

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RAQUEL SIMAS PEREIRA TEIXEIRA

**SISTEMAS POLIMÉRICOS RETICULADOS POR RADIAÇÃO  
UV COMO MODIFICADORES DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DAS FORMAÇÕES DURANTE A  
PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Rio de Janeiro  
2013

Raquel Simas Pereira Teixeira

**SISTEMAS POLIMÉRICOS RETICULADOS POR RADIAÇÃO  
UV COMO MODIFICADORES DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DAS FORMAÇÕES DURANTE A  
PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento  
Rodrigo José Correa

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2013

T266

Teixeira, Raquel Simas Pereira.

Sistemas poliméricos reticulados por radiação UV como modificadores das propriedades mecânicas das formações durante a perfuração de poços de petróleo. / Raquel Simas Pereira Teixeira – Rio de Janeiro : UFRJ/IQ, 2013.

167 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento e Rodrigo José Correa.

1. Química orgânica. 2. Perfuração . 3. Inibição de Folhelhos Reativos. 4. Radiação U I. Nascimento, Regina Sandra Veiga. (Orient.). II. Correa, Rodrigo José. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós Graduação em Química. IV. Título.

CDD: 547

**Raquel Simas Pereira Teixeira**

**SISTEMAS POLIMÉRICOS RETICULADOS POR RADIAÇÃO UV  
COMO MODIFICADORES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS  
FORMAÇÕES DURANTE A PERFURAÇÃO DE POÇOS DE  
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em

---

Prof. Regina Sandra Veiga Nascimento, PhD (Orientadora) (IQ/UFRJ)

---

Prof. Rodrigo José Correa, DSc (Orientador) (IQ/ UFRJ)

---

Prof. Regina Célia Reis Nunes, DSc (IMA/ UFRJ)

---

Prof. Aurélio Baird Buarque Ferreira , PhD (IQ/ UFRJ)

---

Prof. Elizabeth Roditi Lachter, DSc (IQ/ UFRJ)

---

Prof. Márcio Contrucci Saraiva de Mattos, Dsc (IQ/UFRJ)

*Dedico esta tese ao meu querido marido Eduardo por toda paciência e companheirismo, aos meus pais Edson Marco e Maria de Fátima por todo carinho e confiança e ao meu irmão Gustavo por todos os incentivos e conselhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, autor da vida, que esta presente em todos os momentos da minha vida.

Aos professores Regina Sandra e Rodrigo Correa, pela amizade, confiança e incentivo durante o desenvolvimento desta tese, onde seus conhecimentos foram indispensáveis. Obrigada!

Ao meu marido Eduardo, por todo companheirismo, compreensão e, principalmente, paciência, durante o desenvolvimento desta tese. Obrigada por sempre acreditar em mim!

Aos meus pais e meu irmão Gustavo, por todo amor e confiança depositado em mim durante a minha vida, por nunca me deixarem desistir nos momentos de fraqueza.

Aos membros da banca avaliadora, pela disponibilidade em avaliar esta tese.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da COPPE pela análise dos materiais obtidos nesta tese.

Aos amigos Alan Belvino e Mariana Gomes por estarem sempre prontos a colaborar com extrema simpatia.

Aos amigos dos laboratórios de Fotoquímica e Fluidos de Perfuração por toda ajuda prestada e pelo agradável convívio.

A todos que de alguma forma colaboraram com a elaboração desta tese.

## RESUMO

Teixeira, Raquel Simas Pereira, **Sistemas Poliméricos Reticulados por Radiação UV como Modificadores Das Propriedades Mecânicas Das Formações Durante a Perfuração De Poços De Petróleo**. Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento e Rodrigo José Correa, Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2013. Tese (Doutorado em Química).

O objetivo principal desta tese foi desenvolver um novo processo de inibição de folhelhos reativos a ser usado durante a perfuração de poços de petróleo. Este processo envolveu o uso do poli (óxido de etileno) (POE) e benzofenona como aditivos do fluido de perfuração, que ao entrar em contato com a rocha teve parte de sua estrutura fortemente adsorvida. A interação entre o POE e a argila foi verificada através de ensaios de adsorção. A reação de fotoreticulação apresentou uma constante de velocidade de  $1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , indicando a formação de um complexo entre os pares reagentes. O POE reticulado foi extensivamente caracterizado mostrando um rendimento dependente do tempo de irradiação, concentração de benzofenona e presença de oxigênio. Durante o estudo do efeito da concentração de benzofenona, foi observado que baixas concentrações e presença de oxigênio favorece a cisão da cadeia, enquanto a reticulação tem um efeito dominante em altas concentrações. O valor modulo de armazenamento ( $G'$ ) encontrado para alguns materiais foi maior que o do modulo de perda ( $G''$ ) sugerindo um comportamento predominantemente sólido-elástico, o qual foi corroborado pelo resultados de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados dos ensaios de rolamento mostraram que a radiação UV em sistemas com concentração de POE de 3,0% e benzofenona  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  aumenta a inibição dos folhelhos reativos.

