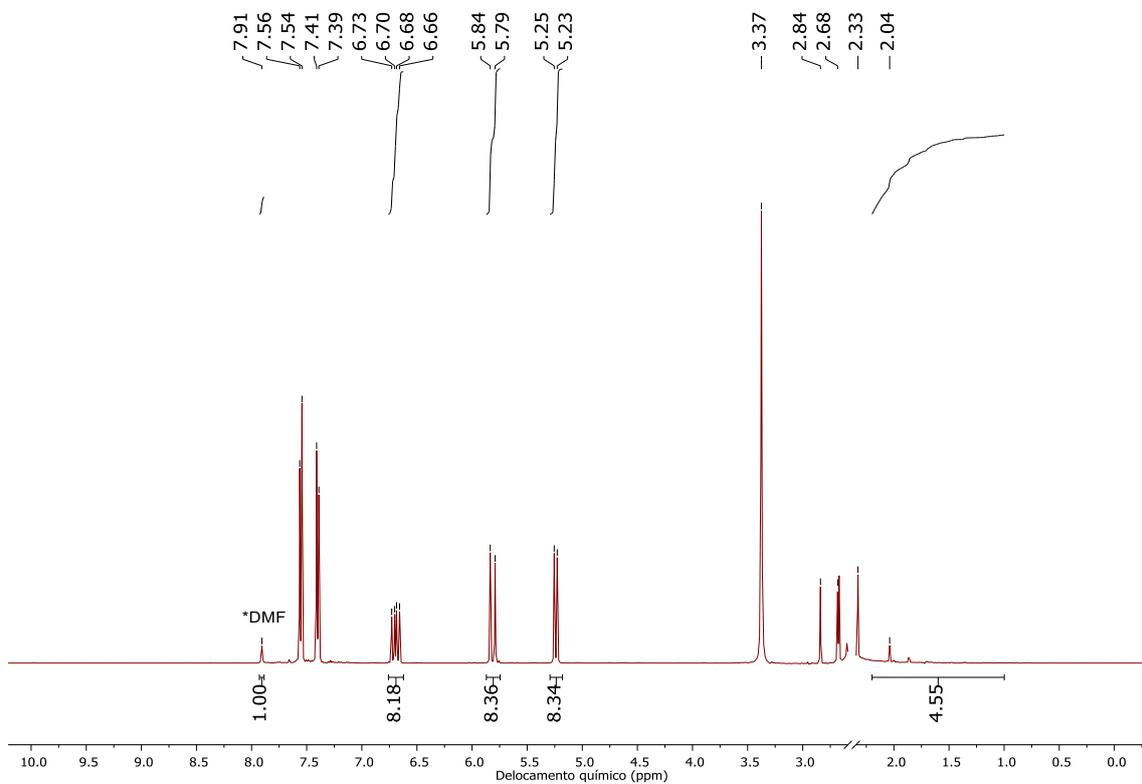
Anexo 49: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 2 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



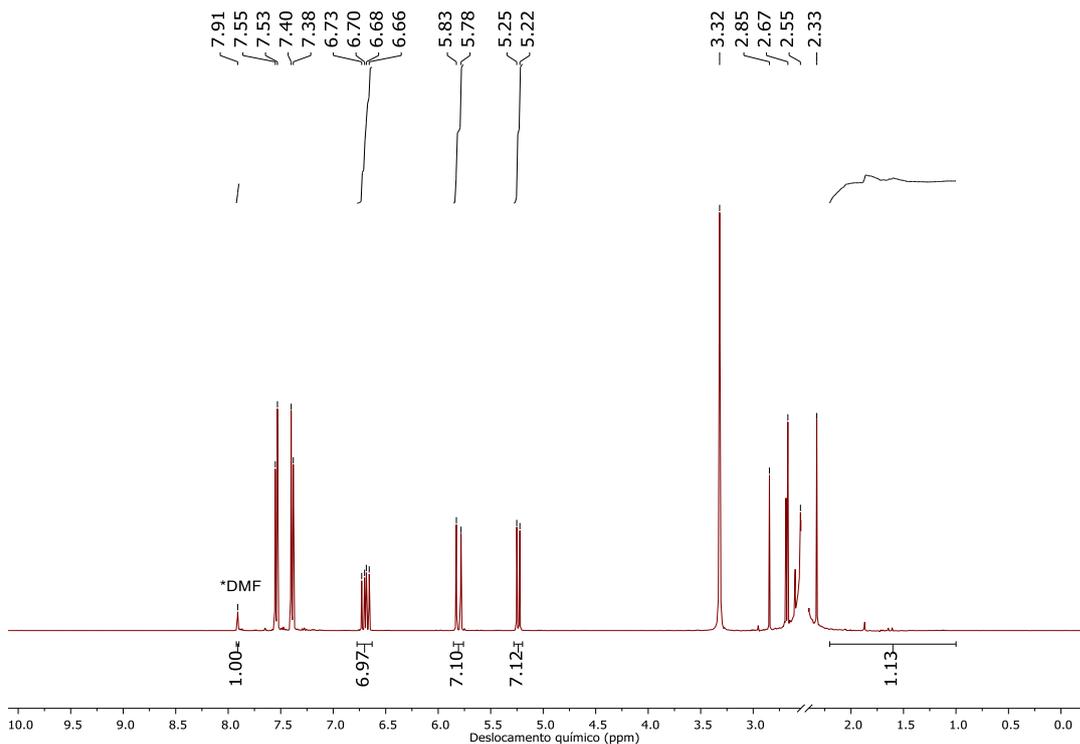
Anexo 50: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 2 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



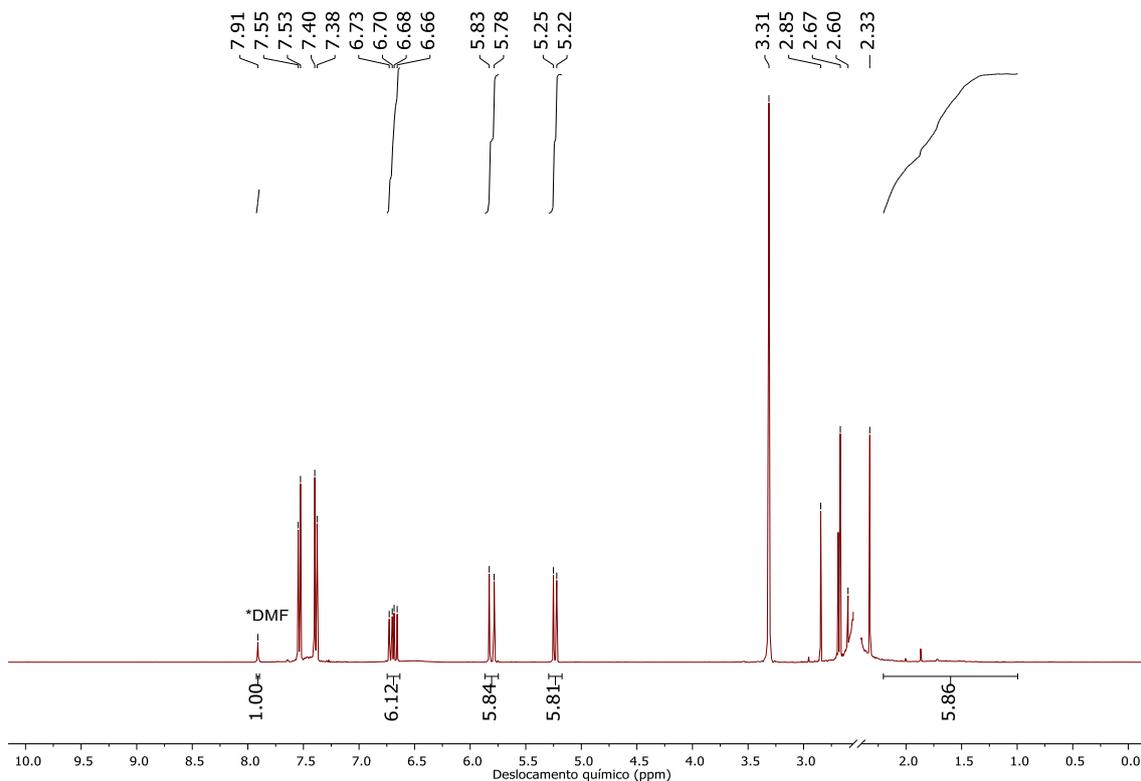
Anexo 51: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 3 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



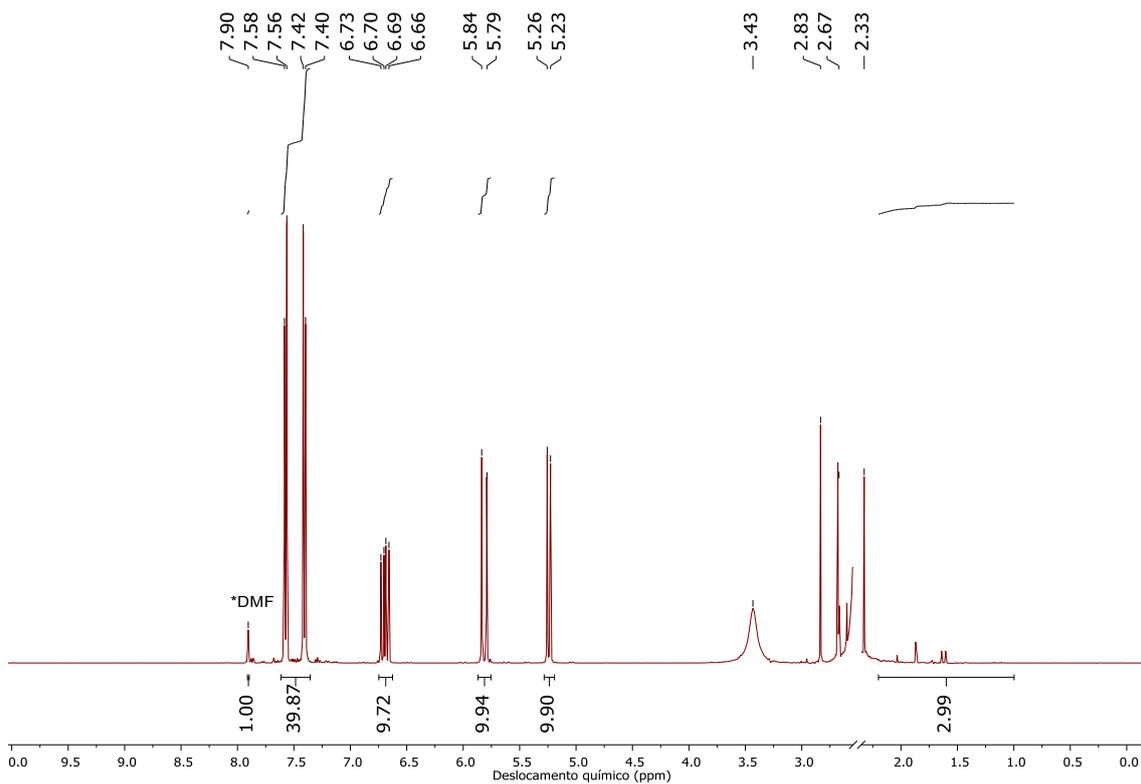
Anexo 52: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 3 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



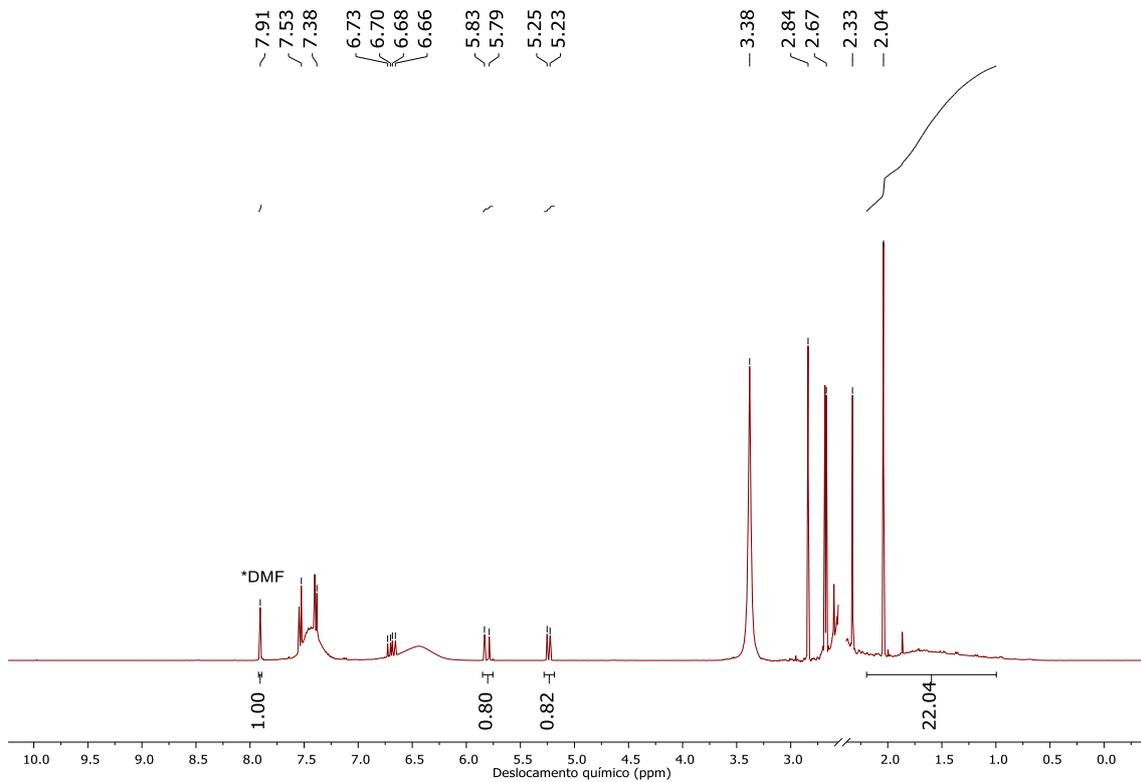
Anexo 53: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 4 (DMSO-d₆, 400 MHz).



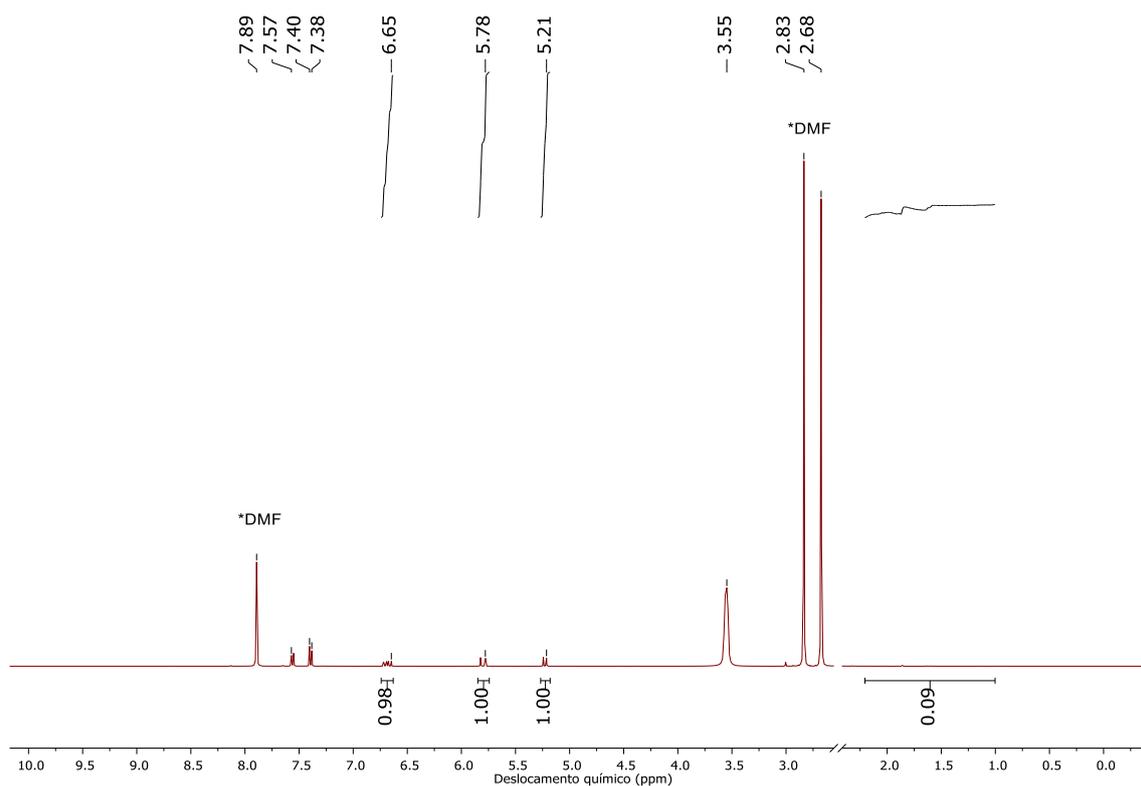
Anexo 54: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 4 (DMSO-d₆, 400 MHz).



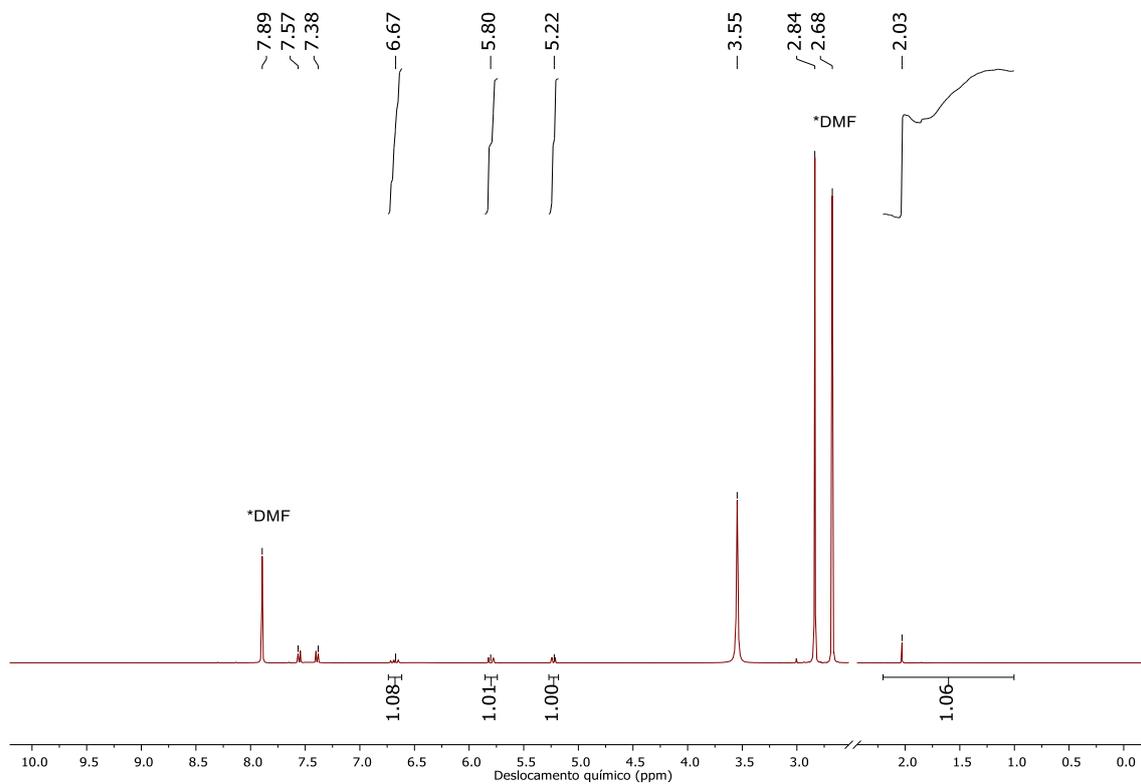
Anexo 55: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 5 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



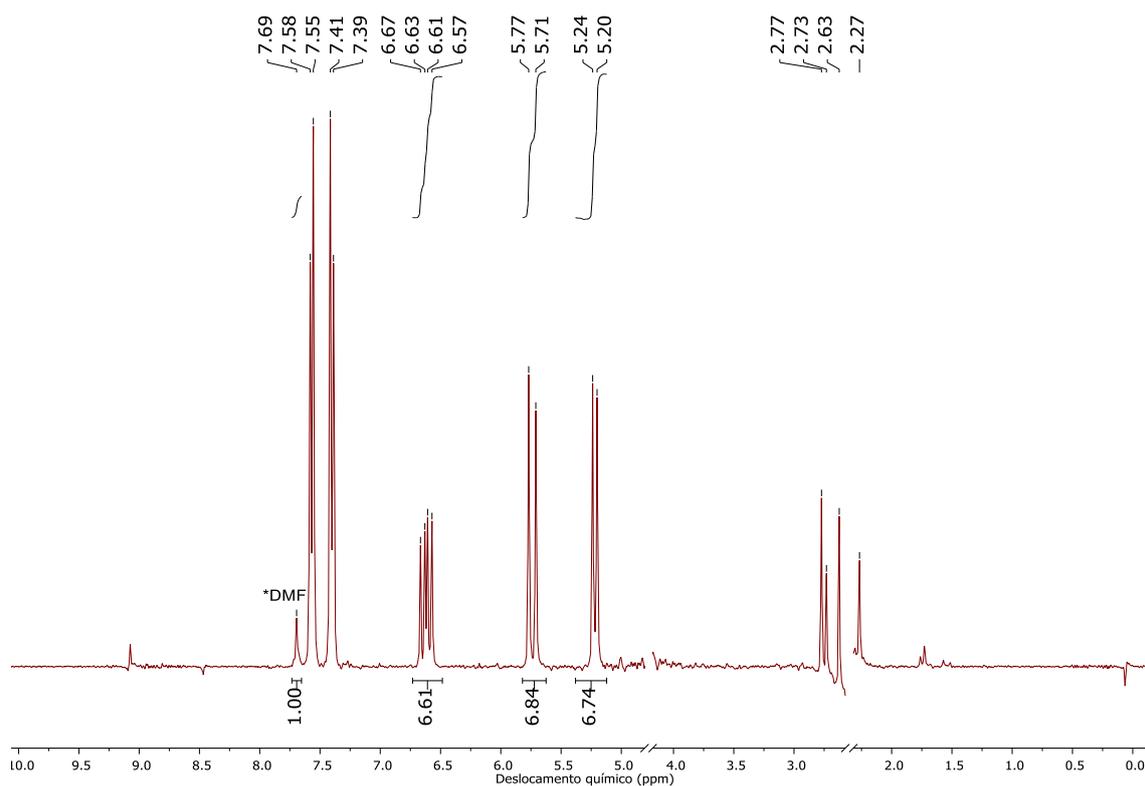
Anexo 56: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 5 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



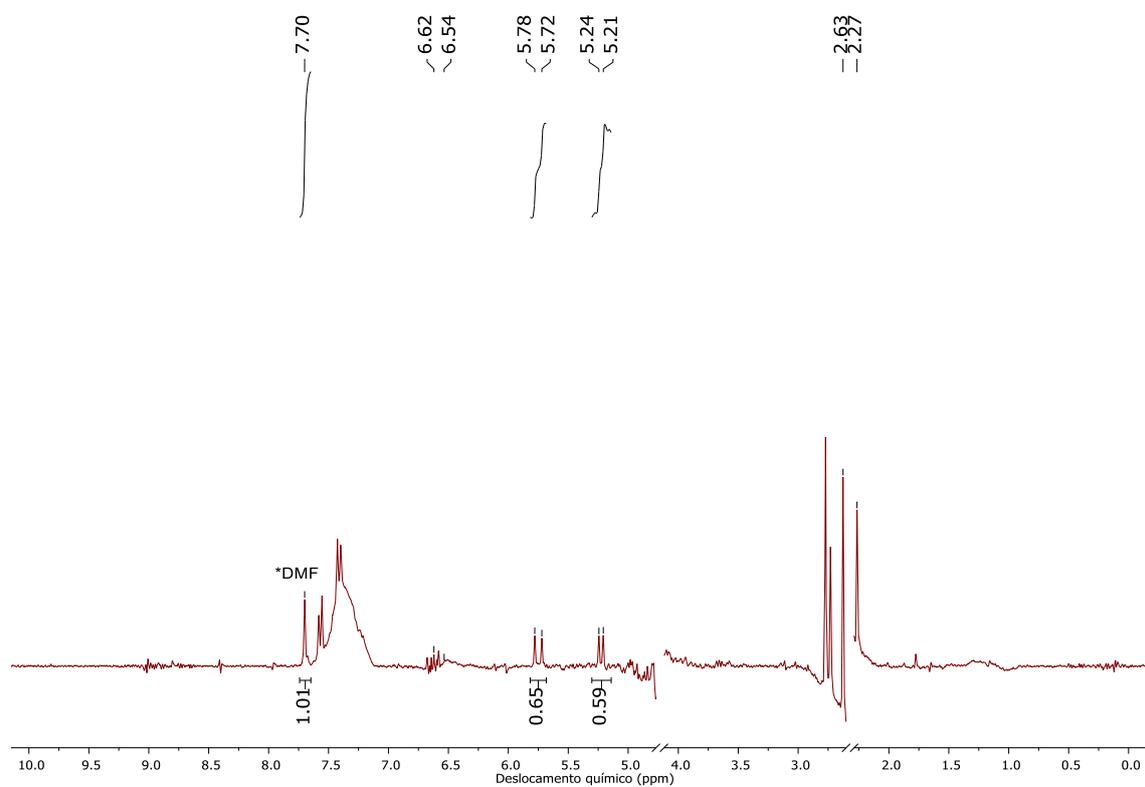
Anexo 57: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 6 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



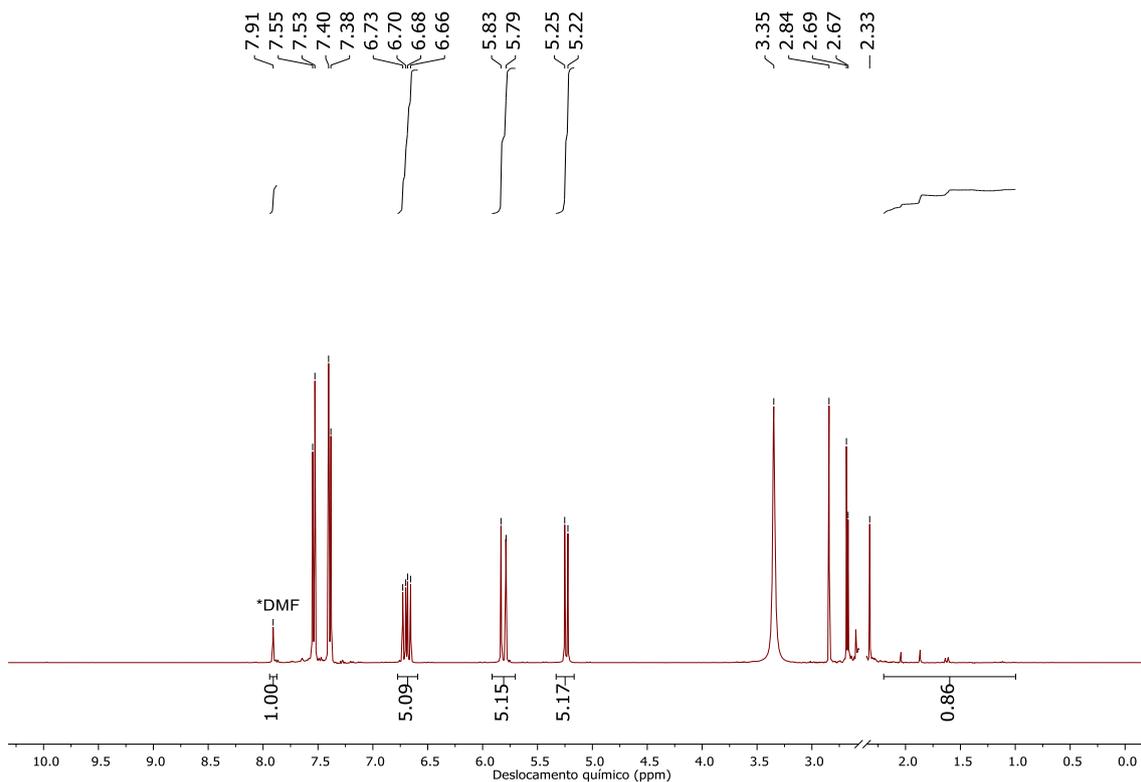
Anexo 58: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 6 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



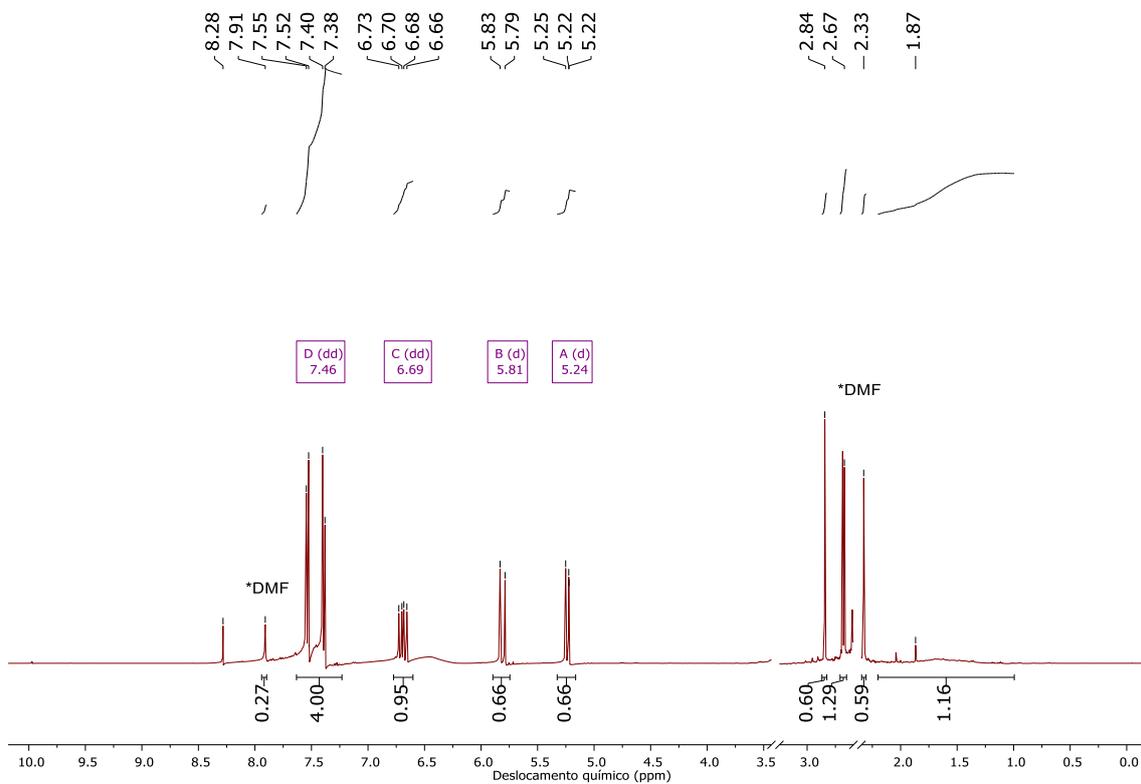
Anexo 59: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 7 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



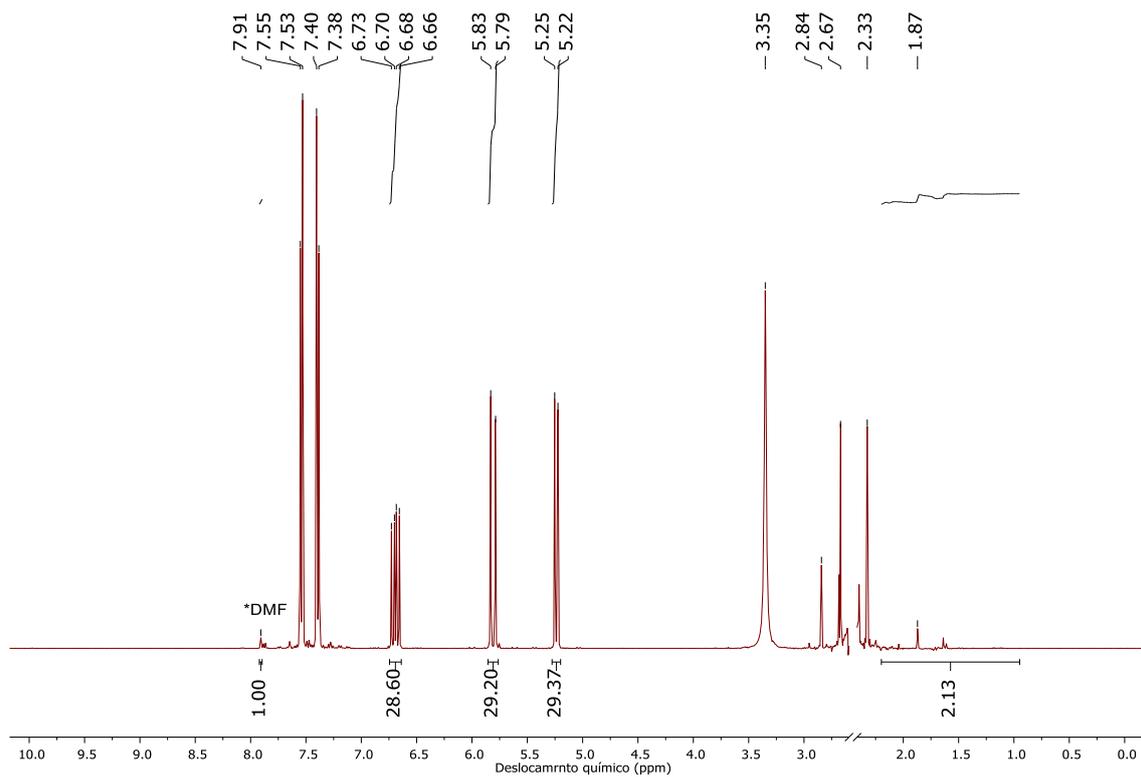
Anexo 60: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 7 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



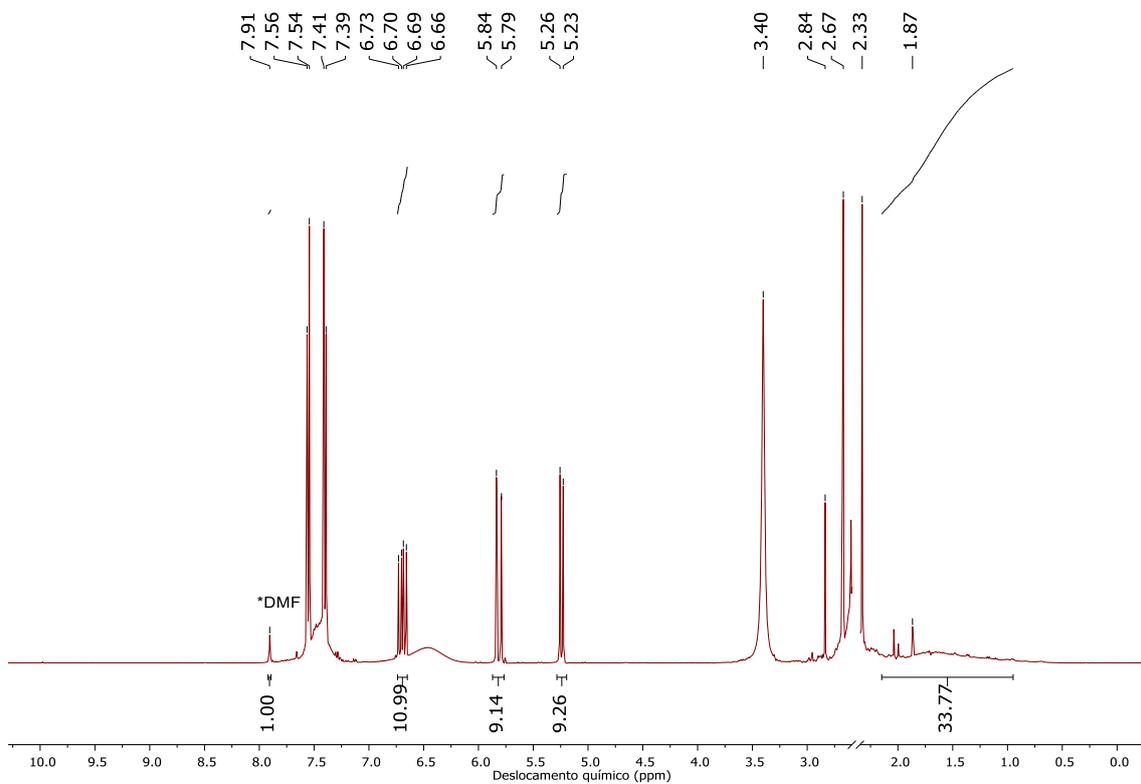
Anexo 61: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 8 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



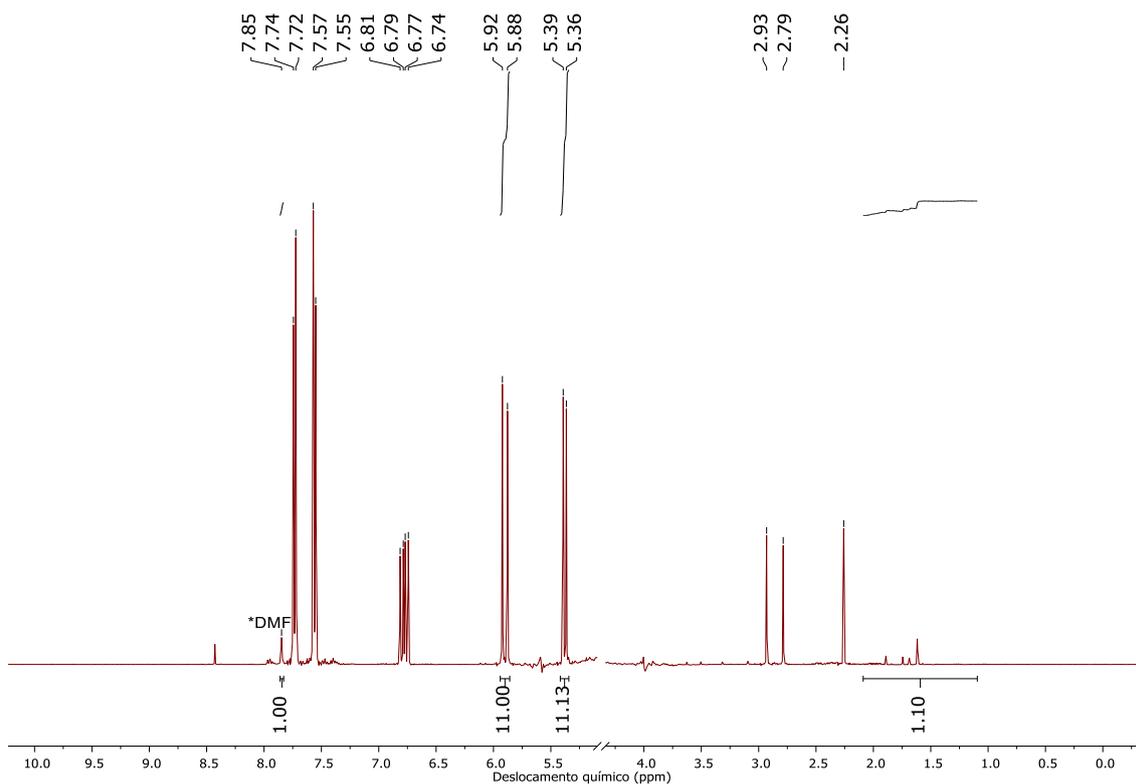
Anexo 62: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 8 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



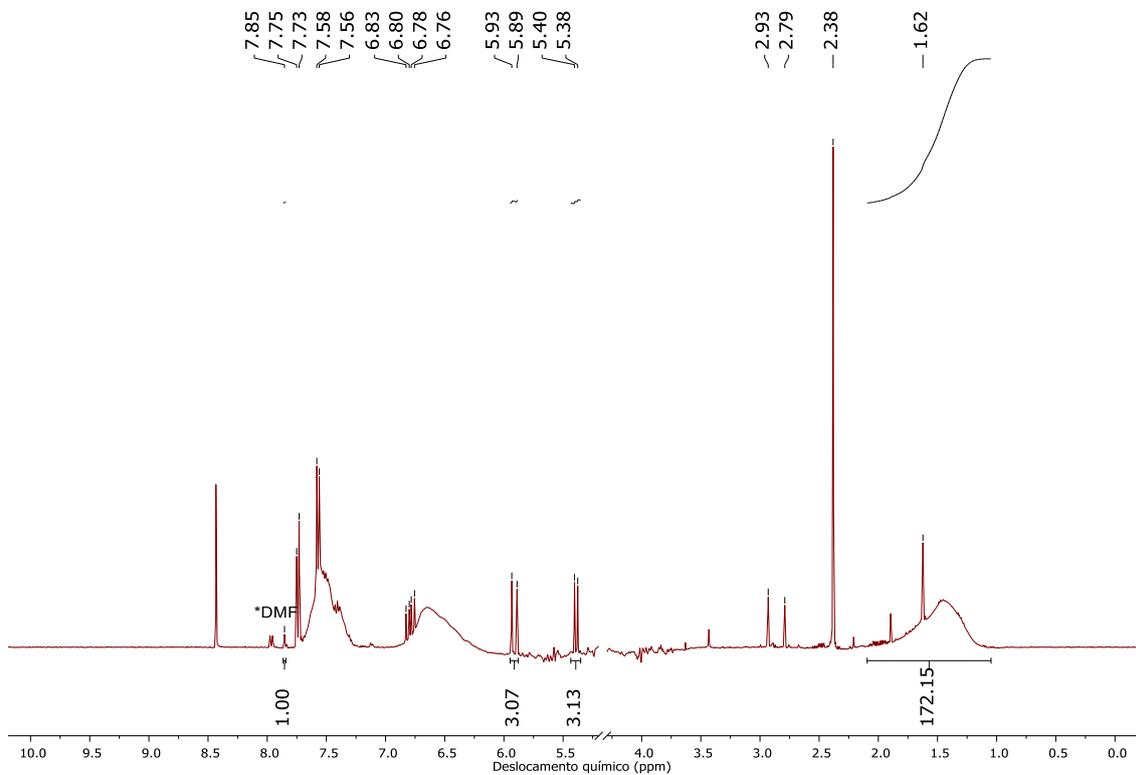
Anexo 63: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 9 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



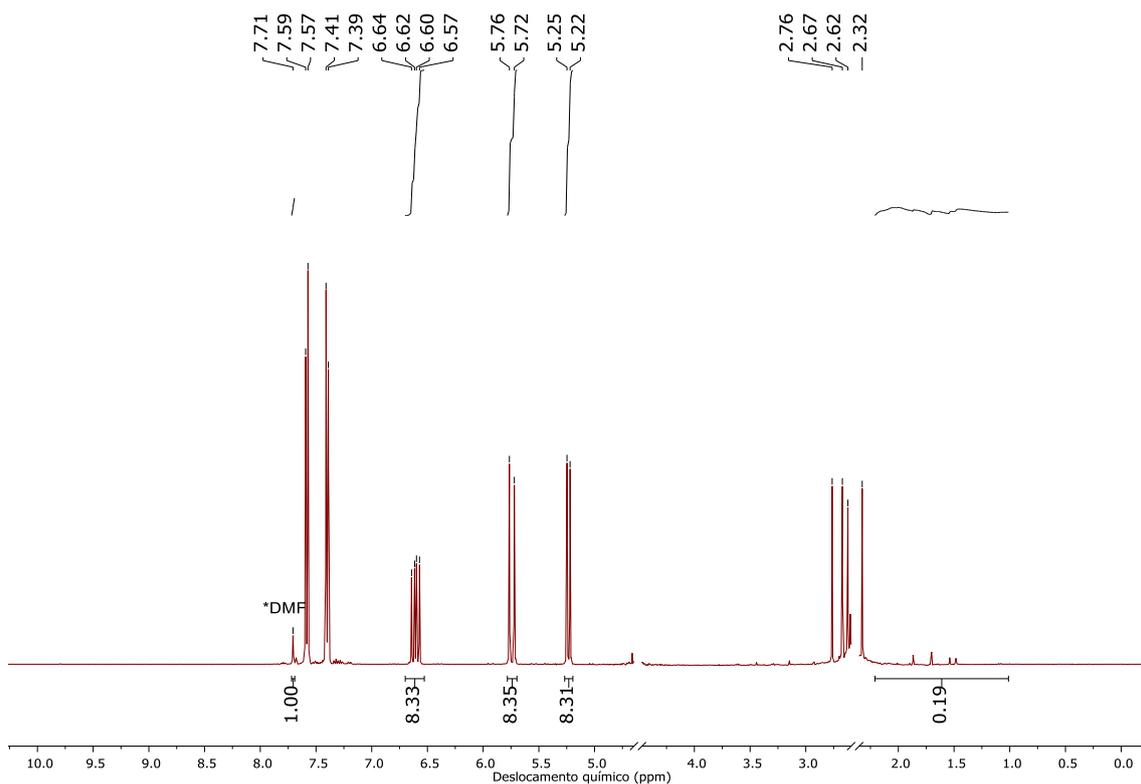
Anexo 64: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 9 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



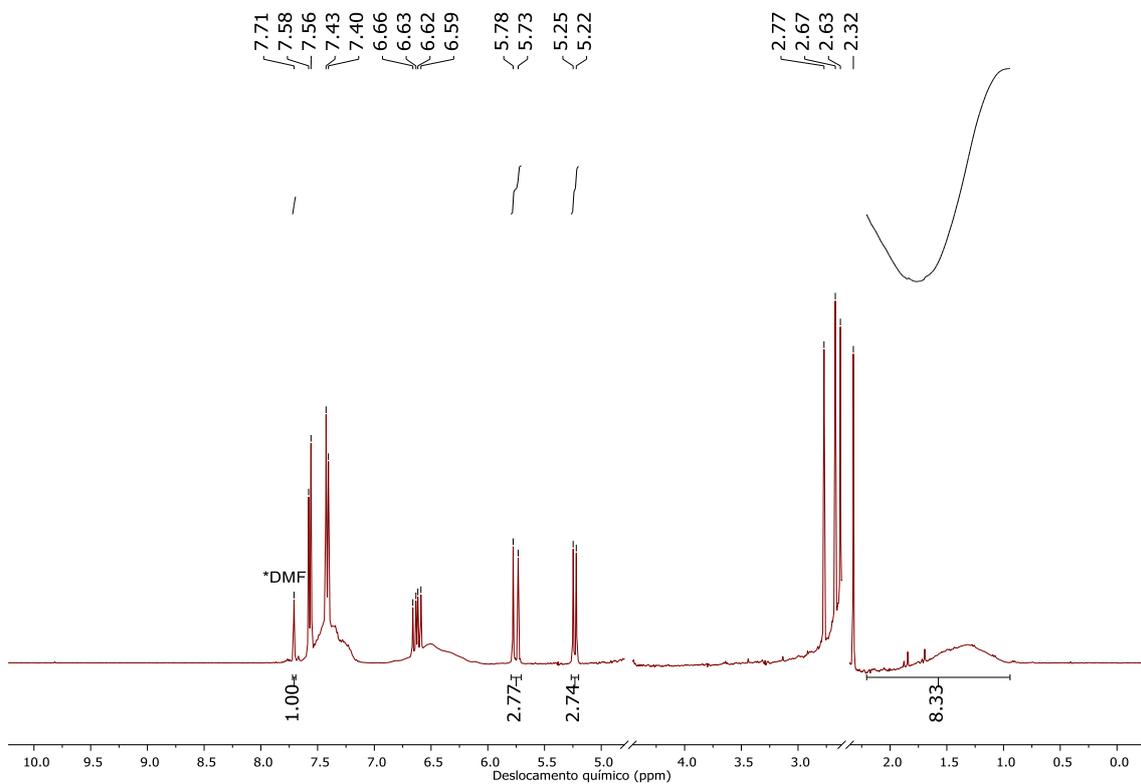
Anexo 65: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 10 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



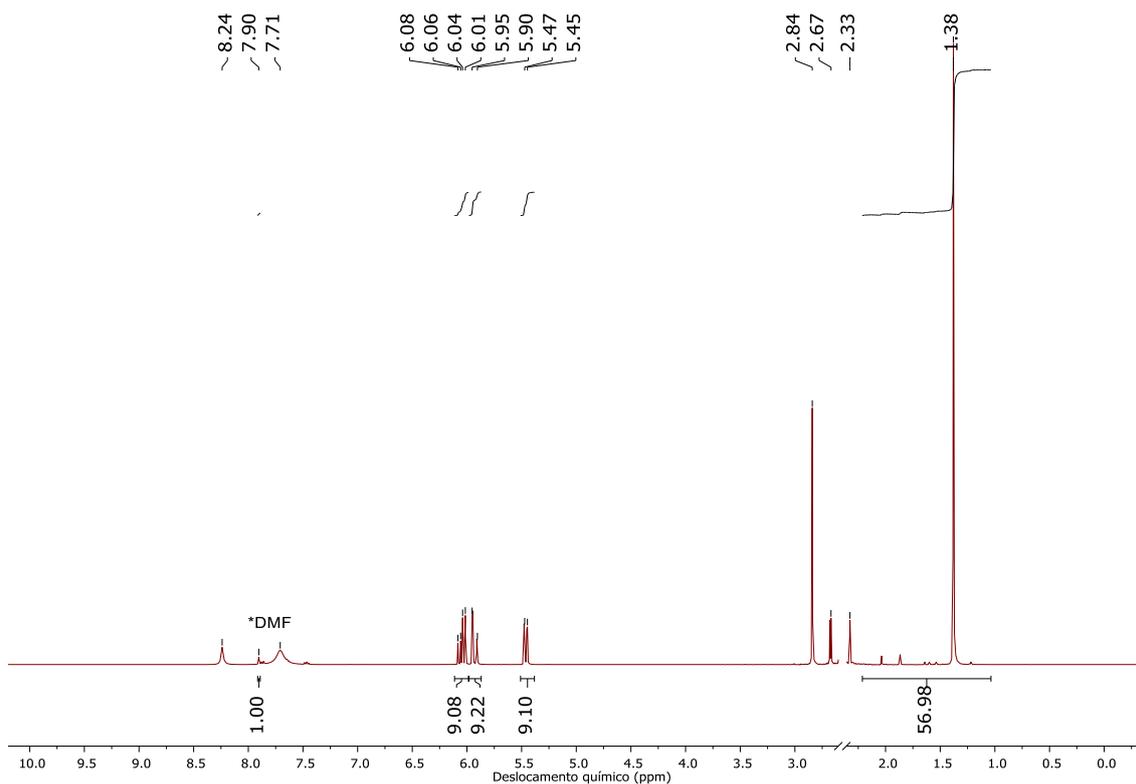
Anexo 66: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 10 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



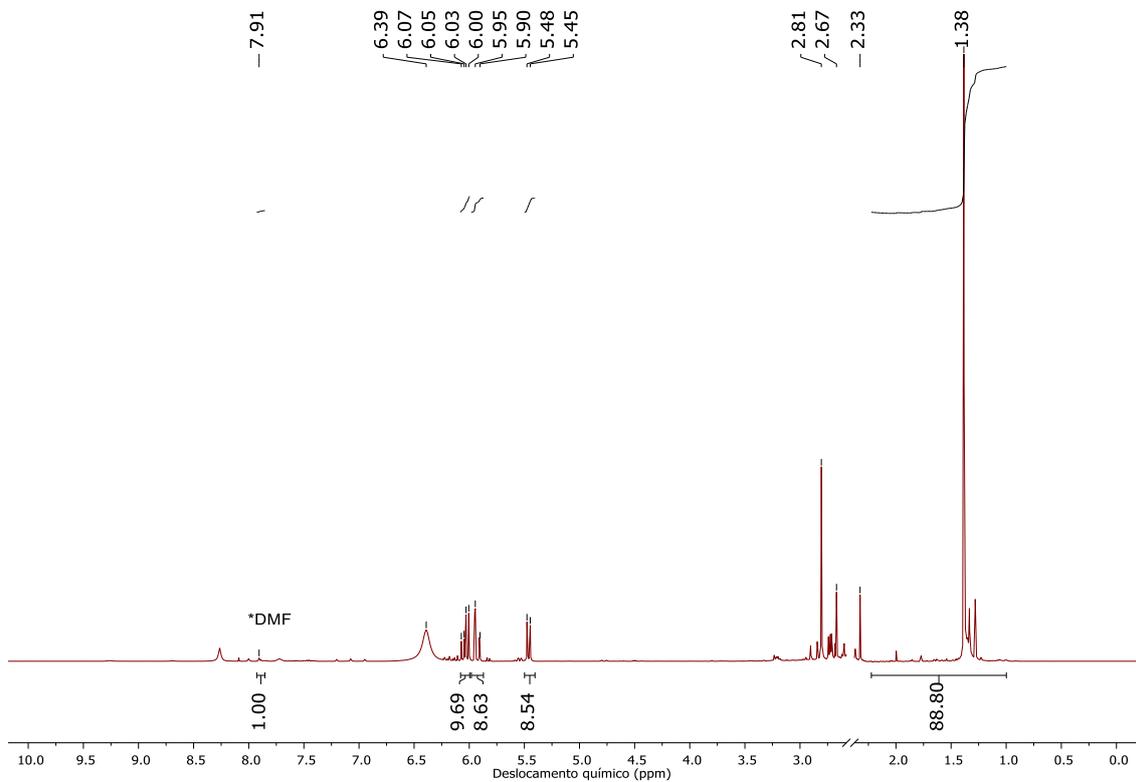
Anexo 67: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-B 11 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



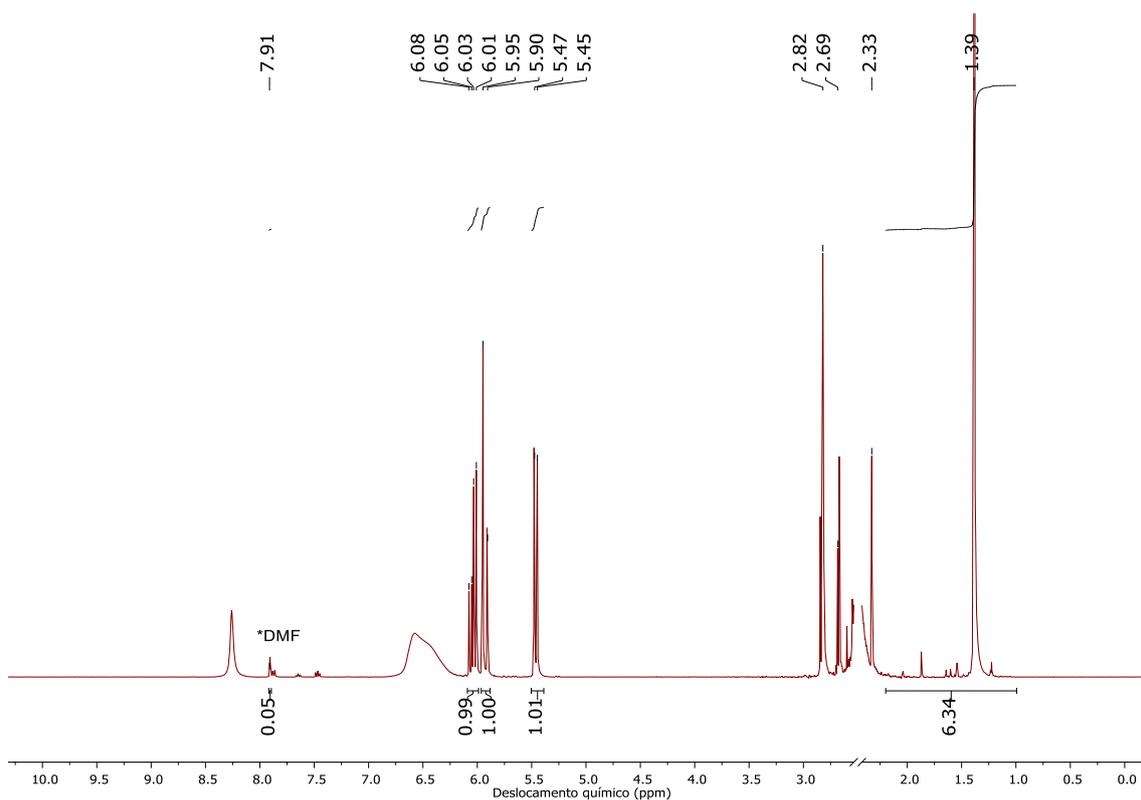
Anexo 68: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-B 11 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



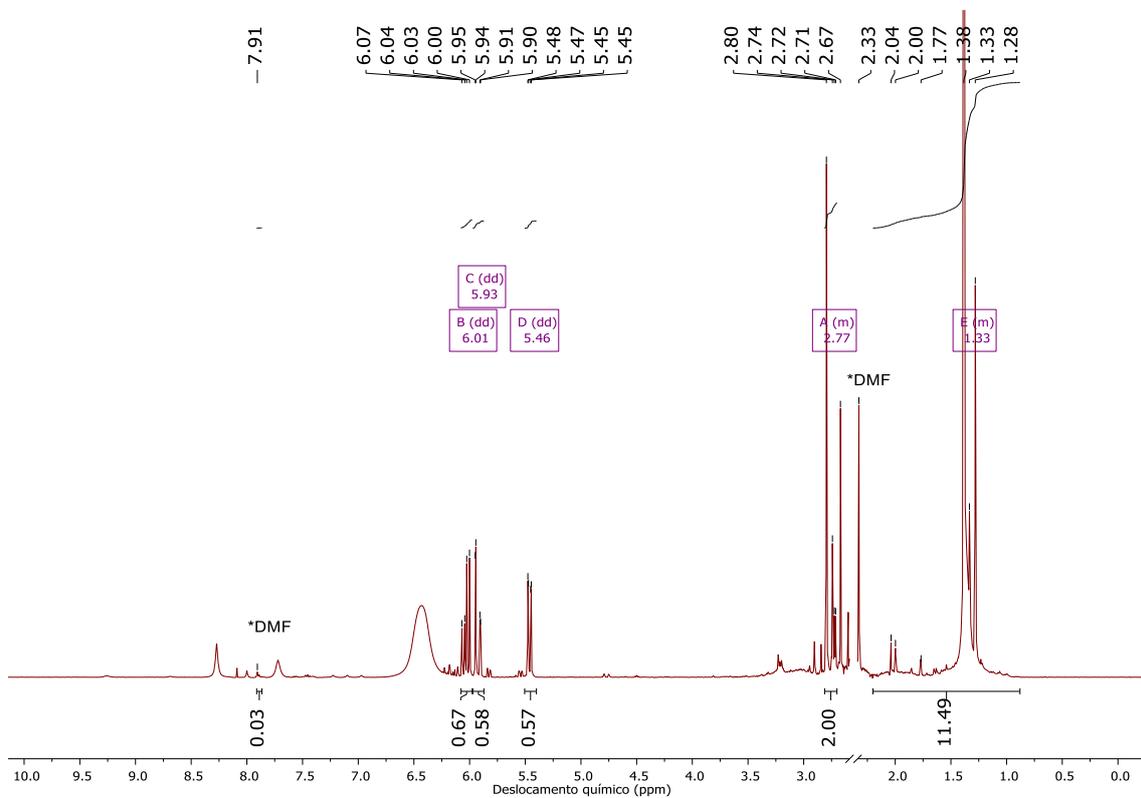
Anexo 69: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-C 12 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



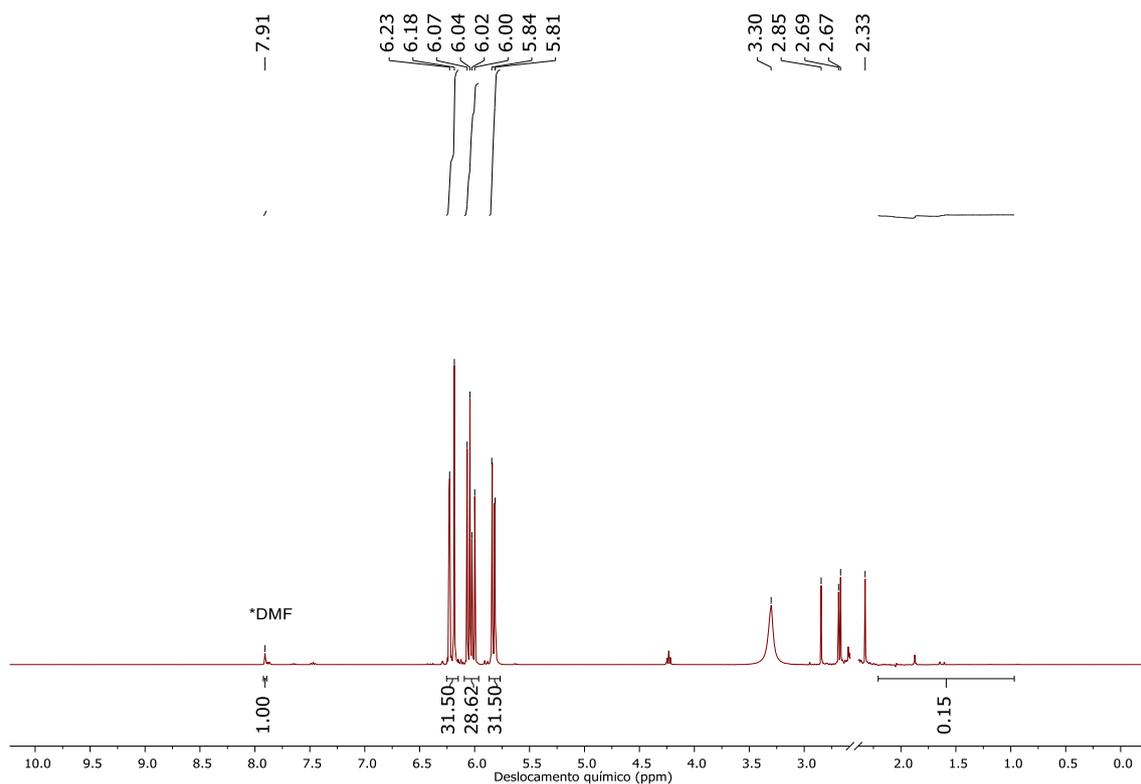
Anexo 70: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-C 12 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



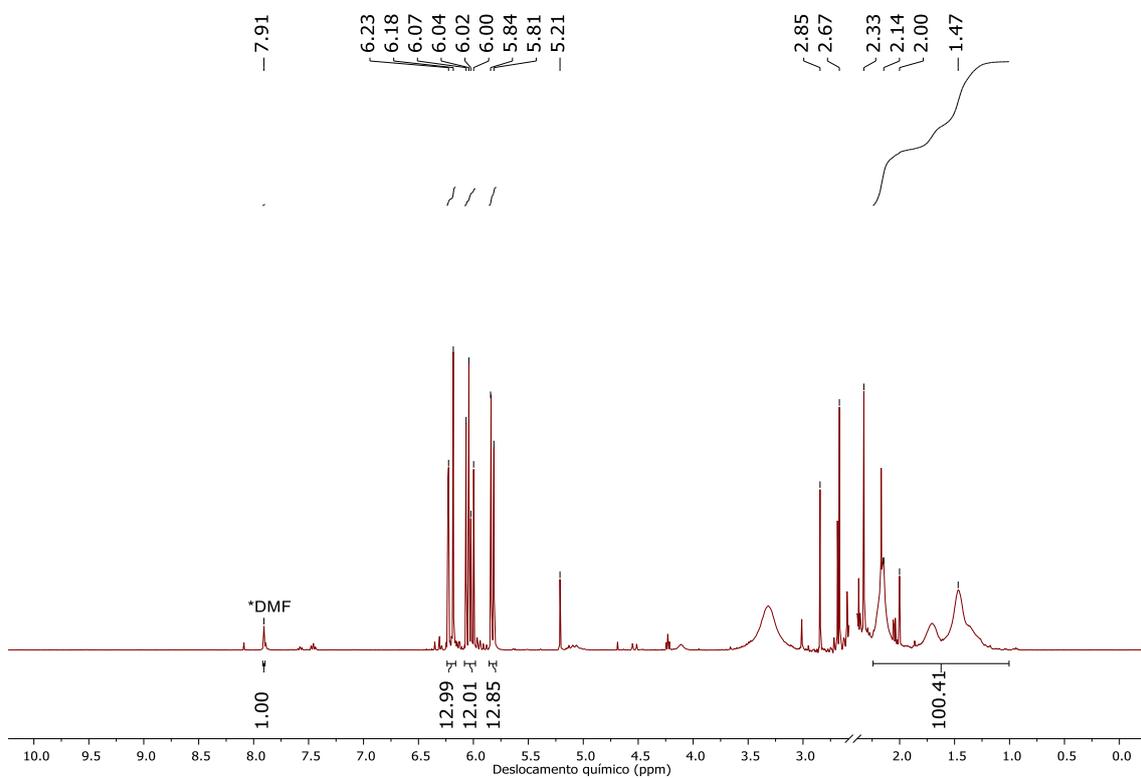
Anexo 71: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-C 13 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



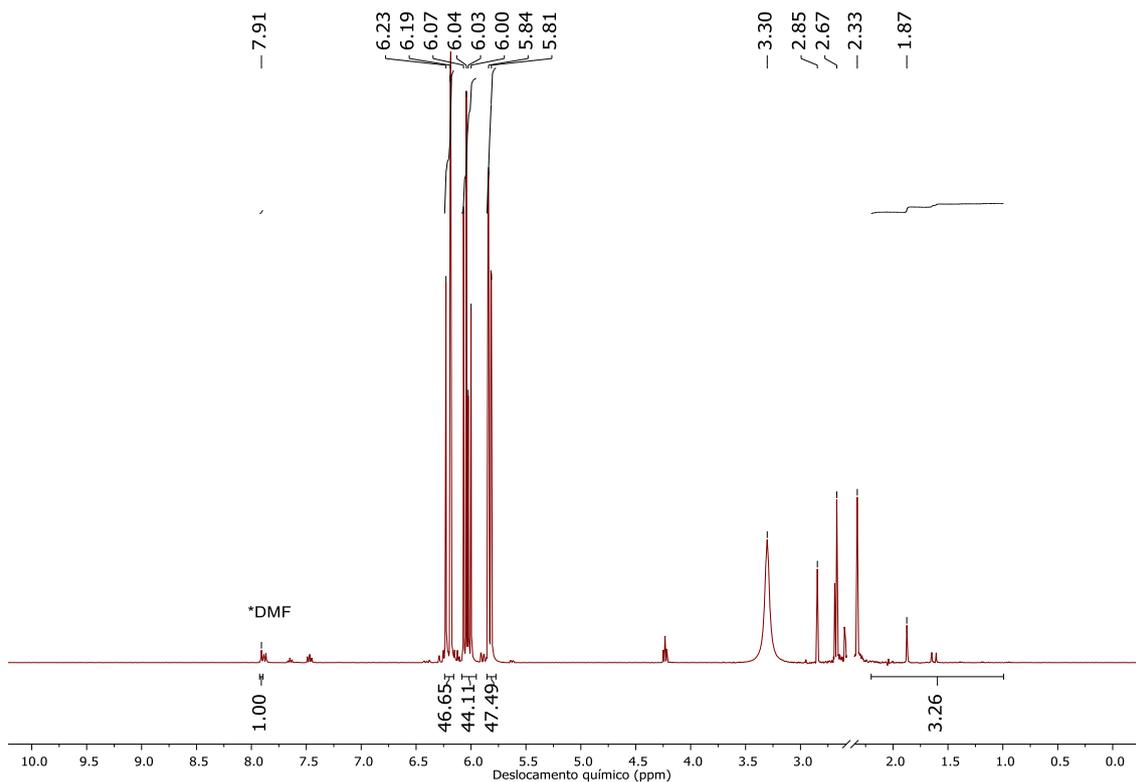
Anexo 72: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-C 13 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



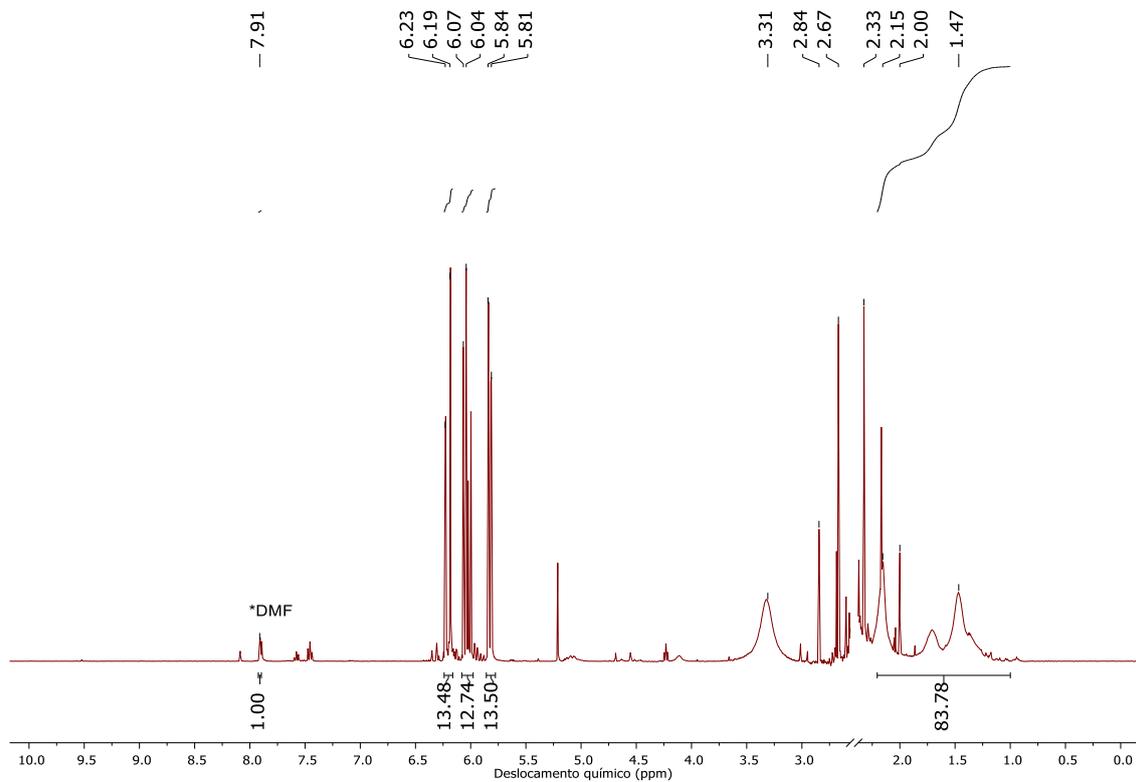
Anexo 73: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-A 14 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



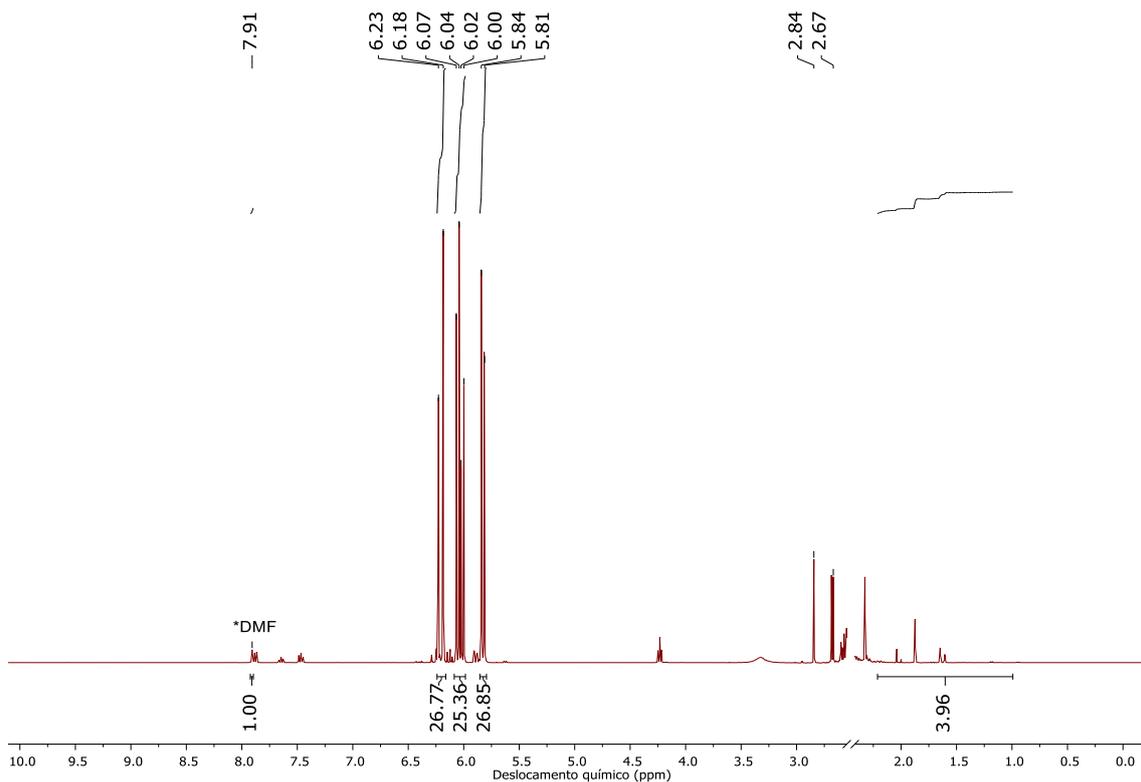
Anexo 74: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-A 14 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



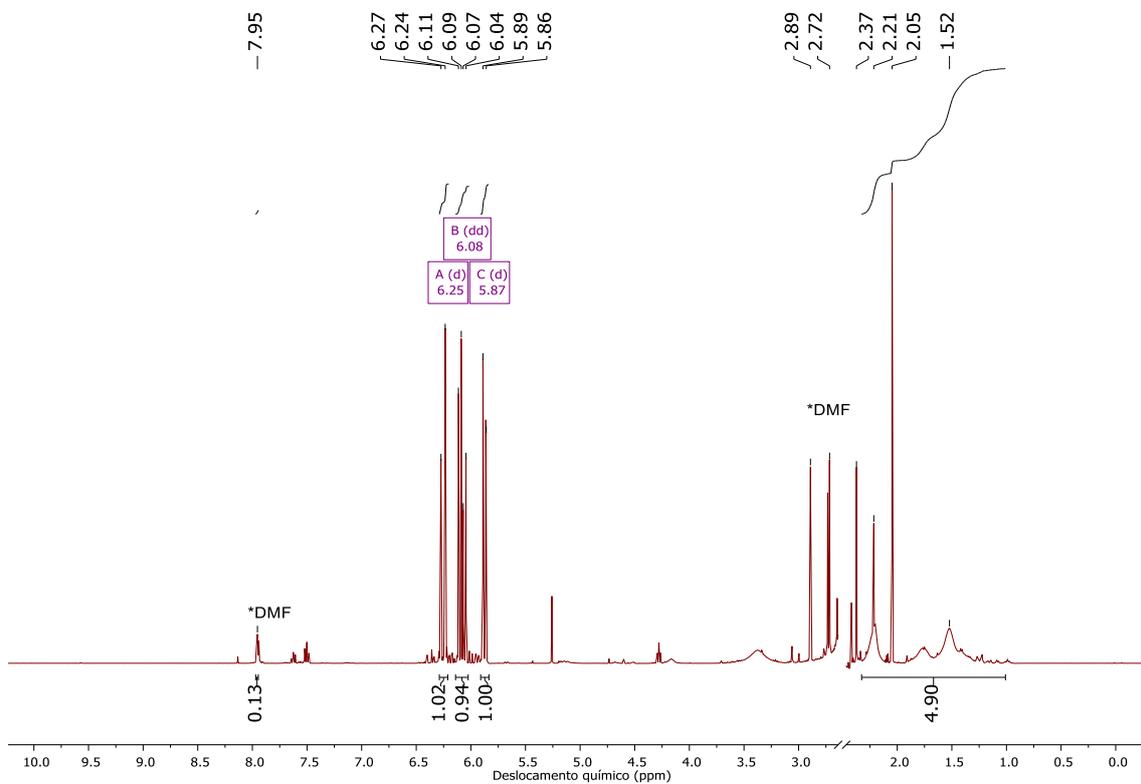
Anexo 75: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-A 15 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



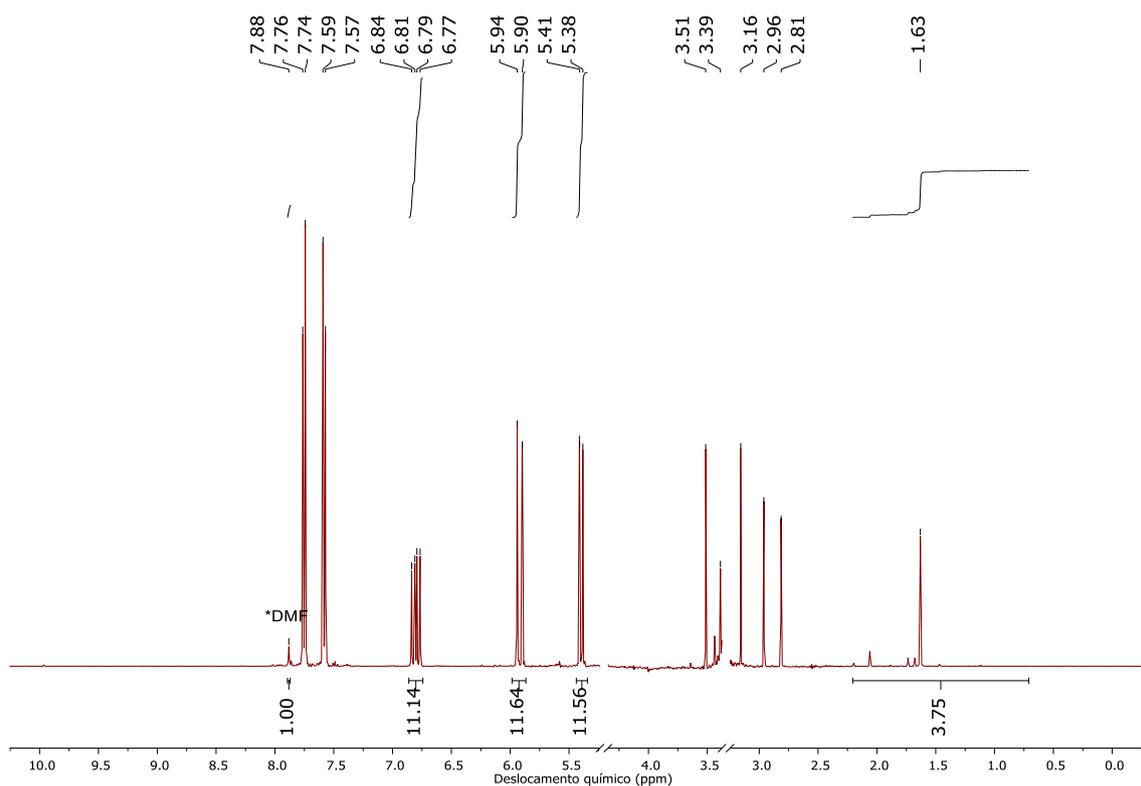
Anexo 76: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-A 15 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



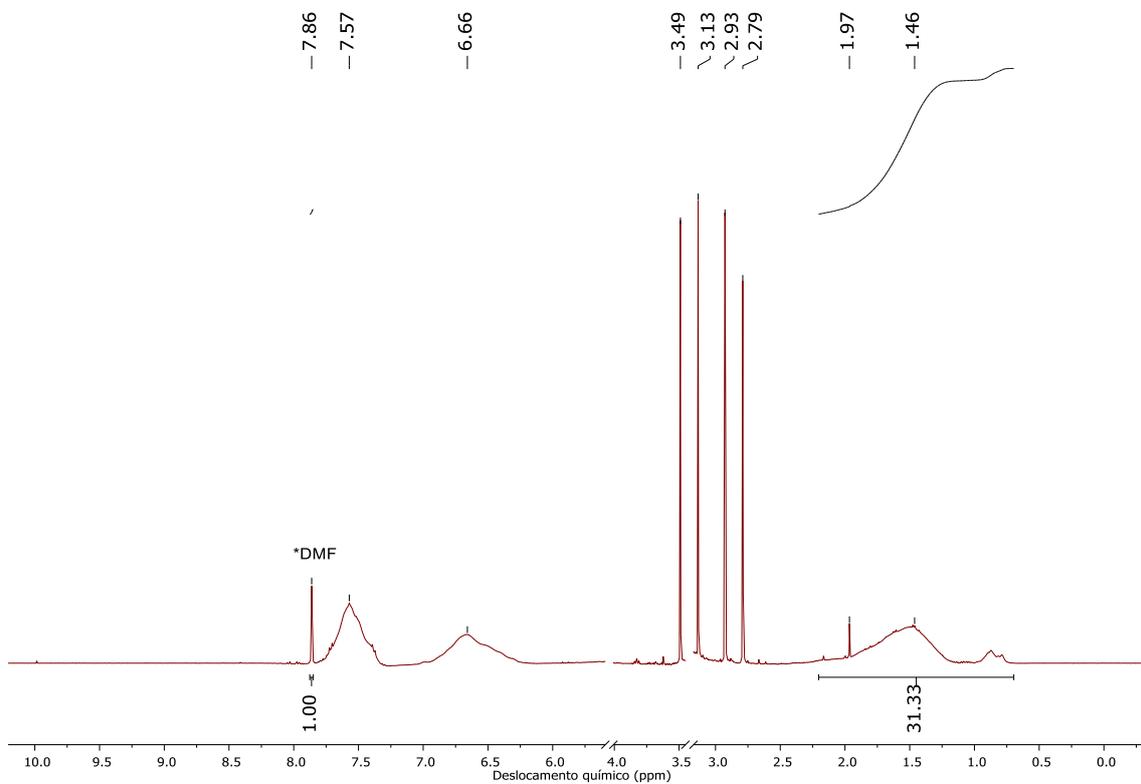
Anexo 77: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1H-A 16 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



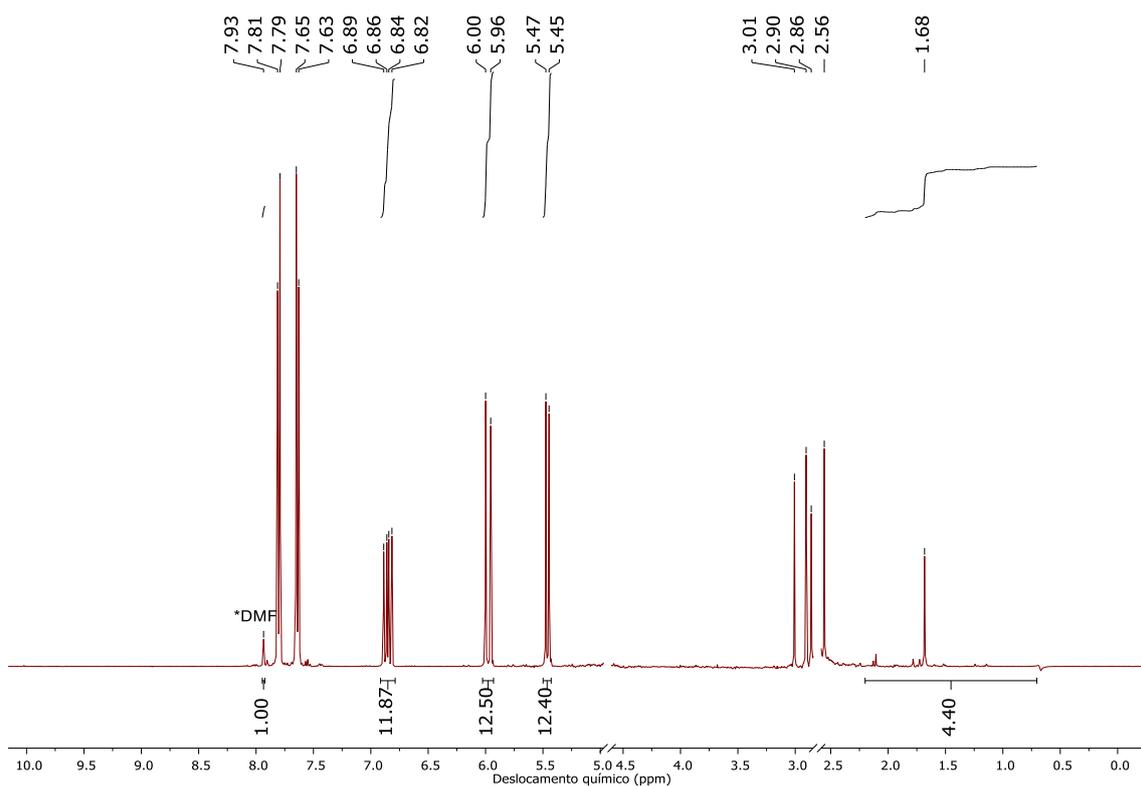
Anexo 78: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1H-A 16 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



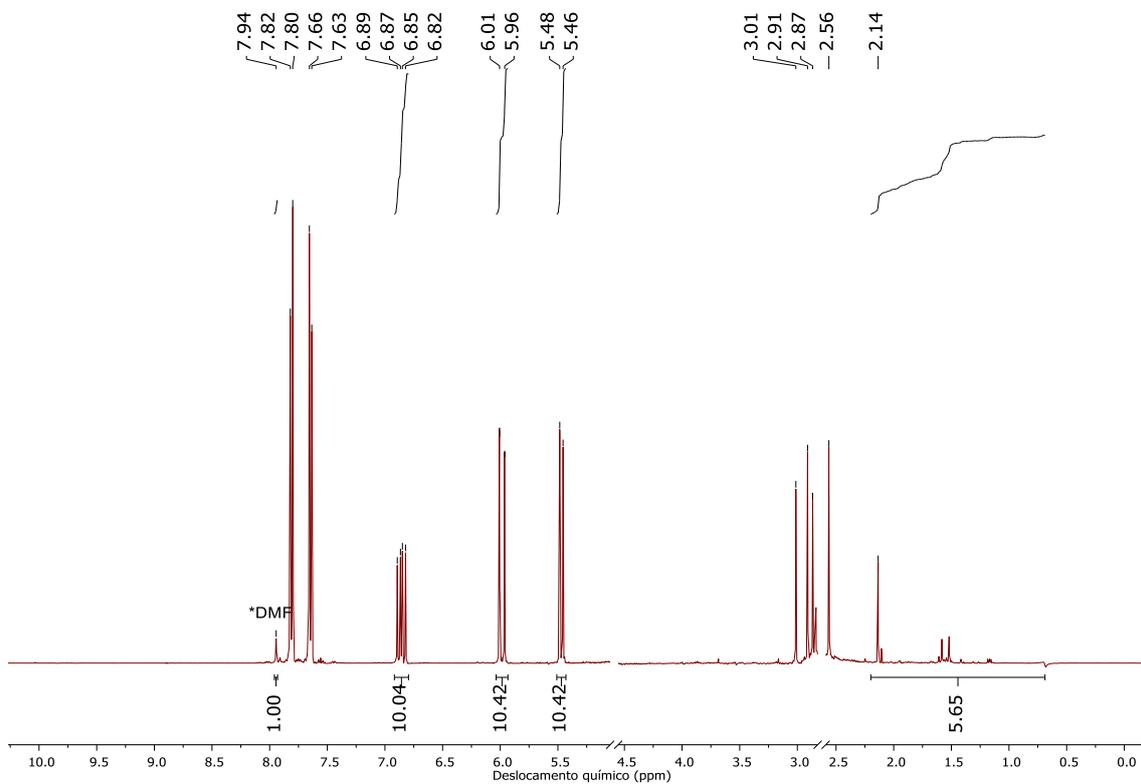
Anexo 79: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-B 17 (D₂O, 400 MHz).



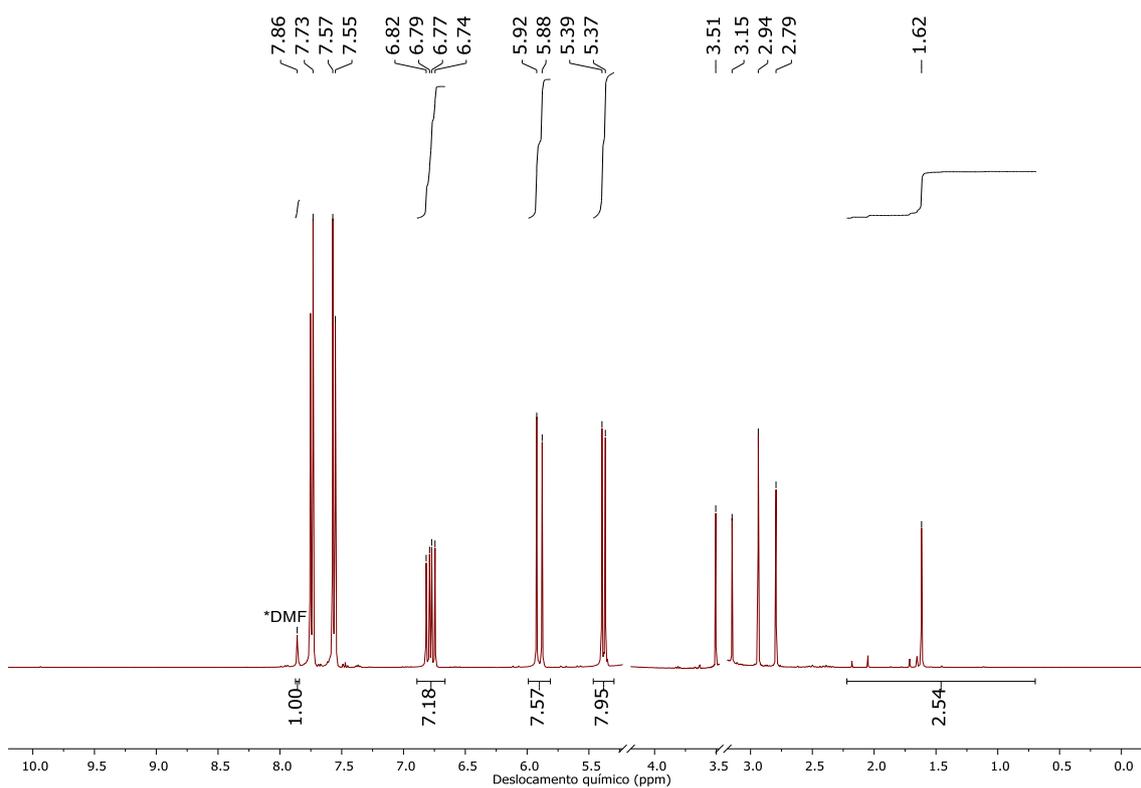
Anexo 80: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-B 17 (D₂O, 400 MHz).



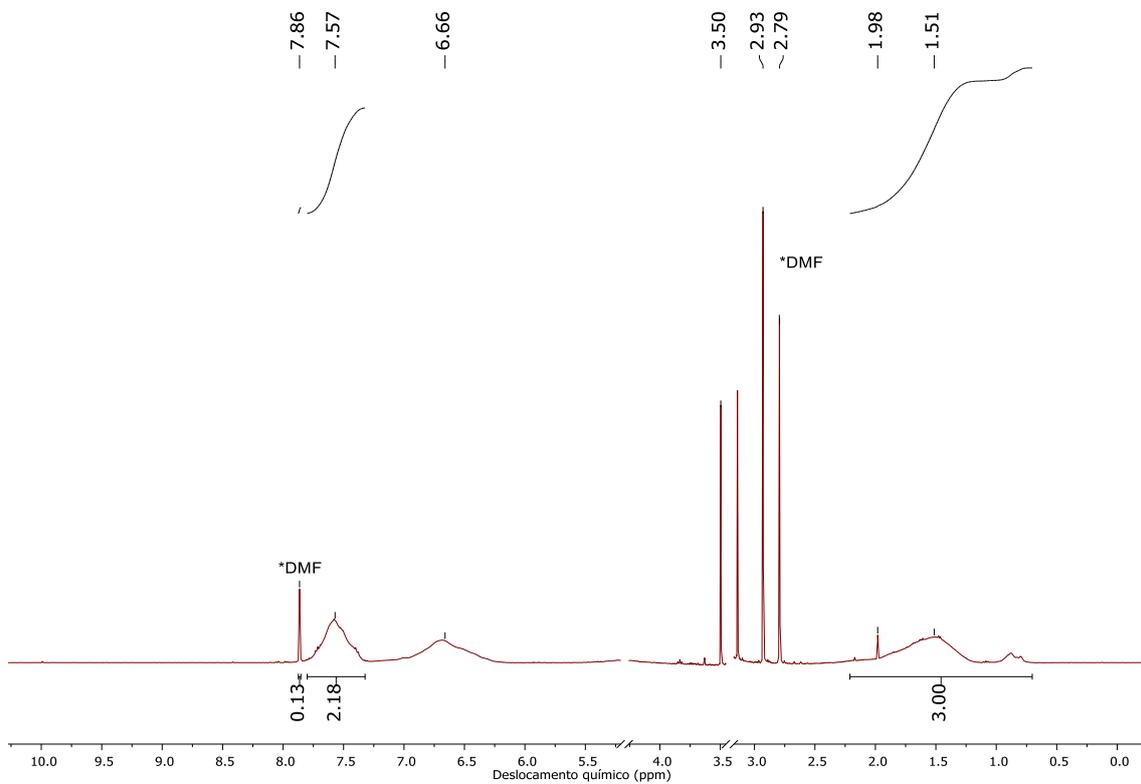
Anexo 81: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-B 18 (D₂O, 400 MHz).



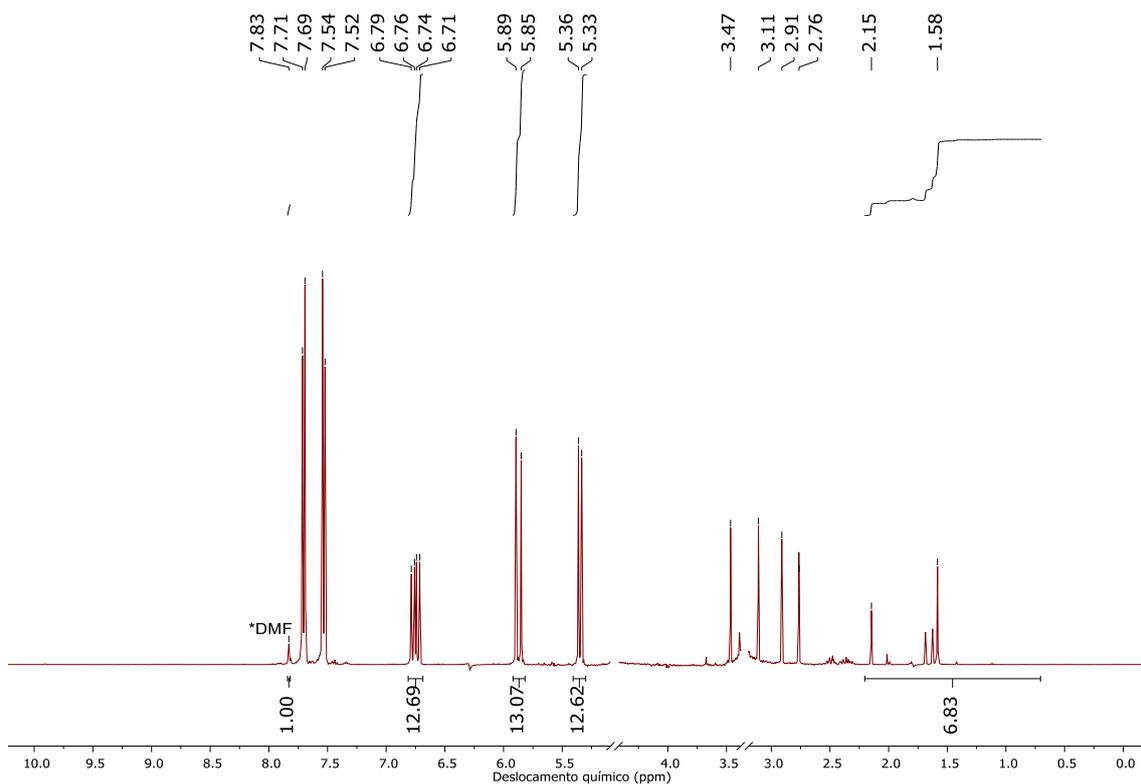
Anexo 82: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-B 18 (D₂O, 400 MHz).



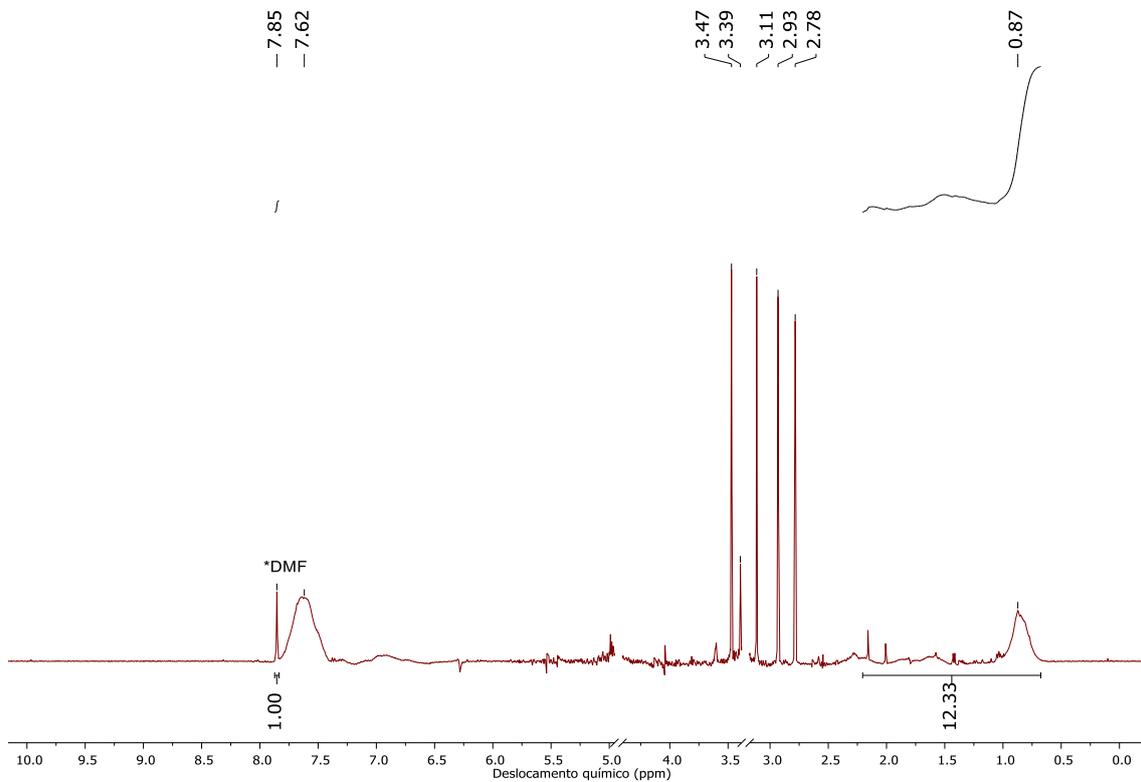
Anexo 83: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-B 19 (D₂O, 400 MHz).



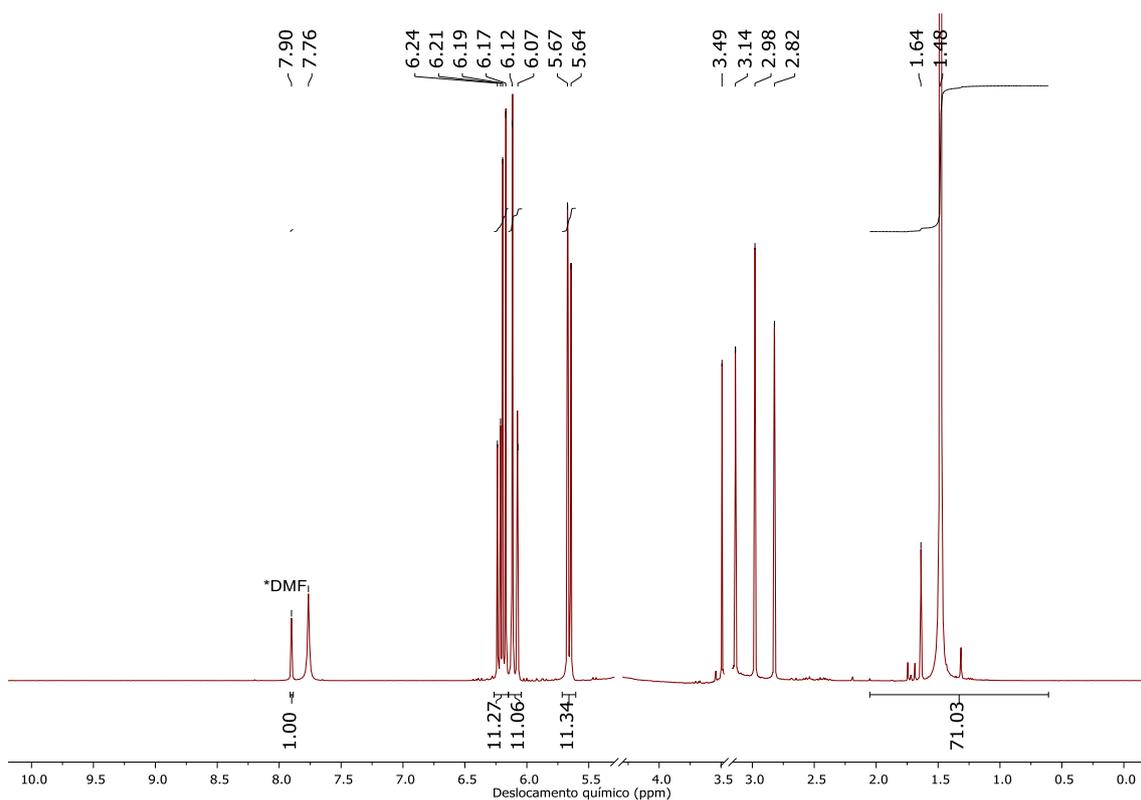
Anexo 84: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-B 19 (D₂O, 400 MHz).