## ABSTRACT

Teixeira, Raquel Simas Pereira, **Sistemas Poliméricos Reticulados por Radiação UV como Modificadores Das Propriedades Mecânicas Das Formações Durante a Perfuração De Poços De Petróleo**. Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento, Rodrigo José Correa, Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2013. Tese (Doutorado em Química).

The main objective of this thesis was to develop a new process of inhibition of shale reactivity to be used during oil well drilling. The process involved the use of poly (ethylene oxide) (PEO) and benzophenone as additive for the drilling fluid, which is able to strongly adsorb on the shale surface. Subsequently, the system would be irradiated with UV radiation, forming intermolecular crosslinking of the PEO chains and leaving the rock involved in a polymer film insoluble in water. The interaction between PEO and clay was verified through adsorption tests. The photochemical crosslinking reaction showed a rate constant of  $1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , indicating the formation of a complex between the reactants. The crosslinked PEO was fully characterized showing an yield dependency on the irradiation time, concentration of benzophenone and on the presence of oxygen. During the study of the effect of BP concentration, it was observed that low concentrations and the presence of oxygen favor chain scission, while crosslinking was the dominant effect at higher BP concentrations. The storage modulus ( $G'$ ) value for some of the materials was found to be higher than the loss module ( $G''$ ) suggesting a predominantly elastic solid-like behavior which was corroborated by the scanning electron microscopy (SEM) results. The rolling test results showed that the UV radiation in systems with concentration of POE up to 3.0% increased the inhibition of shales reactivity.

## ÍNDICE GERAL

|   | p.        |
|---|-----------|
| RESUMO .....  | 7         |
| ABSTRACT .....  | 8         |
| ÍNDICE GERAL .....  | 9         |
| LISTA DE ABREVIATURAS .....   | 14        |
| ÍNDICE DE EQUAÇÕES .....  | 16        |
| ÍNDICE DE FIGURA.....   | 17        |
| ÍNDICE DE QUADROS .....   | 23        |
| ÍNDICE DE TABELAS .....   | 24        |
| <br>  |           |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>25</b> |
| <b>1.1 Objetivo .....</b>   | <b>27</b> |
| 1.1.1 Objetivos Específicos .....                                       | 27        |
| <br>  |           |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                   | <b>29</b> |
| <b>2.1 Perfuração de Poços de Petróleo.....</b>                         | <b>29</b> |
| 2.1.1 Funções dos Fluidos de Perfuração .....                           | 30        |
| 2.1.2 Classificação dos Fluidos de Perfuração .....                     | 32        |
| 2.1.3 Fluidos de Base Aquosa .....                                      | 34        |
| <b>2.2 Instabilidade do Poço em Formações Fraturadas .....</b>          | <b>34</b> |
| 2.2.1 Métodos de Prevenção da Instabilidade do Poço .....               | 36        |
| 2.2.1.1 Usando a Pressão do Fluido de Perfuração.....                   | 36        |
| 2.2.1.2 Usando o Fortalecimento da Formação.....                        | 38        |
| <b>2.3 Argilas .....</b>  | <b>39</b> |
| 2.3.1 Estrutura das Argilas .....                                       | 40        |
| 2.3.2 Propriedades das Argilas .....                                    | 40        |
| 2.3.3 Esmectitas .....  | 41        |
| <b>2.4 Processos de Formação de Ligações Cruzadas em Polímeros.....</b> | <b>42</b> |
| 2.4.1 Ligações Cruzadas em Polímeros Usando Radiação UV .....           | 44        |
| 2.4.1.1 Formação de Estruturas Reticuladas .....                        | 47        |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.4.2 Hidrogel .....  | 50        |
| 2.4.3 Influência do Oxigênio no Processo de Reticulação .....         | 52        |
| 2.4.4 Polímeros Utilizados para Reação de Reticulação .....           | 53        |
| 2.4.4.1 Uso de Poli(óxido de etileno) para Formação de Hidrogel ..... | 55        |
| 2.4.4.2 Uso de Poli(álcool vinílico) para Formação de Hidrogel .....  | 57        |
| <b>2.5 Fotoquímica de Cetonas</b> .....                               | <b>58</b> |
| 2.5.1 Fotoiniciadores .....   | 60        |
| 2.5.1.1 Benzofenona .....   | 62        |
| <b>2.6 Fotólise por Pulso de Laser</b> .....                          | <b>65</b> |
| <br>  |           |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                   | <b>68</b> |
| <b>3.1 Materiais</b> .....  | <b>68</b> |
| 3.1.1 Polímeros .....   | 68        |
| 3.1.1.1 Poli(álcool vinílico) (PVA) .....                             | 68        |
| 3.1.1.4 Poli(óxido de etileno) (POE) .....                            | 69        |
| 3.1.2 Fotoiniciadores .....   | 70        |
| 3.1.2.1 1-Fenil 2- propanona.....                                     | 70        |
| 3.1.2.2 Benzofenona .....   | 71        |
| 3.1.3 Solventes .....   | 71        |
| 3.1.4 Reagentes .....   | 72        |
| <b>3.2 Métodos</b> .....  | <b>72</b> |
| 3.2.1 Estudo dos Fotoiniciadores .....                                | 73        |
| 3.2.1.1 Sulfonação da Benzofenona .....                               | 73        |
| 3.2.2 Estudo com Soluções Poliméricas .....                           | 73        |
| 3.2.2.1 Irradiação das Soluções – Método .....                        | 74        |
| a) Sistemas Formados por PVA e 1-fenil 2-propanona.....               | 74        |
| b) Sistemas Formados por POE e benzofenona .....                      | 75        |
| b.1) Solução em Diclorometano .....                                   | 75        |
| b.2) Solução Aquosa .....   | 75        |
| b.3) Solução em Clorofórmio .....                                     | 76        |
| c) Sistemas Formados por POE e Benzofenona Sulfonada .....            | 76        |
| 3.2.2.2 Análise Cinética – Fotólise por Pulso de Laser .....          | 77        |
| 3.2.3 Estudo de Sistemas de Hidrogéis Formados com POE .....          | 78        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.3.1 Teste de Inchamento .....   | 79        |
| a) Desvio Padrão do Teste de Inchamento .....                                       | 81        |
| 3.2.3.2 Análises Reológicas .....   | 81        |
| 3.2.3.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (GPC).....                            | 82        |
| 3.2.3.4 Análise Termogravimétrica – TGA .....                                       | 82        |
| 3.2.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) .....                      | 83        |
| 3.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                   | 83        |
| 3.2.3.7 Ensaios de Liberação e Adsorção de Azul de Metileno dos Hidrogéis.....      | 83        |
| a) Ensaio de Liberação de Azul de Metileno (AM) .....                               | 83        |
| b) Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno com os Hidrogéis .....                    | 84        |
| 3.2.4 Caracterização da Argila .....  | 84        |
| 3.2.4.1 Análise de Difração de Raios-X .....  | 84        |
| 3.2.4.2 Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica .....                               | 85        |
| 3.2.5 Sistemas Polímero – Argila .....  | 85        |
| 3.2.5.1 Ensaio de Adsorção dos Polímeros à Argila .....                             | 85        |
| 3.2.5.2 Difração de Raios-X .....   | 86        |
| 3.2.6 Análise do Sistema Polímero-argila Irradiado .....                            | 86        |
| 3.2.6.1 Ensaio de Irradiação .....  | 86        |
| a) Irradiação de Sistemas Formados por Cascalho e Solução Polimérica.....           | 86        |
| b) Irradiações de Sistemas Formados por Solução Polimérica e Cascalhos .....        | 87        |
| 3.2.6.2 Ensaio de Inibição de Folhelhos Reativos.....                               | 87        |
| a) Sistemas Formados por Cascalho e Solução Polimérica Irrradiados.....             | 87        |
| b) Sistemas Formados por Solução Polimérica Irrradiada com Adição ao Cascalho ..... | 88        |
| <br>  |           |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>  | <b>89</b> |
| <b>4.1 Caracterização da Benzofenona Sulfonada.....</b>                             | <b>89</b> |
| 4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho .....                               | 89        |
| 4.1.2 Caracterização Fotoquímica da Benzofenona Sulfonada .....                     | 92        |