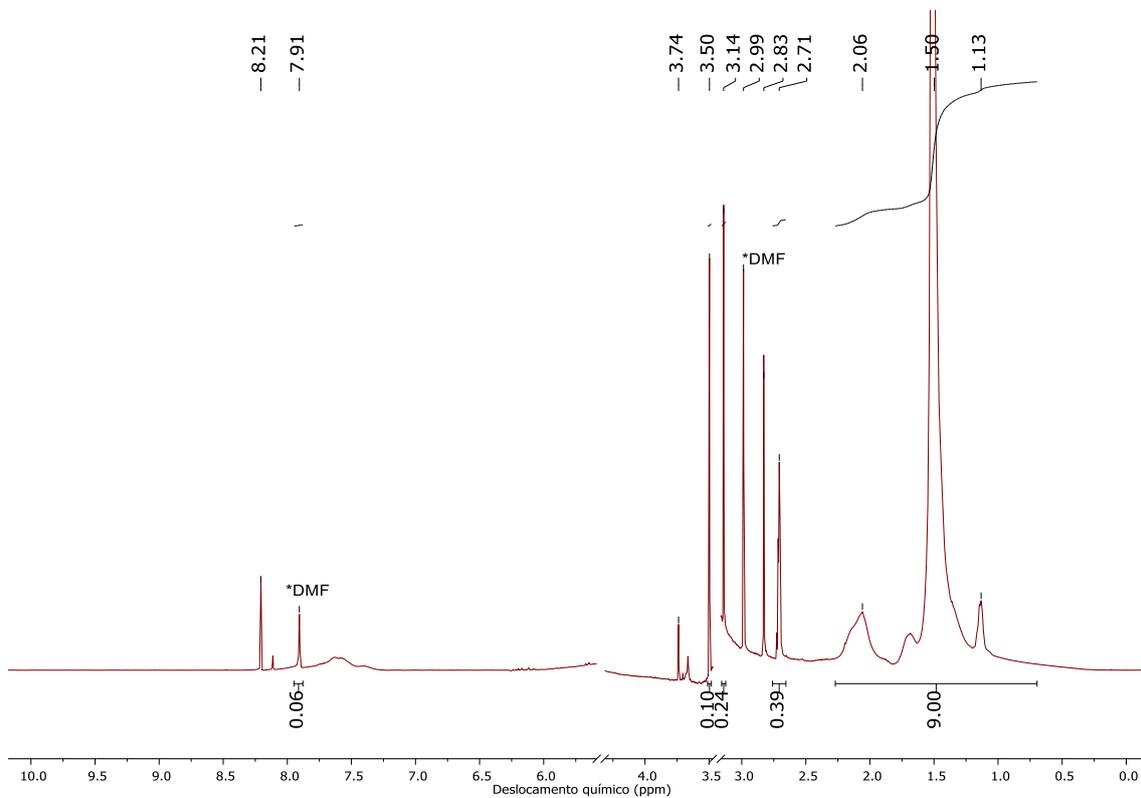
Anexo 85: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-B 20 (D₂O, 400 MHz).



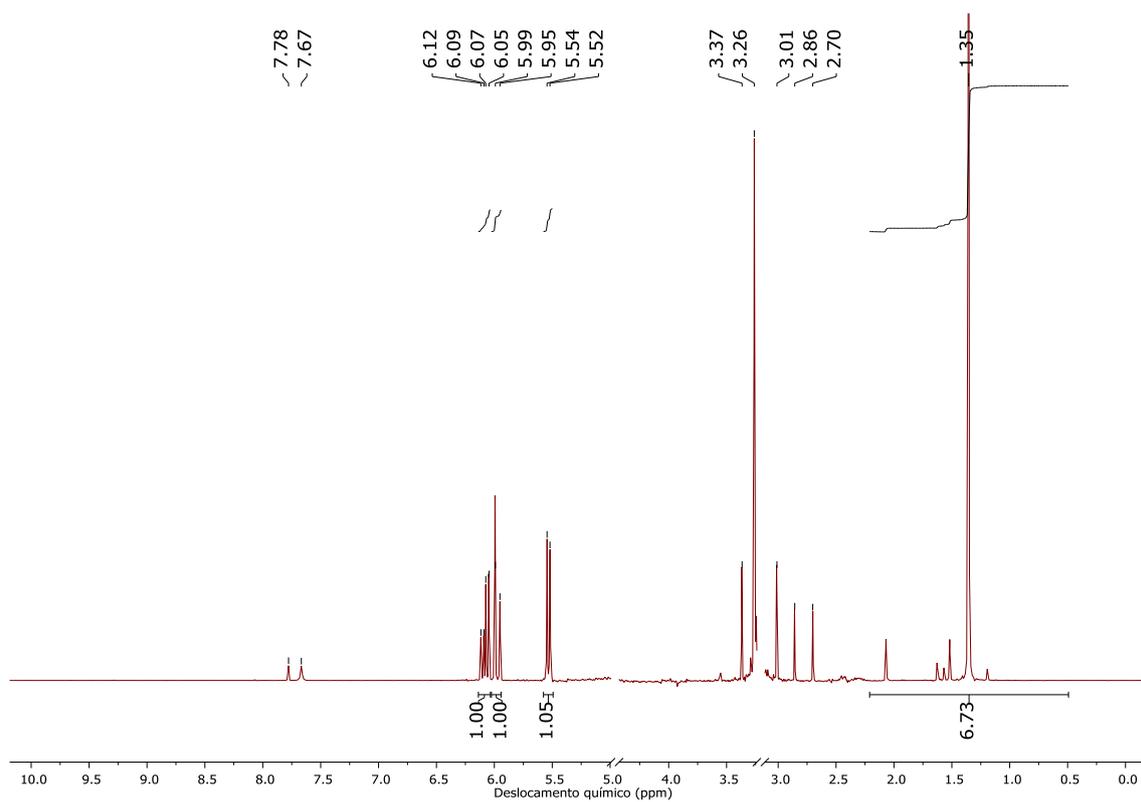
Anexo 86: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-B 20 (D₂O, 400 MHz).



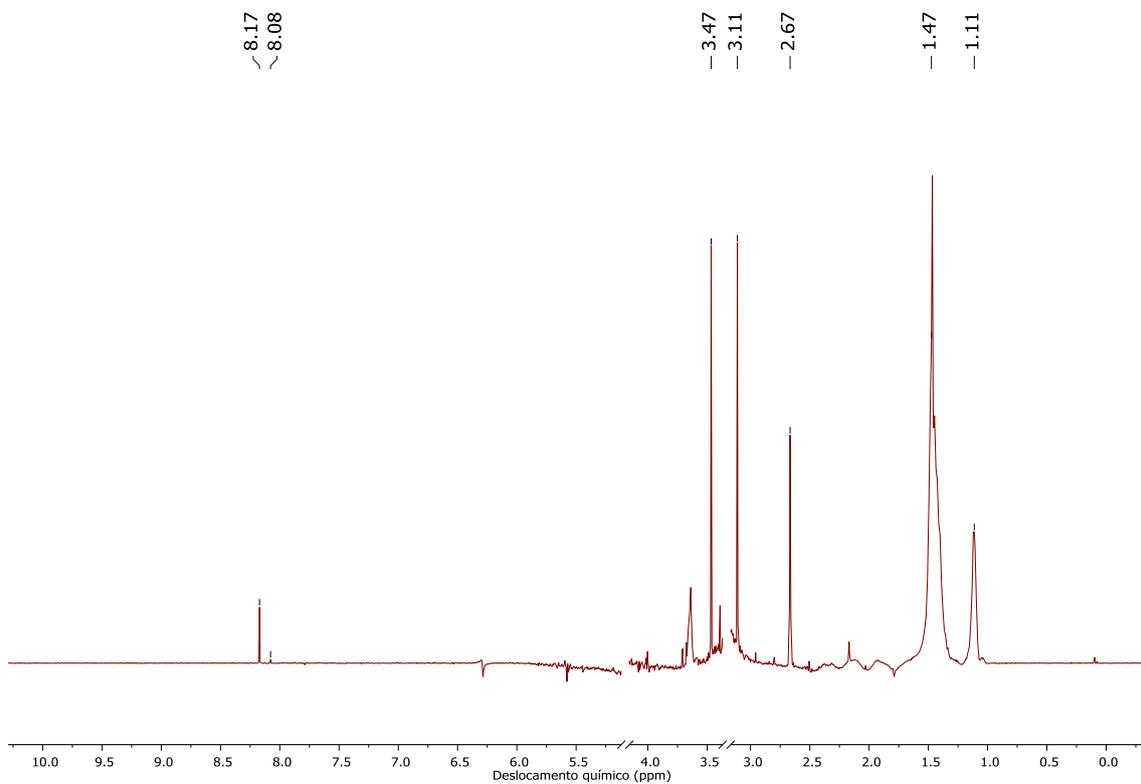
Anexo 87: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-C 21 (D₂O, 400 MHz).



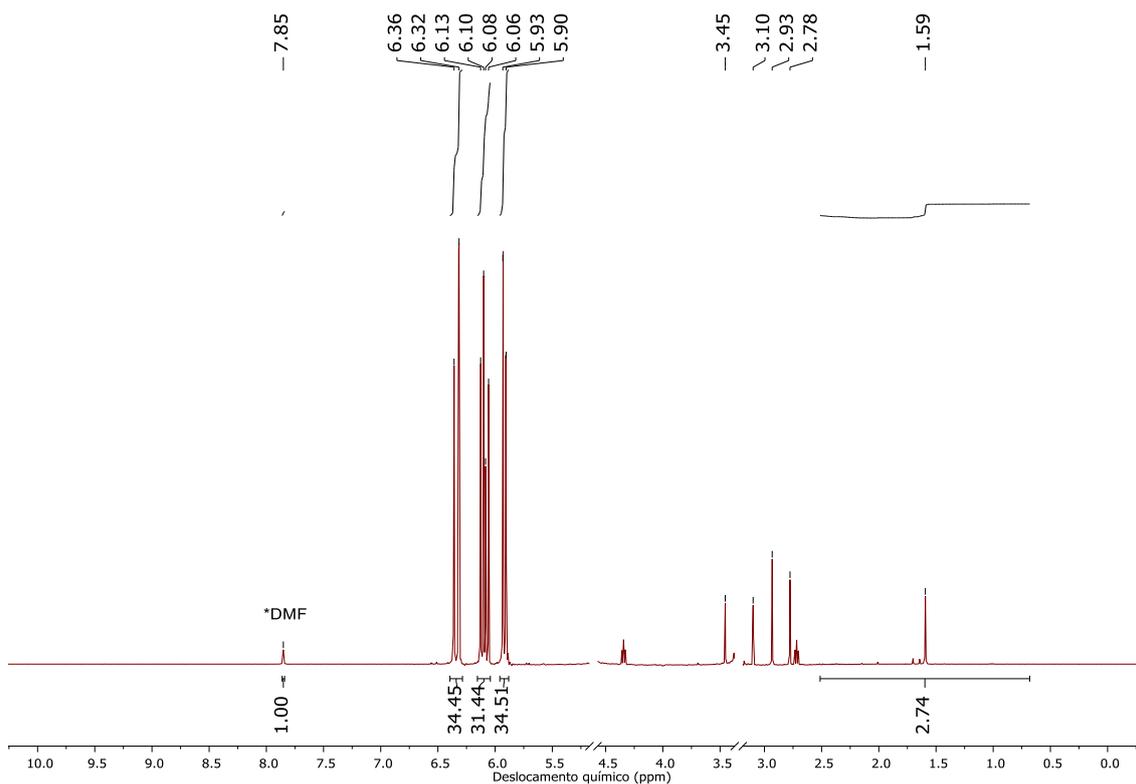
Anexo 88: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-C 21 (D₂O, 400 MHz).



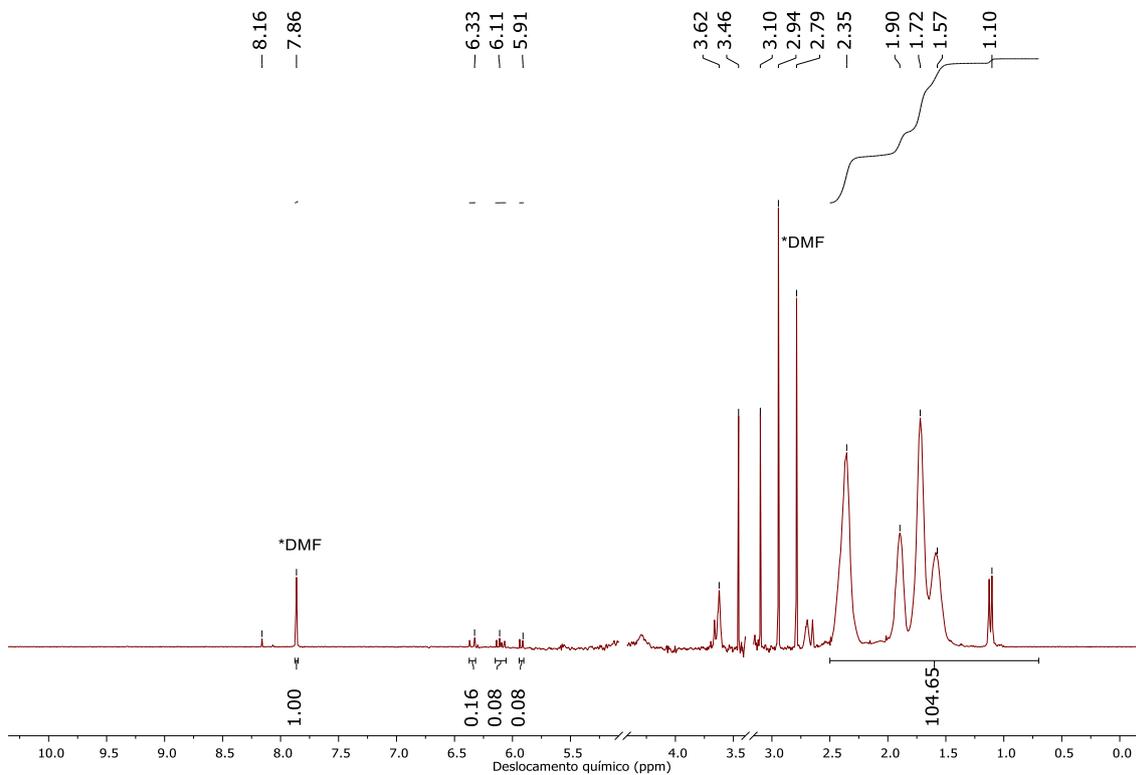
Anexo 89: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-C 22 (D₂O, 400 MHz).



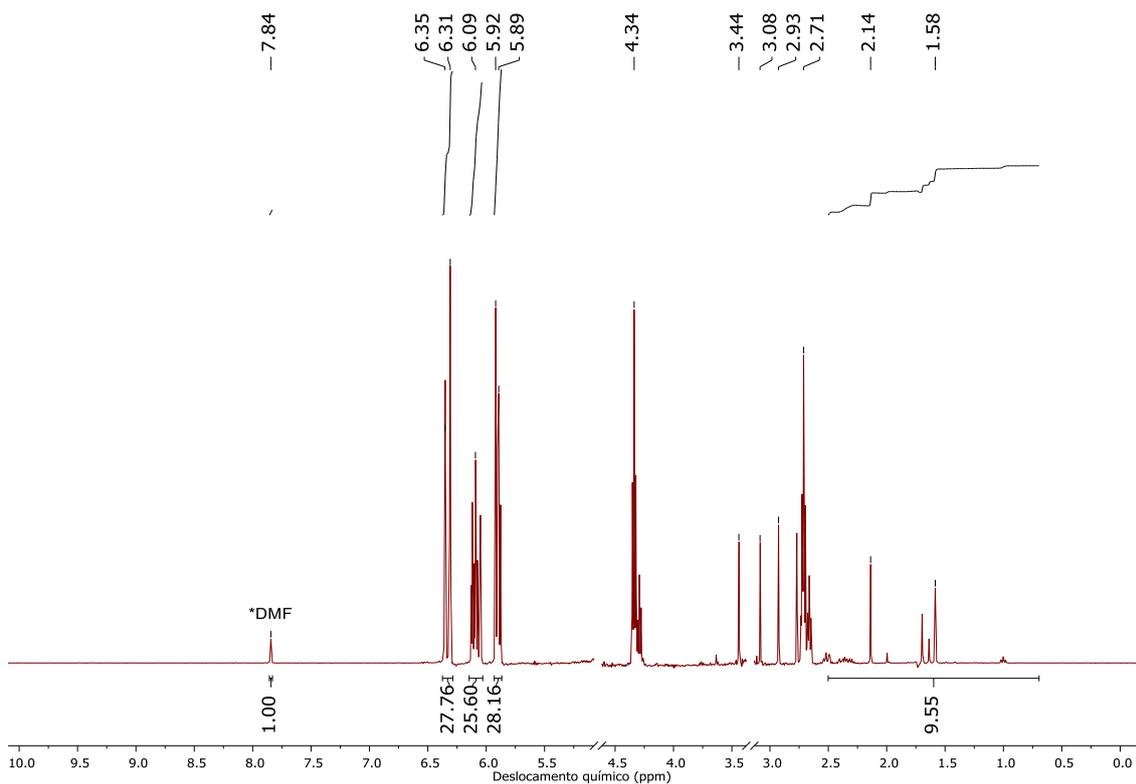
Anexo 90: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-C 22 (D₂O, 400 MHz).



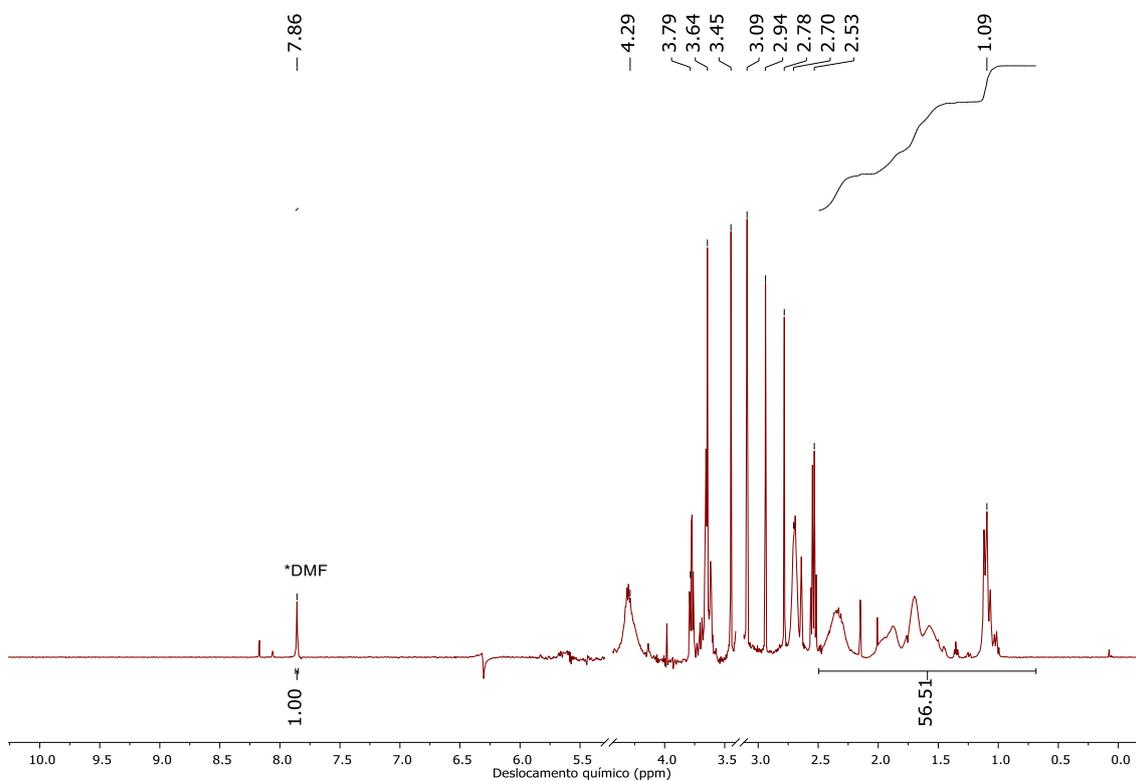
Anexo 91: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-A 23 (D₂O, 400 MHz).



Anexo 92: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-A 23 (D₂O, 400 MHz).

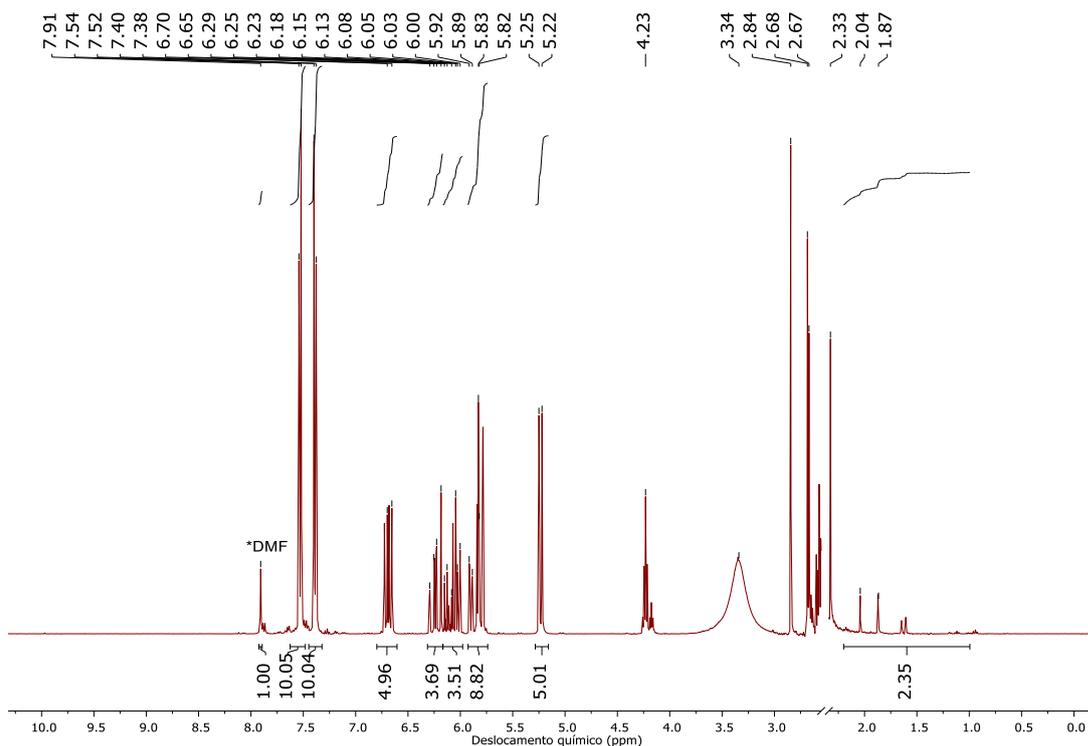


Anexo 93: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2H-A 24 (D₂O, 400 MHz).

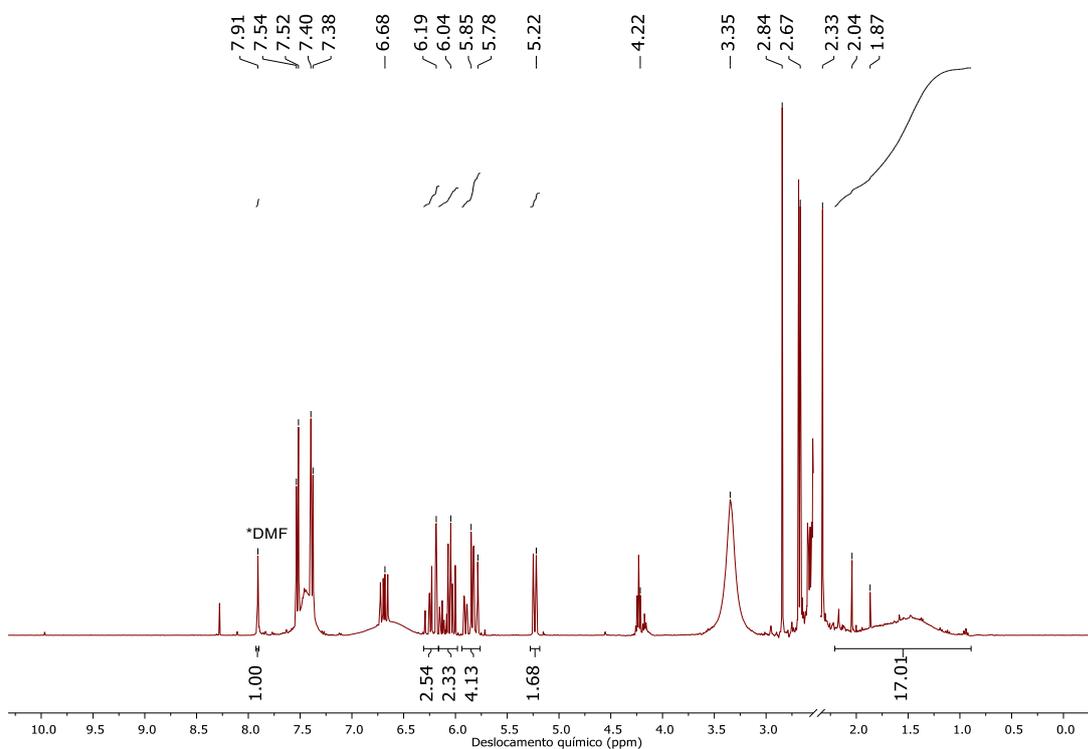


Anexo 94: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2H-A 24 (D₂O, 400 MHz).

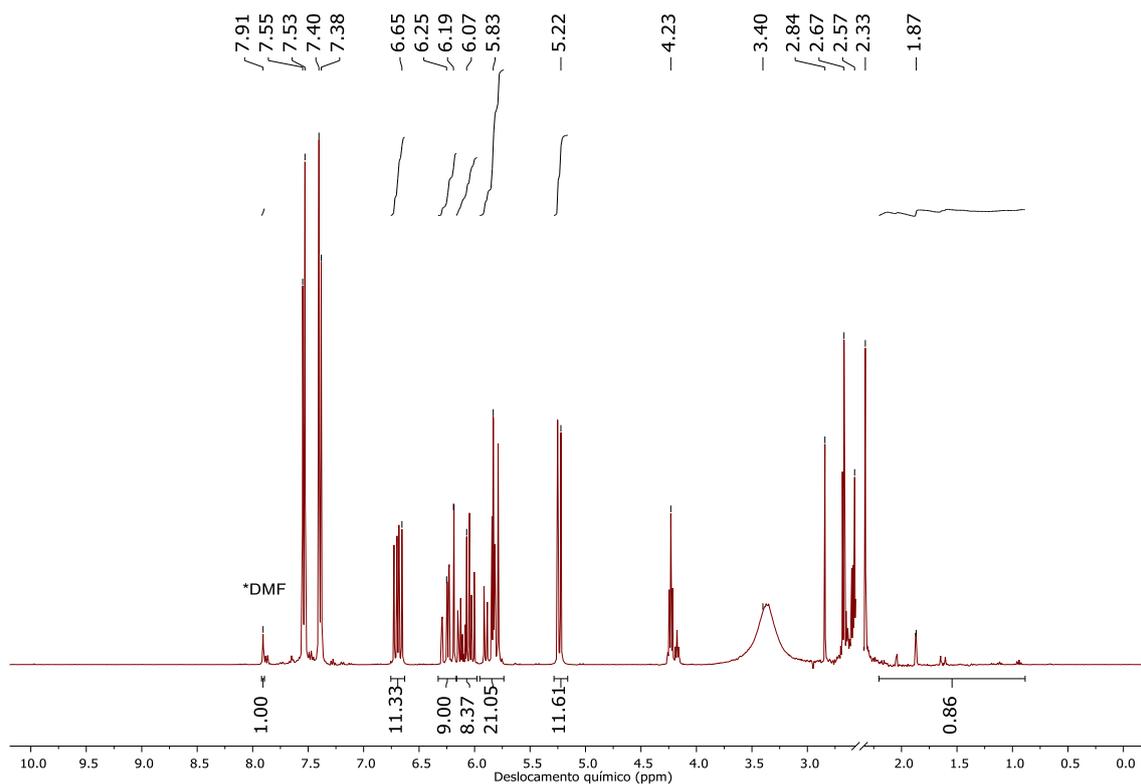
Anexo IV: Análise por RMN de hidrogênio dos copolímeros RAFT



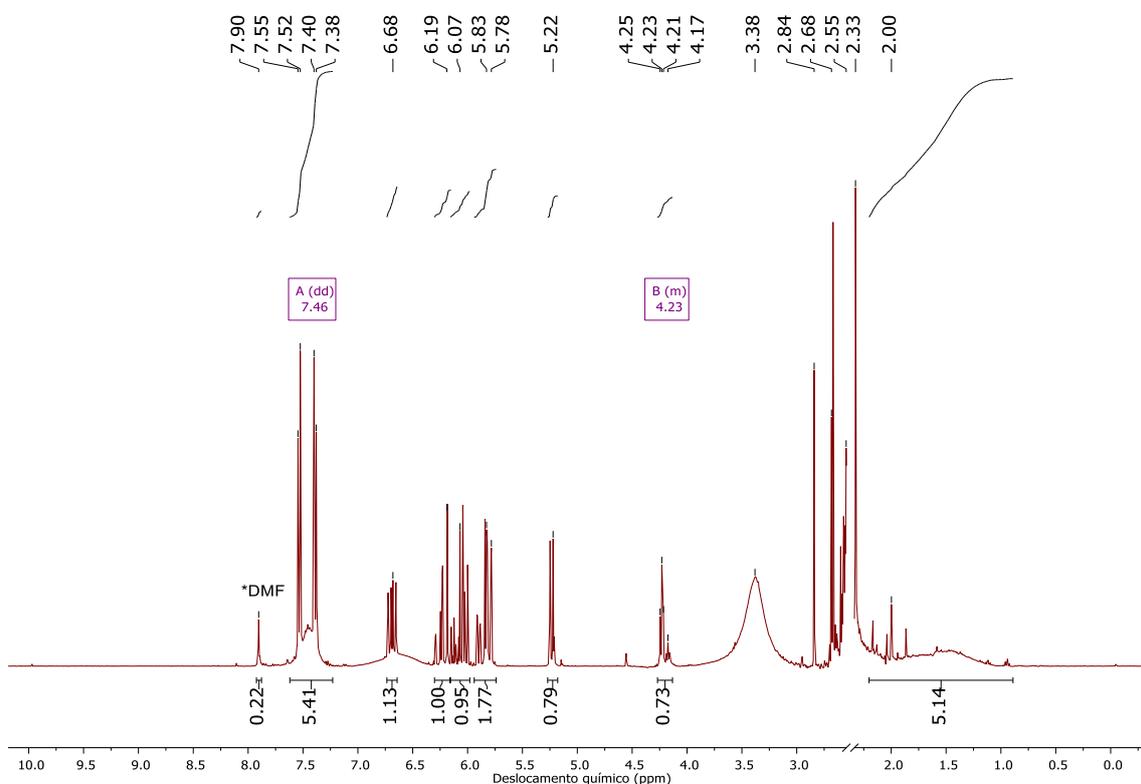
Anexo 95: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1C-AB 1 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



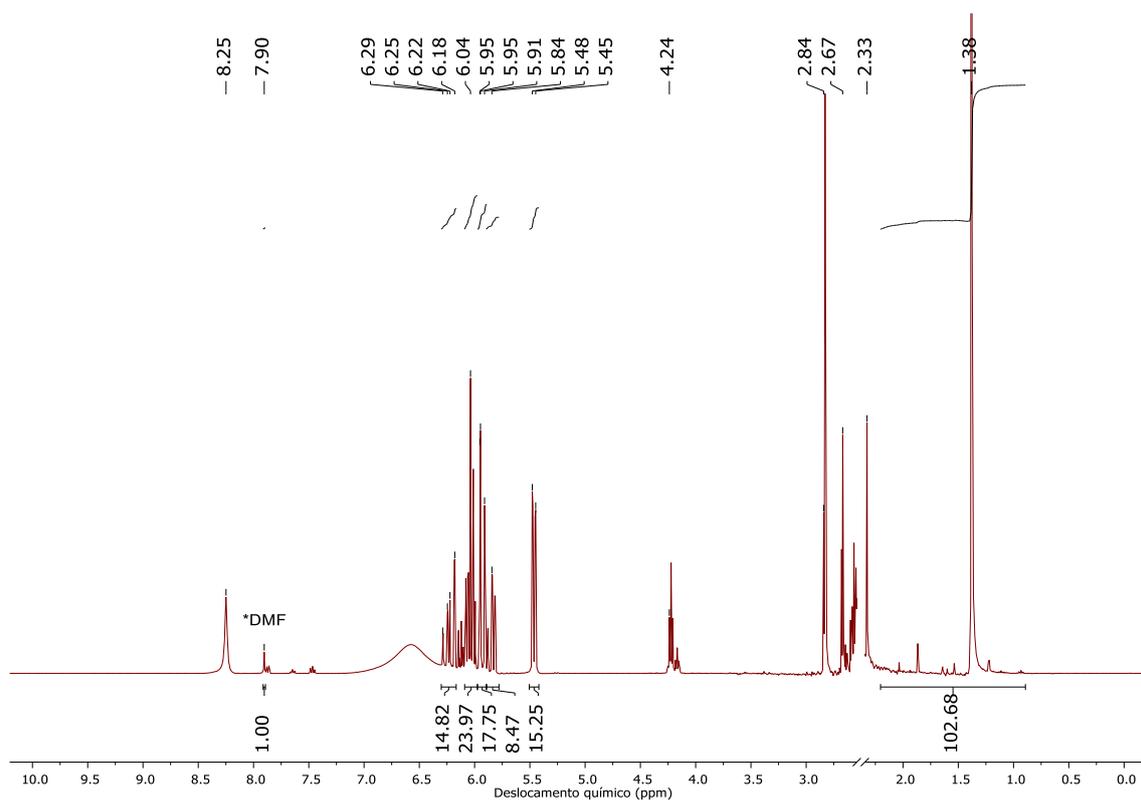
Anexo 96: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1C-AB 1 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



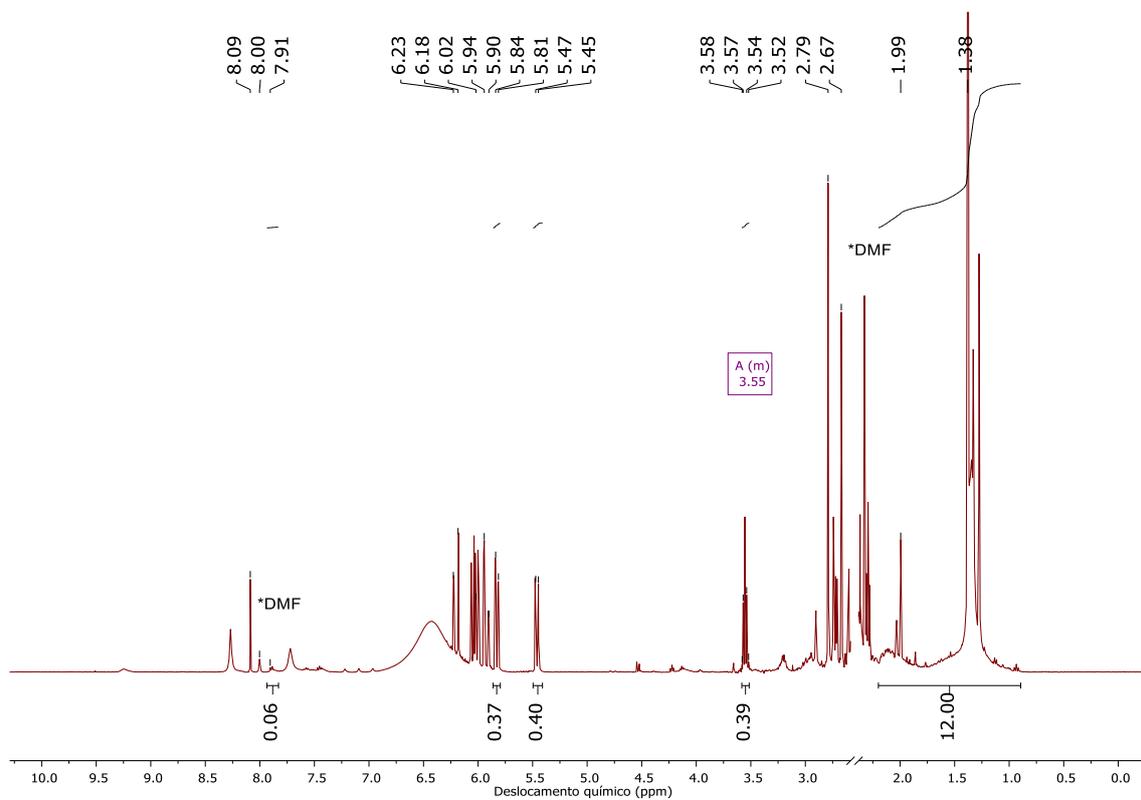
Anexo 97: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1C-AB 2 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



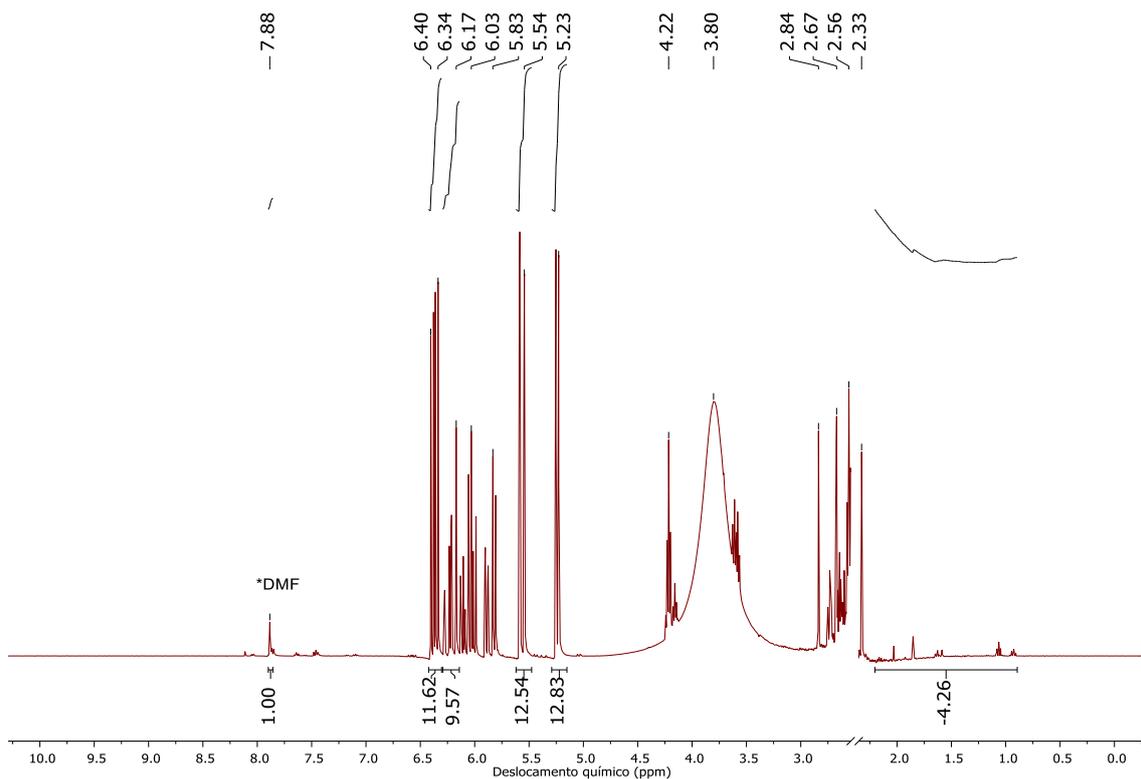
Anexo 98: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1C-AB 2 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



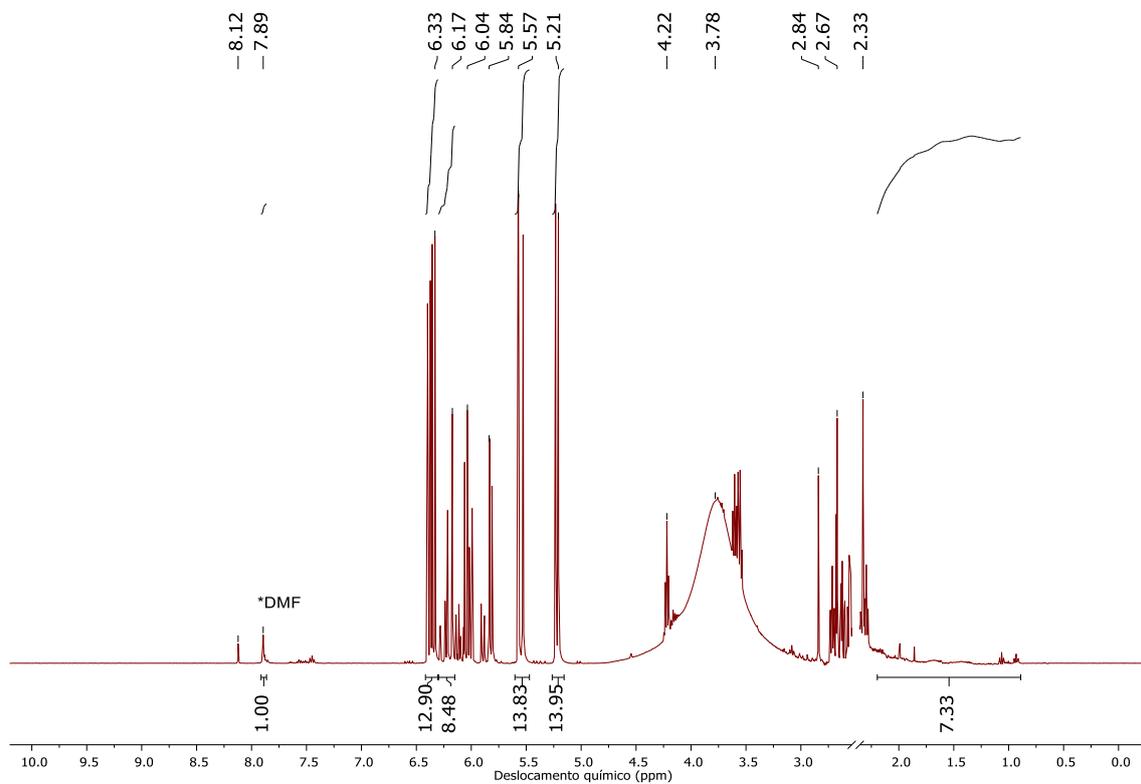
Anexo 99: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1C-AC 3 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



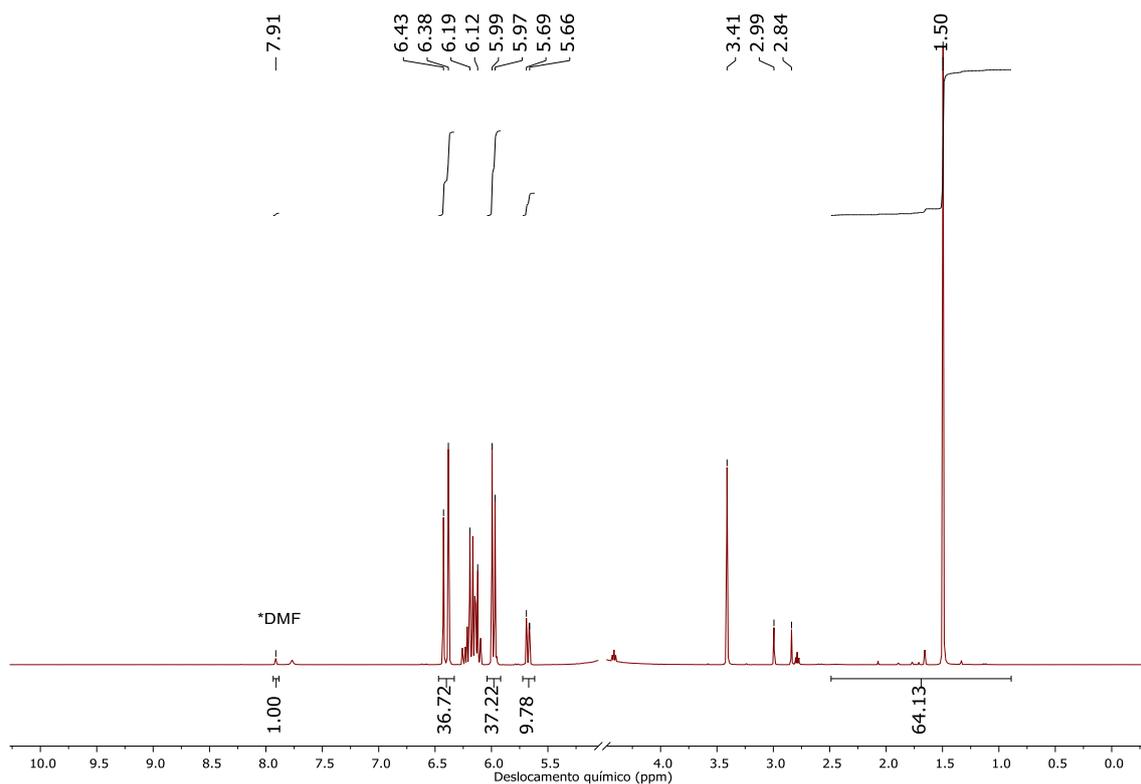
Anexo 100: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1C-AC 3 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



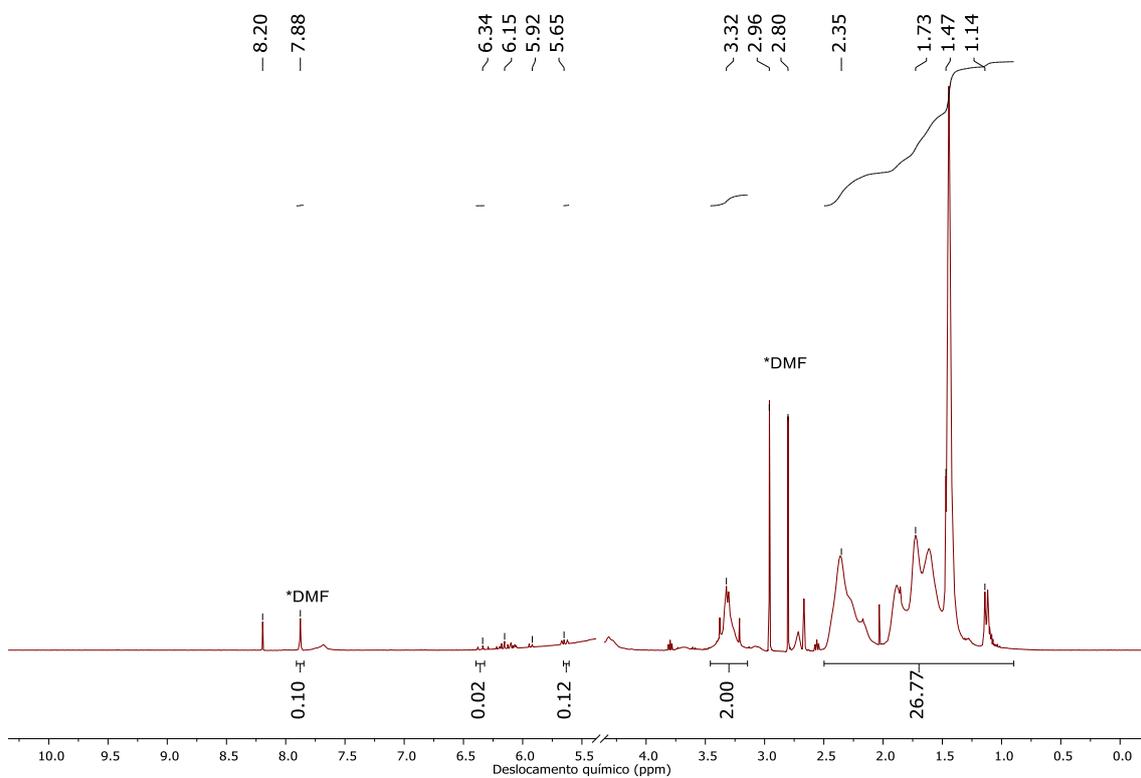
Anexo 101: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R1C-AD 4 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



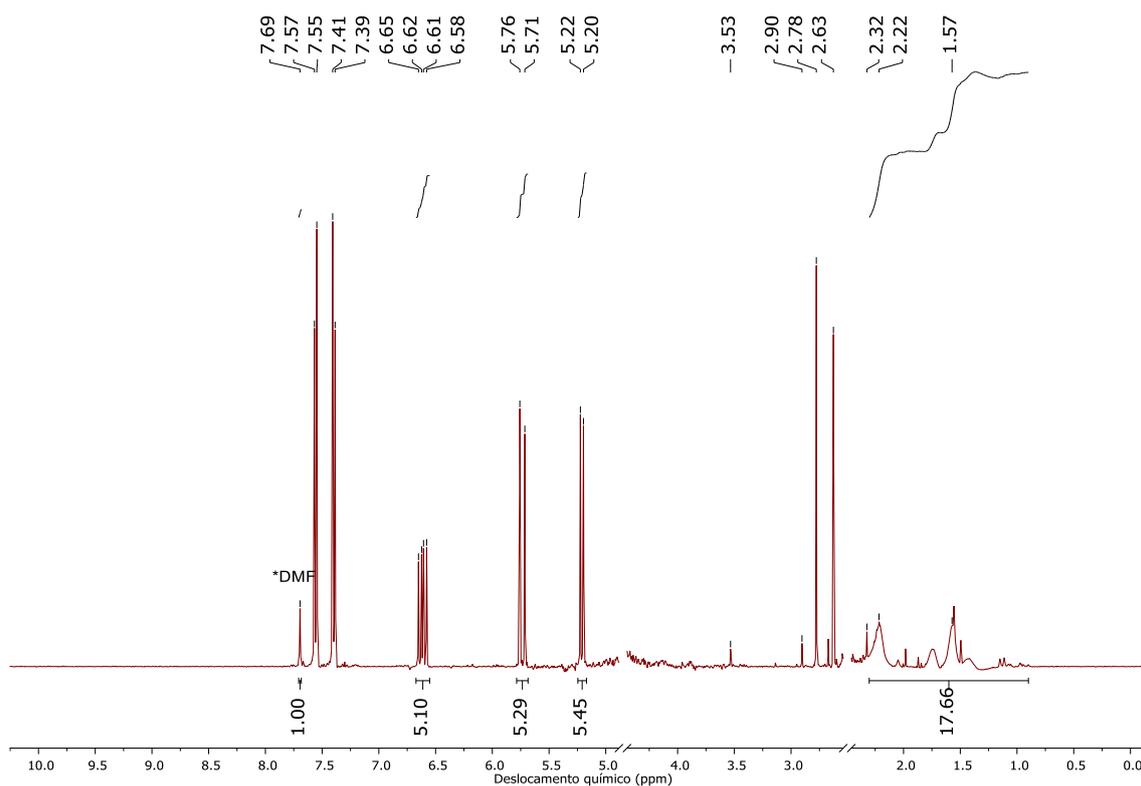
Anexo 102: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R1C-AD 4 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



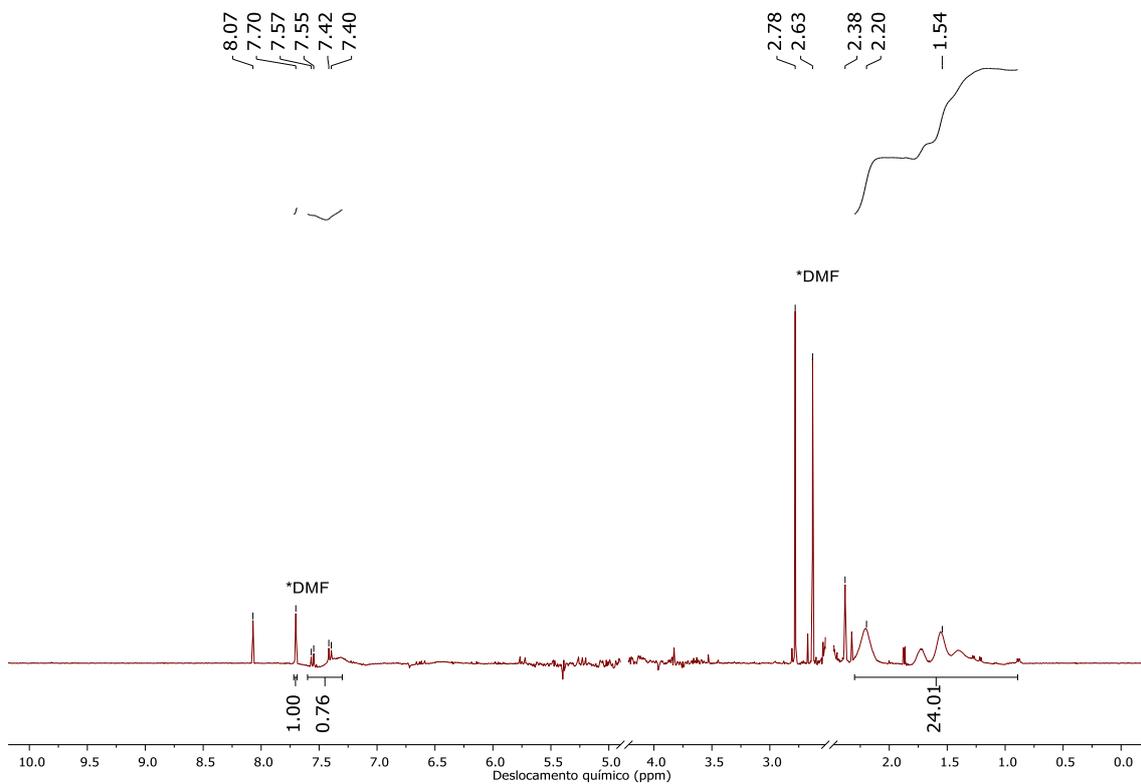
Anexo 103: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto R2C-AC 1 (D₂O, 400 MHz).



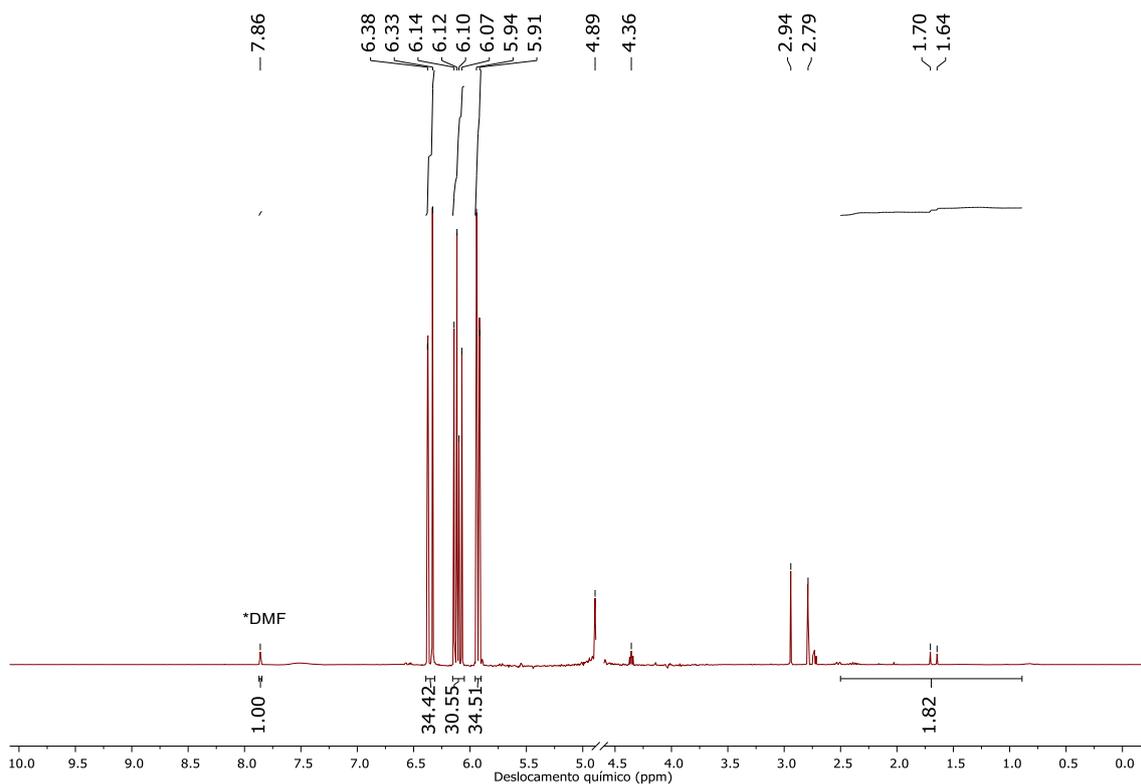
Anexo 104: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto R2C-AC 1 (D₂O, 400 MHz).



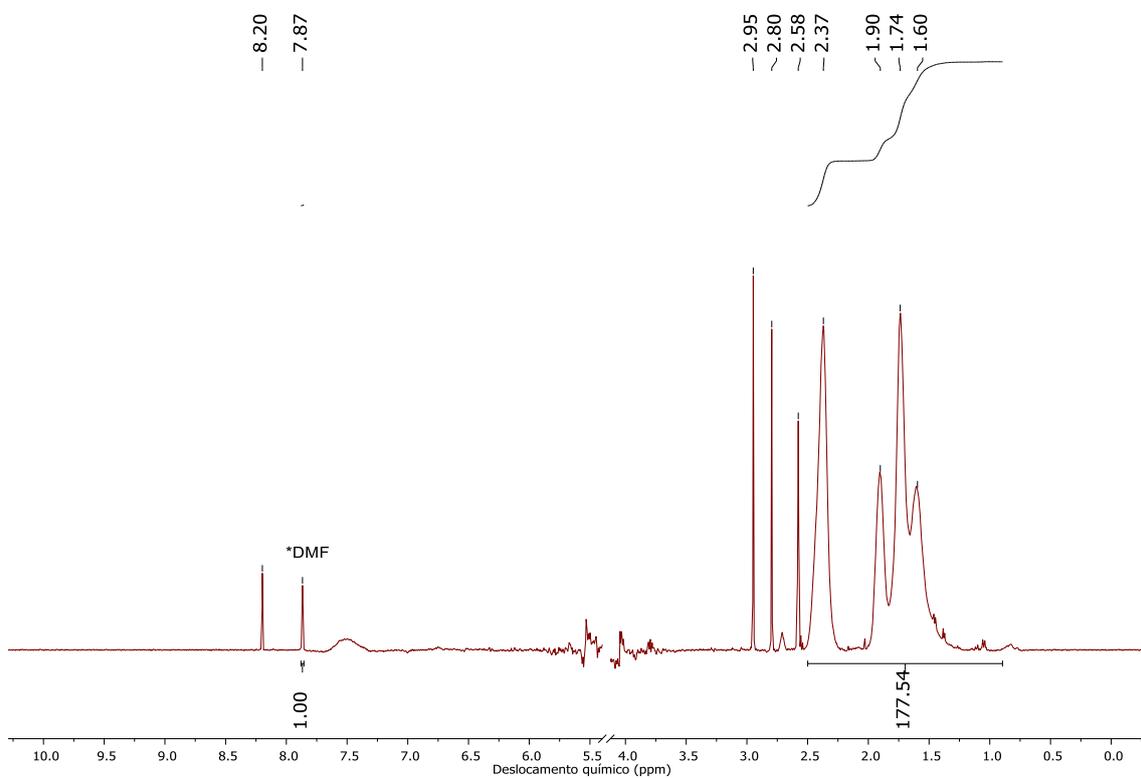
Anexo 105: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto RB1C-AB 1 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



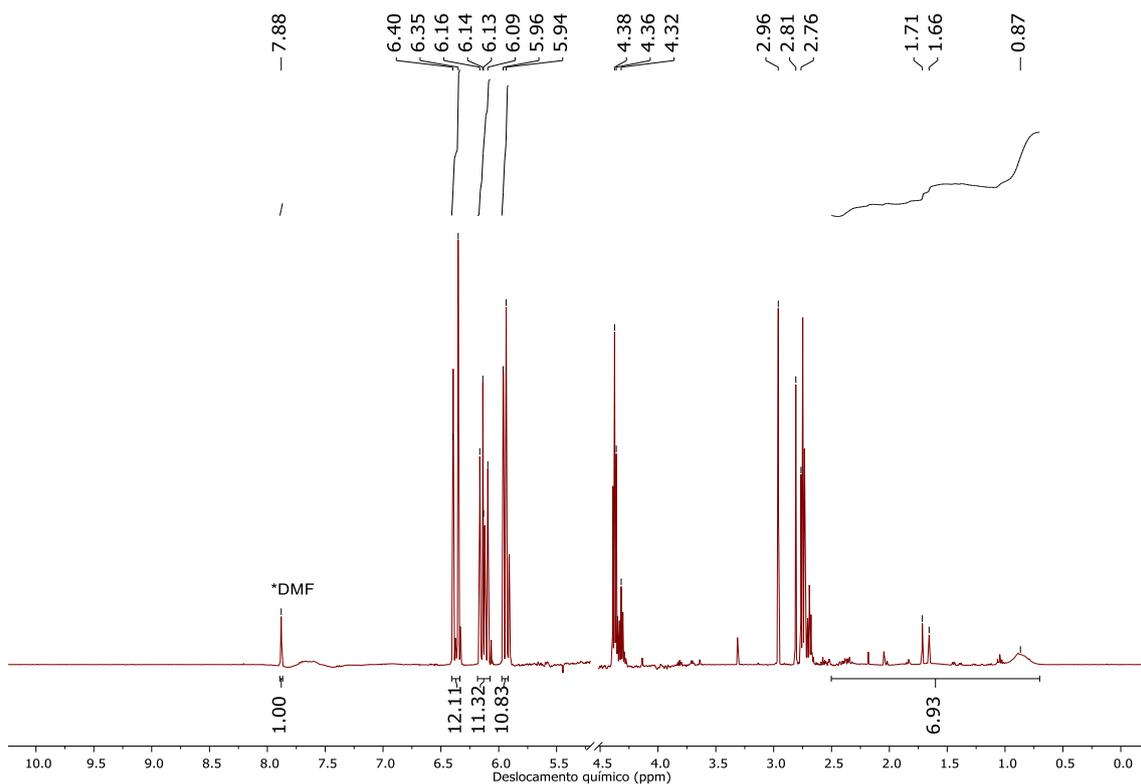
Anexo 106: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto RB1C-AB 1 (DMSO-d⁶, 400 MHz).



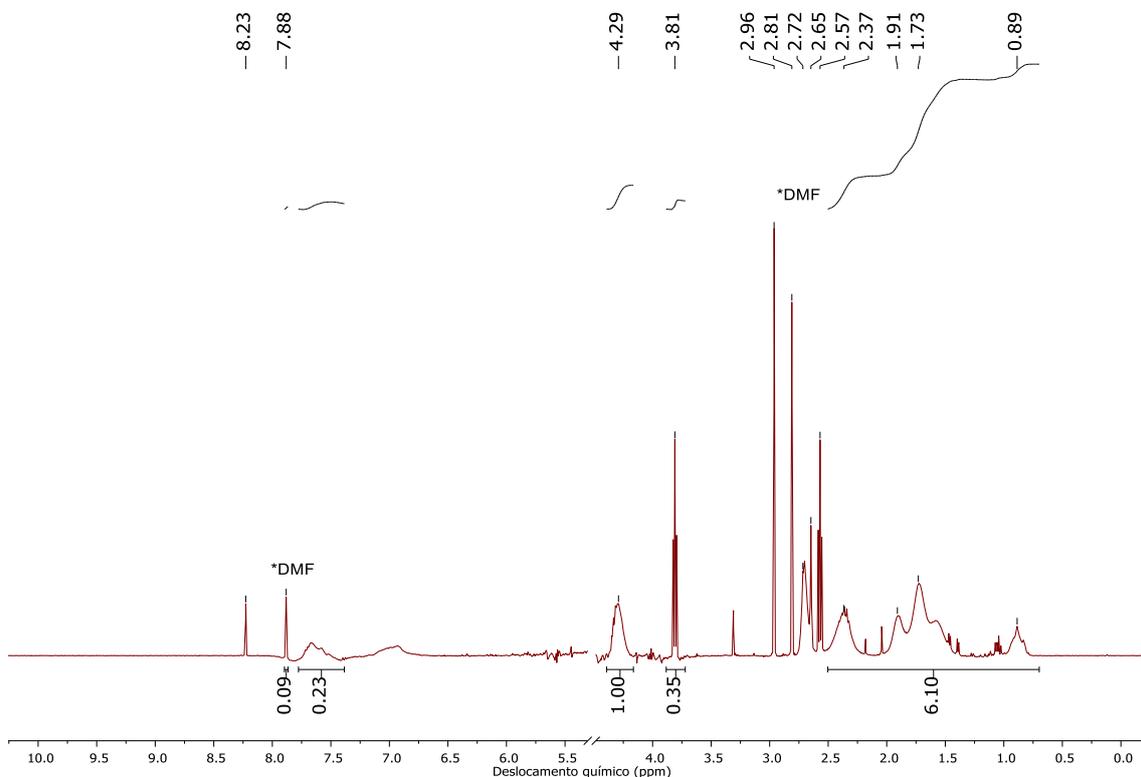
Anexo 107: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto RB2C-AB 1 (D₂O, 400 MHz).



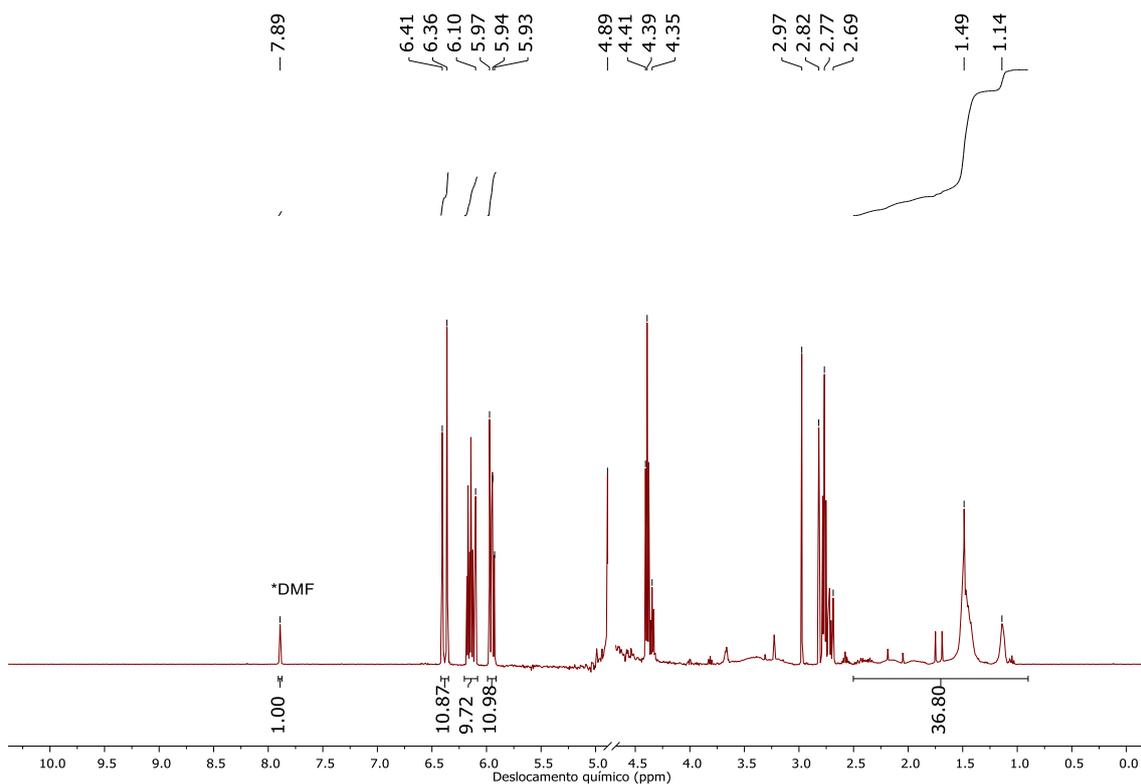
Anexo 108: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto RB2C-AB 1 (D₂O, 400 MHz).



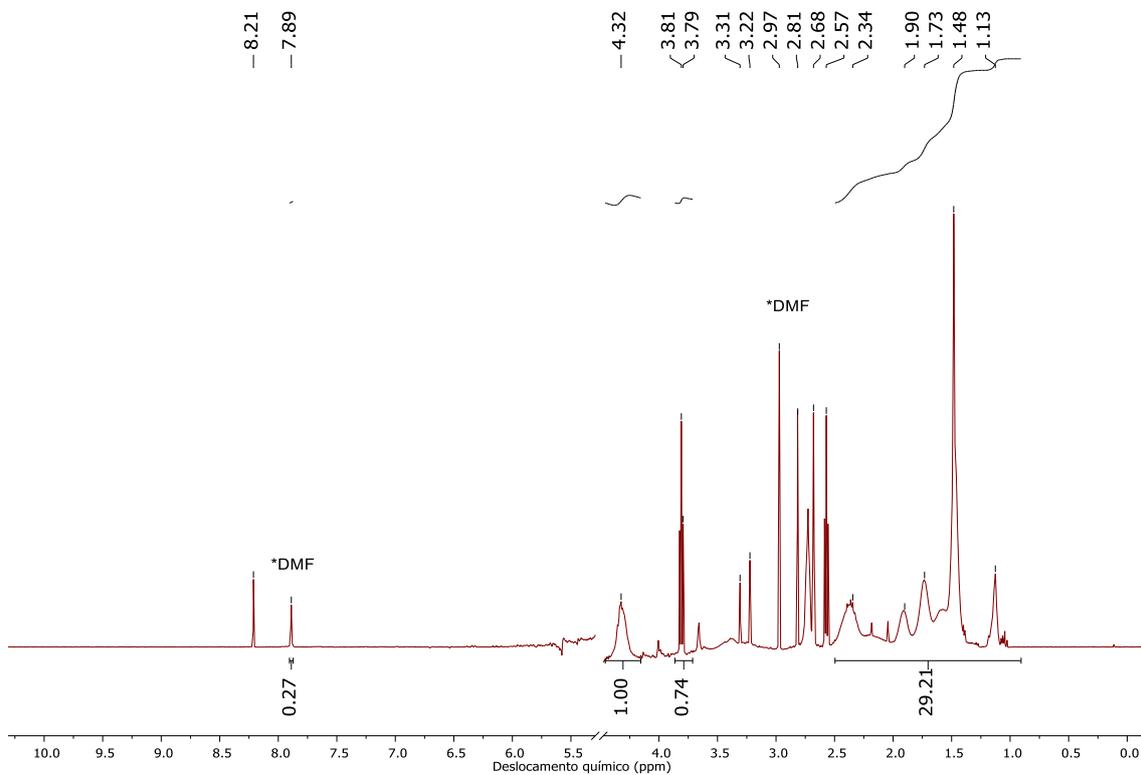
Anexo 109: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto RB2C-AB 2 (D₂O, 400 MHz).



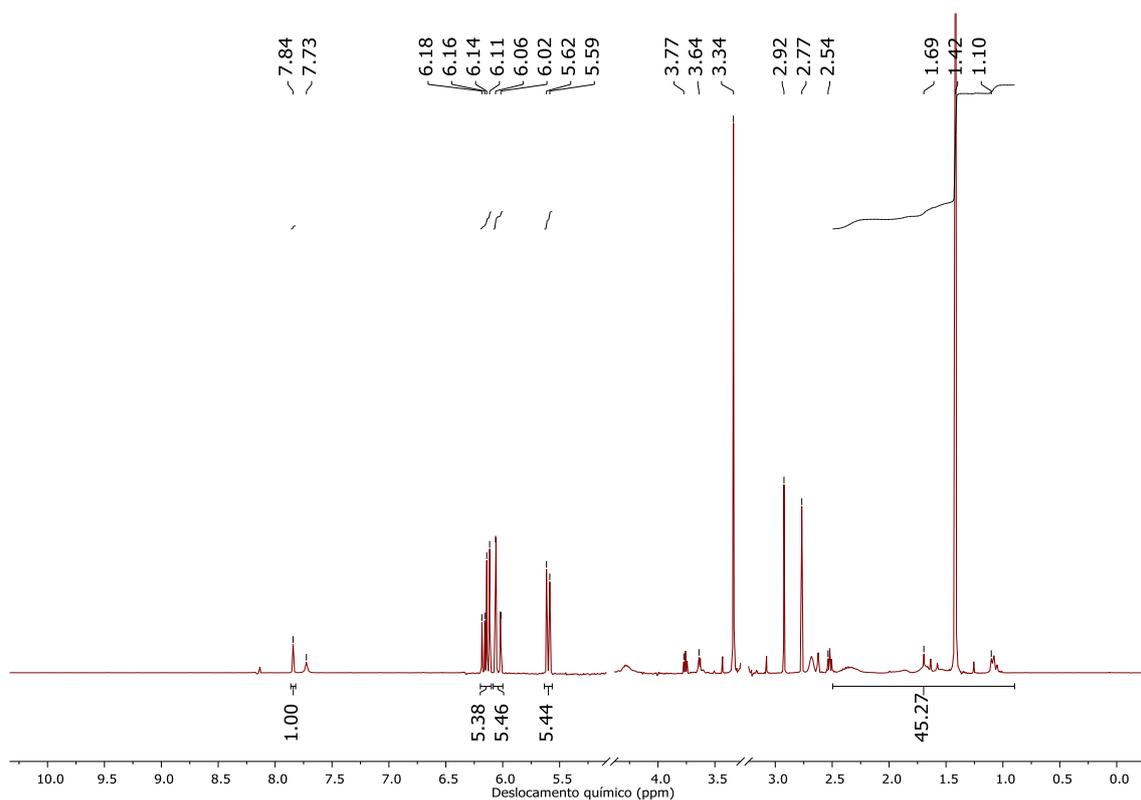
Anexo 110: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto RB2C-AB 2 (D₂O, 400 MHz).



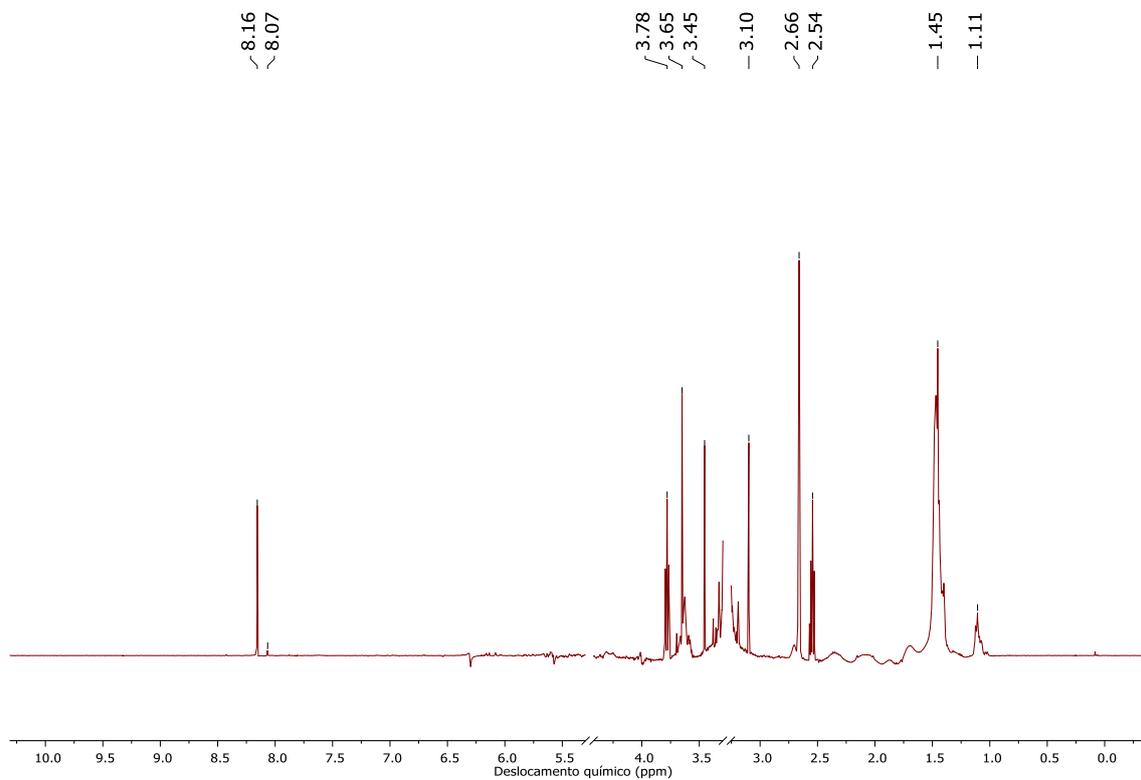
Anexo 111: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto RB2C-AC 3 (D₂O, 400 MHz).



Anexo 112: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto RB2C-AC 3 (D₂O, 400 MHz).

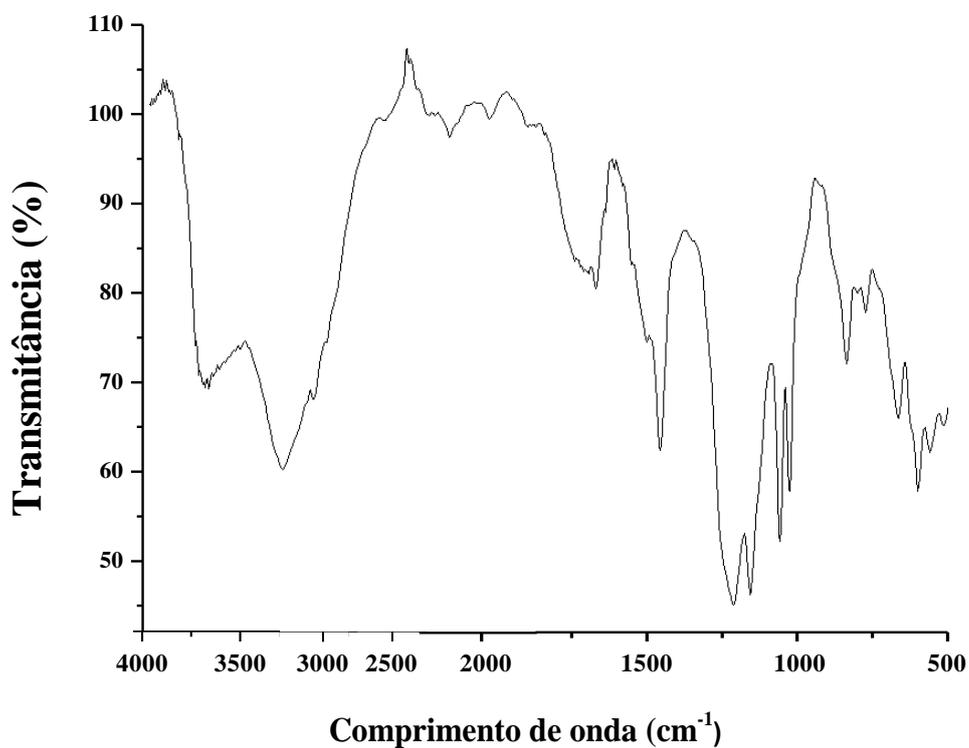


Anexo 113: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa inicial da síntese do composto RB2C-AC 4 (D₂O, 400 MHz).

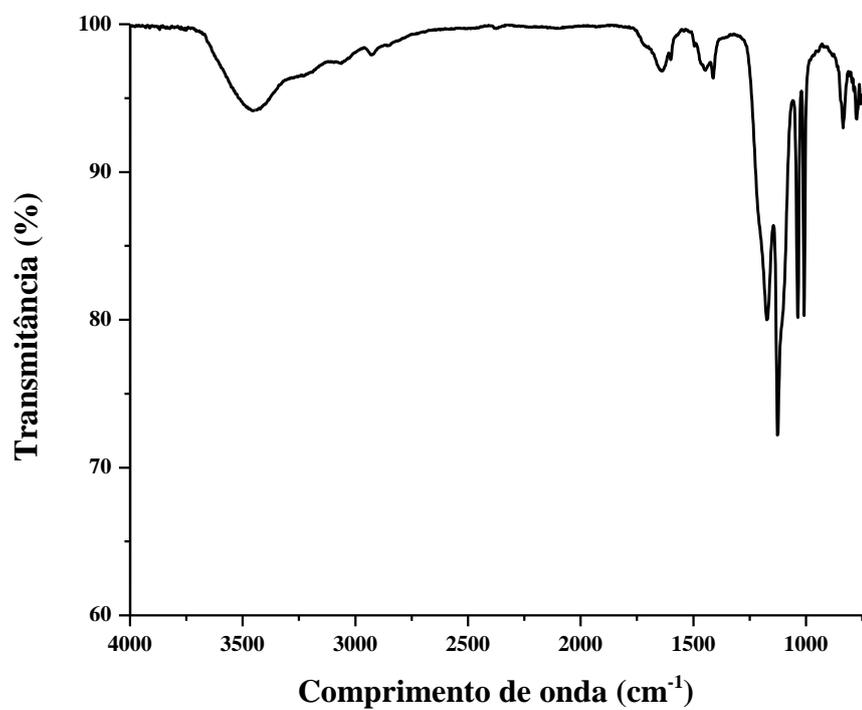


Anexo 114: Espectro de RMN de hidrogênio da etapa final da síntese do composto RB2C-AC 4 (D₂O, 400 MHz).

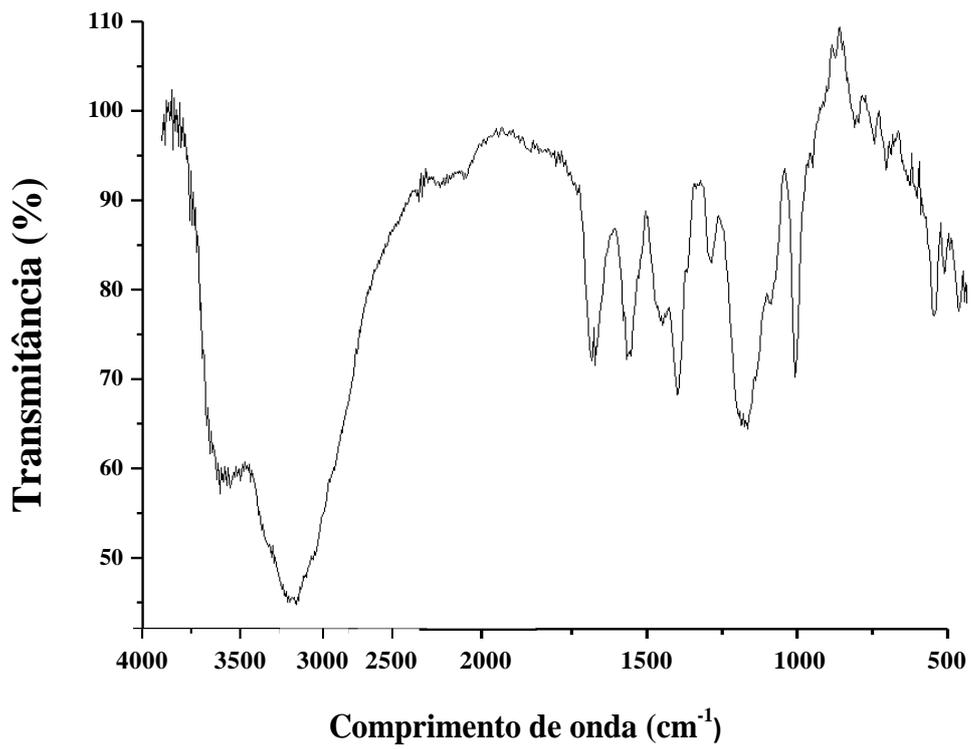
Anexo V: Análises de FTIR de homo e copolímeros



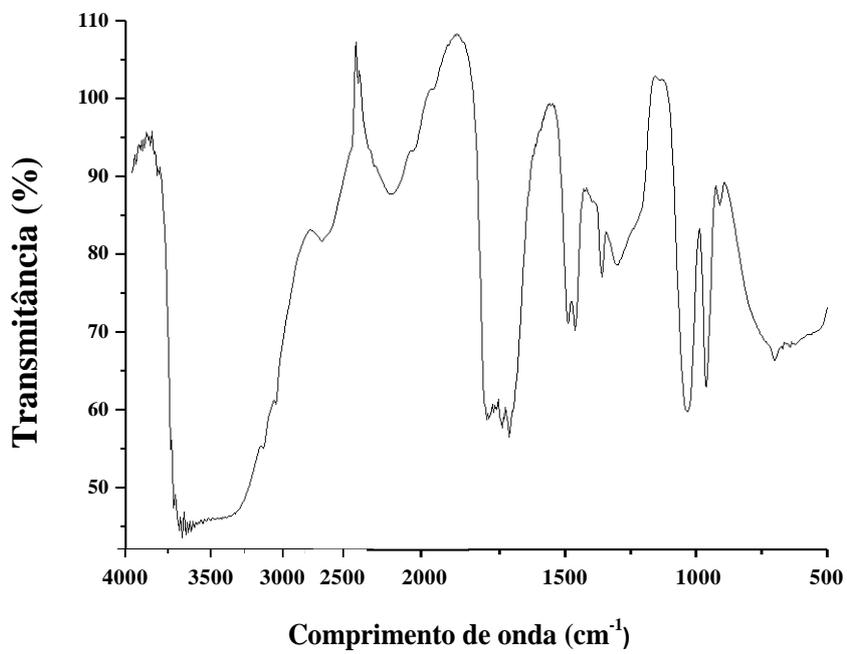
Anexo 115: Espectro de FTIR da amostra H-B 1.



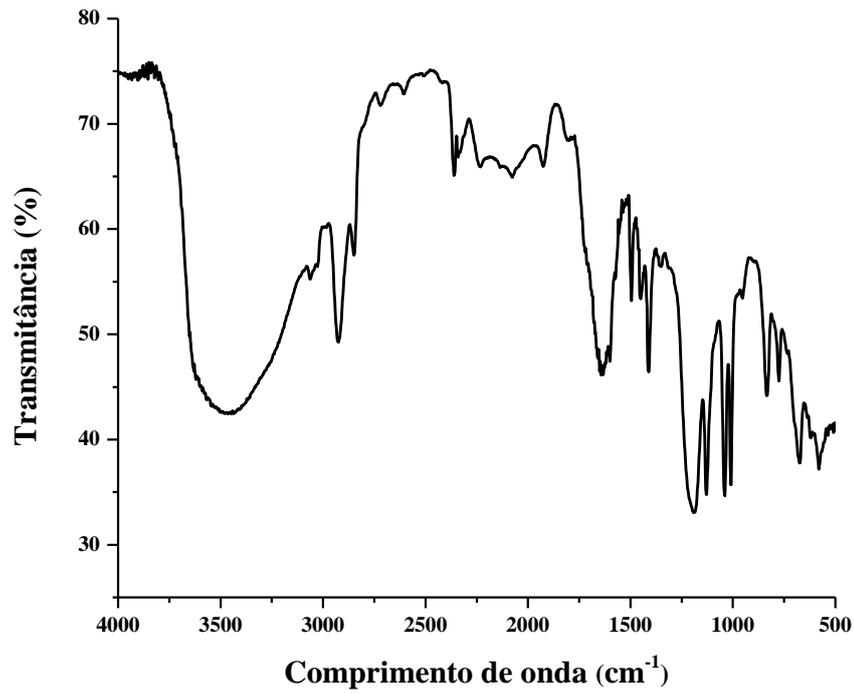
Anexo 116: Espectro de FTIR da amostra H-B 2.



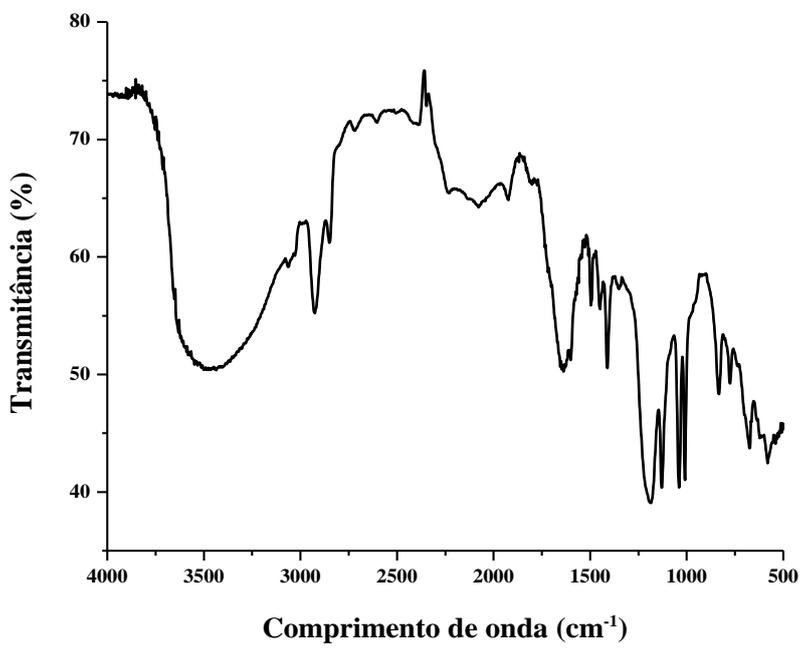
Anexo 117: Espectro de FTIR da amostra H-C 7.



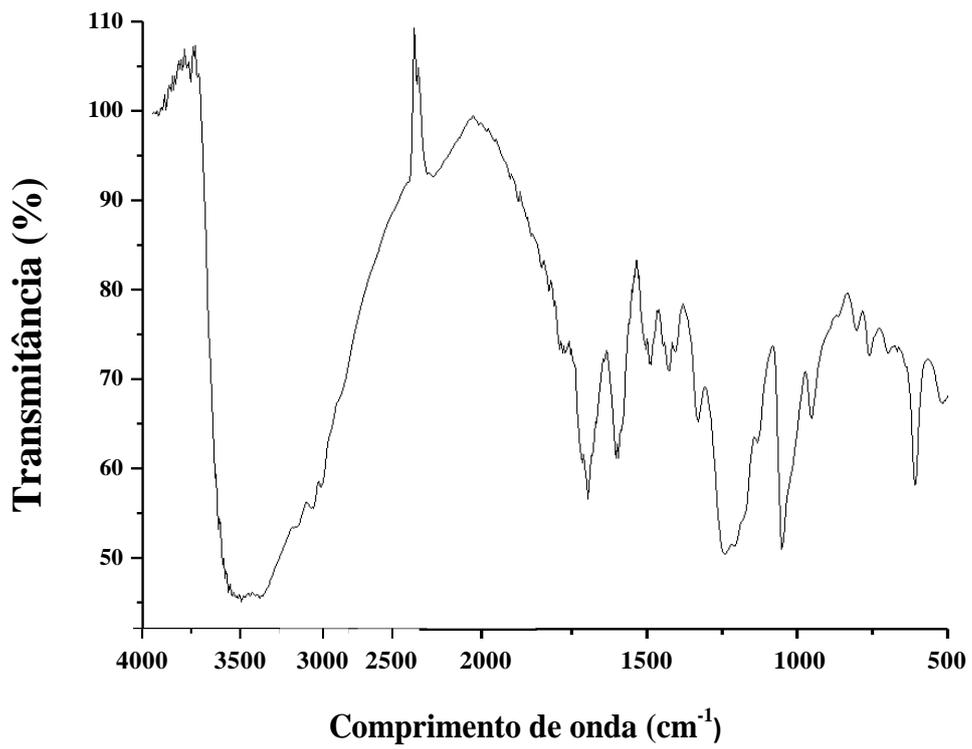
Anexo 118: Espectro de FTIR da amostra H-A 10.



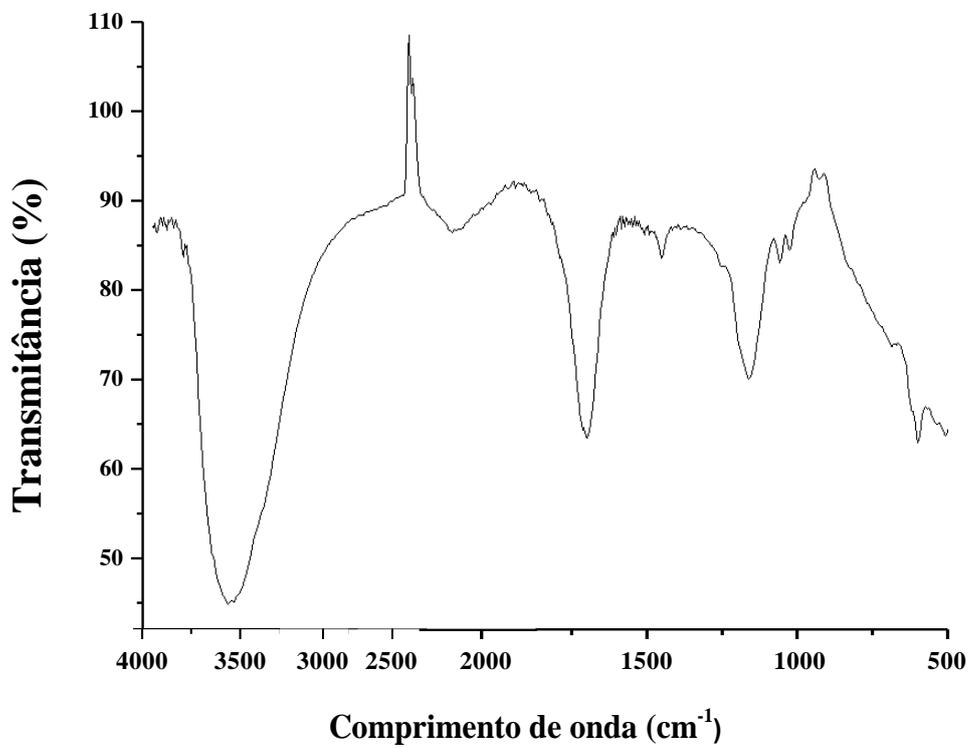
Anexo 119: Espectro de FTIR da amostra H-B 11.



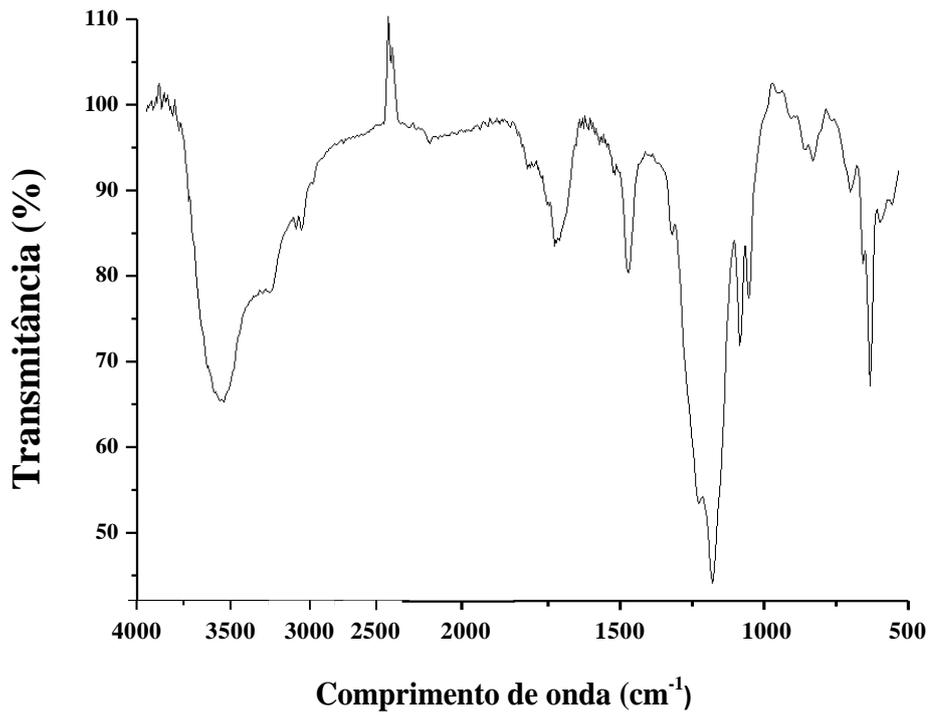
Anexo 120: Espectro de FTIR da amostra H-B 12.



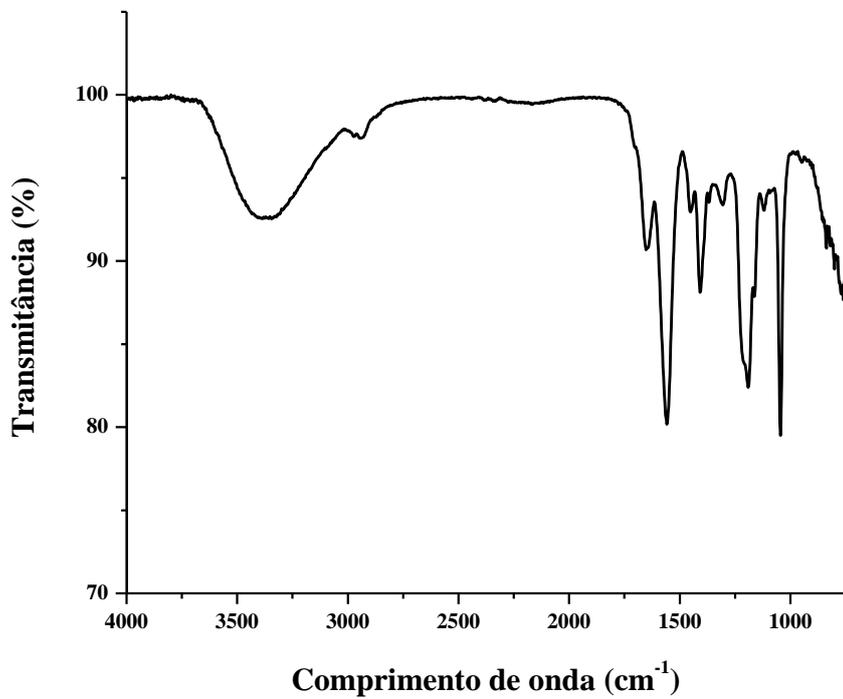
Anexo 121: Espectro de FTIR da amostra H-C 13.



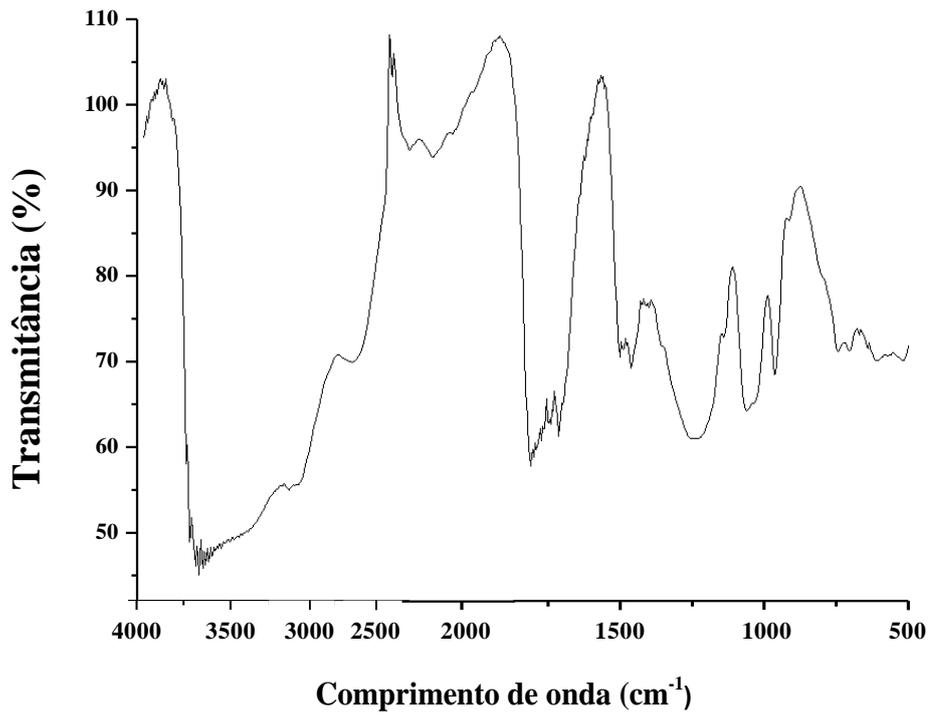
Anexo 122: Espectro de FTIR da amostra C-AB 3.