| 4.1.2.1 Tempo de Meia-vida da Benzofenona e da Benzofenona Sulfonada.....           | 92        |
| 4.1.2.2 Energia do Estado Triplete da Benzofenona Sulfonada .....                   | 94        |
| <b>4.2 Ensaios de Irradiação das Soluções Orgânicas .....</b>                       | <b>94</b> |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.1 Irradiação das Soluções de Poli(óxido de etileno) (POE) e Benzofenona em Diclorometano.....                   | 94  |
| 4.2.2 Irradiação das Soluções de Poli(óxido de etileno) (POE) e Benzofenona em Clorofórmio.....                     | 96  |
| <b>4.3 Ensaios de Irradiação das Soluções Aquosas</b> .....   | 97  |
| 4.3.1 Irradiação das Soluções de Poli(álcool vinílico) (PVA) e 1-fenil 2-propanona.....                             | 97  |
| 4.3.2 Irradiação das Soluções Aquosas de Poli(óxido de etileno) e Benzofenona.....                                  | 97  |
| 4.3.2.1 Cálculo do Desvio Padrão do Teste de Inchamento .....   | 97  |
| 4.3.2.2 Efeito da Concentração do Poli (óxido de etileno) e do Tempo na Consistência das Amostras Irradiadas.....   | 98  |
| 4.3.2.3 Efeito da Concentração da Benzofenona do Tempo de Irradiação na Consistência das Amostras Irradiadas.....   | 100 |
| 4.3.2.4 Efeito da Presença do Oxigênio na Consistência das Amostras Irradiadas .....                                | 105 |
| 4.3.3 Irradiação das Soluções Aquosas de Poli(óxido de etileno) (POE) e Benzofenona Sulfonada .....                 | 107 |
| <b>4.4 Análise Cinética da Reação entre Benzofenona e POE</b> .....   | 108 |
| 4.4.1 Cinética da Reação entre a Benzofenona no Estado Excitado Triplete e o PEO.....                               | 108 |
| 4.4.1.1 Absorções no UV-VIS da Solução Aquosa de Benzofenona .....  | 108 |
| 4.4.1.2 Decaimento do Estado Excitado Triplete da Benzofenona ( $^3\text{BZF}^*$ ) pelo PEO .....                   | 108 |
| 4.4.1.3 Cinética de Reação da $^3\text{BZF}^*$ com o POE.....   | 113 |
| 4.4.2 Cinética de Reação da Benzofenona no Estado Excitado Triplete ( $^3\text{BZF}^*$ ) com Metanol e Etanol ..... | 115 |
| <b>4.5 Análise Reológica dos Sistemas Poliméricos Irradiados</b> .....  | 118 |
| 4.5.1 Efeito do Tempo de Irradiação na Viscosidade das Soluções a Altas Taxas de Cisalhamento .....                 | 119 |
| 4.5.2 Variação dos Módulos de Armazenamento ( $G'$ ) e Perda ( $G''$ ) em função da Frequência .....                | 121 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.5.3 Efeito do Tempo de Radiação nos Módulos de Perda (G') e Armazenamento (G'') .....                | 123        |
| <b>4.6 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (GPC) .....</b>   | <b>124</b> |
| <b>4.7 Análise Termogravimétrica – TGA .....</b>   | <b>127</b> |
| <b>4.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) dos Sistemas Poliméricos Irrradiados .....</b> | <b>129</b> |
| 4.8.1 Efeito da Concentração de Benzofenona no Processo de Reticulação ....                            | 130        |
| 4.8.2 Efeito do Tempo de Irradiação no Processo de Reticulação .....                                   | 131        |
| 4.8.3 Influência do Oxigênio no Processo de Reticulação .....  | 133        |
| <b>4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>   | <b>134</b> |
| 4.9.1 Efeito da Concentração de Benzofenona no Tamanho de Poros .....                                  | 134        |
| 4.9.2 Efeito do Tempo de Irradiação no Tamanho de Poros .....  | 137        |
| 4.9.3 Influência do Oxigênio no Tamanho de Poros .....   | 139        |
| <b>4.10 Ensaio de Liberação e Adsorção de Azul de Metileno dos Hidrogéis .....</b>                     | <b>141</b> |
| 4.10.1 Liberação de Azul de Metileno dos Hidrogéis .....   | 142        |
| 4.10.2 Adsorção de Azul de Metileno dos Hidrogéis .....  | 144        |
| <b>4.11 Caracterização da Argila .....</b>   | <b>145</b> |
| 4.11.1 Análise de Difração de Raios-X .....  | 145        |
| 4.11.2 Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica .....   | 146        |
| <b>4.12 Sistema Polímero-Argila .....</b>  | <b>148</b> |
| 4.12.1 Difração de Raios-X .....   | 148        |
| 4.12.2 Sistemas Polímero – Argila Irrradiados .....  | 151        |
| 4.12.2.1 Análise Visual dos Sistemas .....   | 151        |
| a) Sistemas Formados por Solução Aquosa .....  | 151        |
| b) Sistemas Formados por Solução Orgânica .....  | 155        |
| 4.12.2.2 Ensaio de Inibição de Folhelhos Reativos .....  | 156        |
| <b>5. RESULTADOS IMPORTANTES E CONCLUSÕES.....</b>   | <b>159</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>   | <b>161</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                  |   |
|------------------|---|
| AA               | Acrilamida                                    |
| Abs              | Absorção                                      |
| ABNT             | Associação Brasileira de Normas Técnicas      |
| AM               | Azul de Metileno                              |
| API              | American Petroleum Institute                  |
| ASTM             | American Society for Testing and Materials    |
| Bzf              | Benzofenona                                   |
| $^3\text{BZF}^*$ | Estado Excitado Triplete da Benzofenona       |
| DNA              | Ácido Desoxirribonucléico                     |
| DRX              | Difração de Raio-x                            |
| FTIR             | Espectroscopia no Infra-Vermelho              |
| G'               | Módulo de Armazenamento                       |
| G''              | Módulo de Perda                               |
| GPC              | Cromatografia de Exclusão por Tamanho         |
| HPAm             | Poliacrilamida parcialmente hidrolisada       |
| HOMO             | Highest Occupied Molecular Orbital            |
| ISC              | Cruzamento entre sistemas                     |
| IC               | Conversão interna                             |
| LACES            | Laboratório de catálise e energia sustentável |
| LUMO             | Lowest Unoccupied Molecular Orbital           |
| MM               | Massa Molar                                   |
| PAAm             | Poli (ácido acrílico metacrilato)             |
| POE              | Poli (óxido de etileno)                       |
| PVA              | Poli (álcool vinílico)                        |
| SI               | Sistema Internacional                         |
| PVME             | Poli (vinil-metil-éter)                       |
| PVP              | Poli (pirrolidona vinílica)                   |
| TAC              | Trietilcianurato                              |
| TGA              | Análise Termogravimétrica                     |