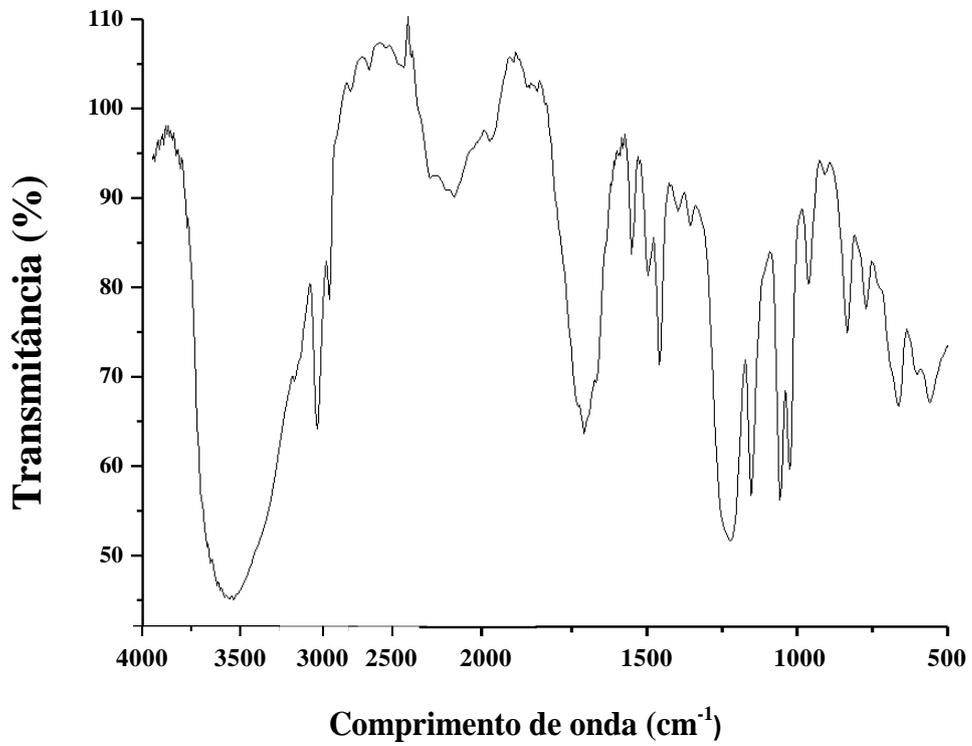
Anexo 123: Espectro de FTIR da amostra C-AB 5.



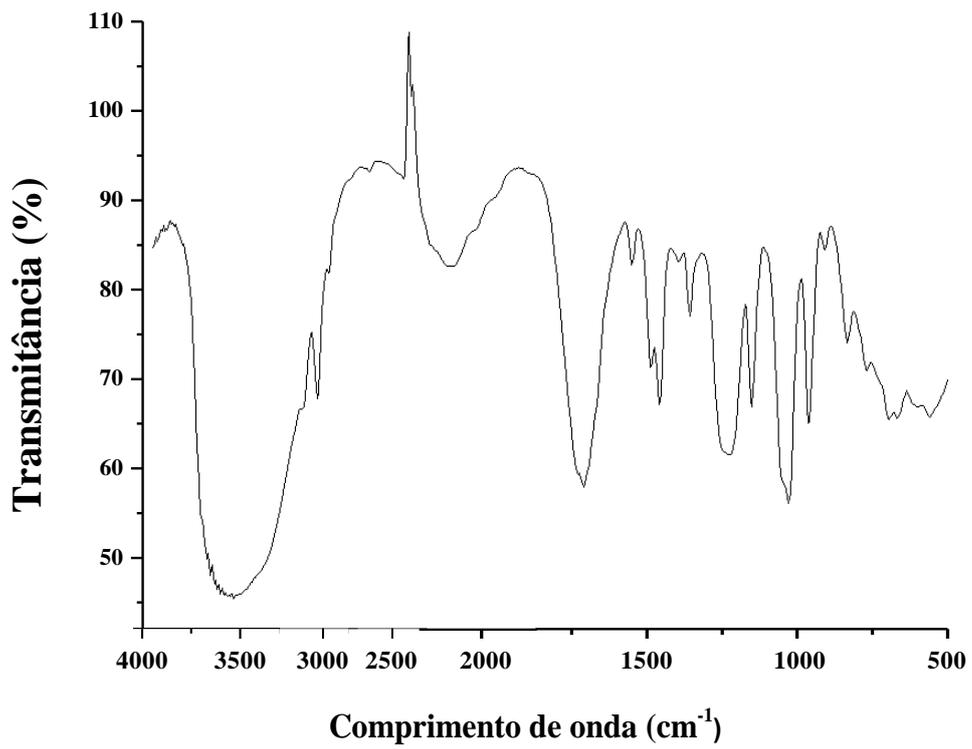
Anexo 124: Espectro de FTIR da amostra C-AC 6.



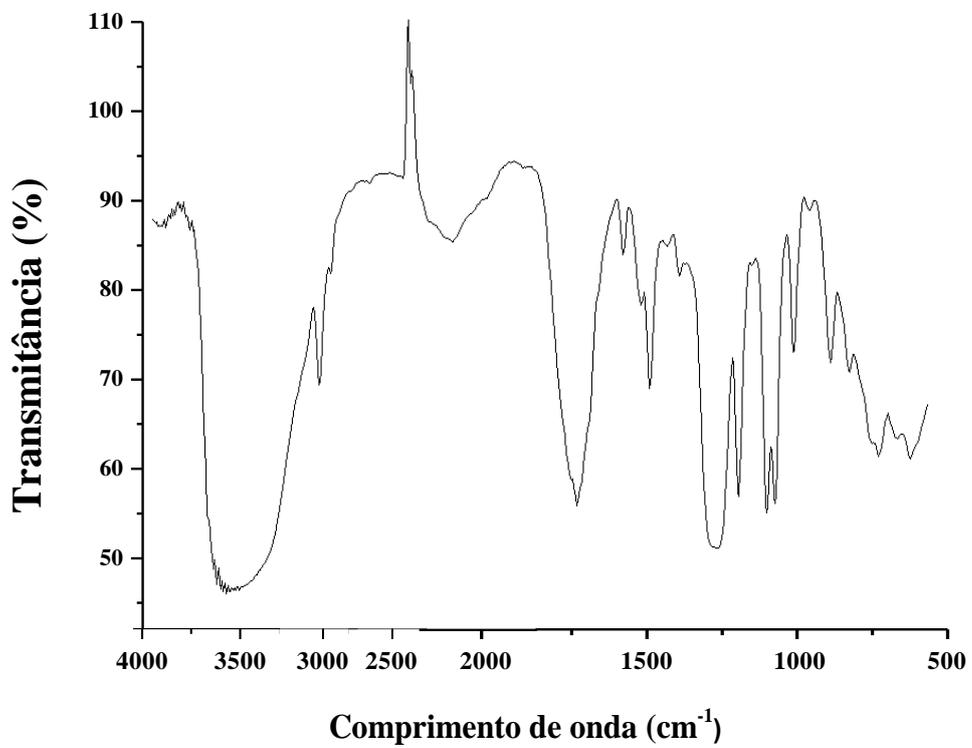
Anexo 125: Espectro de FTIR da amostra C-AD 9.



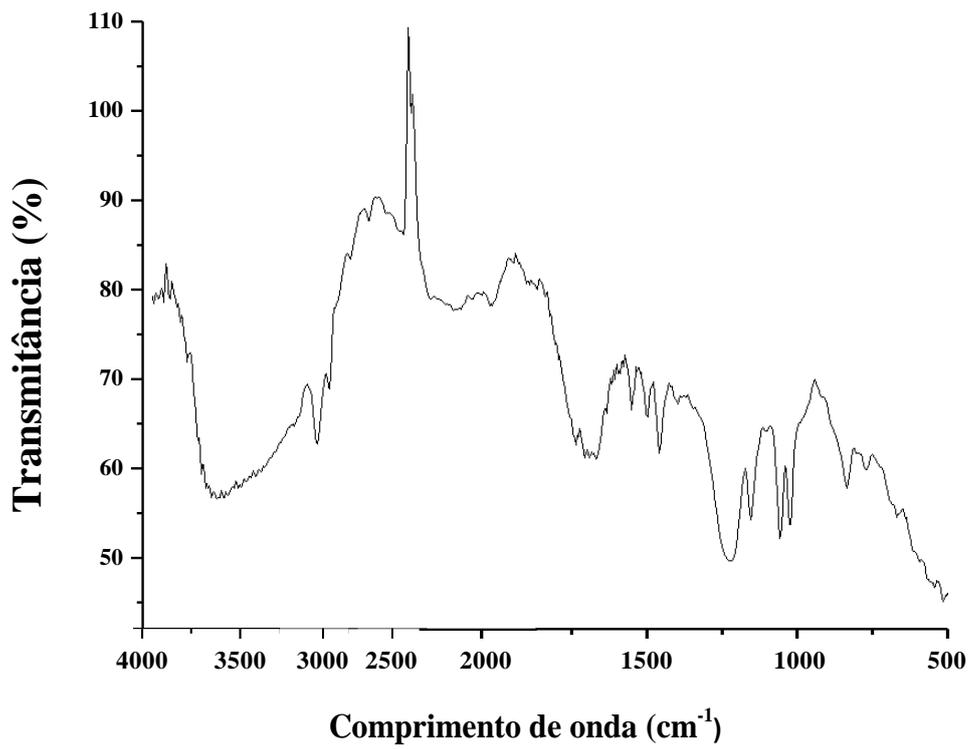
Anexo 126: Espectro de FTIR da amostra R1H-B 5.



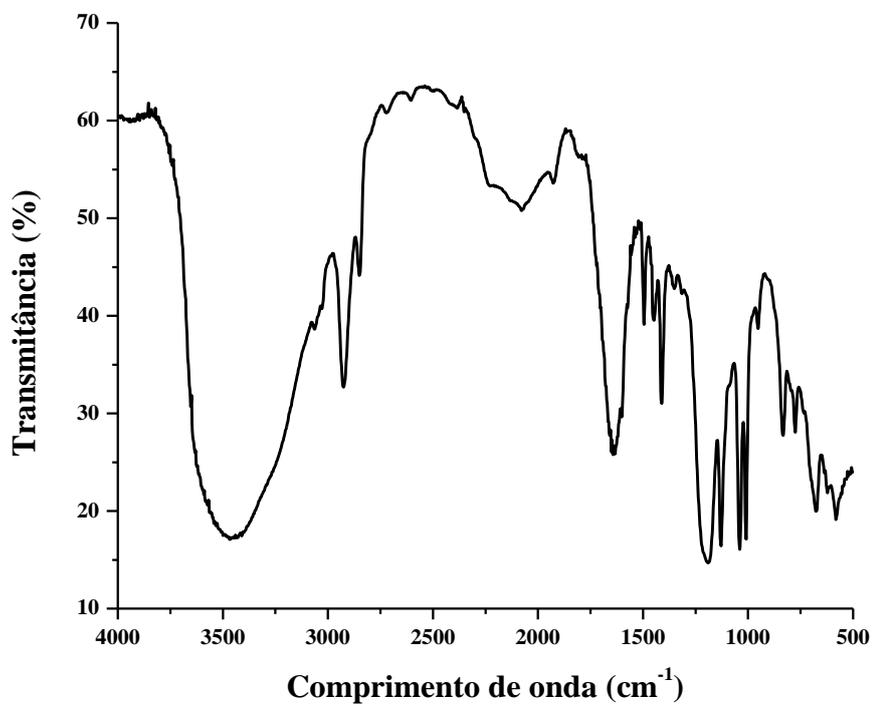
Anexo 127: Espectro de FTIR da amostra R1H-B 7.



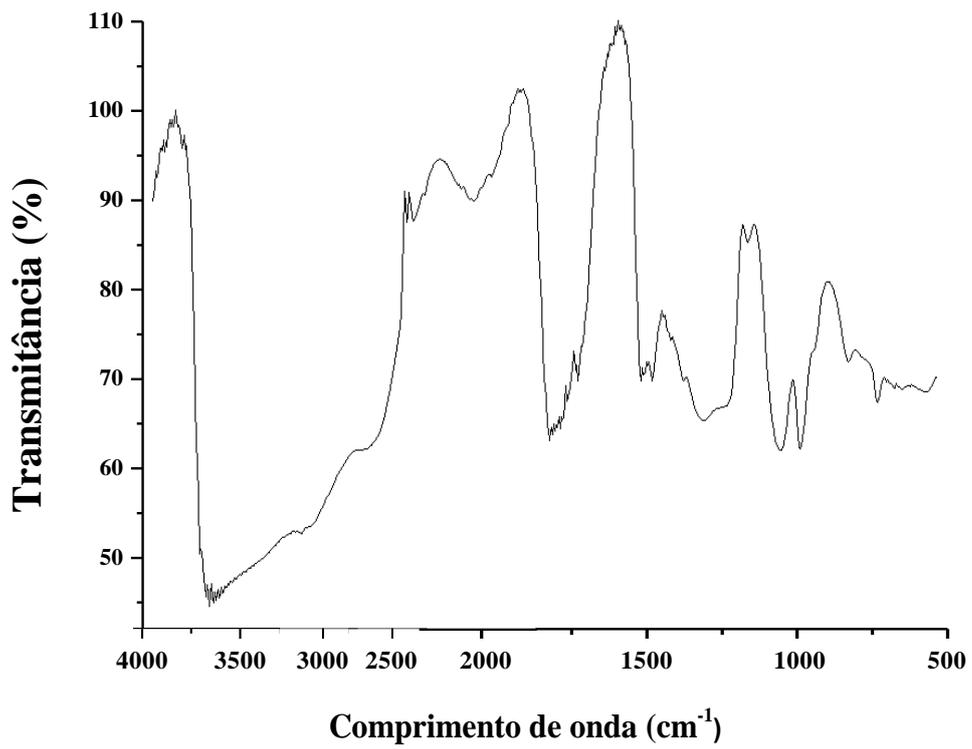
Anexo 128: Espectro de FTIR da amostra R1H-B 8.



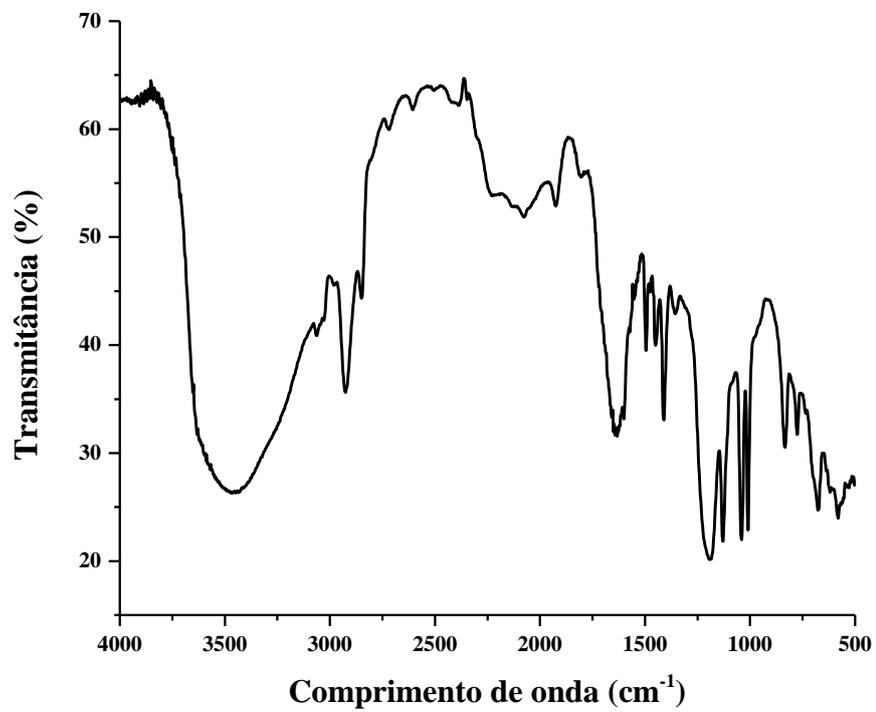
Anexo 129: Espectro de FTIR da amostra R1H-B 10.



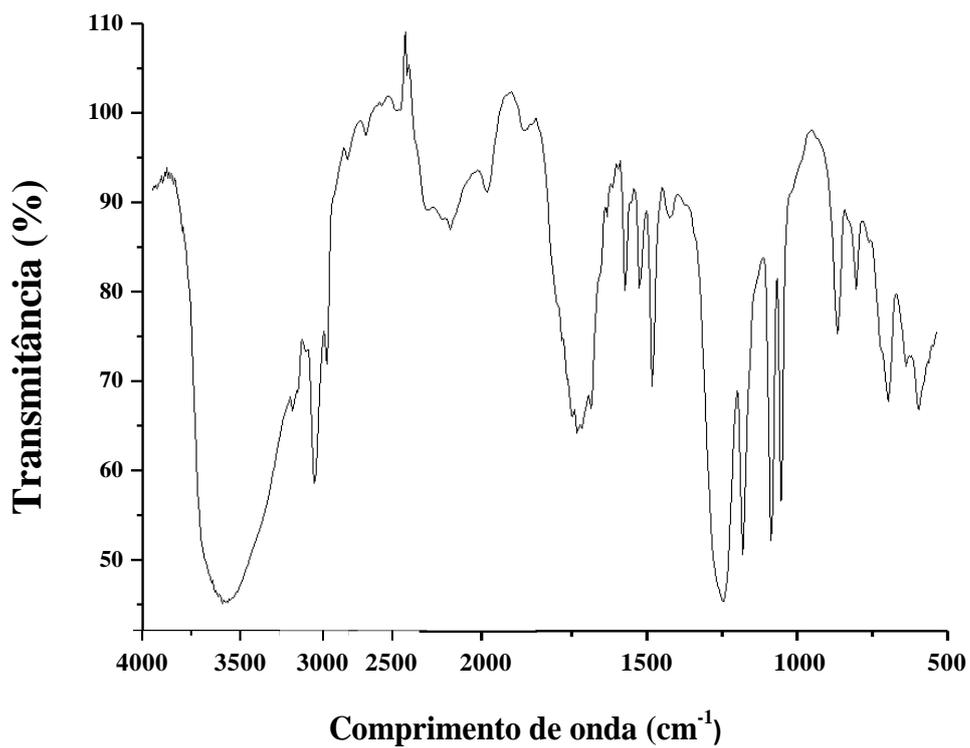
Anexo 130: Espectro de FTIR da amostra R1H-B 11.



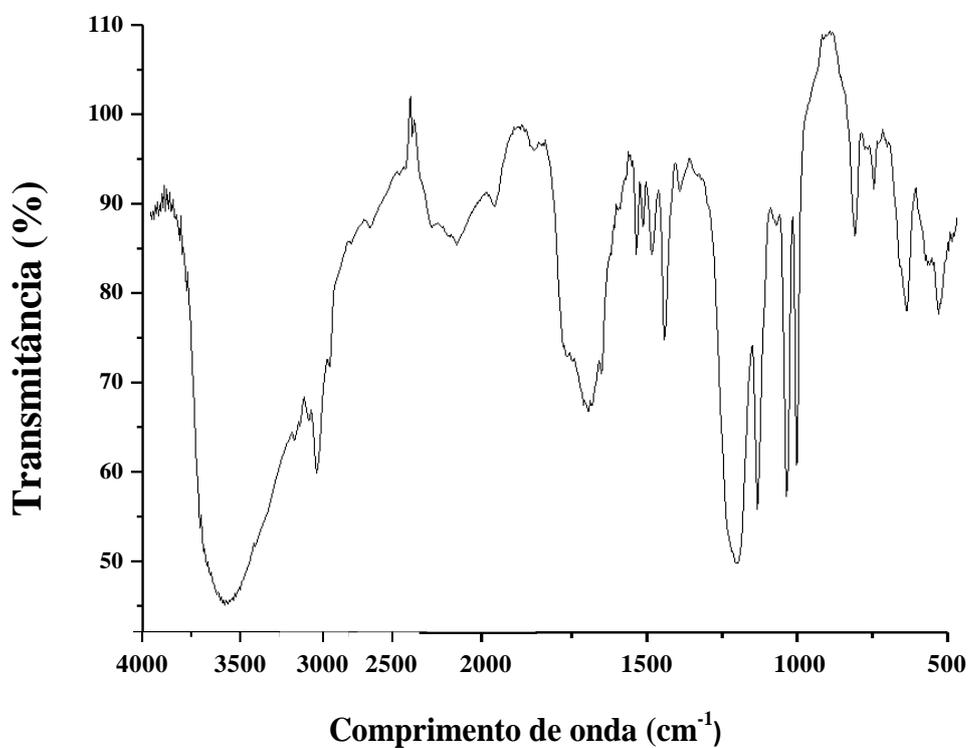
Anexo 131: Espectro de FTIR da amostra R1H-A 16.



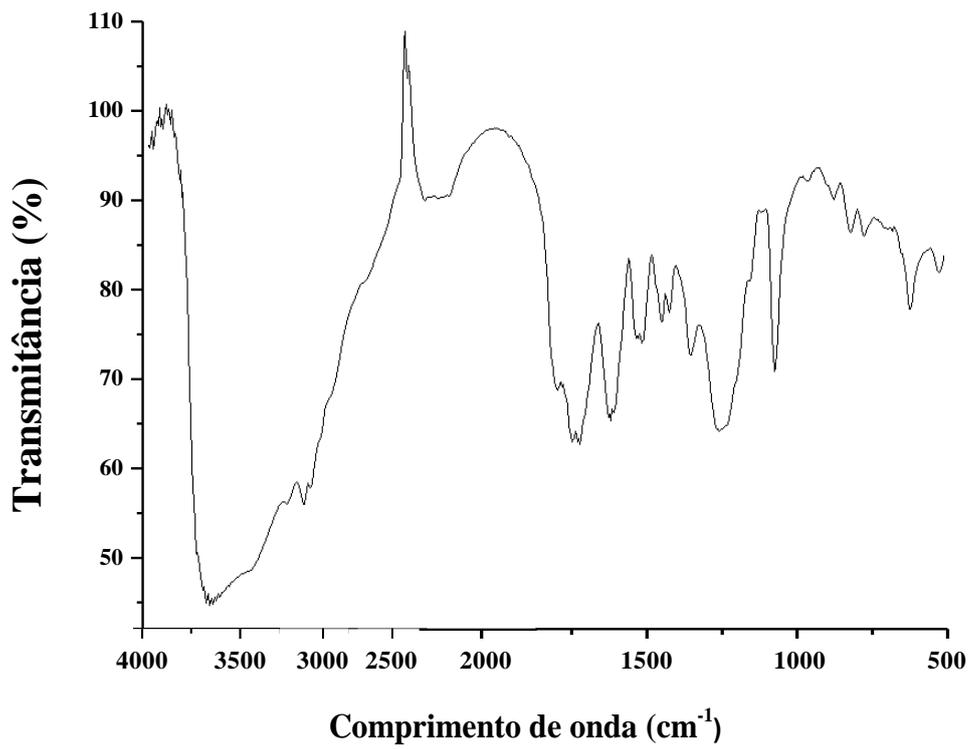
Anexo 132: Espectro de FTIR da amostra R2H-B 17.



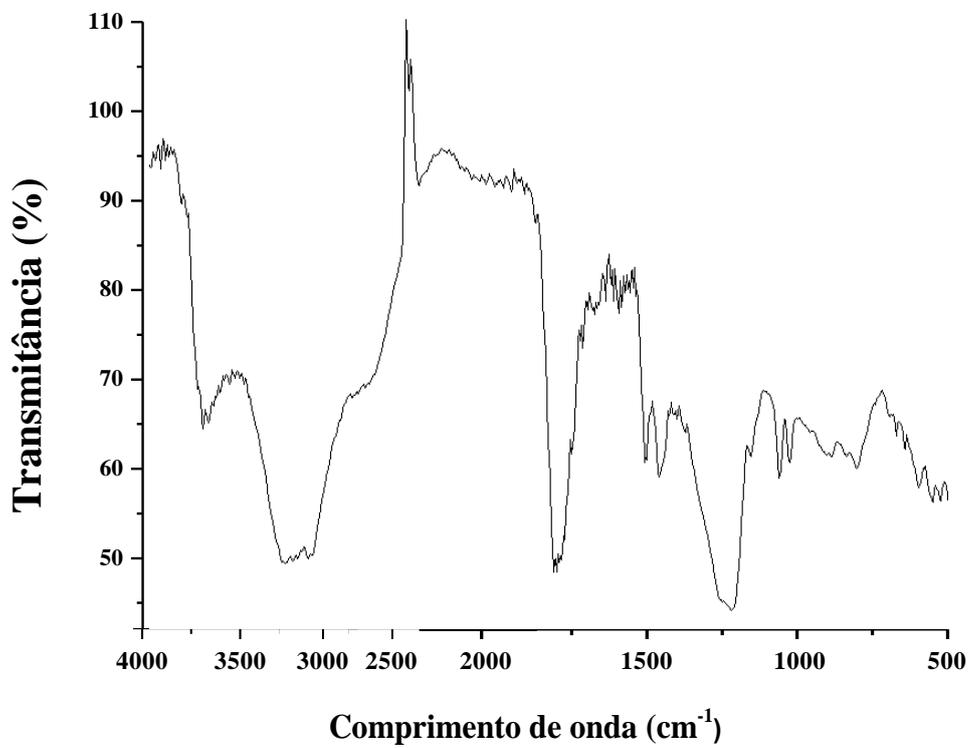
Anexo 133: Espectro de FTIR da amostra R2H-B 19.



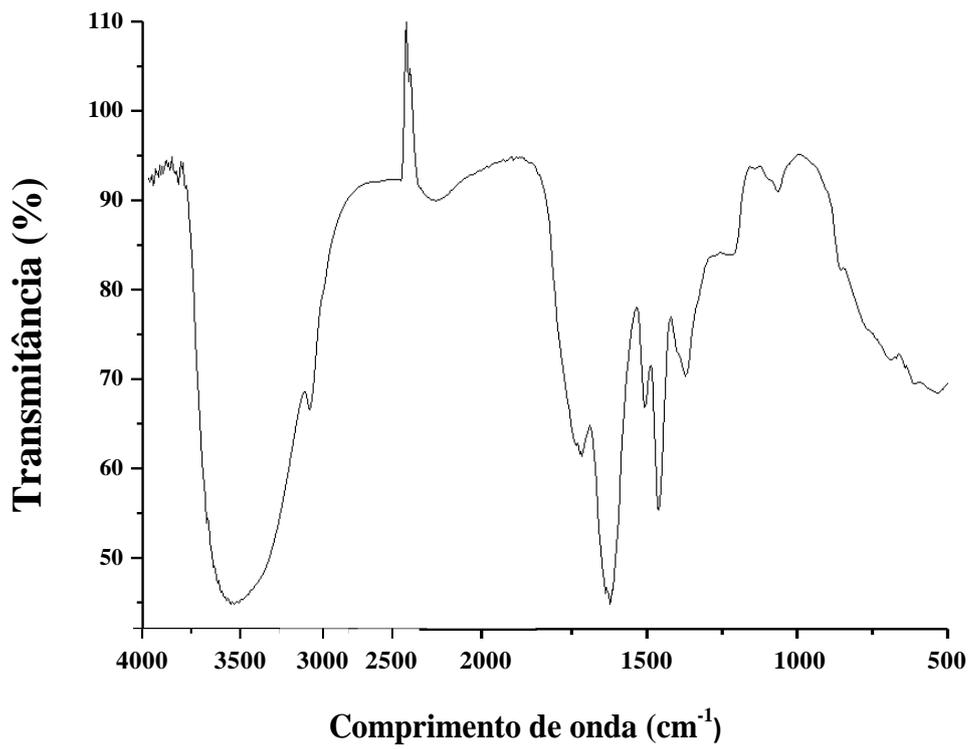
Anexo 134: Espectro de FTIR da amostra R2H-B 20.



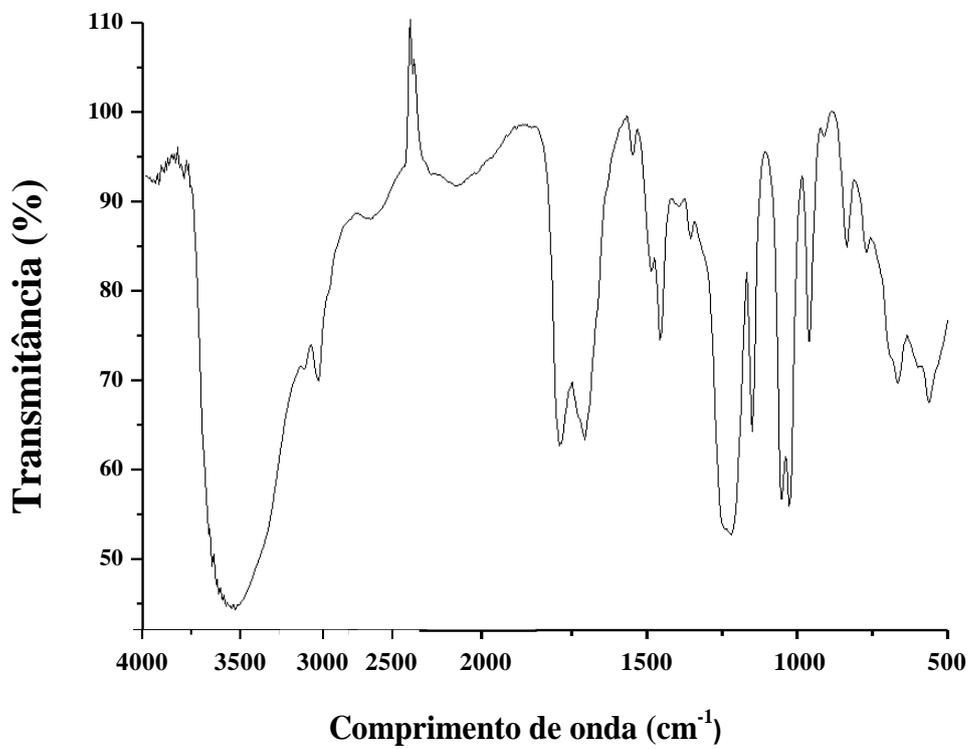
Anexo 135: Espectro de FTIR da amostra R2H-C 22.



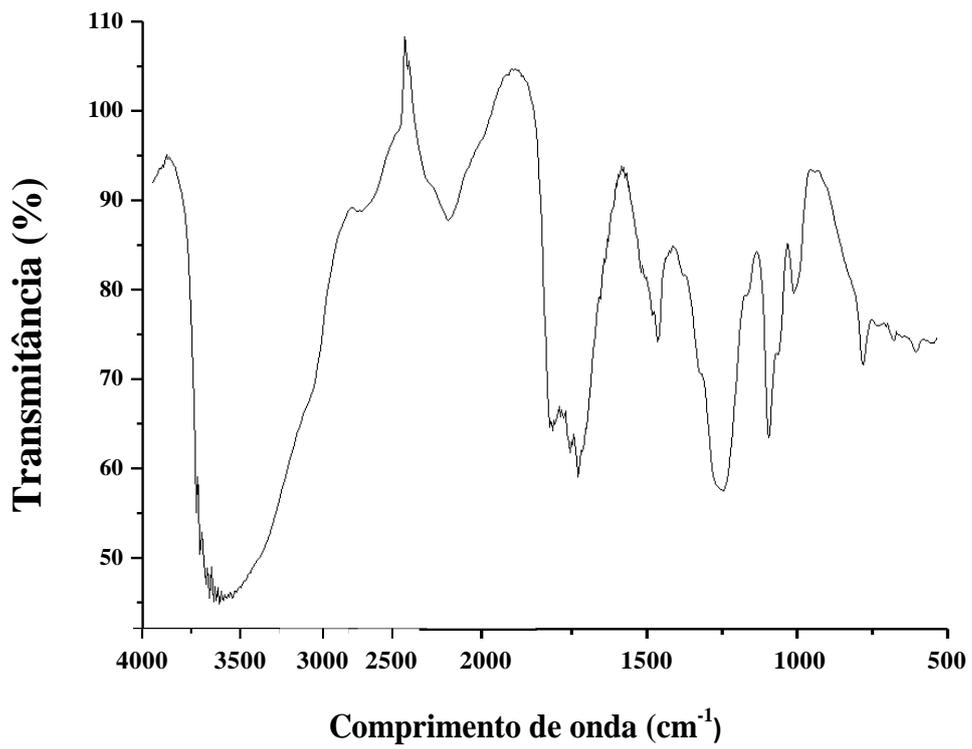
Anexo 136: Espectro de FTIR da amostra R2H-A 23.



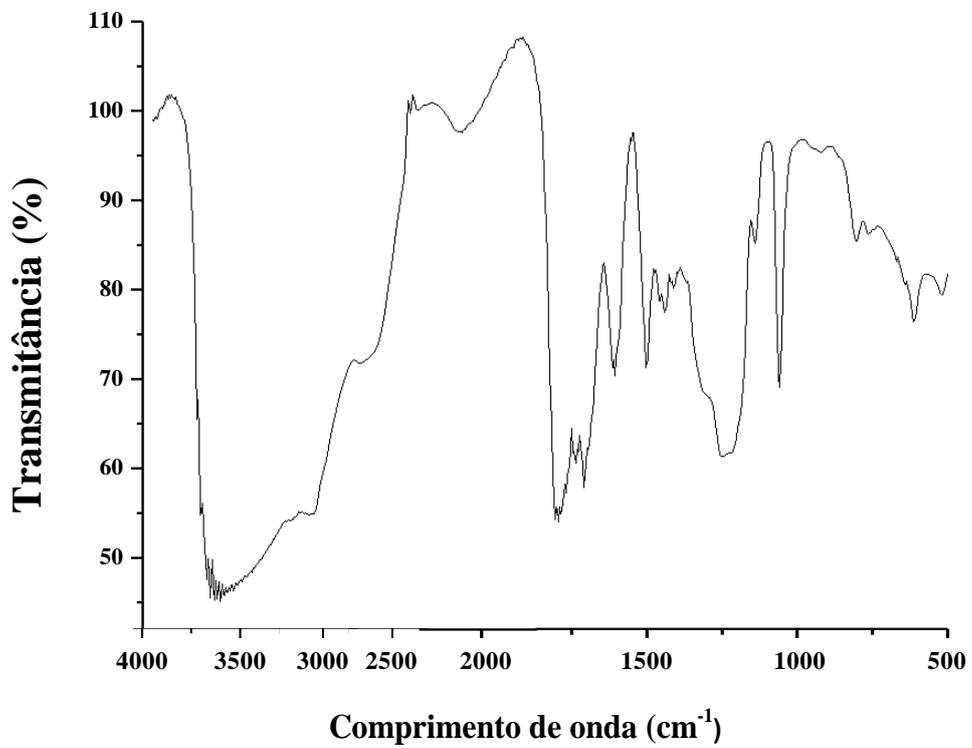
Anexo 137: Espectro de FTIR da amostra R2H-A 24.



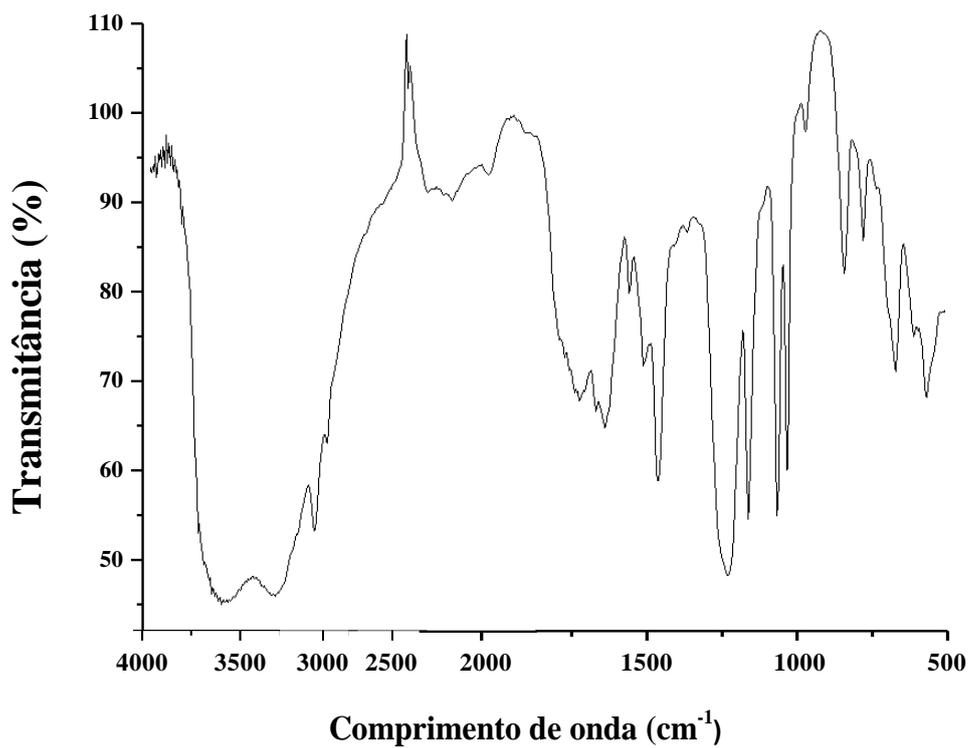
Anexo 138: Espectro de FTIR da amostra R1C-AB 1.



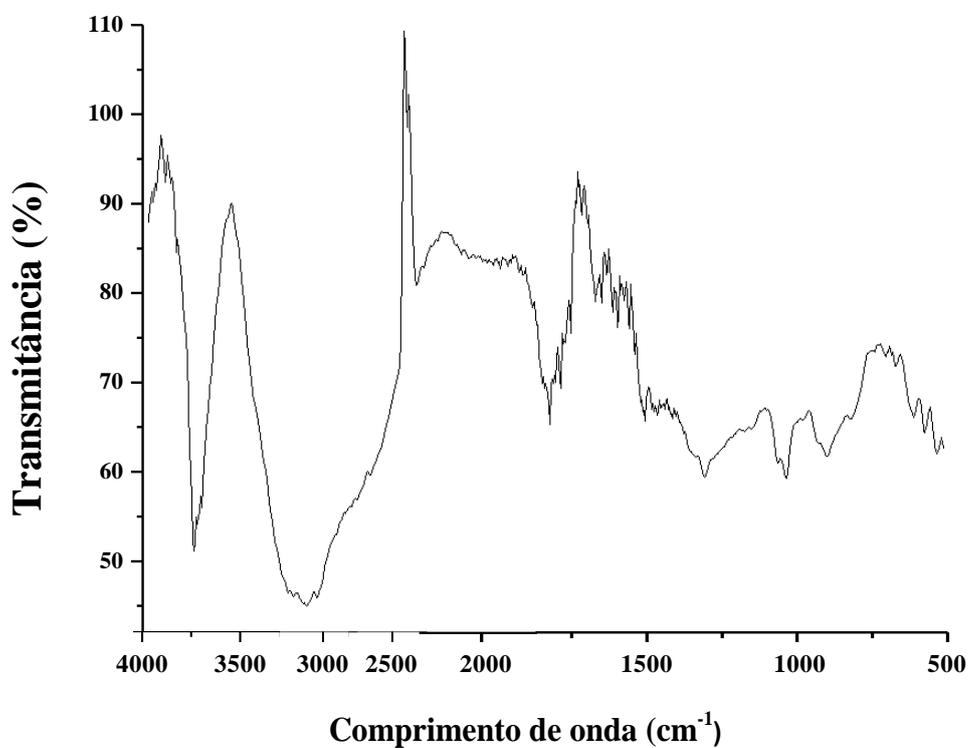
Anexo 139: Espectro de FTIR da amostra R1C-AD 4.



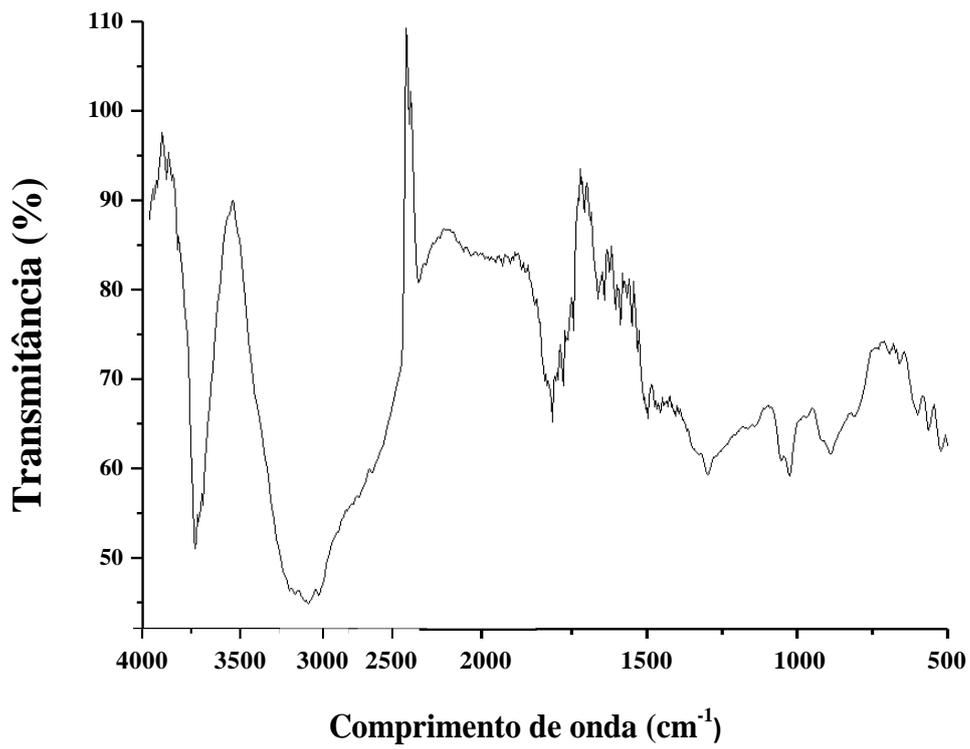
Anexo 140: Espectro de FTIR da amostra R2C-AC 1.



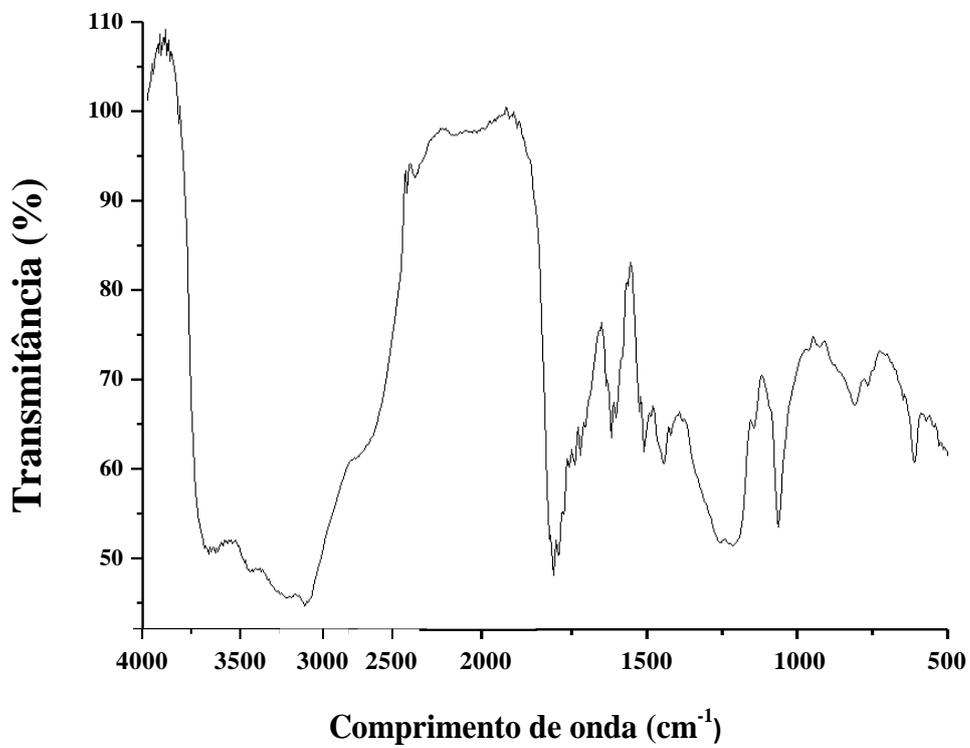
Anexo 141: Espectro de FTIR da amostra RB1C-AB 1.



Anexo 142: Espectro de FTIR da amostra RB2C-AB 1.

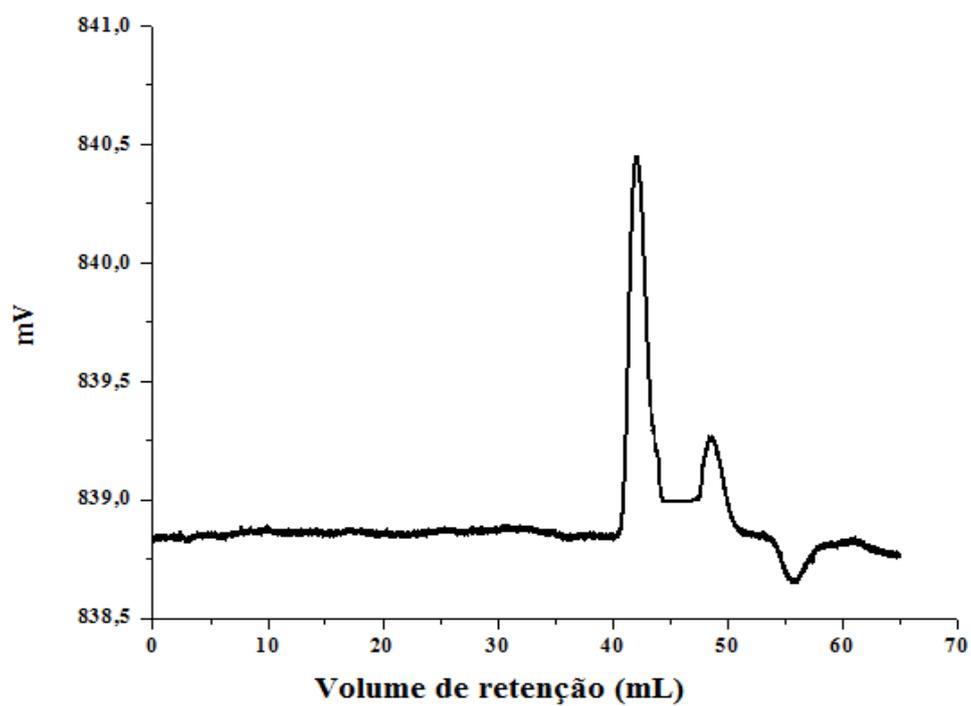


Anexo 143: Espectro de FTIR da amostra RB2C-AB 2.

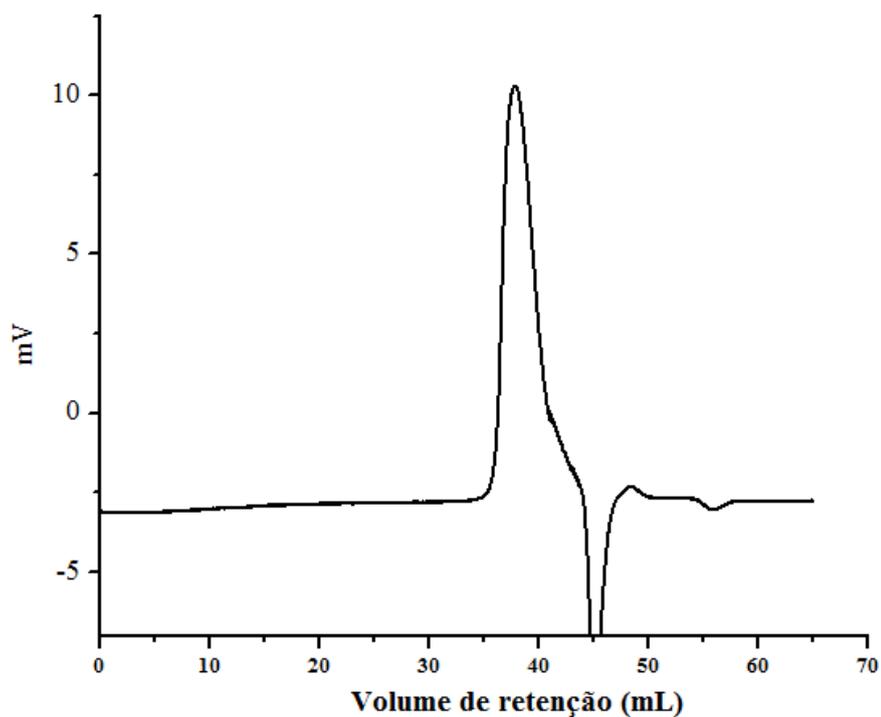


Anexo 144: Espectro de FTIR da amostra RB2C-AC 3.