UV

Ultravioleta

UV-VIS

Ultravioleta Visível

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

|  |     |
|--|-----|
| Equação 1: Absorbância .....                         | 66  |
| Equação 2: Percentagem de Gelatinização .....        | 80  |
| Equação 3: Constante de Velocidade de Supressão..... | 114 |
| Equação 4: Quantidade de luz absorvida.....          | 142 |

## ÍNDICE DE FÍGURAS

### CAPÍTULO 2

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1: Esquema de uma sonda de perfuração.....  | 30 |
| Figura 2.2: Contrabalanceamento da pressão dos fluidos das formações através da pressão exercida pelo fluido de perfuração, evitando a contaminação de fluidos indesejáveis..... | 31 |
| Figura 2.3: Esquema das fases de perfuração de um poço .....   | 33 |
| Figura 2.4: a) Diagrama esquemático de uma unidade e de folhas a) octaédricas de alumina e b) tetraédricas de alumina.....   | 40 |
| Figura 2.5: Representação esquemática do empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica, formando a camada.....   | 41 |
| Figura 2.6: Esquema de reação de fotopolimerização .....   | 45 |
| Figura 2.7: Esquema de reação de fotoreticulação .....   | 45 |
| Figura 2.8: Esquema do processo de fotoreticulação do polietileno a partir do monômero. ....   | 46 |
| Figura 2.9: Formação de ligações cruzadas intermoleculares. ....   | 48 |
| Figura 2.10: Formação de ligações cruzadas intramoleculares .....  | 48 |
| Figura 2.11: Esquemas representativos das estruturas dos hidrogéis (a) químico e ( b) físico .....   | 51 |
| Figura 2.12: Esquema proposto para retículos de um hidrogel no (a)estado seco e (b) inchado.....   | 52 |
| Figura 2.13: Esquema de reações do POE na presença de oxigênio .....   | 53 |
| Figura 2.14: Esquema da reação de geração dos macro-radicaís do PVA pela benzofenona .....   | 58 |
| Figura 2.15 : Diagrama de Jablonski: principais processos que podem ocorrer com uma molécula. ....   | 59 |
| Figura 2.16: Mecanismo de formação de radicaís para fotoiniciadores do tipo I. ....  | 60 |
| Figura 2.17: Mecanismo de formação de radicaís para fotoiniciadores do tipo II .....   | 61 |
| Figura 2.18: Foto-excitação e decaimento da benzofenona.....   | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.19: Estruturas dos derivados da benzofenona contendo grupos cloreto de trimetilamônio e de sulfato de sódio..... | 64 |
| Figura 2.20: Estrutura do cloreto de 4-(benzoil-benzil)trimetilamônio .....   | 64 |
| Figura 2.21: Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser .....   | 65 |
| Figura 2.22: Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser .....   | 66 |
| Figura 2.23: Exemplo de sinal registrado no osciloscópio resultante do decaimento de um transiente .....                  | 67 |