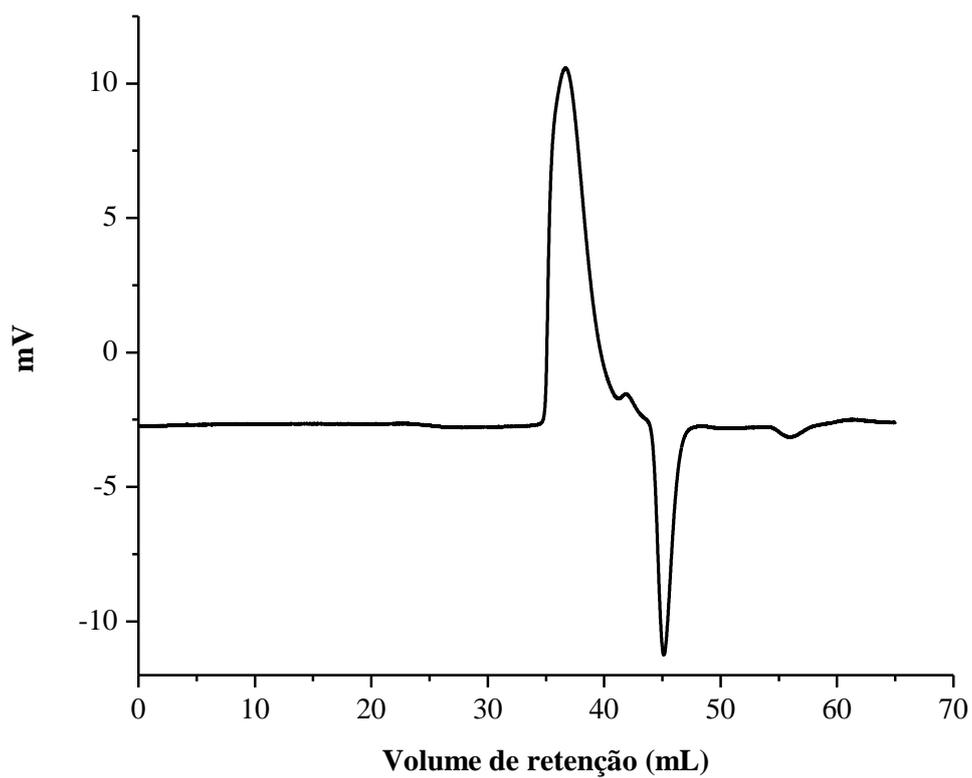
Anexo VI: Cromatografia de exclusão por tamanho



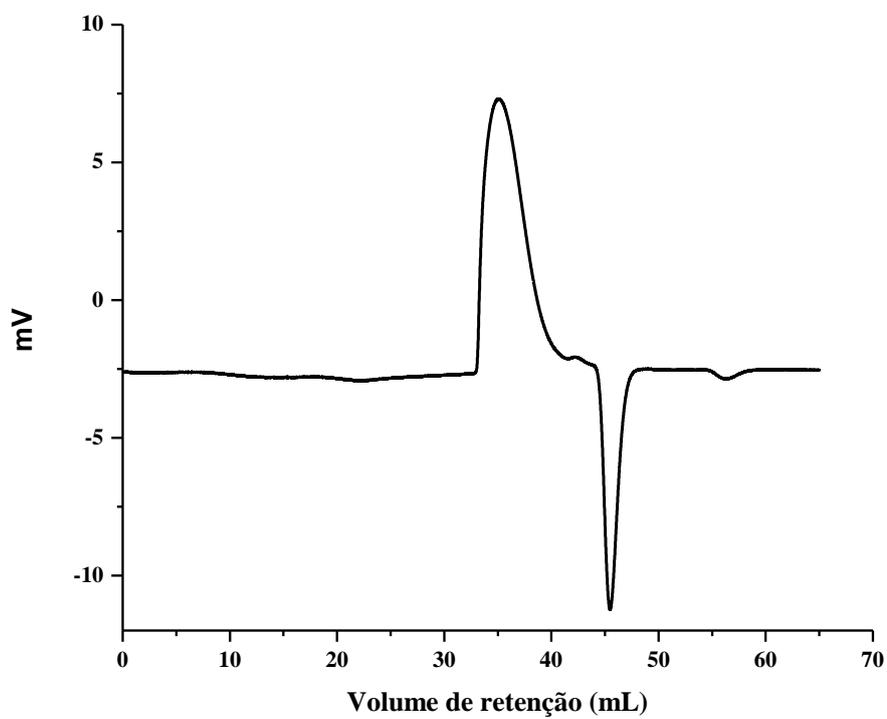
Anexo 145: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-B 1. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



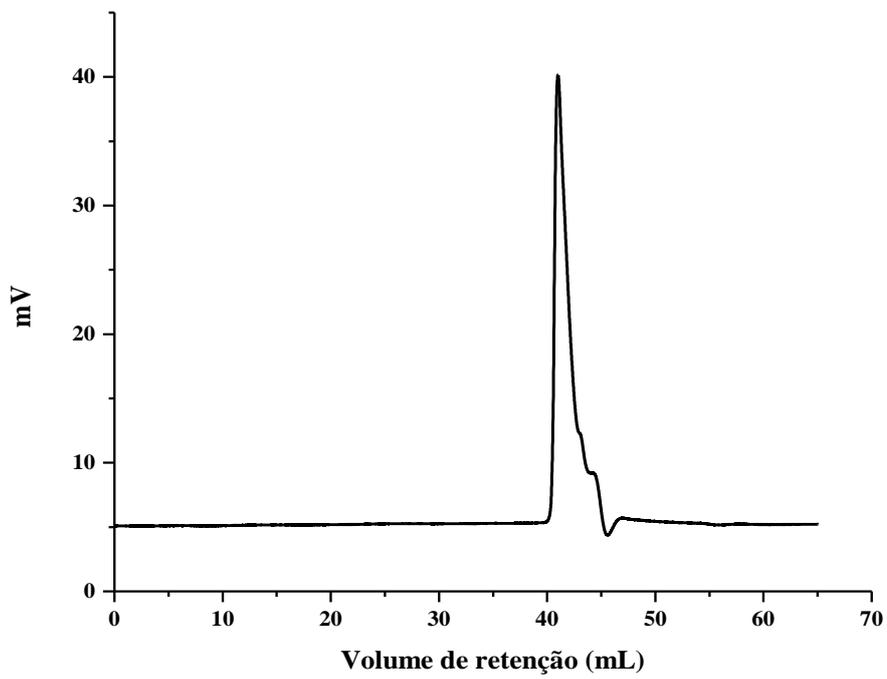
Anexo 146: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-B 2. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



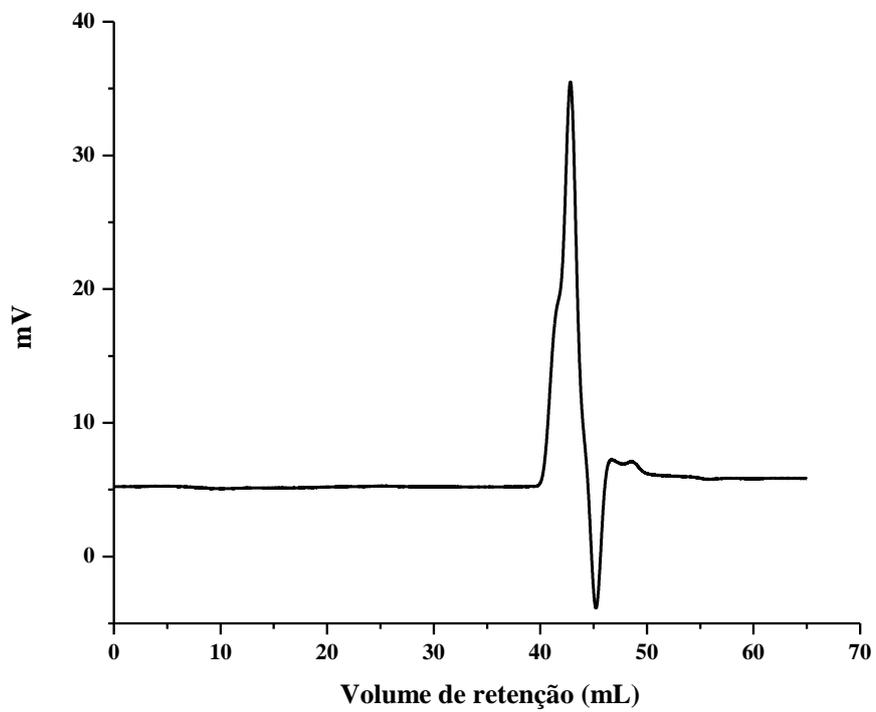
Anexo 147: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-B 3. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



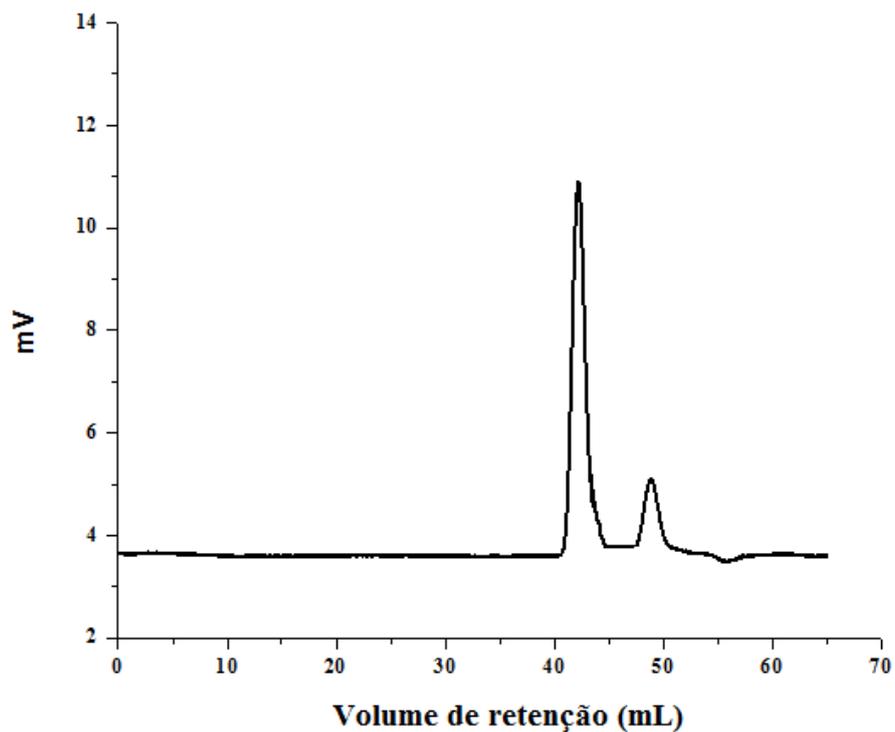
Anexo 148: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-B 4. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



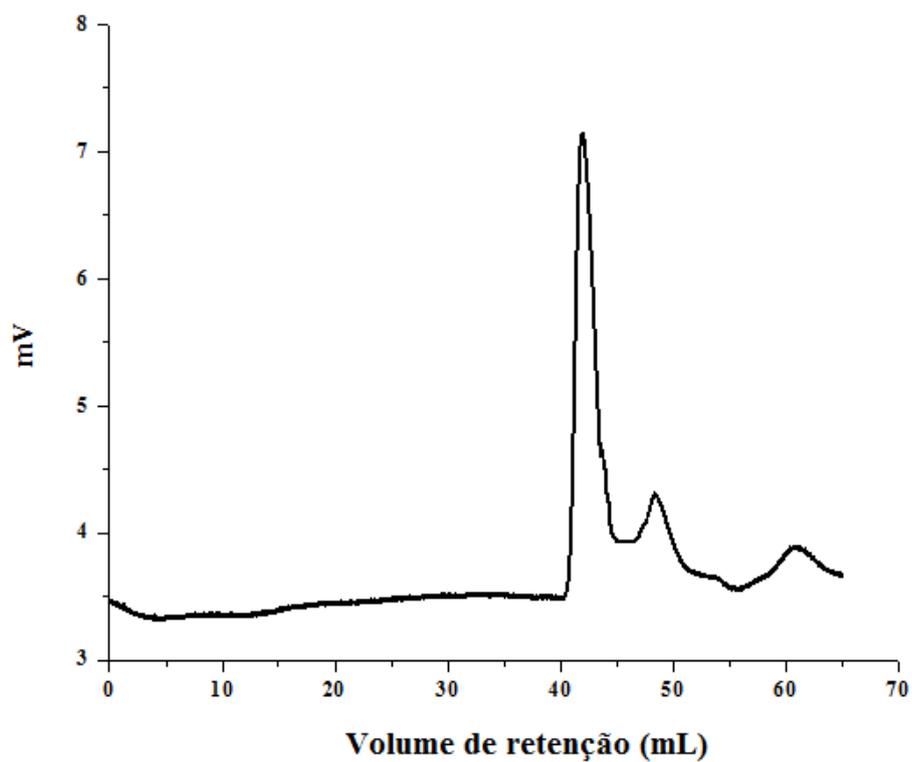
Anexo 149: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-D 5. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



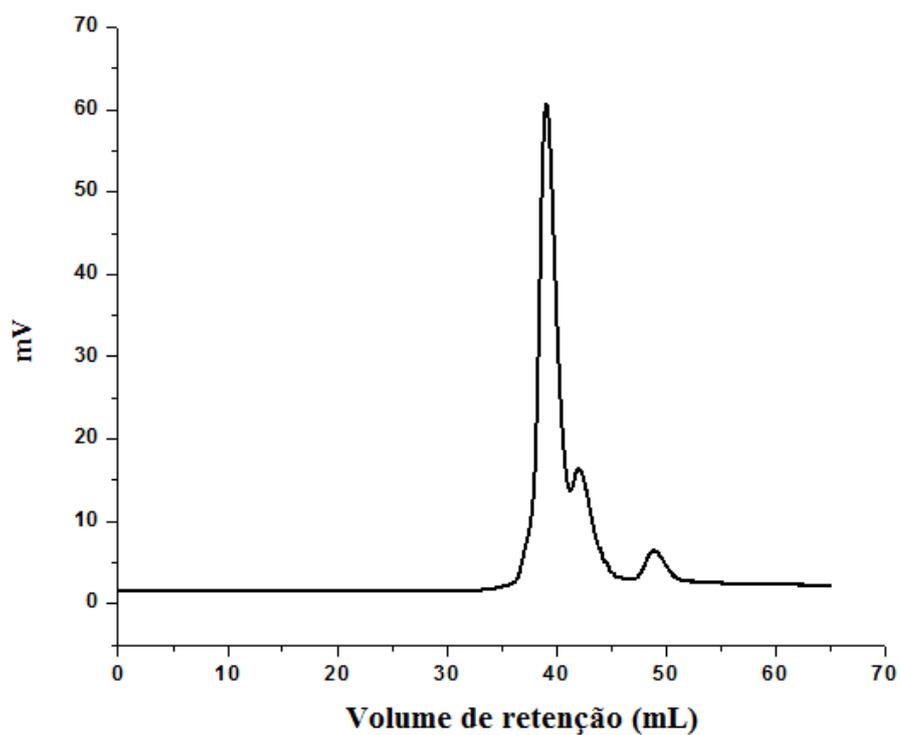
Anexo 150: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-E 6. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



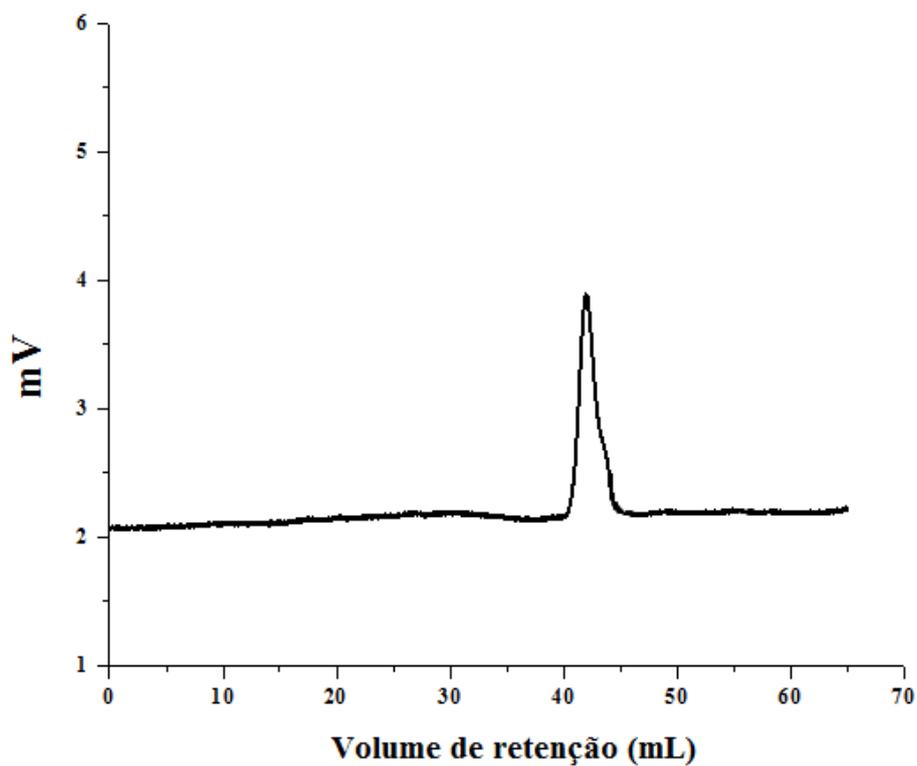
Anexo 151: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-C 7. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



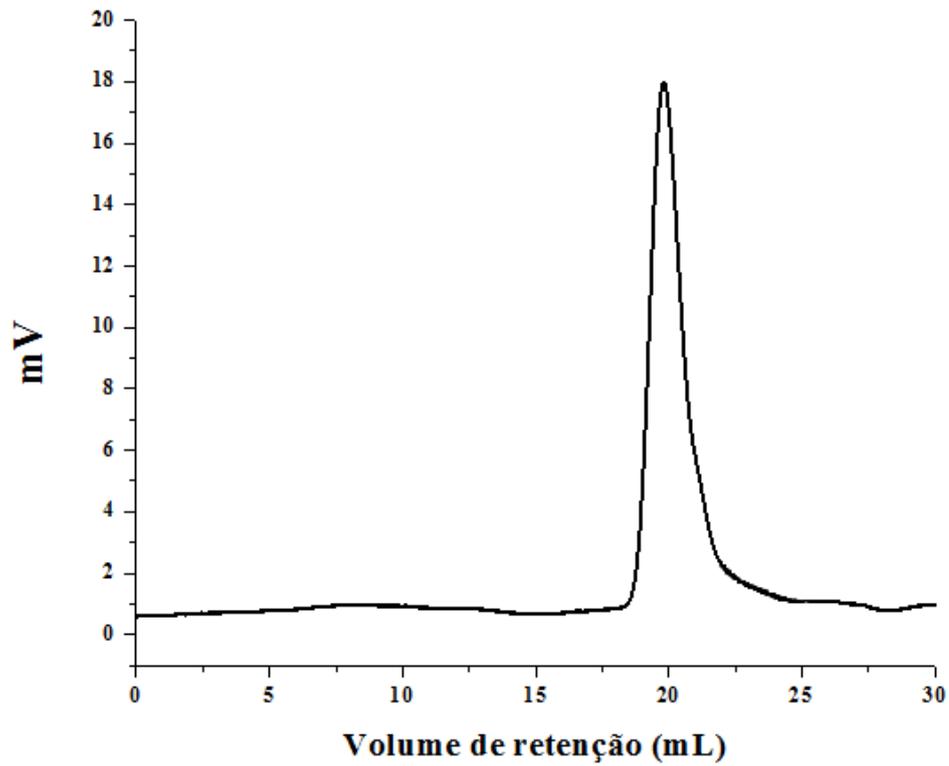
Anexo 152: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-A 8. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



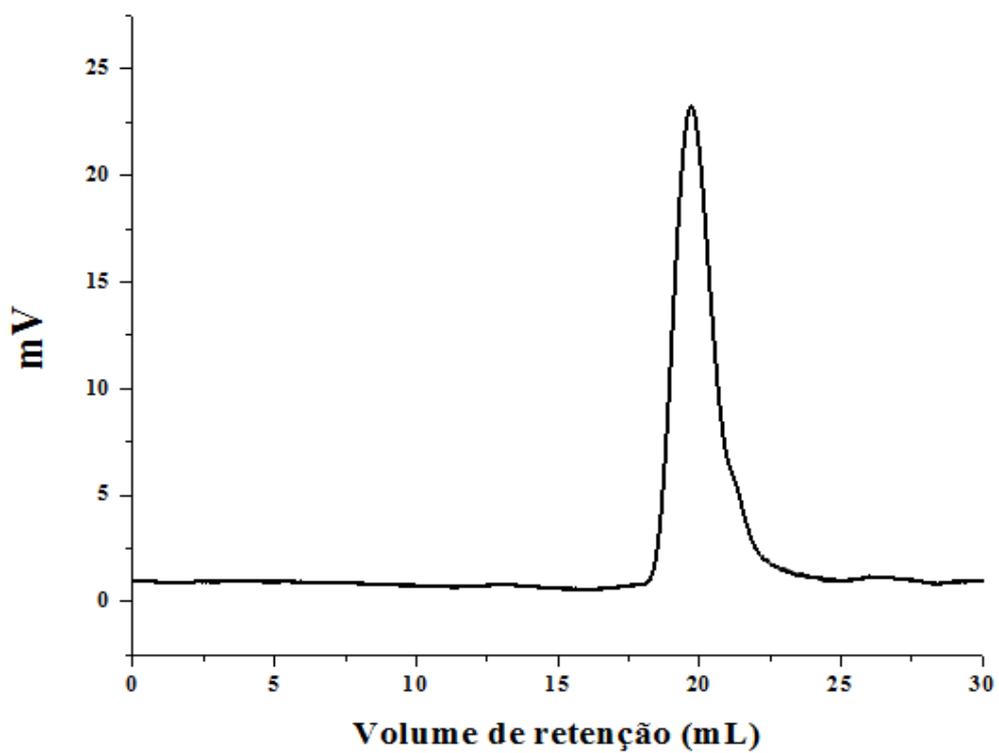
Anexo 153: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-A 9. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



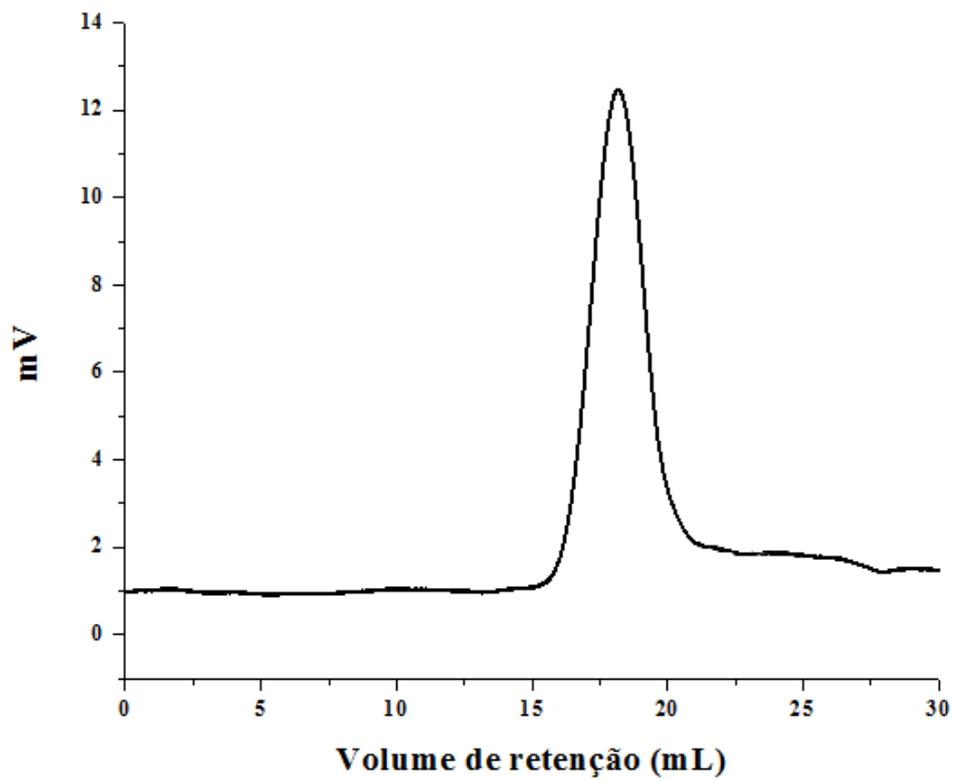
Anexo 154: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-A 10. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



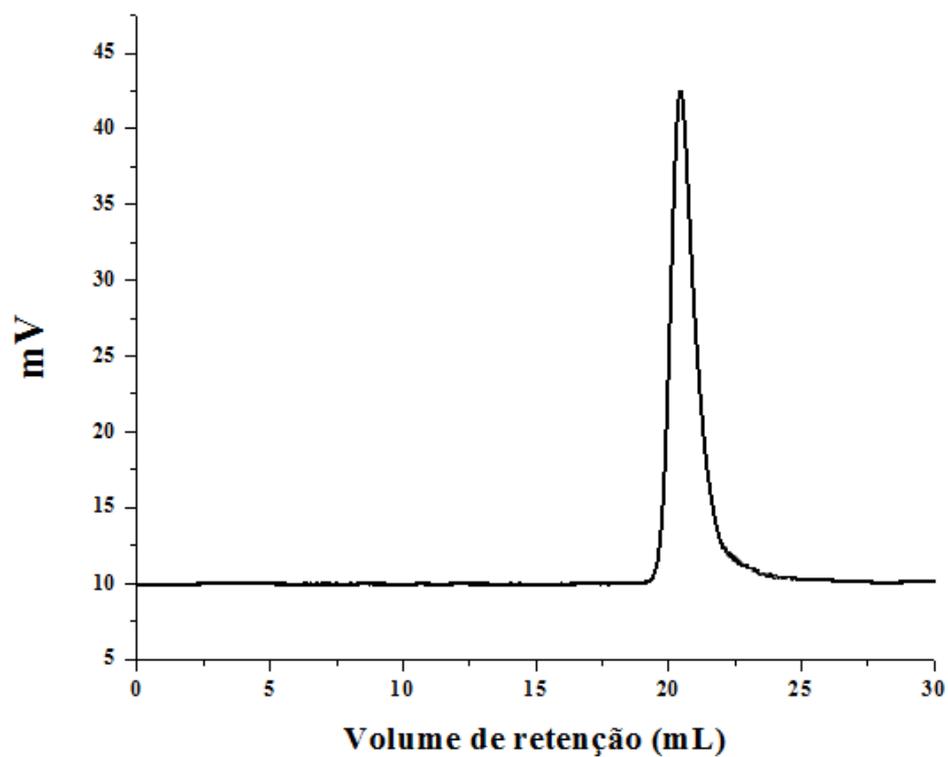
Anexo 155: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-B 11. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



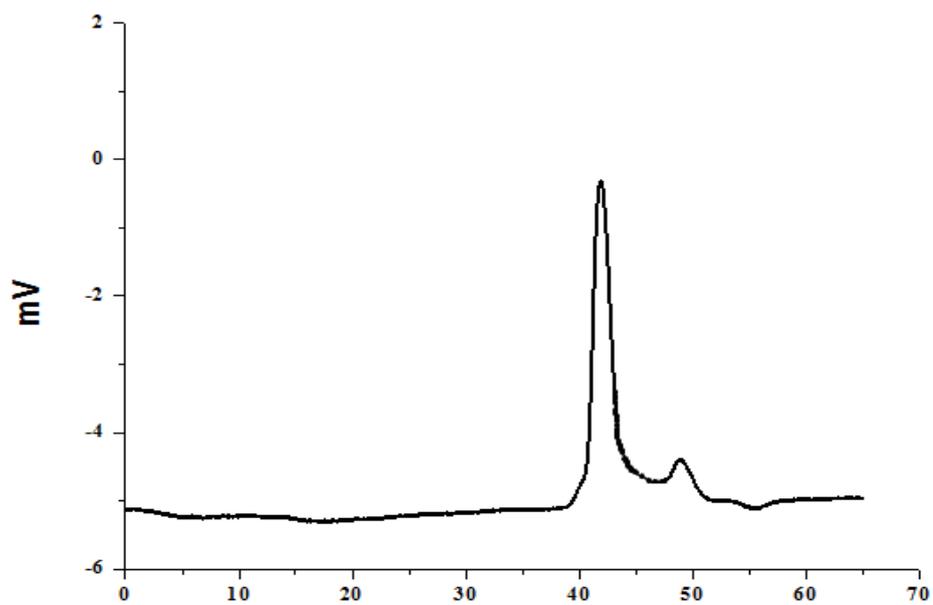
Anexo 156: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-B 12. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



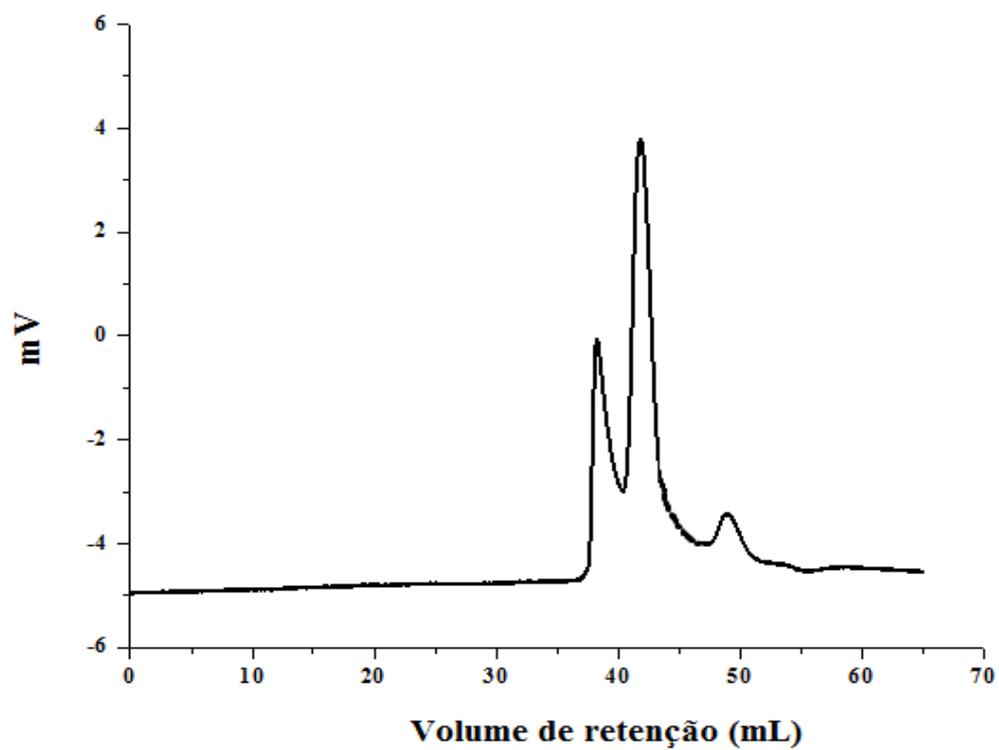
Anexo 157: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-C 13. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



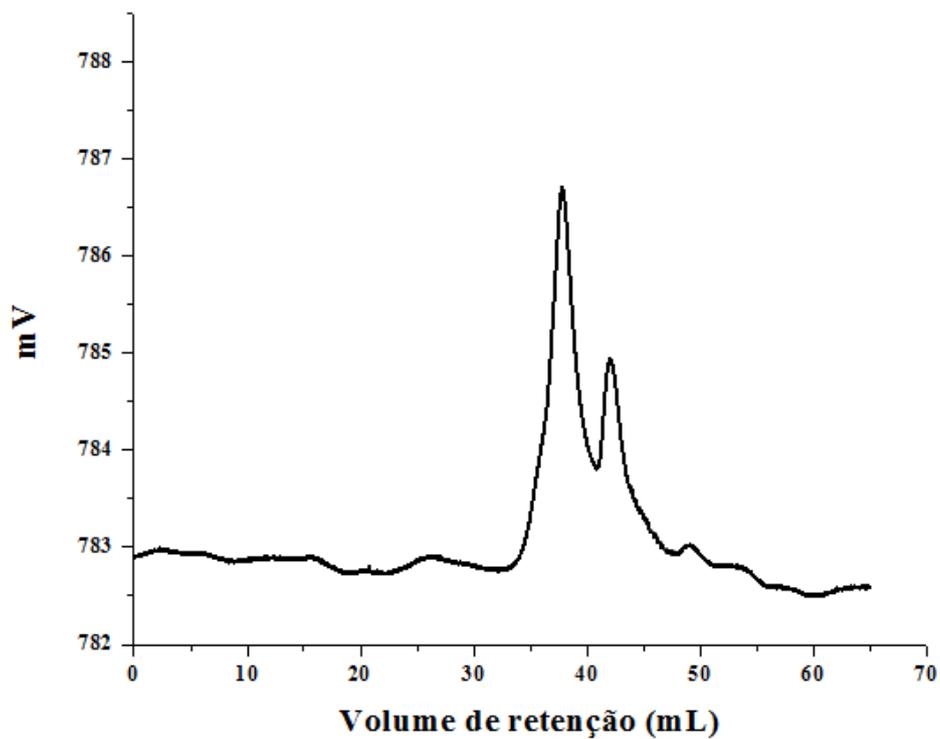
Anexo 158: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra H-D 14. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



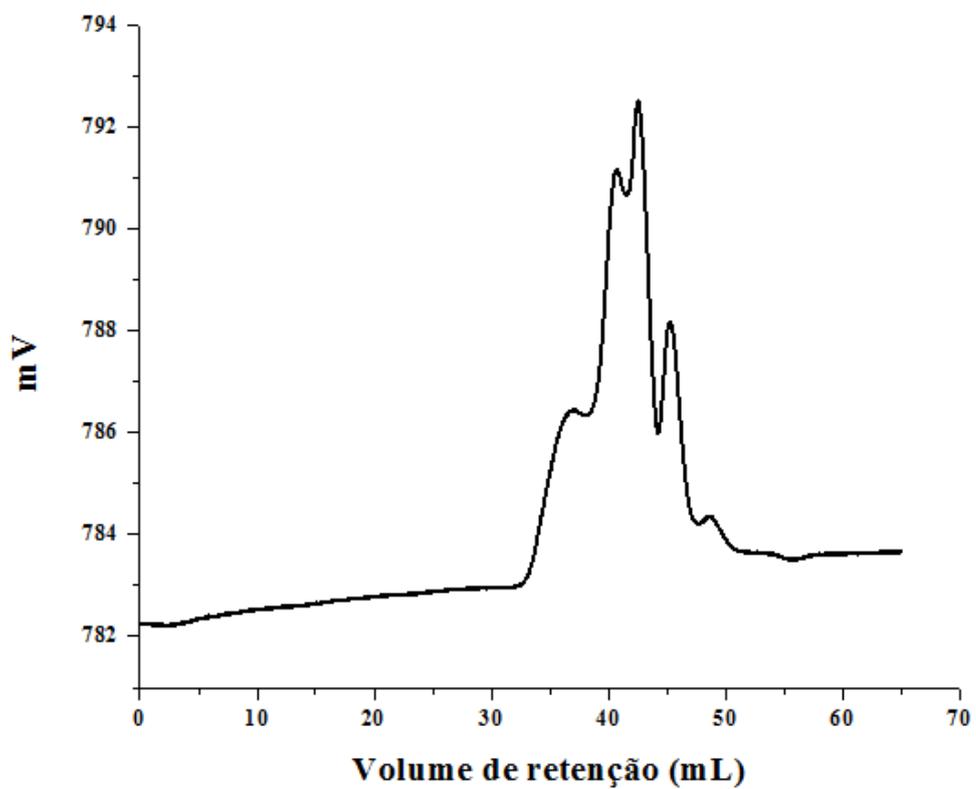
Anexo 159: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AB 1. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



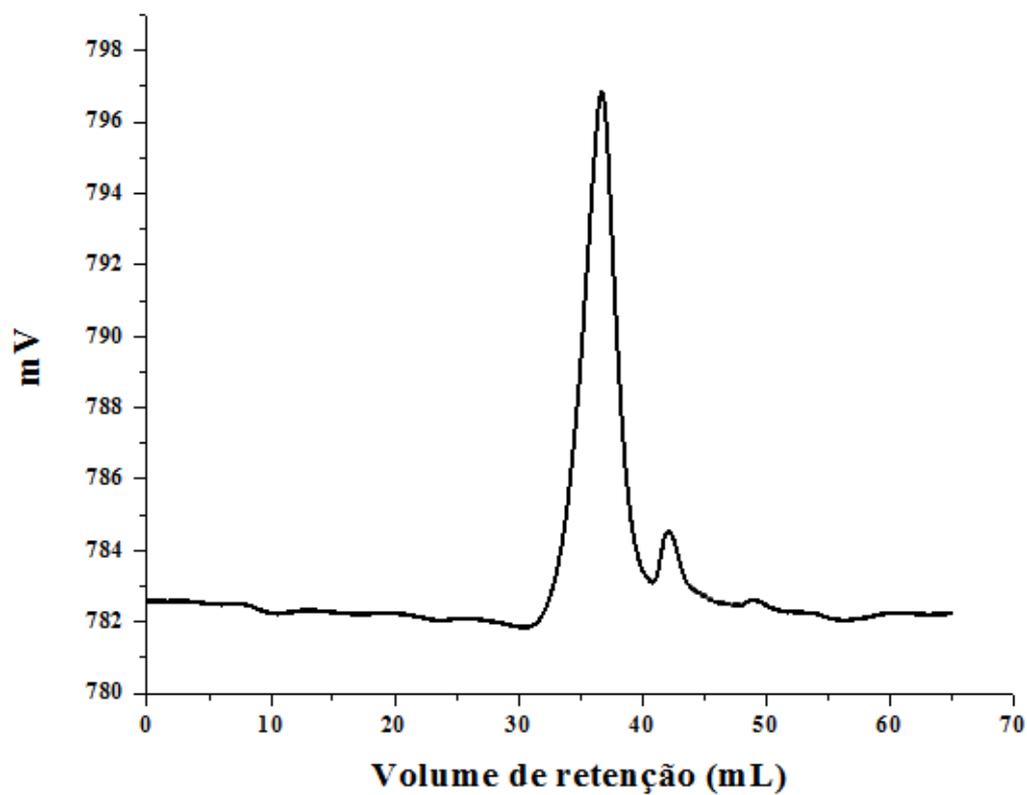
Anexo 160: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AB 2. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



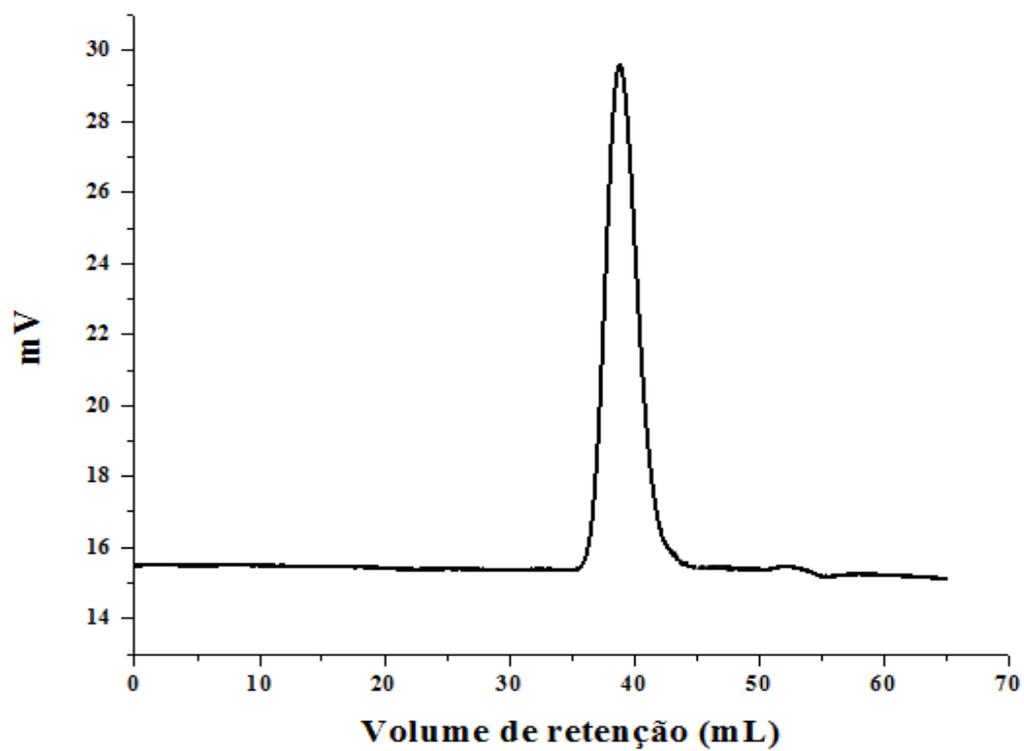
Anexo 161: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AB 3. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



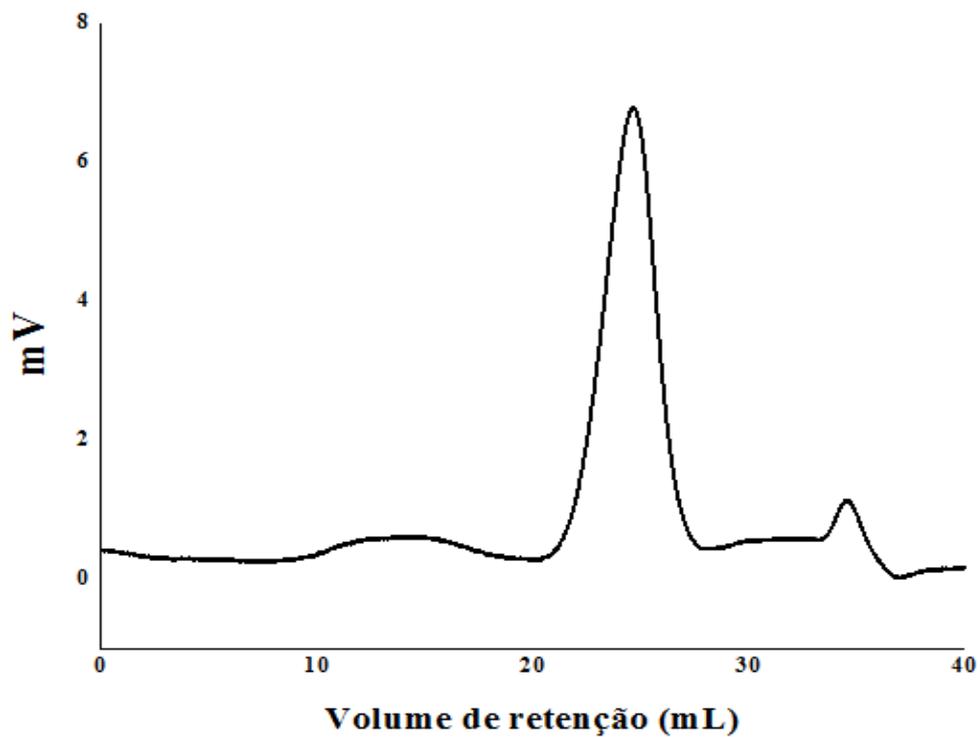
Anexo 162: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AE 4. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



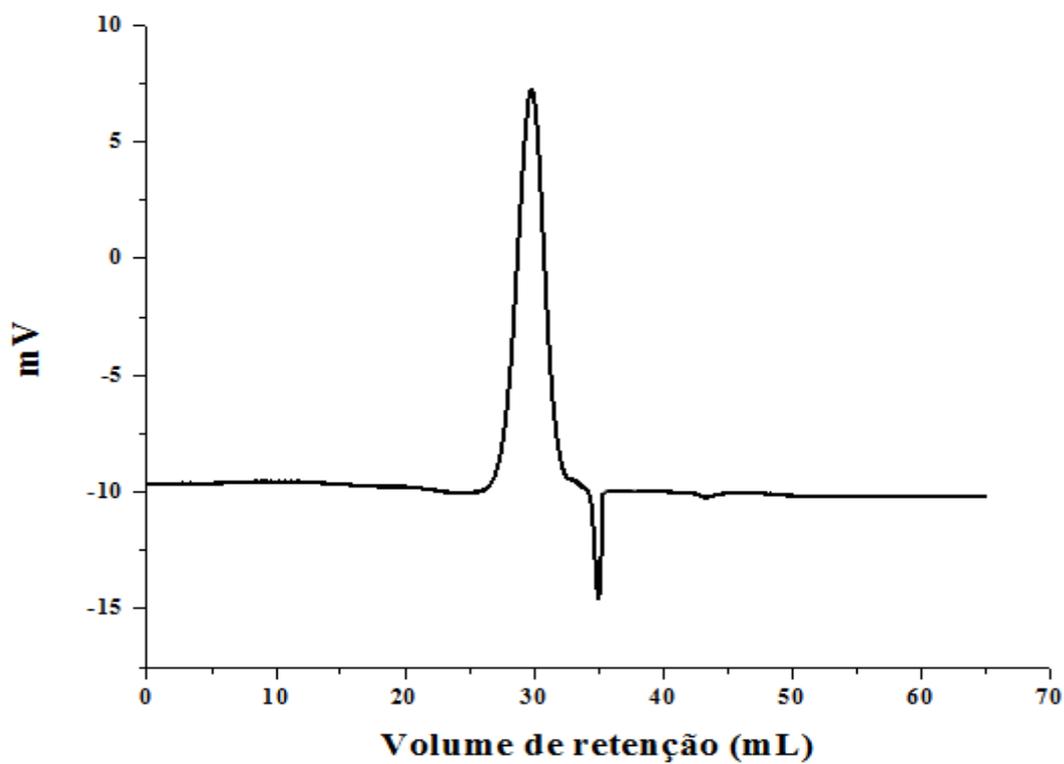
Anexo 163: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AB 5. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



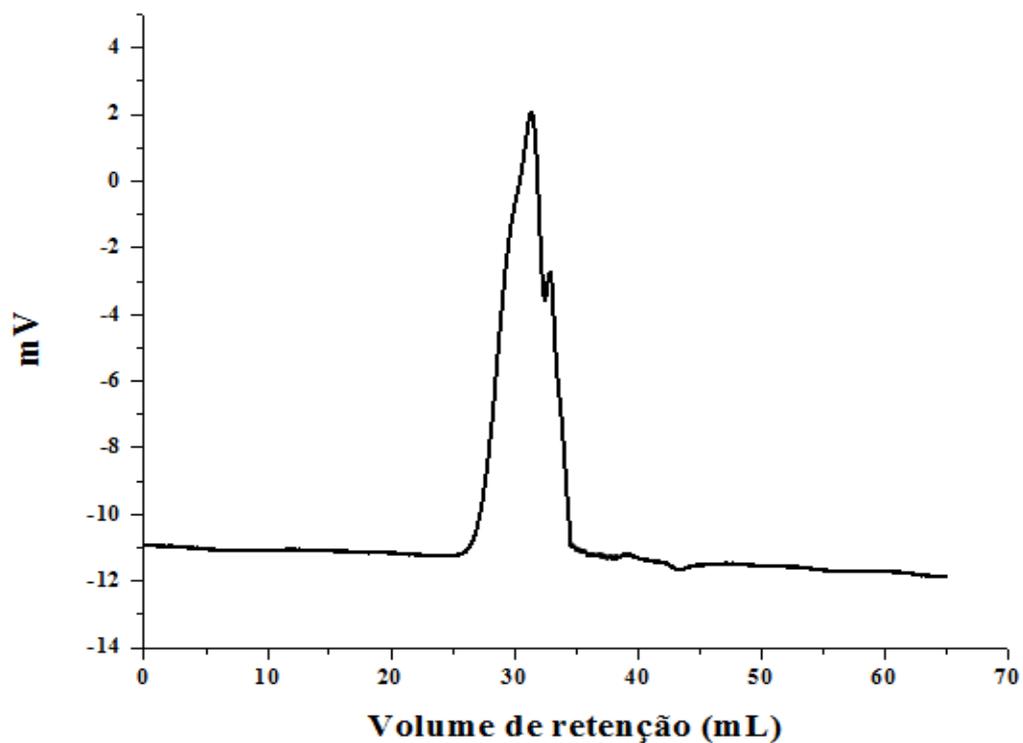
Anexo 164: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AC 6. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



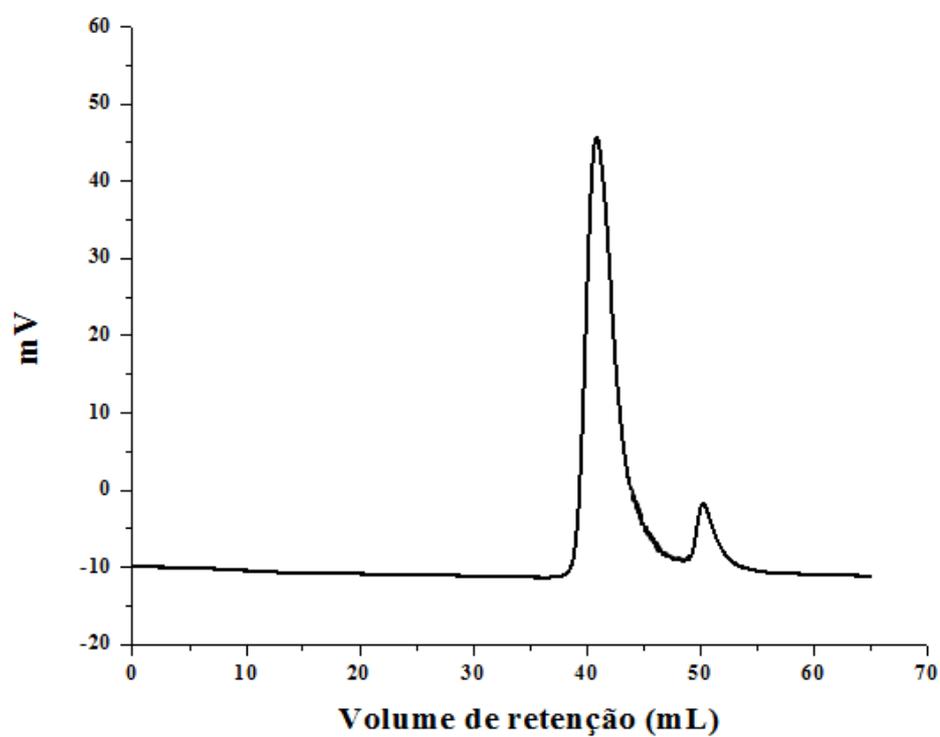
Anexo 165: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AC 7. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



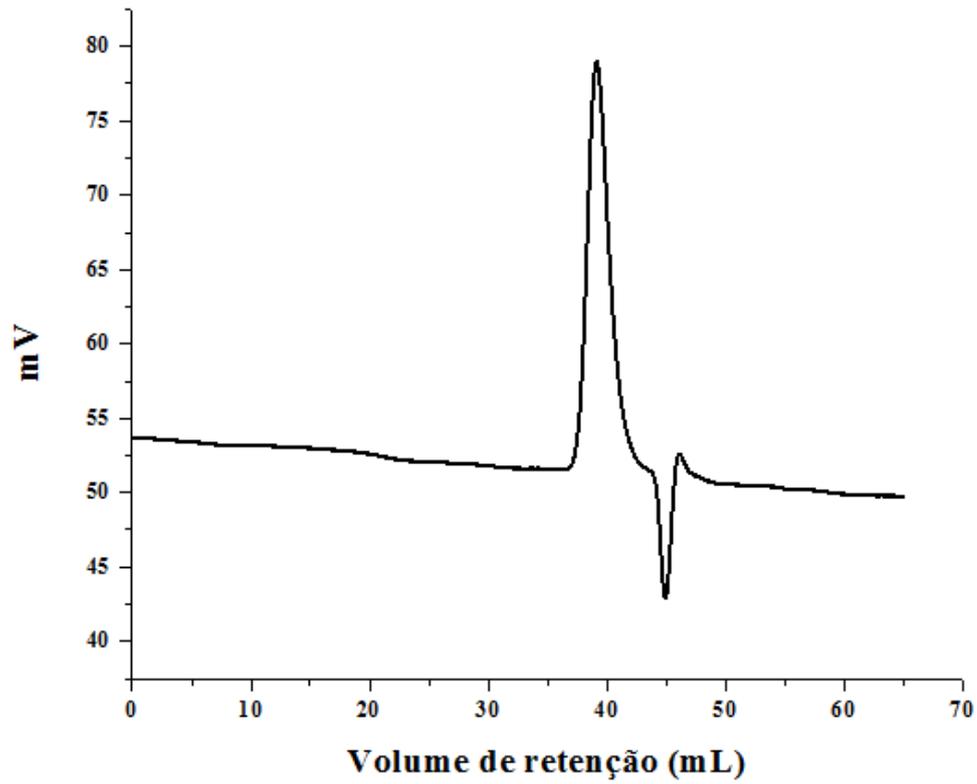
Anexo 166: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AB 8. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