### CAPÍTULO 3

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.1: Estrutura do PVA .....  | 69 |
| Figura 3.2: Estrutura do POE .....  | 69 |
| Figura 3.3: Estrutura da 1-fenil 2-propanona.....   | 70 |
| Figura 3.4: Estrutura da Benzofenona .....  | 71 |
| Figura 3.5: Reator Fotoquímico .....  | 74 |
| Figura 3.6: Laser Flash Fotólise .....  | 78 |
| Figura 3.7: Aspecto de amostra típica antes, durante e após teste de inchamento para amostras de POE irradiada na presença de benzofenona ..... | 80 |
| Figura 3.8: Estrutura do Azul de Metileno.....  | 85 |
| Figura 3.9: Estufa de rolamento .....   | 88 |

### CAPÍTULO 4

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.1: Espectros de infravermelho da benzofenona (a) antes e (b) depois do processo de sulfonação.....  | 90 |
| Figura 4.2: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( <sup>3</sup> BZF*).....  | 92 |
| Figura 4.3: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona sulfonada.   | 93 |
| Figura 4.4: Dependência da percentagem de gelatinização com o tempo de irradiação do hidrogéis formados a partir da solução 3,0% de POE e $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L utilizando reatores com diferentes potências..... | 95 |
| Figura 4.5: Consistência dos hidrogéis pegajosos.....  | 96 |
| Figura 4.6: Percentagem de gelatinização das amostras replicatas .....   | 98 |
| Figura 4.7: Consistência dos hidrogéis formados: (a) Hidrogel pegajoso; (b) Hidrogel mole .....  | 99 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.8: Aumento da consistência dos hidrogéis formados com tempo de irradiação.....  | 100 |
| Figura 4.9: Dependência da percentagem de gelatinização com o tempo para hidrogéis formados a partir de soluções 3,0% POE com diferentes concentrações de benzofenona.....                 | 102 |
| Figura 4.10: Dependência da percentagem de gelatinização com o tempo de irradiação para hidrogéis formados a partir de soluções 3,0% POE e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona. .... | 103 |
| Figura 4.11: Reação de geração dos macro-radicaís do POE, pelo estado triplete da benzofenona. . ....  | 104 |
| Figura 4.12: Reação de recombinação de dois macro-radicaís.....  | 104 |
| Figura 4.13: Reações de quebra da cadeia principal do macro-radical.....   | 105 |
| Figura 4.14: Espectro de absorção da $^3\text{BZF}^*$ utilizando laser 266 nm (sem POE) não irradiadas .....   | 109 |
| Figura 4.15: Decaimento da $^3\text{BZF}^*$ pelo POE em 520 nm (laser 266nm).....  | 109 |
| Figura 4.16: Decaimento da $^3\text{BZF}^*$ pelo POE em 520 nm ( laser 355nm) .....  | 110 |
| Figura 4.17: (a) Espectro de absorção da $^3\text{BZF}^*$ (b) Espectro de absorção do radical cetila, (benzofenoíla) com laser 266 nm.....   | 111 |
| Figura 4.18: (a) Espectro de absorção da $^3\text{BZF}^*$ (b) Espectro de absorção do radical cetila, (benzofenoíla) com laser 355 nm.....   | 112 |
| Figura 4.19: Dependência de $k_1$ com concentração molar do POE com laser 266 nm .....   | 113 |
| Figura 4.20: Dependência de $k_1$ com a concentração molar do POE com laser 355 nm .....   | 113 |
| Figura 4.21: Dependência de $k_1$ com a concentração molar do POE, com a benzofenona solubilizada em metanol (1% v/v) e água.....  | 114 |
| Figura 4.22: Dependência de $k_1$ com a concentração molar do POE, com a benzofenona solubilizada em etanol (1% v/v) e água.....   | 115 |
| Figura 4.23: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( $^3\text{BZF}^*$ ) após adição de metanol.....  | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.24: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( $^3\text{BZF}^*$ ) após adição de etanol .....  | 116 |
| Figura 4.25: Dependência da $k_1$ com a concentração molar do metanol.....   | 117 |
| Figura 4.26: Dependência da $k_1$ com a concentração molar do etanol .....   | 118 |
| Figura 4.7: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento da solução 2,0 % POE e $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L benzofenona irradiada em diferentes tempos .....   | 119 |
| Figura 4.28: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento da solução 3,0 % POE e $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L benzofenona irradiada em diferentes tempos .....  | 120 |
| Figura 4.29: Reação de fotooxidação dos macro-radicaís de POE .....  | 121 |
| Figura 4.30: Curvas de variação dos módulos de armazenamento ( $G''$ ) e de perda ( $G'$ ) em função da frequência, de solução de 2,0% POE e $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L benzofenona, irradiada de 15 a 240 minutos ..... | 122 |
| Figura 4.31: Dependência do módulo de armazenamento ( $G'$ ) com o tempo de irradiação da solução 2,0 % POE e $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L .....   | 123 |
| Figura 4.32: Dependência do módulo de perda ( $G''$ ) com o tempo de irradiação da solução 2,0 % POE e $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L .....  | 124 |
| Figura 4.33: Cromatogramas da solução de 3,0 %POE e $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L de benzofenona irradiada em diferentes tempos.....  | 125 |
| Figura 4.34: Cromatogramas da solução de 3,0 %POE e $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L de benzofenona irradiada por 16 horas .....   | 126 |
| Figura 4.35 Resultado da perda de massa das amostras, com e sem irradiação, em função da temperatura .....   | 127 |
| Figura 4.36: Resultado da derivada da TGA em função da temperatura das amostras com e sem irradiação.....  | 128 |
| Figura 4.37: Espectros de Infravermelho dos filmes de 3,0% POE e 3,0% POE + $5 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona .....  | 129 |
| Figura 4.38: Espectros de infravermelho dos sistemas obtidos com diferentes concentrações de benzofenona após 0,5 h de irradiação.....   | 131 |
| Figura 4.39: Espectros de infravermelho dos filmes obtidos a partir da solução de 3,0% POE antes e depois de 40 horas de irradiação .....  | 132 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.40: Espectros de infravermelho dos filmes obtidos a partir da solução de 3,0% POE e $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L de benzofenona após diferentes tempos de irradiação .....   | 132 |
| Figura 4.41: Espectros de infravermelho dos hidrogéis obtidos a partir da solução 3,0% POE e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona em diferentes tempos de irradiação .....   | 133 |
| Figura IV.42: Espectros de infravermelho do filme obtido a partir da solução 3,0% POE e dos hidrogéis a partir da solução 3,0% POE + $5 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona com e sem oxigênio após 2 horas de irradiação .....                                  | 134 |
| Figura 4.43 : Micrografia dos filmes da solução de 3,0 % POE e $1,0 \times 10^{-4}$ e do hidrogel a partir da solução 3,0% e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona, antes e após 16 horas de irradiação, com ampliação de 100 x .....                         | 135 |
| Figura 4.44 : Micrografia dos filmes obtidos da solução de 3,0 % POE e $1,0 \times 10^{-4}$ e do hidrogel a partir da solução 3,0% e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona, antes e após 16 horas de irradiação, com ampliação de 1000 x .....                | 136 |
| Figura 4.45: Micrografia do filme obtido a partir da solução de 3,0 % POE e $1,0 \times 10^{-4}$ e dos hidrogéis a partir da solução 3,0% e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona antes e após 4,0; 5,0 e 8,0 horas de irradiação (ampliação 5000)            | 137 |
| Figura 4.46: Micrografia do filme obtido a partir da solução de 3,0 % POE e $1,0 \times 10^{-4}$ e dos hidrogéis a partir da solução 3,0% e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona antes e após 4,0; 5,0 e 8,0 horas de irradiação (ampliação de 10000x) ..... | 138 |
| Figura 4.47: Micrografia dos hidrogéis a partir da solução 3,0% e $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de benzofenona na presença e ausência de oxigênio .....  | 140 |
| Figura 4.48: Espectro de absorção do azul de metileno .....   | 141 |
| Figura 4.49: Curva padrão do azul de metileno a 665 nm .....  | 142 |
| Figura 4.50: Efeito do tempo de irradiação, a 665 nm, usado para a obtenção dos hidrogéis, na concentração de azul de metileno liberada em água destilada .....   | 143 |
| Figura 4.51: Efeito do tempo de irradiação na concentração do azul de metileno presente na água em que os hidrogéis ficaram imersos .....   | 144 |
| Figura 4.52: Difratoograma de raios-X da argila natural.....  | 145 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.53: Curva de calibração do azul de metileno para o ensaio de capacidade de troca catiônica .....   | 147 |
| Figura 4.54: Difratoograma de raios-X da argila + água .....  | 149 |
| Figura 4.55: Difratoograma de raios-X da argila + solução de 3.0% POE + 5.0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L Bzf .....  | 152 |
| Figura 4.56 : Fotografia dos cascalhos (a) antes e (b) depois de 3 horas em água, e dos cascalhos molhados com solução polimérica (c) antes e (d) depois de 3 horas em contato com a água .....                                     | 152 |
| Figura 4.57: Fotografia dos cascalhos molhados com solução polimérica irradiada por 1 hora (a)antes e (b) depois de 3 horas em contato com água .....   | 153 |
| Figura 4.58: Fotografia dos cascalhos irradiados em tubo de ensaio (a) antes ( b) depois de 3 horas em contato com água, e dos cascalhos irradiados em placa de petri (ca) antes de (d) depois de 3 horas em contato com água ..... | 154 |
| Figura 4.59: Fotografia dos sistemas argila-polímero (a) sem irradiação e (b) irradiado por 4 horas após 1 horas em água .....  | 155 |
| Figura 4.60 : Fotografia dos sistemas argila-polímero a) sem irradiação e b) irradiado por 4 horas após 24 horas em água .....  | 156 |
| Figura 4.61: Resultado do efeito da irradiação na inibição de cascalho molhados com Solução 3,0% POE e 5,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L Bzf .....   | 157 |
| Figura 4.62: Teores de sólido recuperados e sólidos que mantiveram a granulação original dos diferentes sistemas testado .....  | 158 |