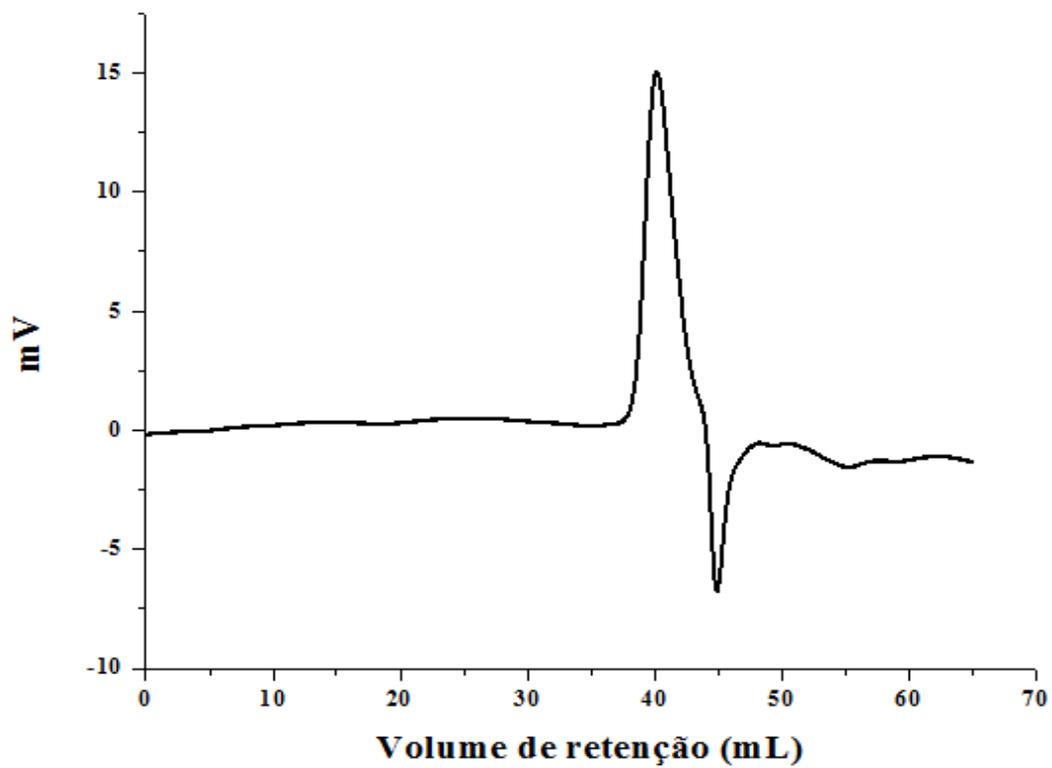
Anexo 167: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra C-AD 9. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



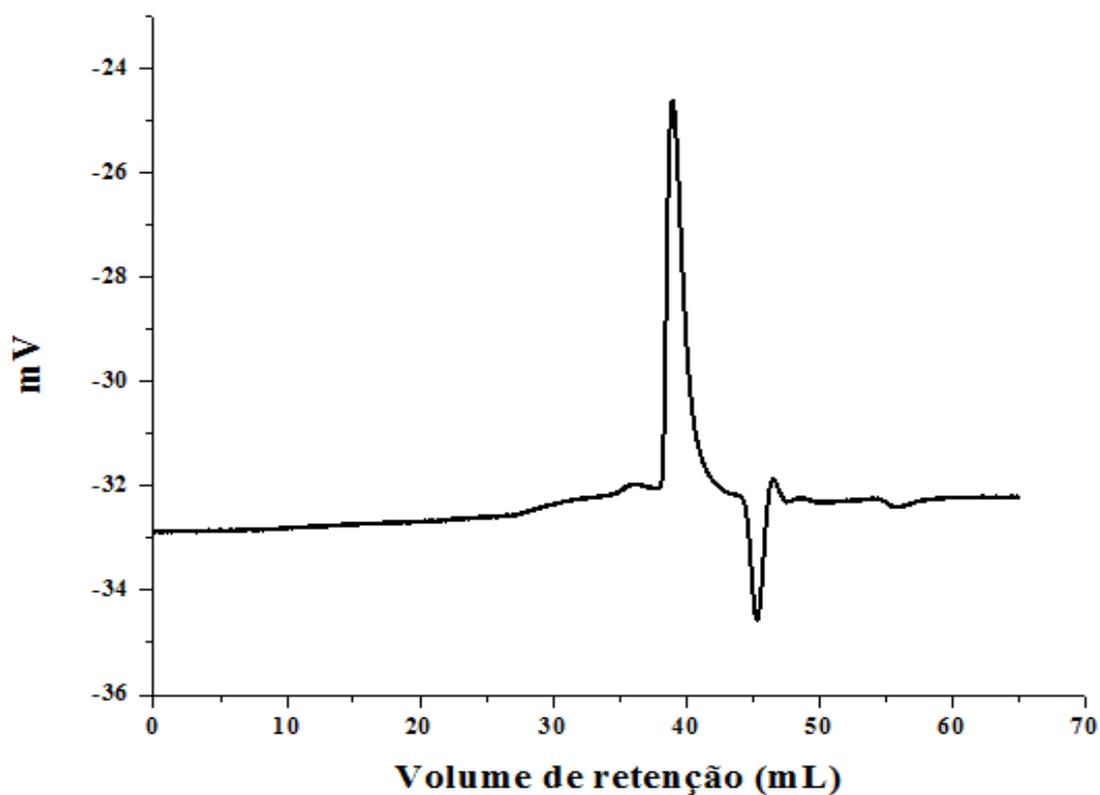
Anexo 168: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 4. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



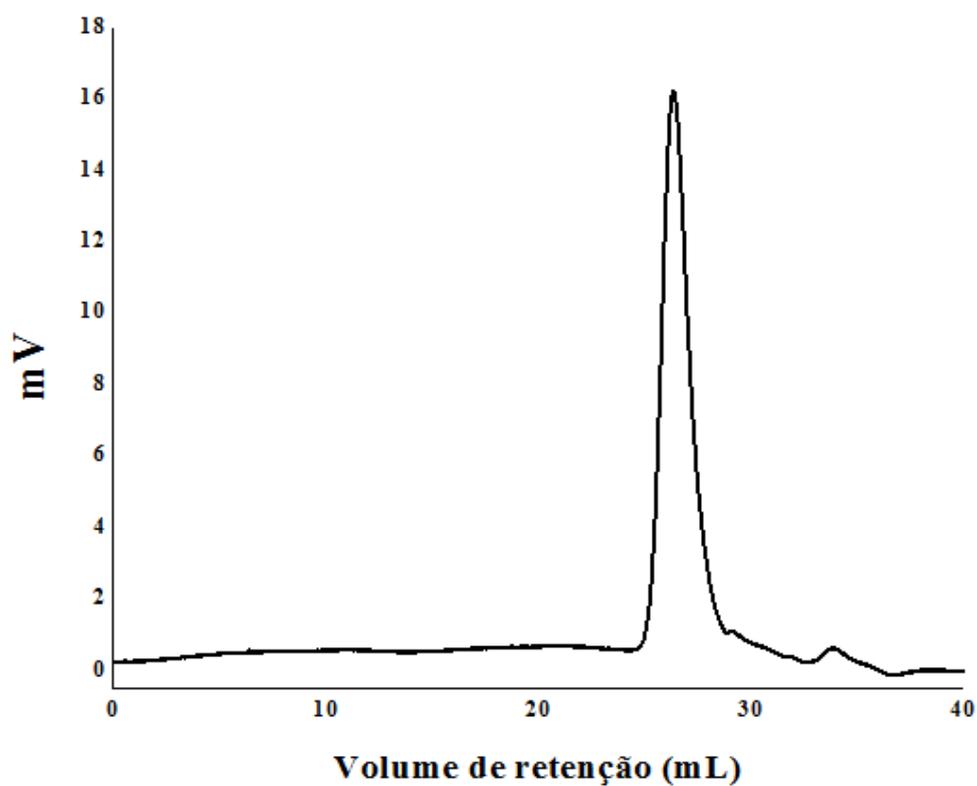
Anexo 169: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 5. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



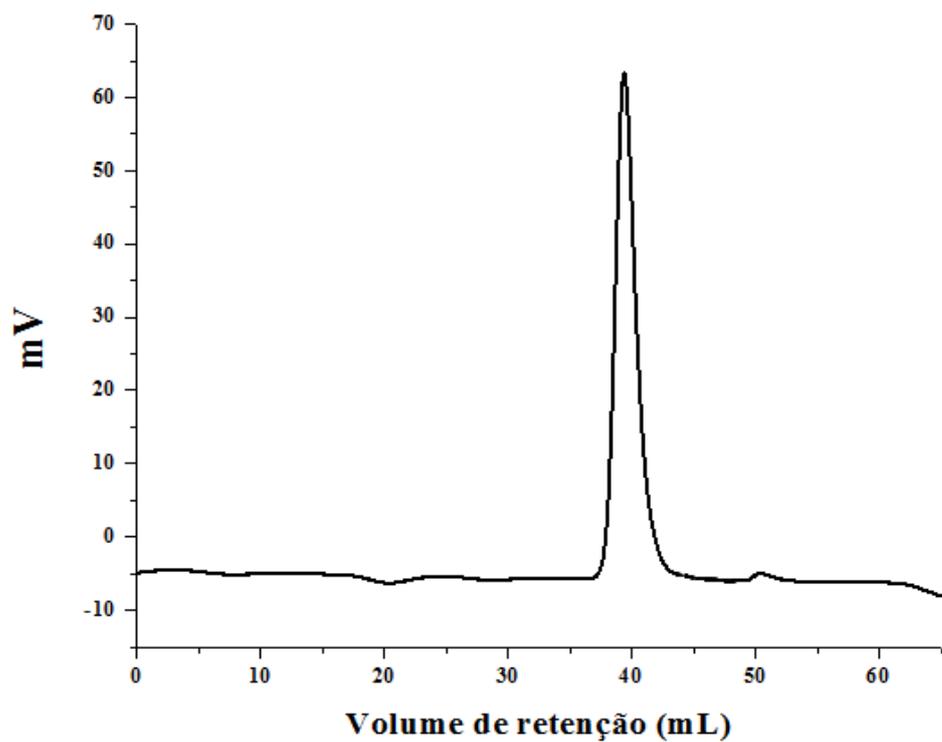
Anexo 170: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 6. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



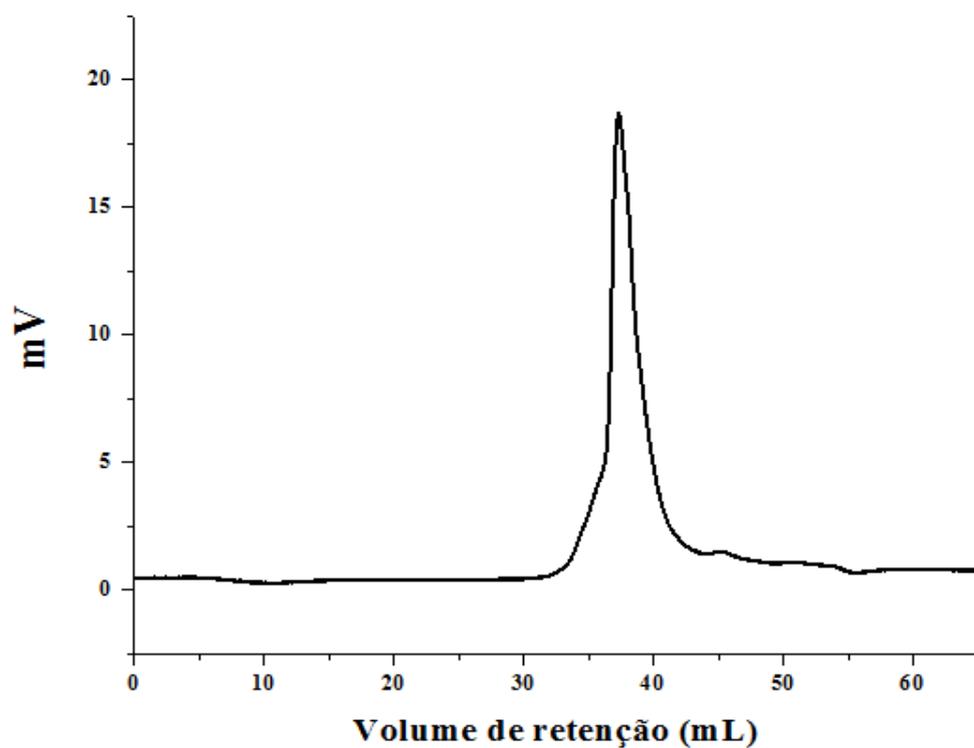
Anexo 171: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 7. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



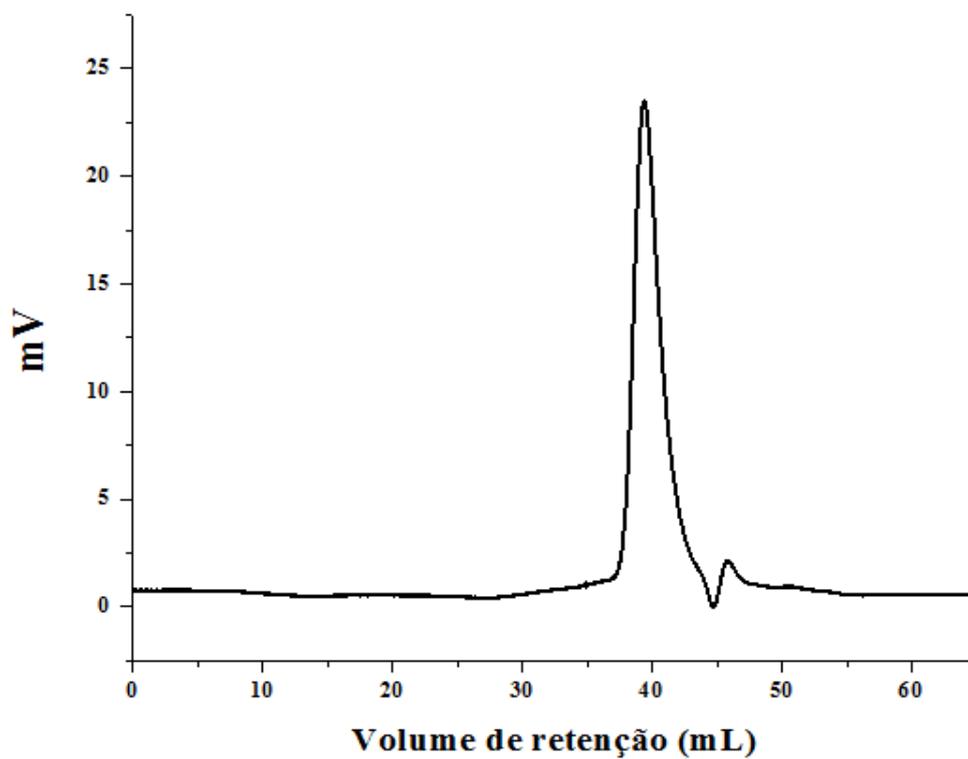
Anexo 172: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 8. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



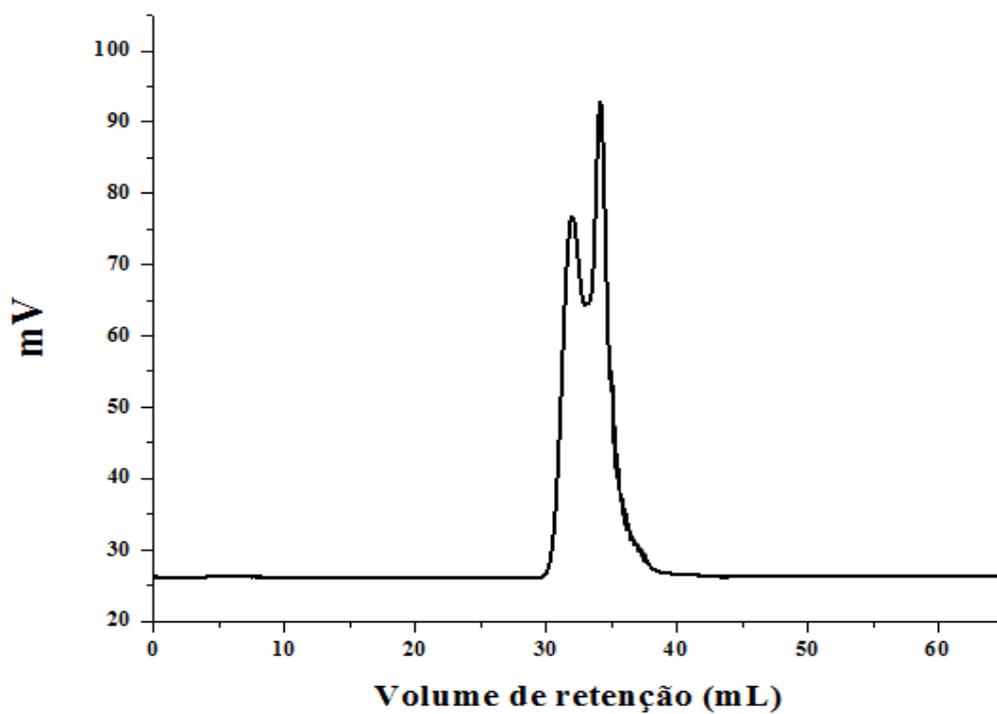
Anexo 173: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 9. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



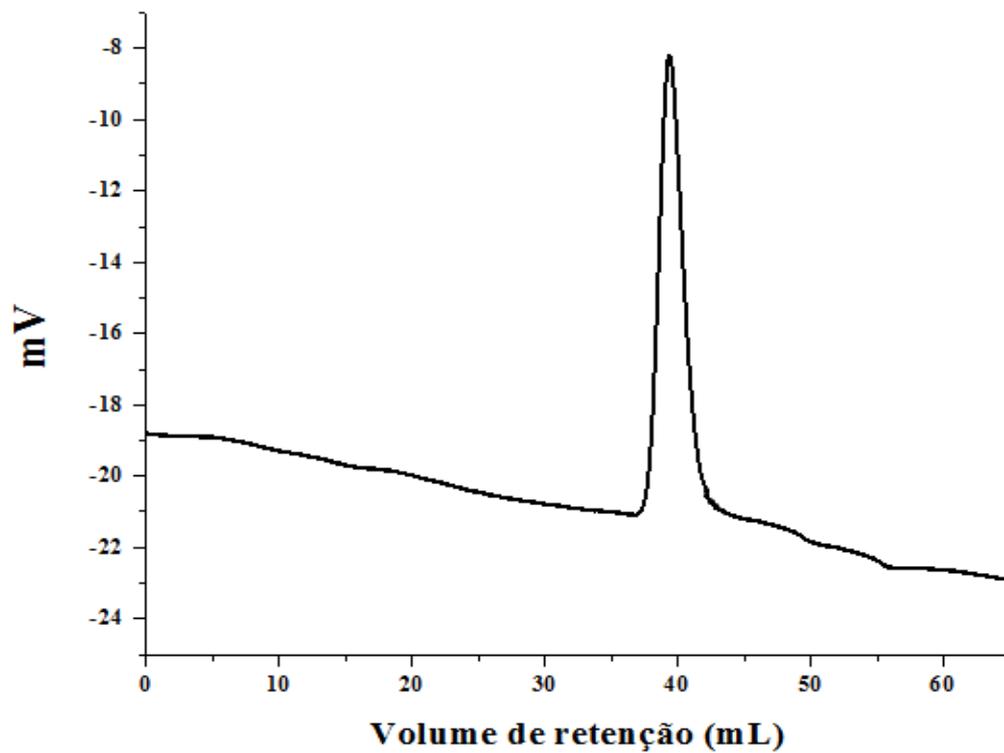
Anexo 174: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 10. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



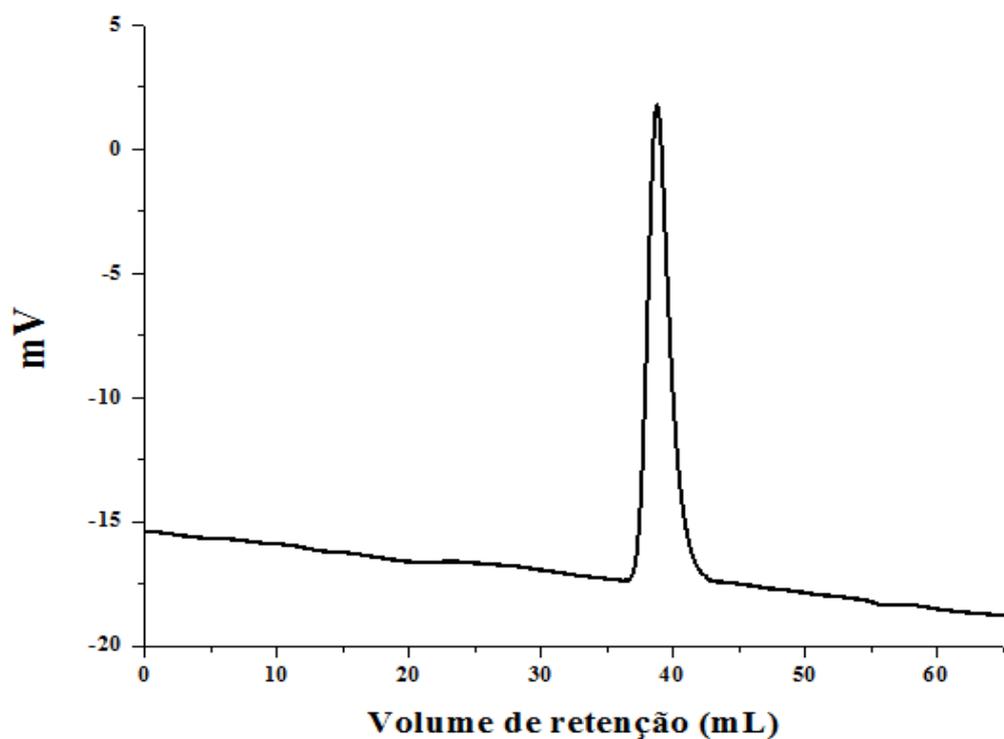
Anexo 175: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-B 11. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



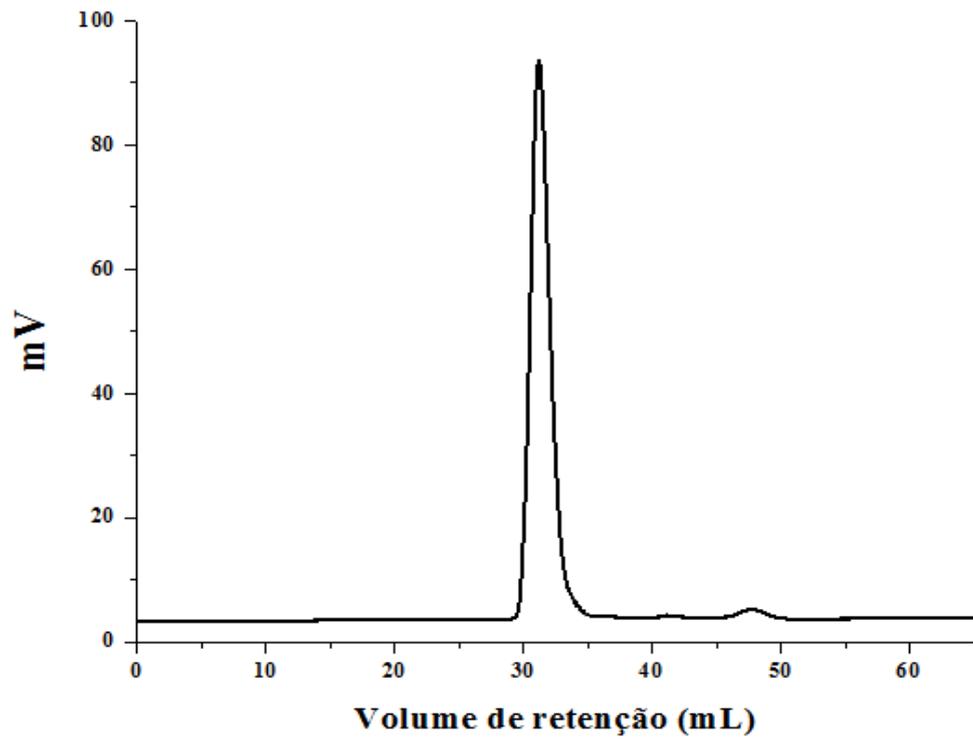
Anexo 176: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-C 12. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



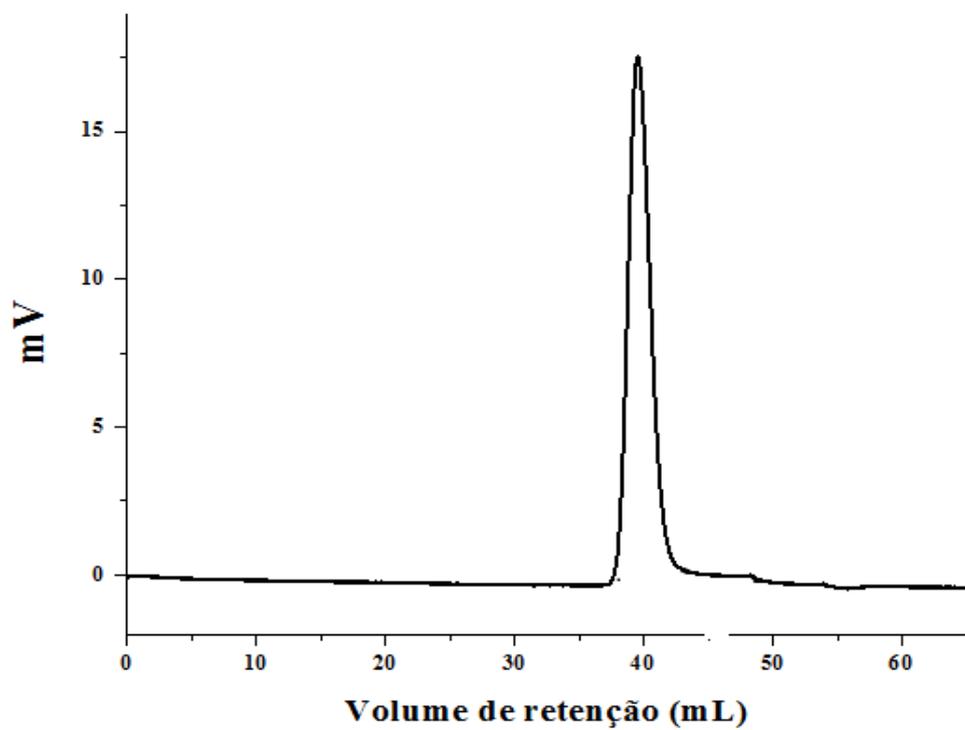
Anexo 177: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-C 13. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



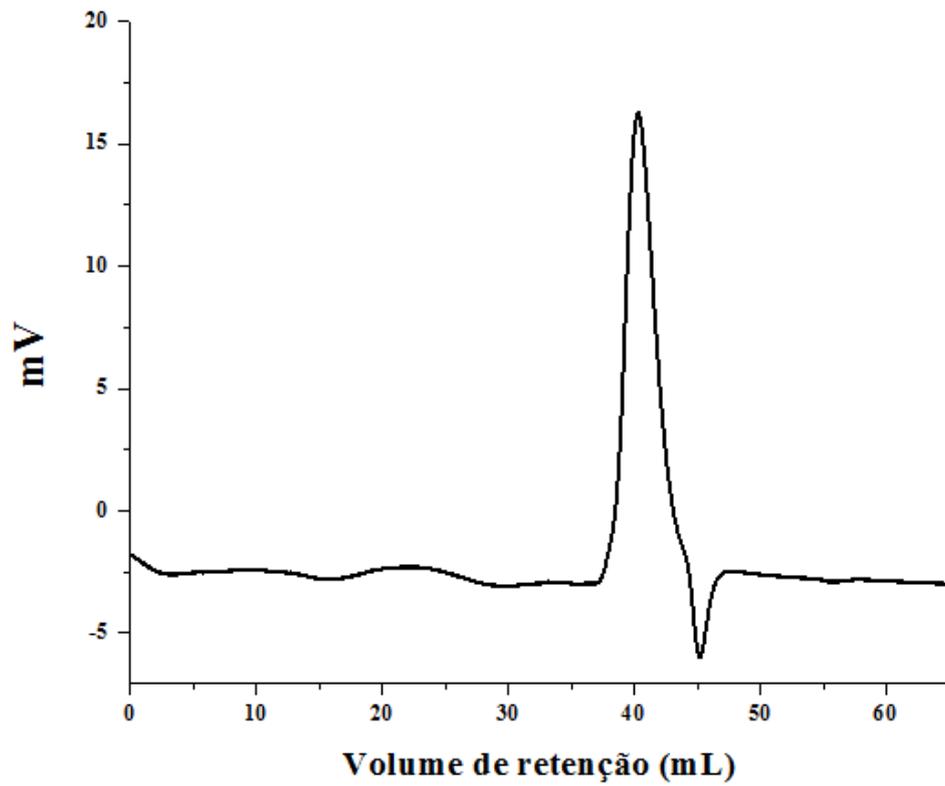
Anexo 178: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-A 14. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



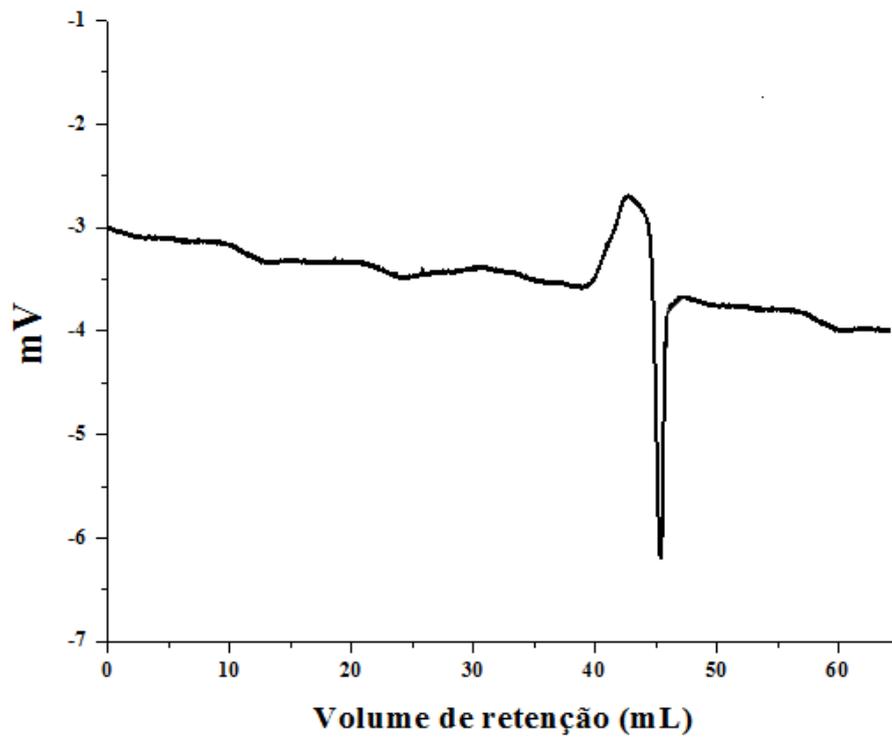
Anexo 179: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-A 15. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



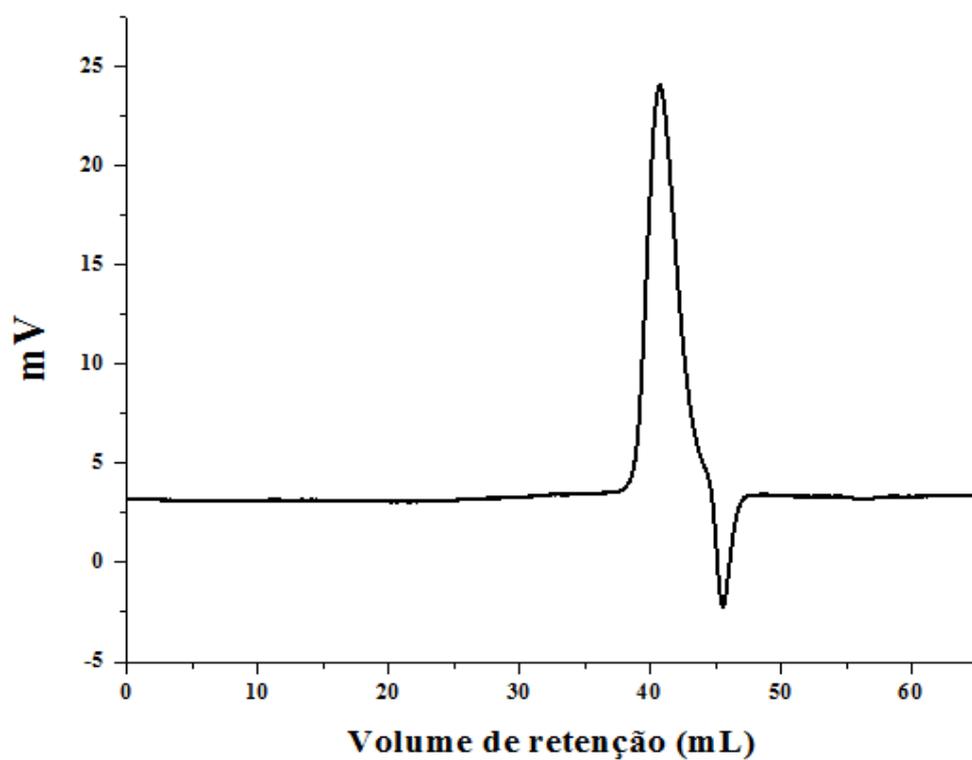
Anexo 180: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R1H-A 16. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



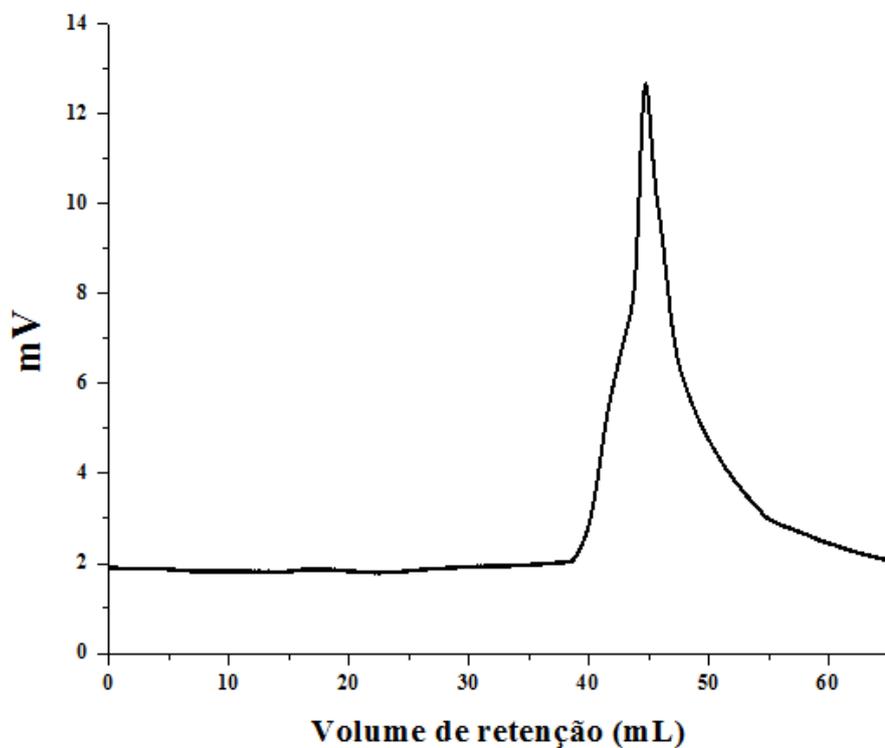
Anexo 181: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-B 17. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



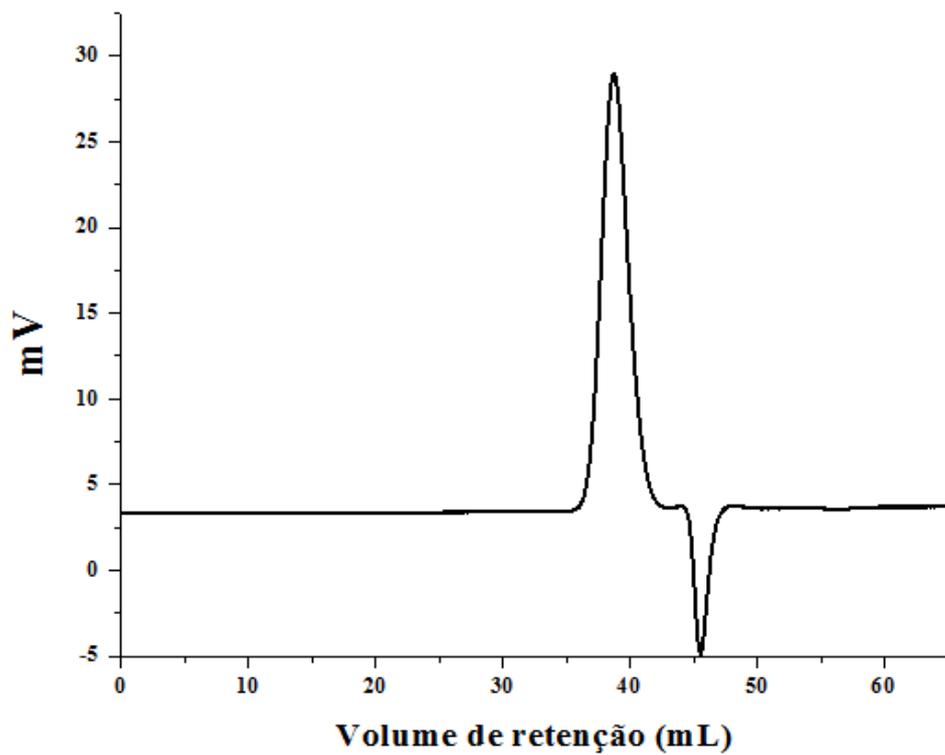
Anexo 182: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-B 18. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



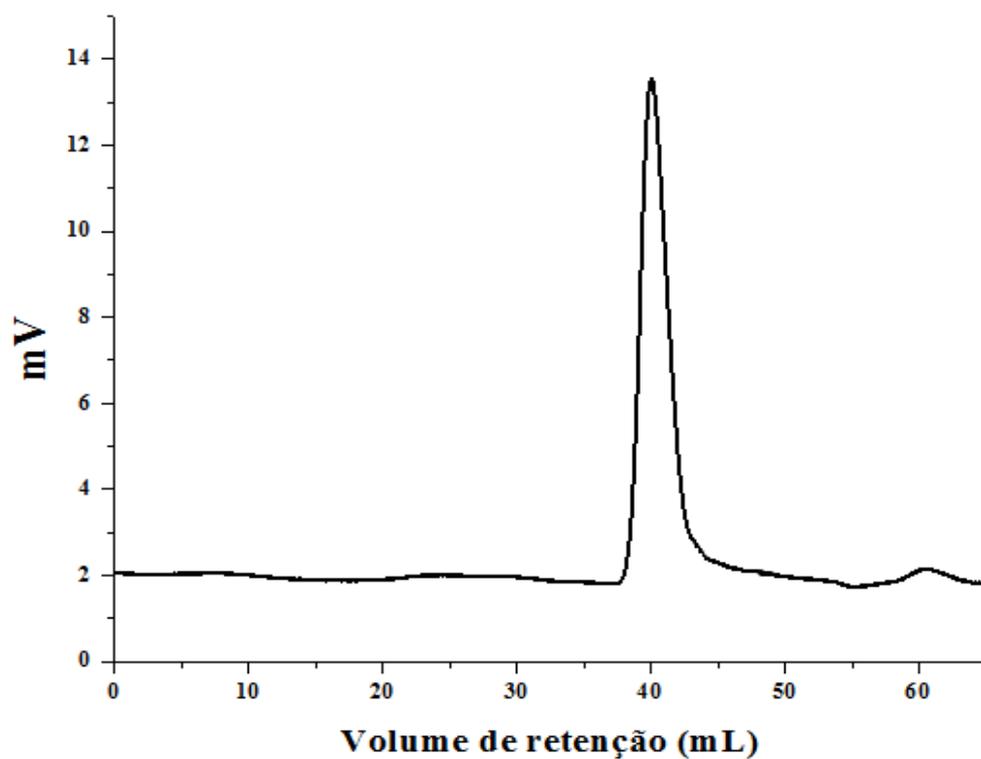
Anexo 183: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-B 19. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



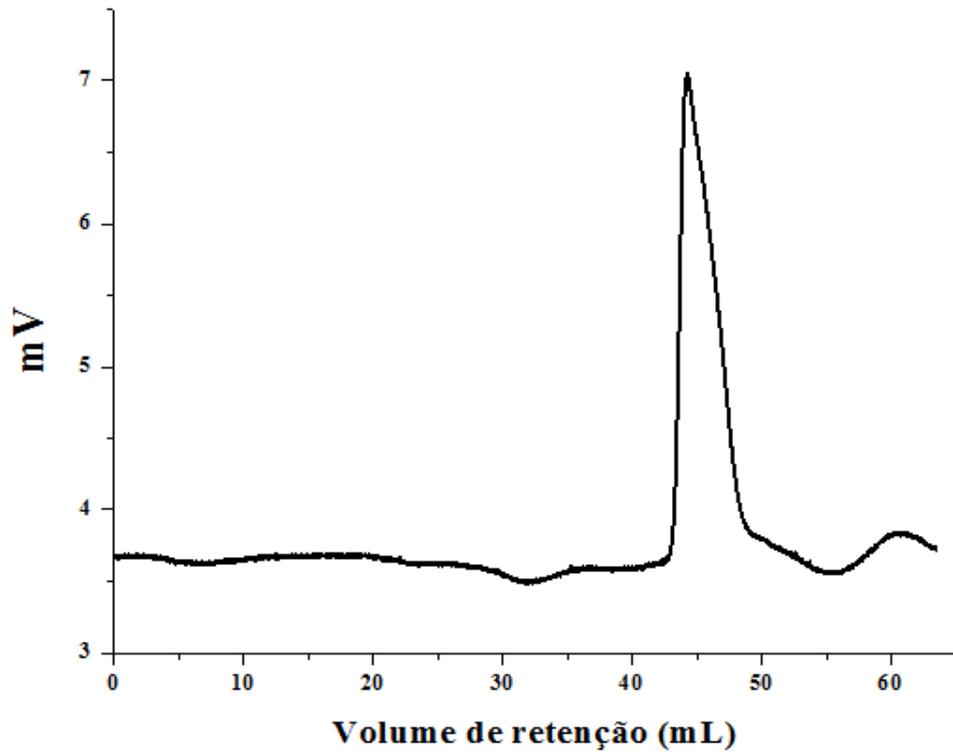
Anexo 184: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-B 20. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



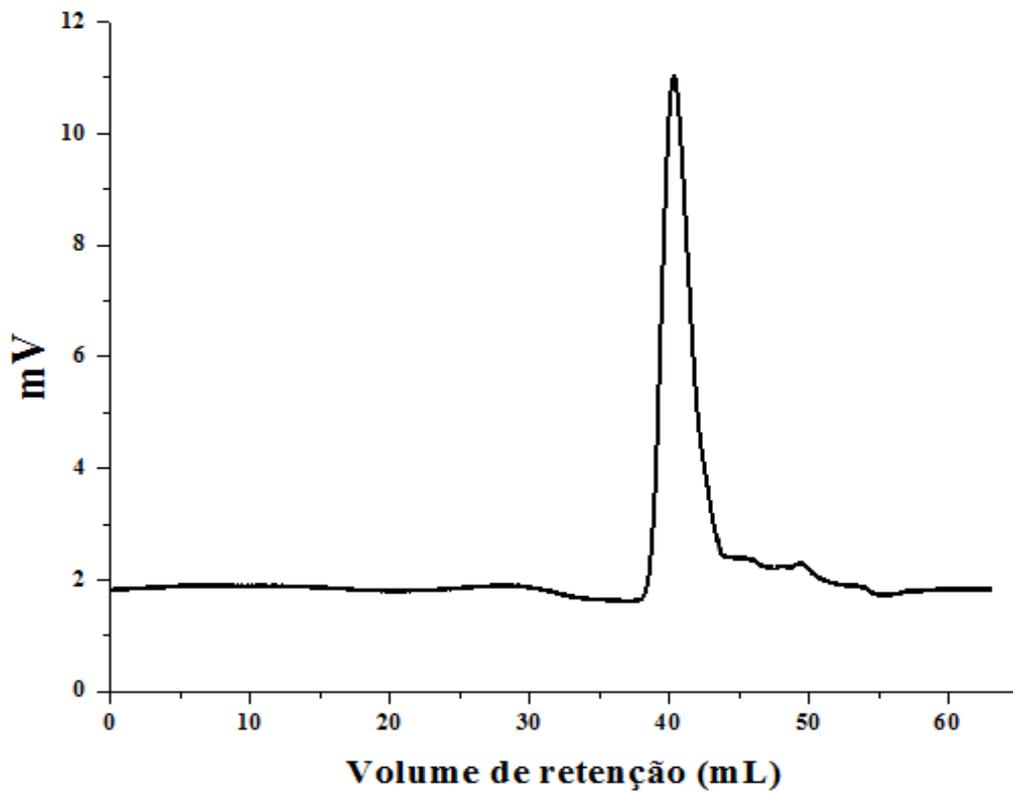
Anexo 185: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-C 21. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



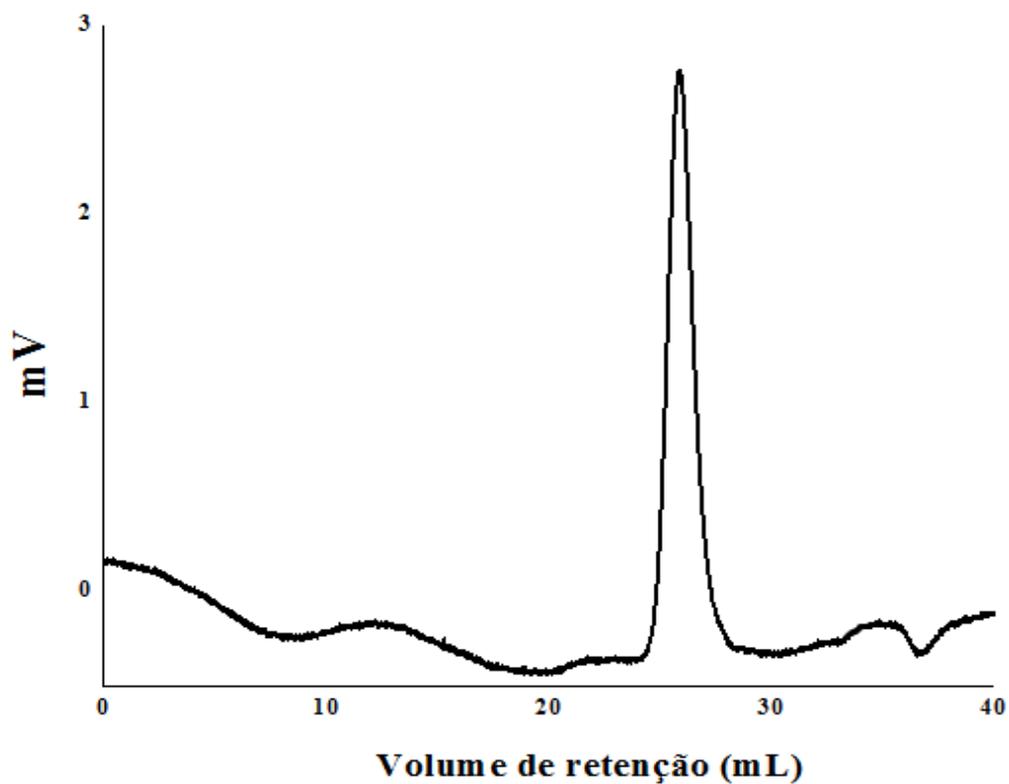
Anexo 186: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-C 22. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



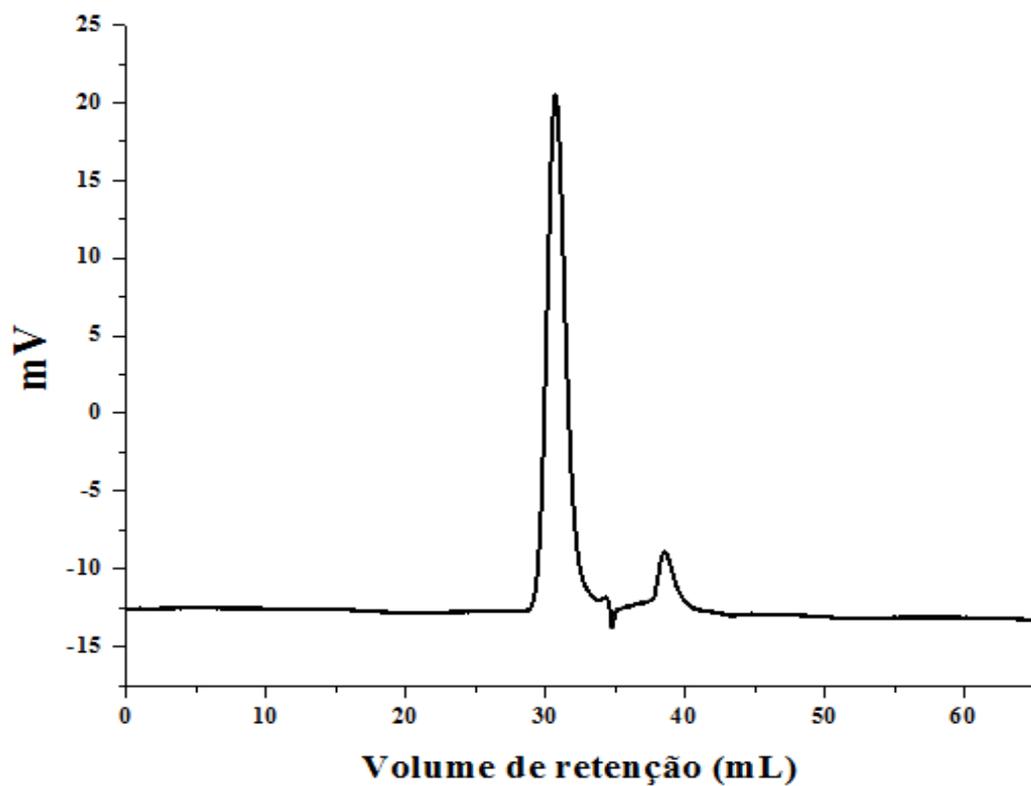
Anexo 187: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-A 23. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



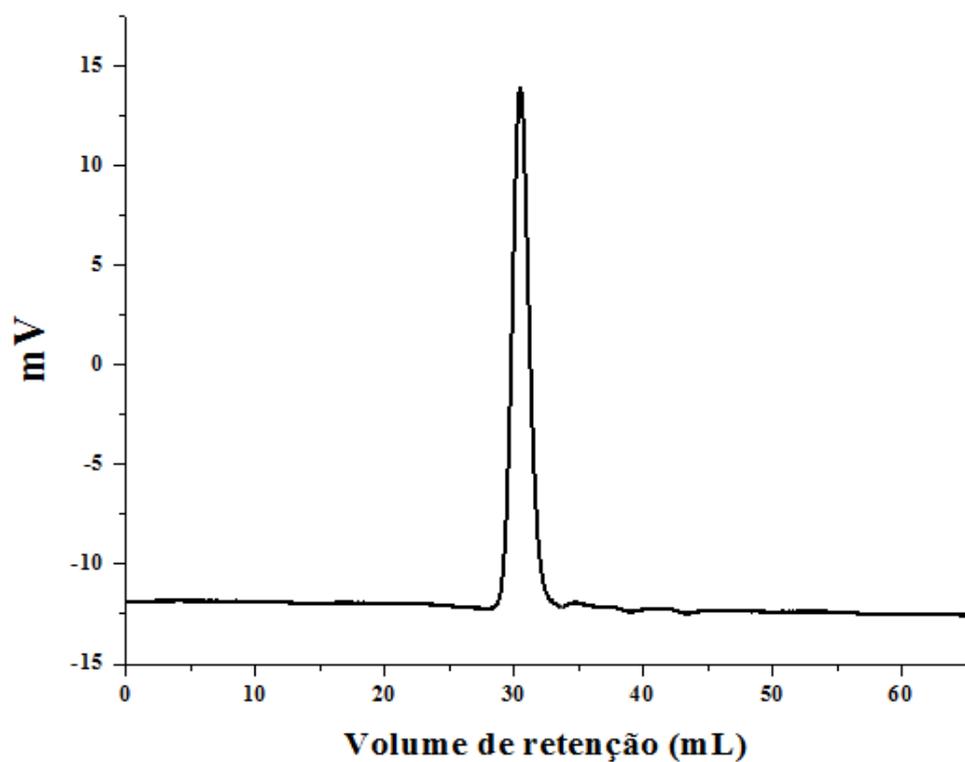
Anexo 188: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2H-A 24. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



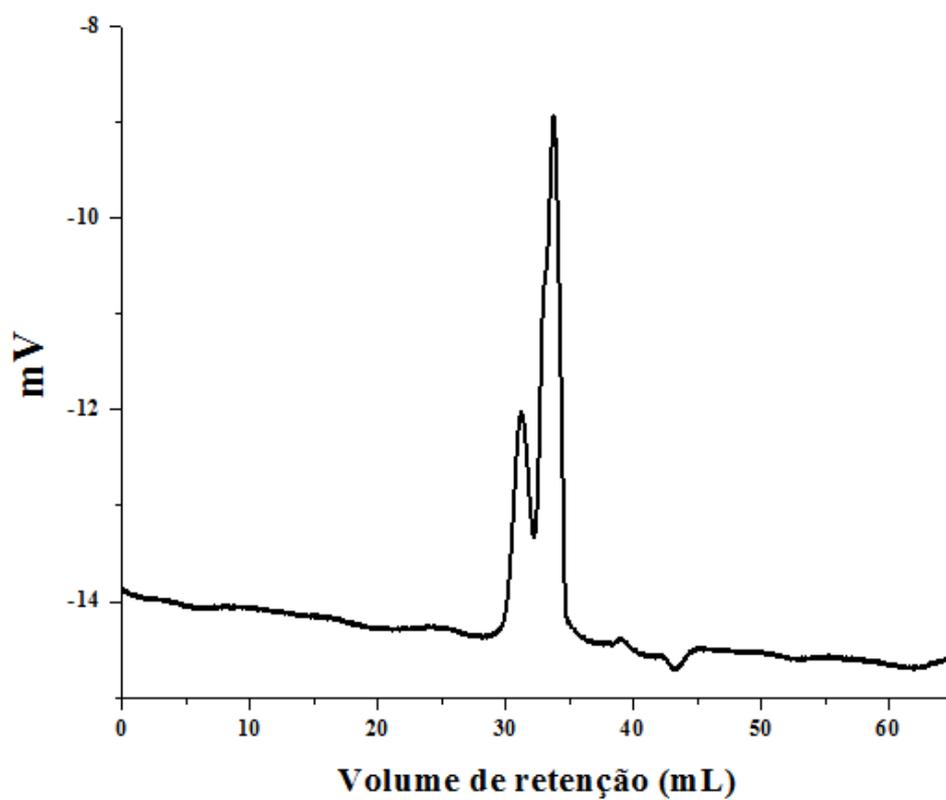
Anexo 189: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RIC-AB 1. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



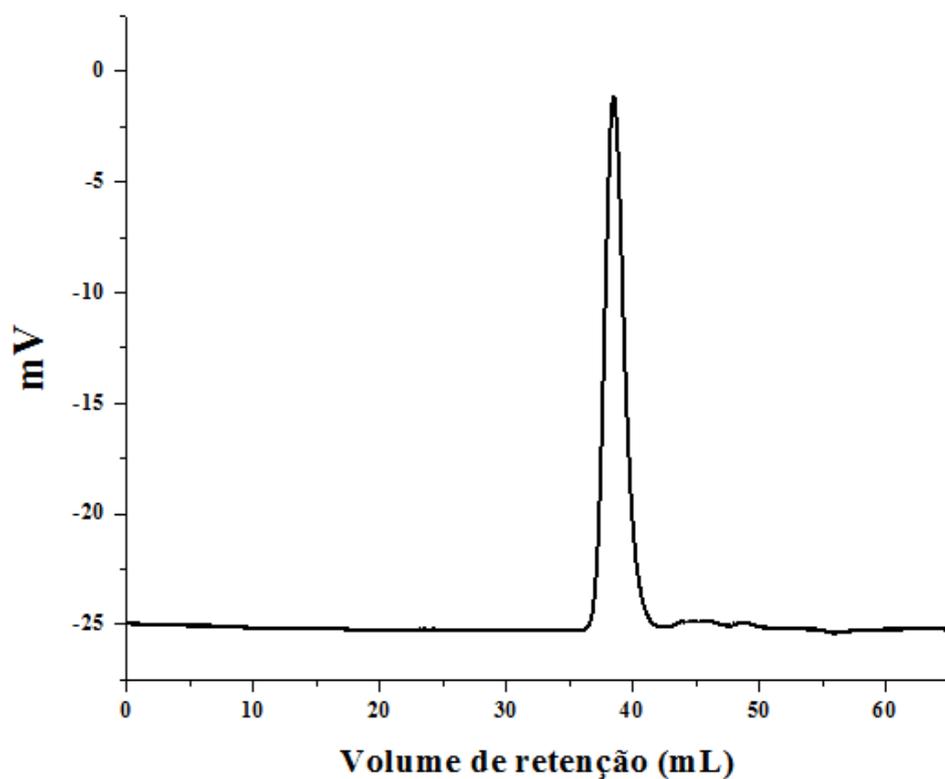
Anexo 190: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RIC-AB 2. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



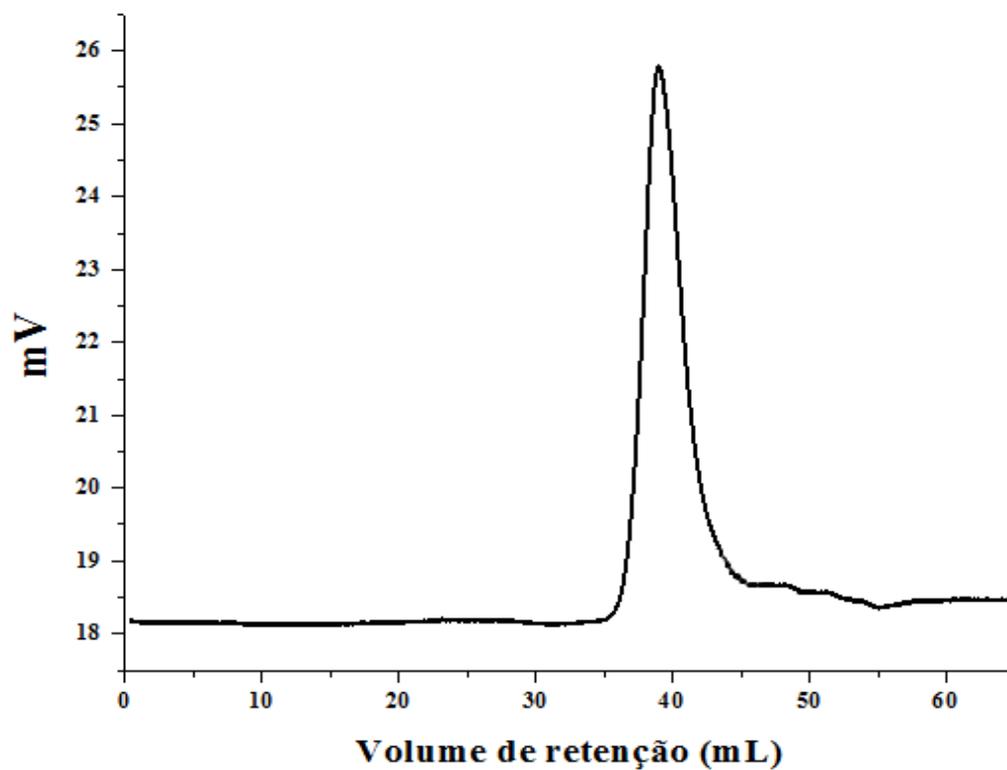
Anexo 191: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RIC-AC 3. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



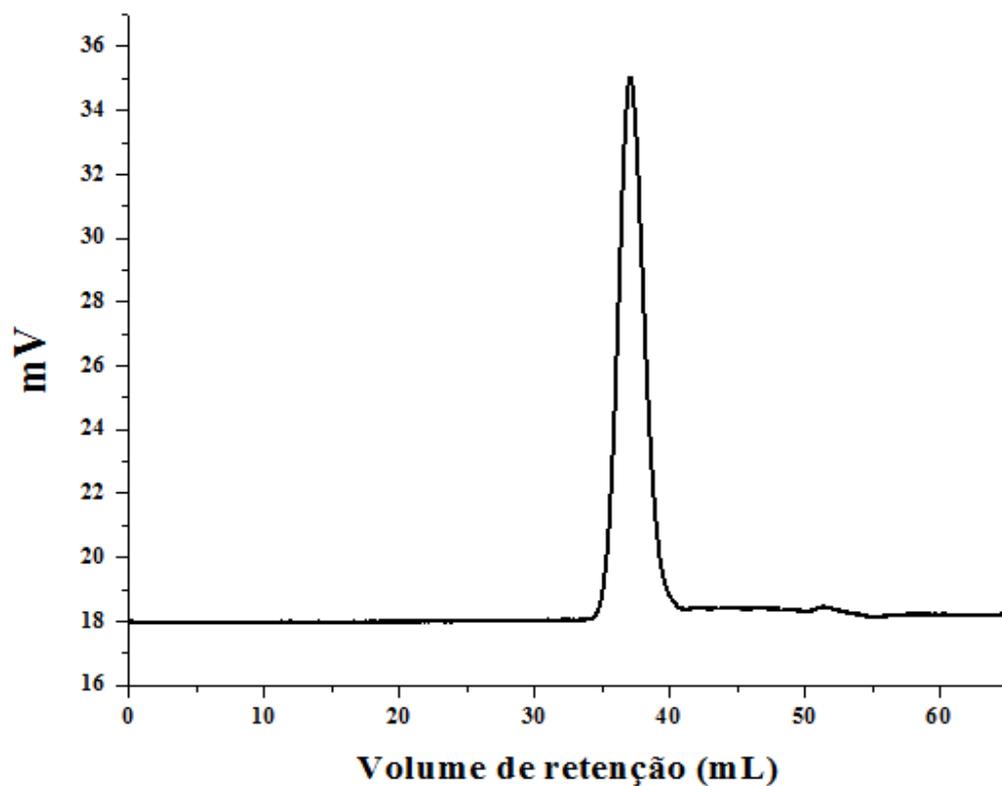
Anexo 192: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RIC-AD 4. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



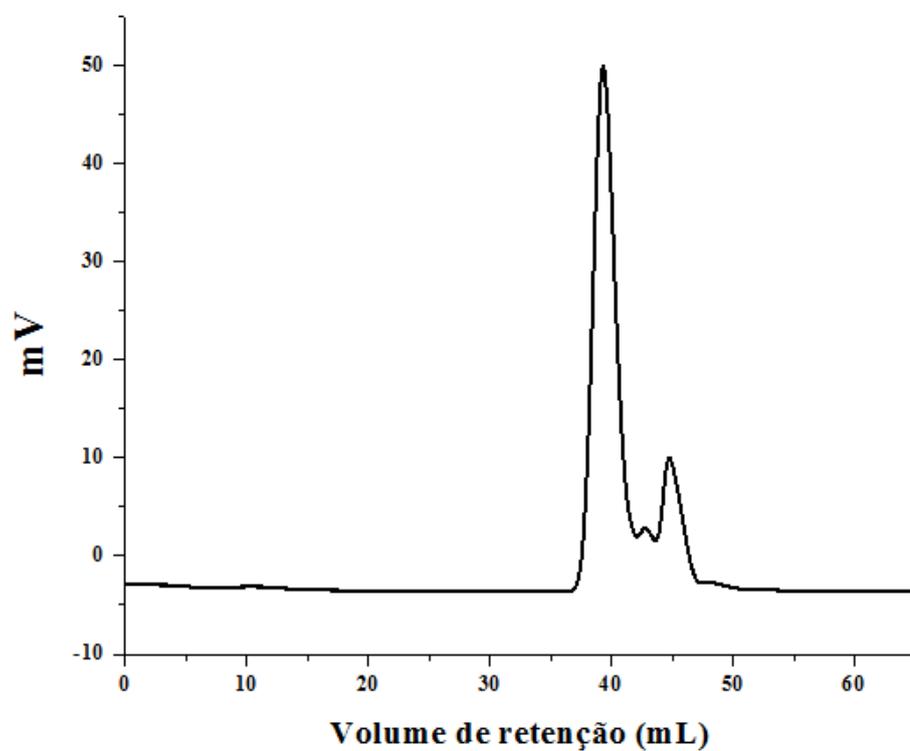
Anexo 193: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra R2C-AC 1. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



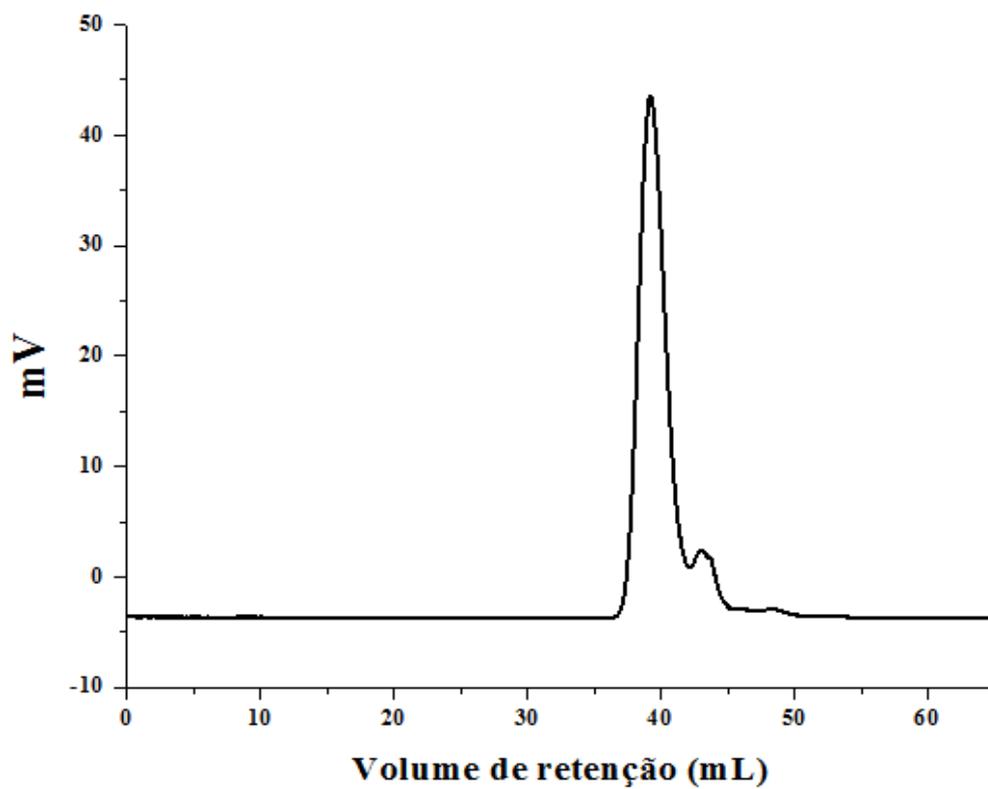
Anexo 194: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RB1C-AB 1. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



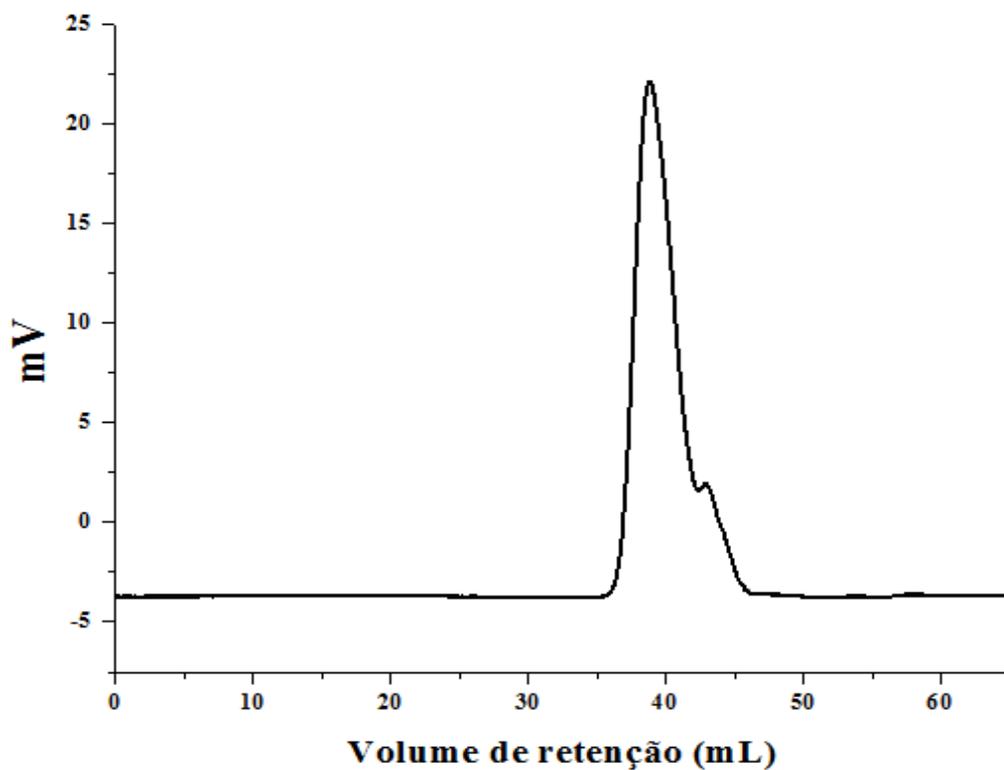
Anexo 195: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RB2C-AB 1. Eluente: NaNO_2 0,1 M.



Anexo 196: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RB2C-AB 2. Eluente: NaNO_2 0,1 M.

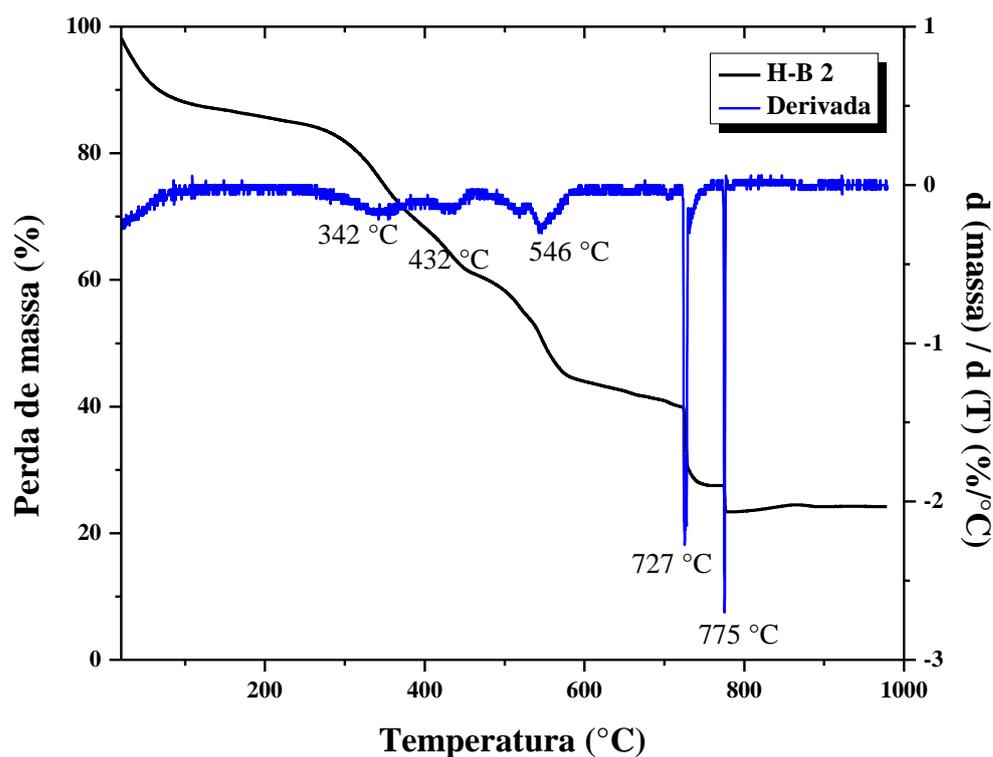


Anexo 197: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RB2C-AC 3. Eluente: NaNO_2 0,1 M.

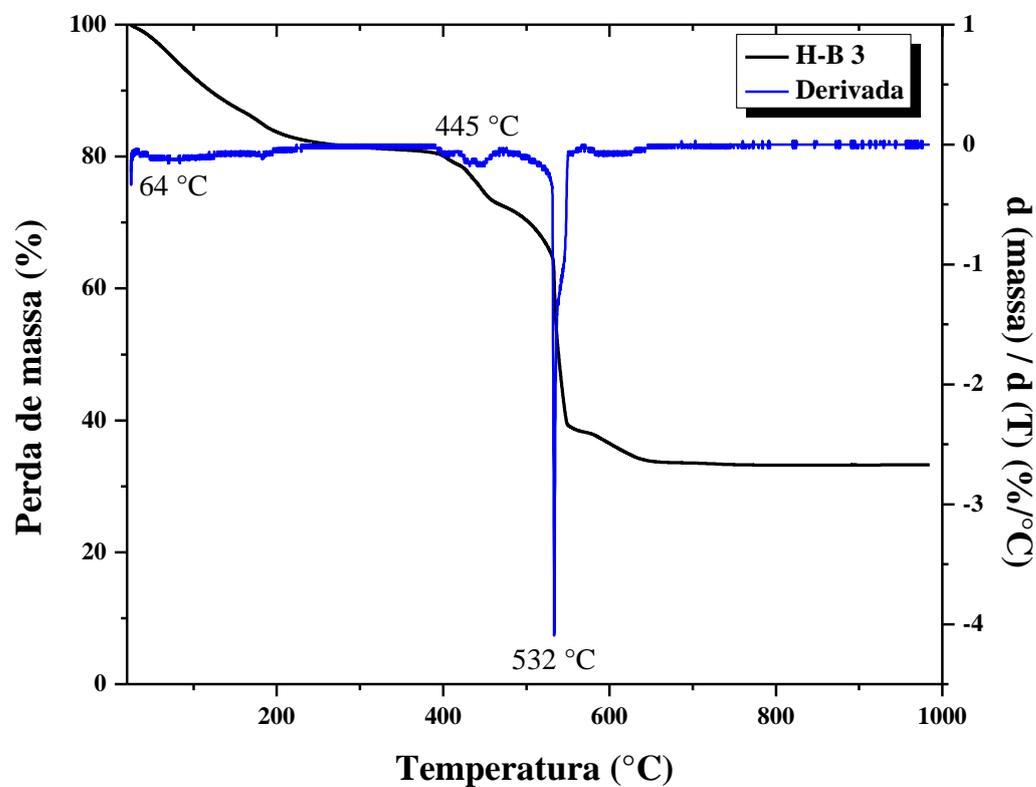


Anexo 198: Cromatografia de exclusão por tamanho da amostra RB2C-AC 4. Eluente: NaNO_2 0,1 M.

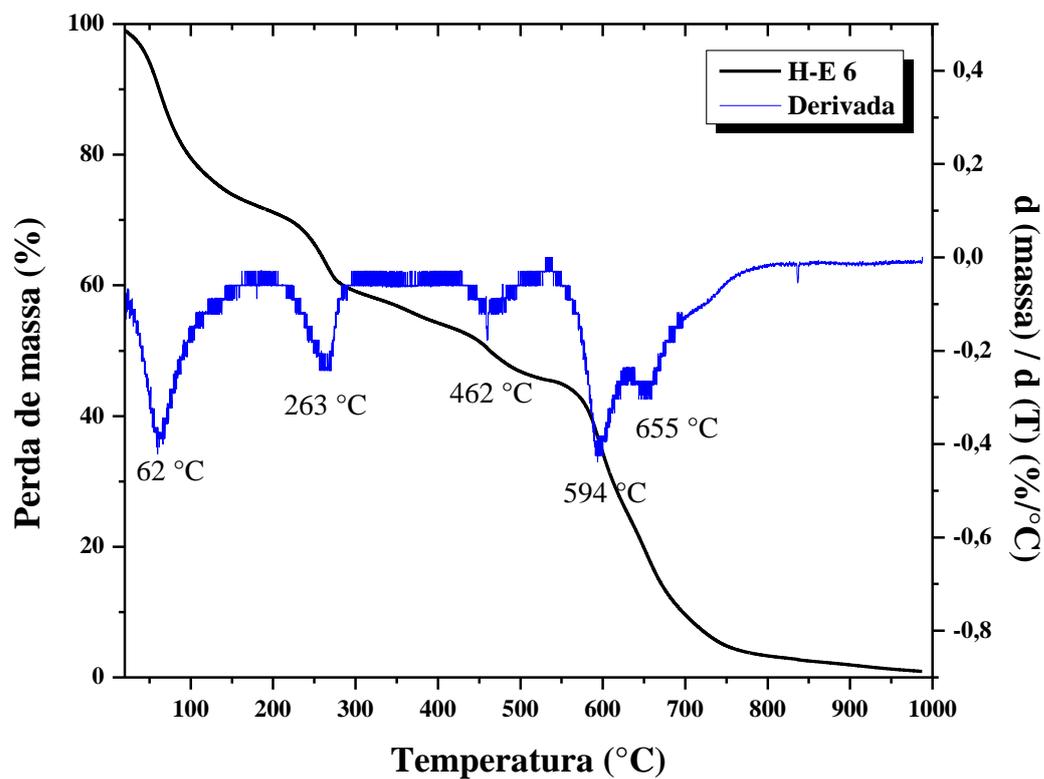
Anexo VII: Análises termogravimétricas



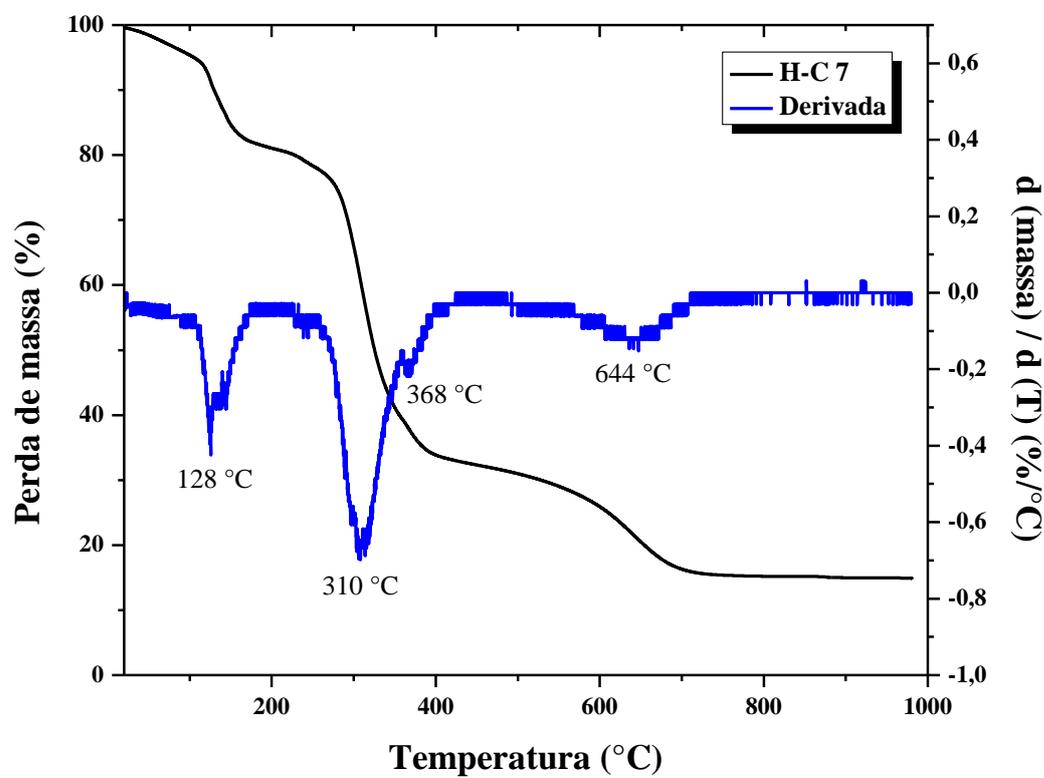
Anexo 199: Termograma do homopolímero H-B 2. Rampa de aquecimento de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de 20 °C a 1.000 °C .



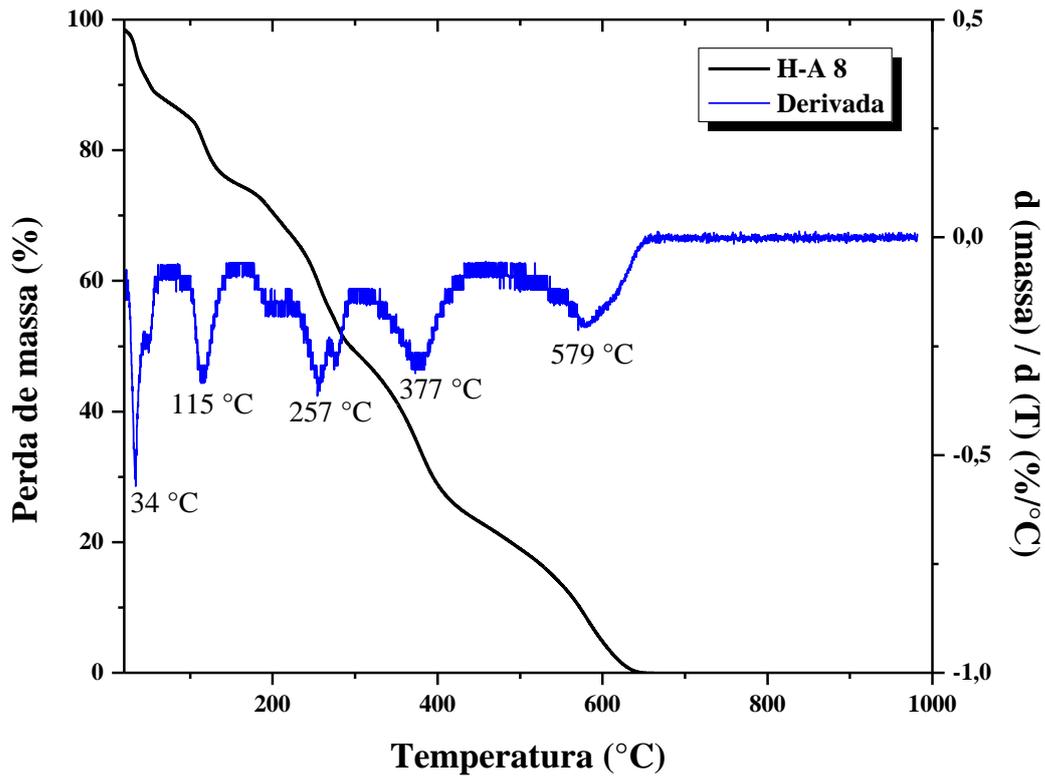
Anexo 200: Termograma do homopolímero H-B 3. Rampa de aquecimento de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de 20 °C a 1.000 °C .



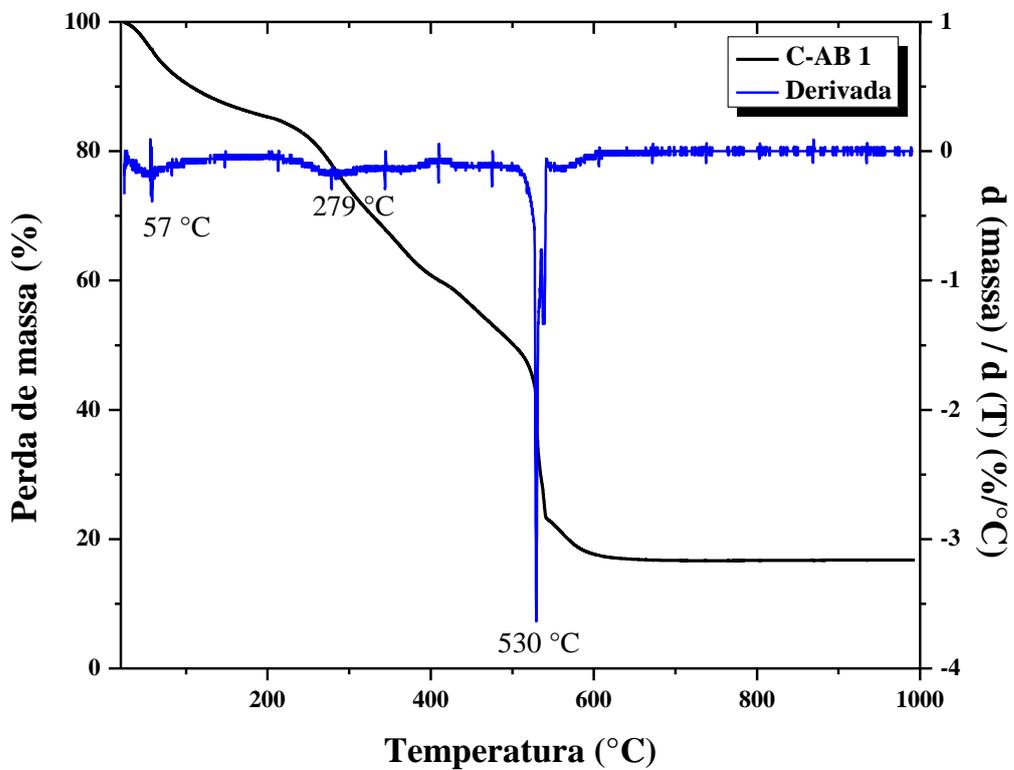
Anexo 201: Termograma do homopolímero H-E 6. Rampa de aquecimento de $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20^{\circ}C$ a $1.000^{\circ}C$.



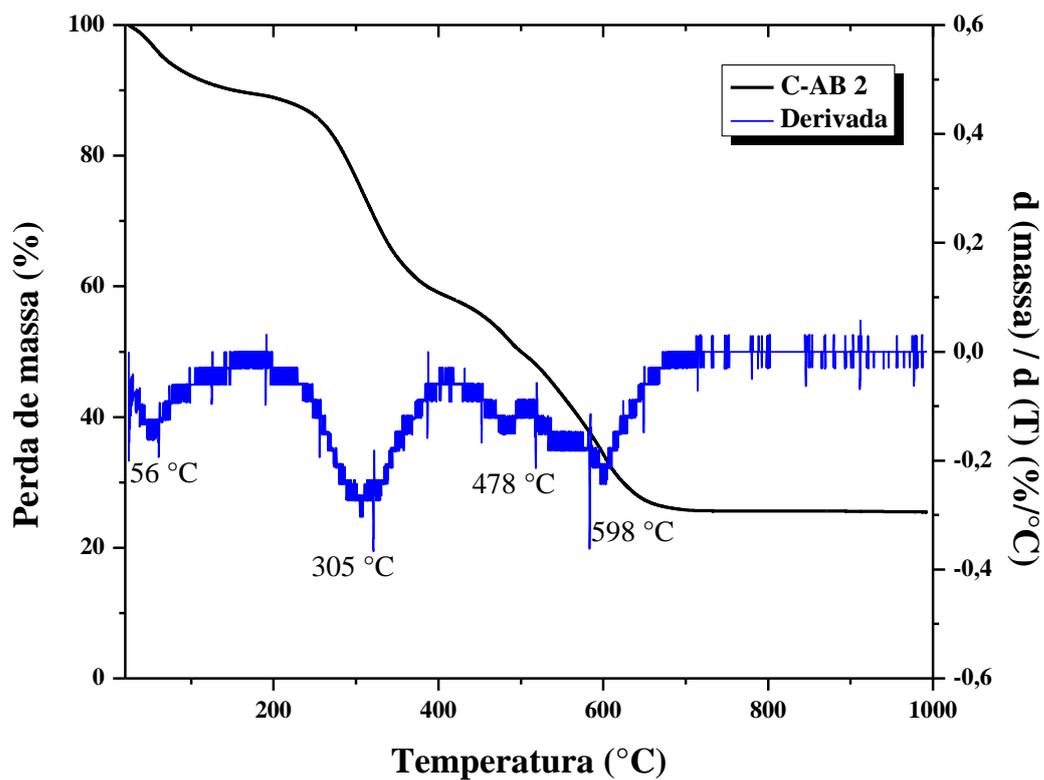
Anexo 202: Termograma do homopolímero H-C 7. Rampa de aquecimento de $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20^{\circ}C$ a $1.000^{\circ}C$.



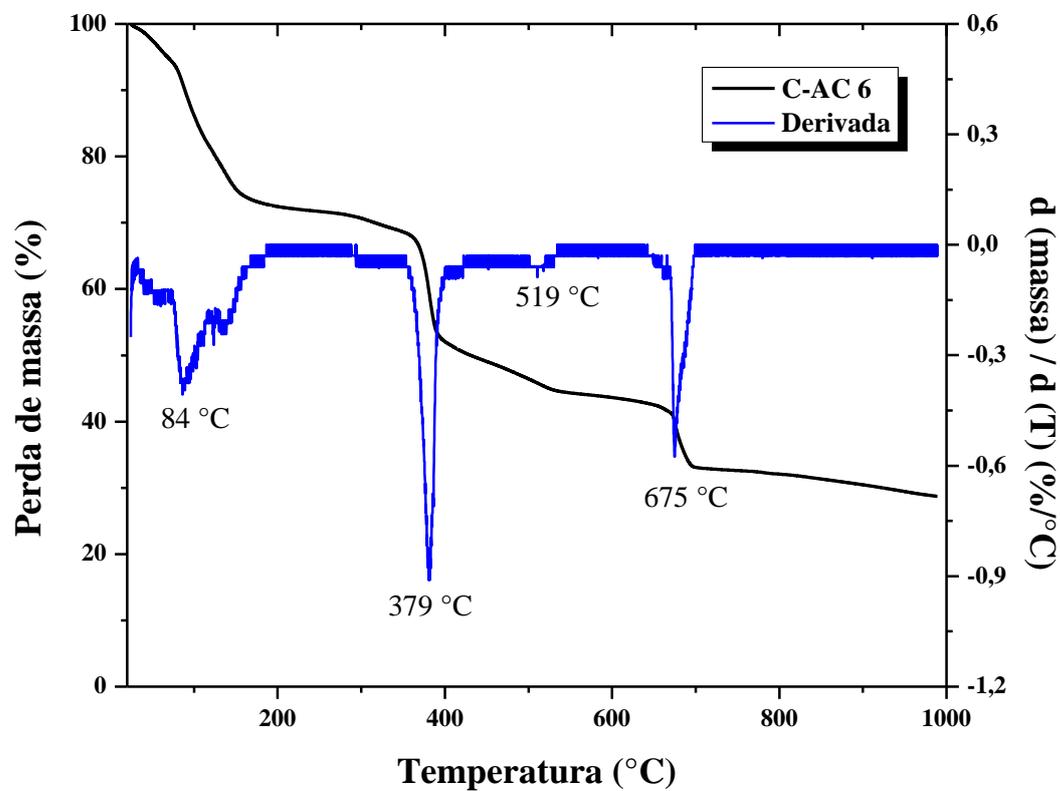
Anexo 203: Termograma do homopolímero H-A 8. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$.



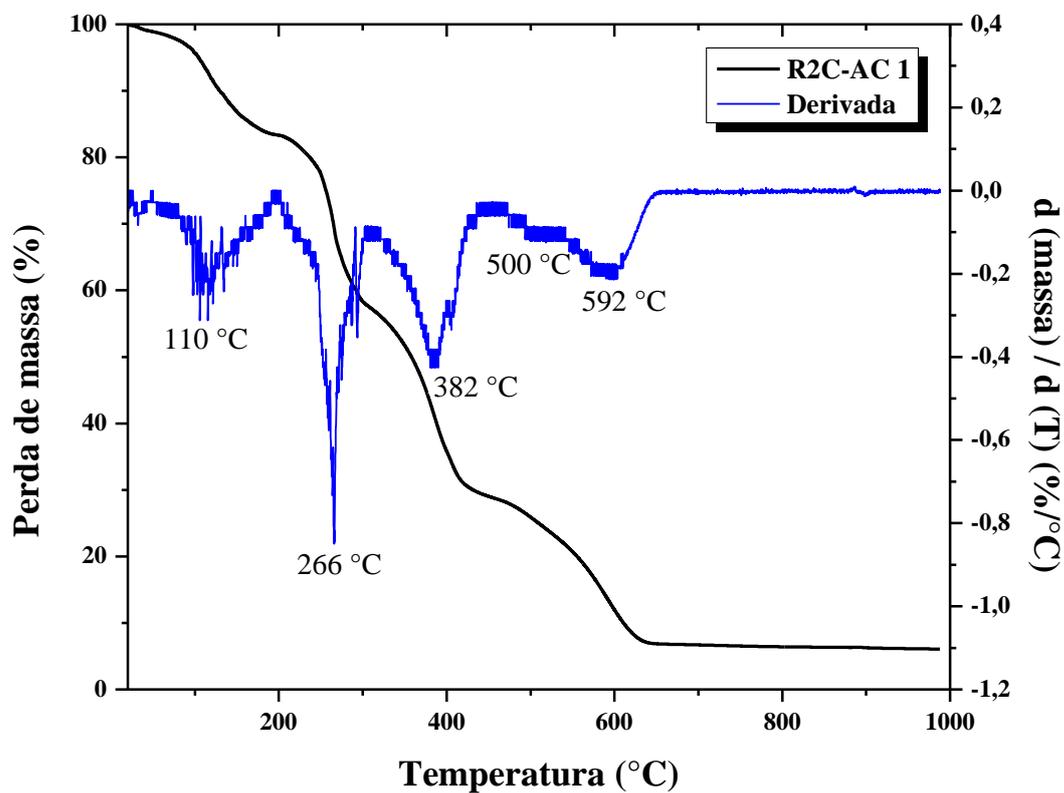
Anexo 204: Termograma do homopolímero C-AB 1. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$.



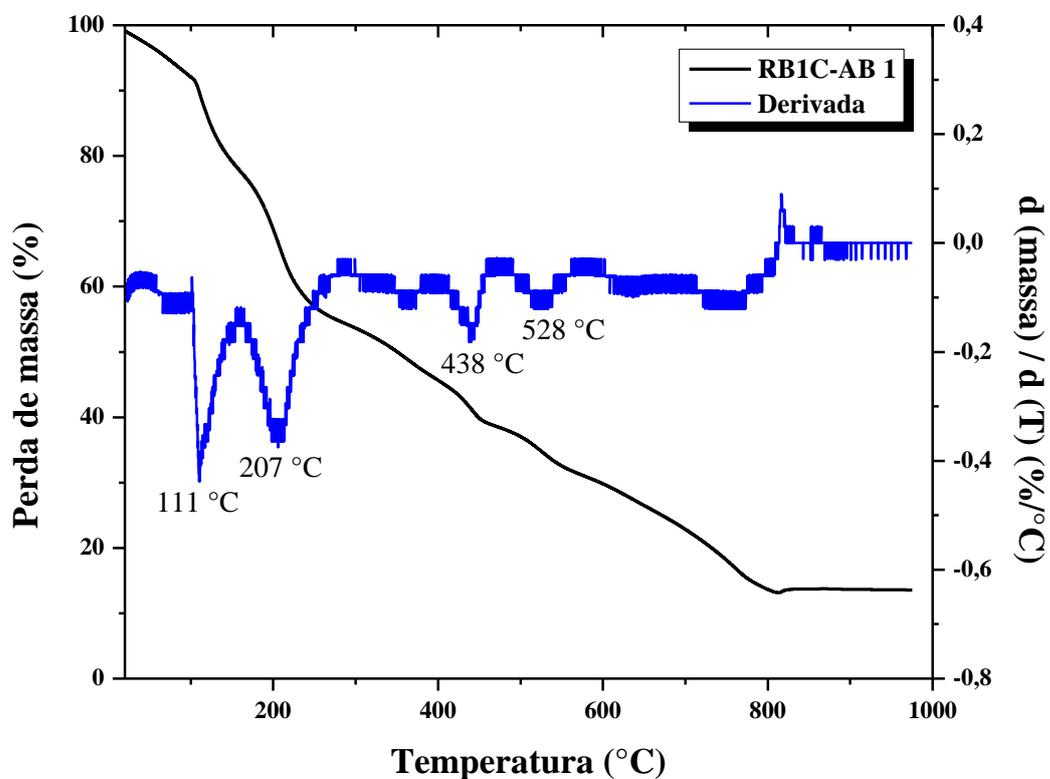
Anexo 205: Termograma do homopolímero C-AB 2. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



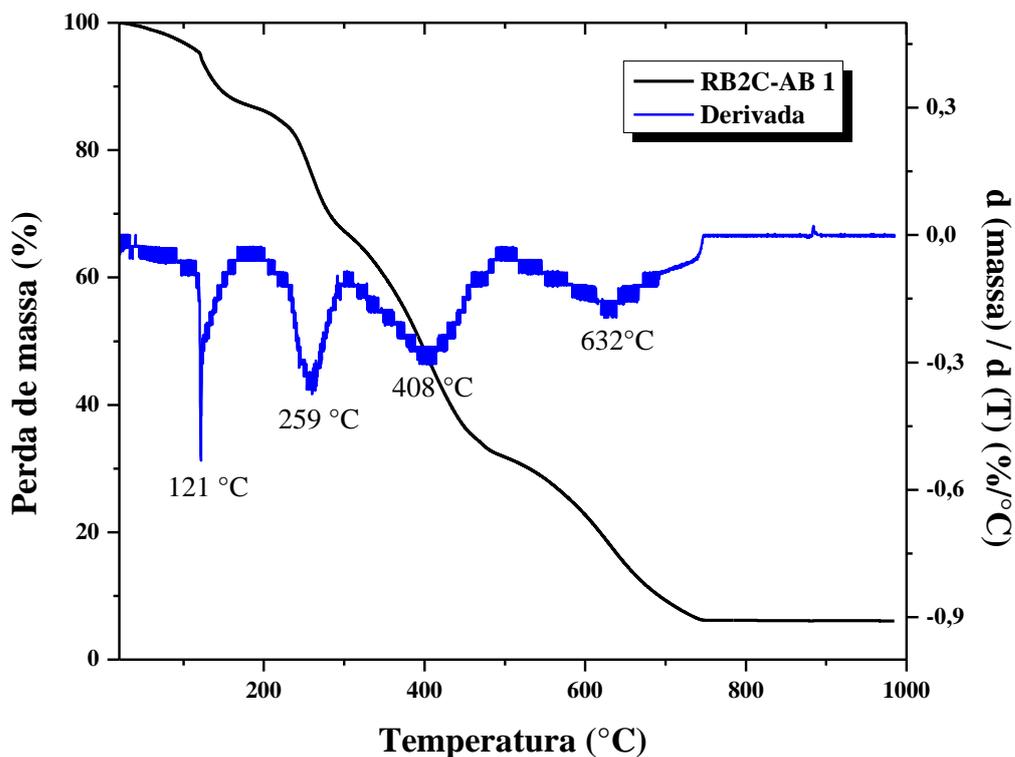
Anexo 206: Termograma do homopolímero C-AC 6. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



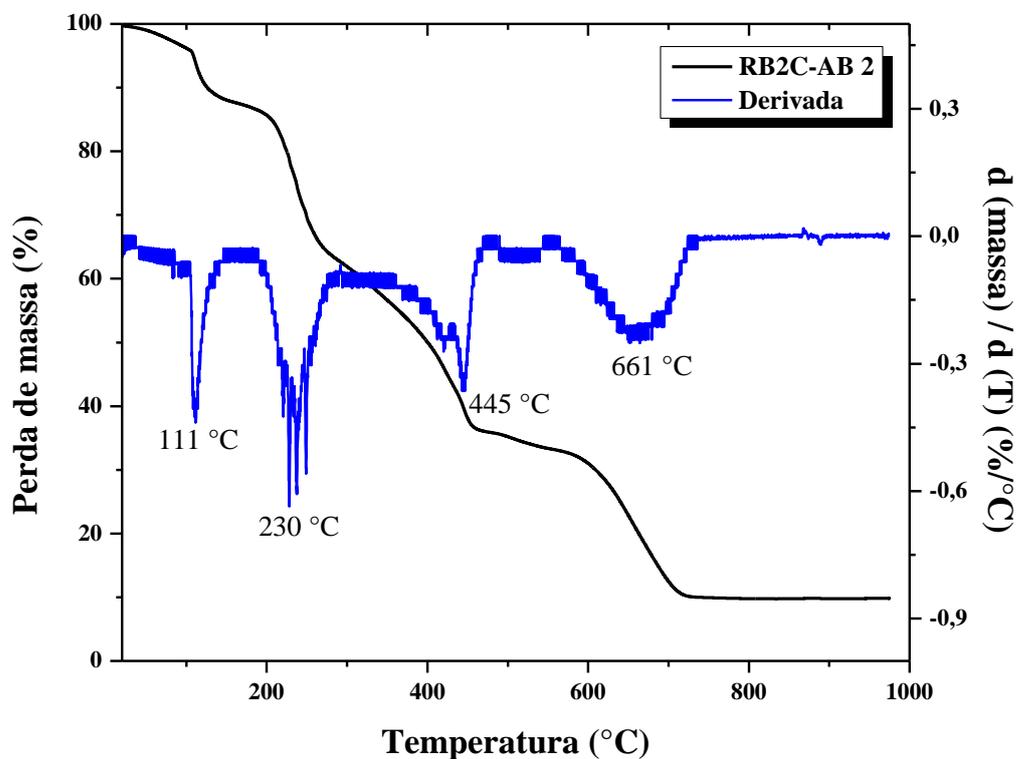
Anexo 207: Termograma do homopolímero R2C-AC 1. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Anexo 208: Termograma do homopolímero R1C-AB 1. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Anexo 209: Termograma do homopolímero R2C-AB 1. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Anexo 210: Termograma do homopolímero R2C-AB 2. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com faixa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.