## ÍNDICE DE QUADROS

|   |     |
|---|-----|
| Quadro IV.1: Siglas da Tabela IV.14 ..... | 148 |
|---|-----|

## ÍNDICE DE TABELAS

### CAPÍTULO 3

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1: Características do PVA fornecidas pelo fabricante .....                     | 69 |
| Tabela 3.2: Características do PEO fornecidas pelo fabricante .....                     | 70 |
| Tabela 3.3: Características da 1-fenil 2-propanona fornecidas pelo fabricante .....     | 70 |
| Tabela 3.4: Características da benzofenona fornecidas pelo fabricante .....             | 71 |
| Tabela 3.5: Características dos solventes fornecidas pelo fabricante .....              | 72 |
| Tabela 3.6 : Características dos reagentes fornecidas pelo fabricante.....              | 72 |
| Tabela 3.7: Valores para os parâmetros variados no processo de reticulação do POE ..... | 76 |
| Tabela 3.8: Condições utilizadas nos lasers .....                                       | 78 |
| Tabela 3.9: Descrição das amostras replicatas.....                                      | 81 |

### CAPÍTULO 4

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 4.1: Bandas de absorção no infravermelho da benzofenona e benzofenona sulfonada.....                                    | 91  |
| Tabela 4.2: Desvio padrão das amostras duplicadas. ....  | 98  |
| Tabela 4.3: Aspecto das soluções de POE e benzofenona $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L após irradiação .....                         | 99  |
| Tabela 4.4: Aspectos das soluções de POE 3,0% e benzofenona após a irradiação .....  | 101 |
| Tabela 4.5: Aspecto das soluções de POE e benzofenona após a irradiação, na presença e na ausência de oxigênio .....           | 106 |
| Tabela 4.6: Aspectos das soluções de POE e benzofenona sulfonada após a irradiação na presença e na ausência de oxigênio ..... | 107 |
| Tabela 4.7: Concentrações e absorções das soluções de POE e Benzofenona .....  | 108 |
| Tabela 4.8: Bandas de absorção no infravermelho do POE.....  | 130 |
| Tabela 4.9: Absorção e concentração molar das águas obtidas após 10 dias de imersão dos hidrogéis .....                        | 143 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 4.10: Espaçamentos interlamelares e valores de $2\theta$ para a argila natural.....   | 146 |
| Tabela 4.11: Resultados utilizados na construção da curva de calibração do azul de metileno.....                                       | 147 |
| Tabela 4.12: Diluições, leituras e cálculos.....   | 148 |
| Tabela 4.13: Espaçamentos interlamelares e valores de $2\theta$ para a argila hidratada e a argila tratada com POE e benzofenona ..... | 150 |
| Tabela 4.14: Espaçamentos interlamelares das amostras de argila .....  | 150 |

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

O petróleo, desde a sua descoberta vem se tornando cada vez mais importante para a civilização. Aviões, trens, carros, navios e motocicletas têm sido movidos pela energia gerada pela combustão de seus derivados. Além disso, outros produtos como eteno, buteno, butano e benzeno são utilizados como matéria-prima para a indústria petroquímica, originando inúmeros produtos materiais, tais como plásticos, fibras e borrachas.

Devido a essas inúmeras aplicações, o consumo de petróleo cresceu fortemente no século passado, e particularmente no Brasil o consumo de energia sofreu alterações a partir de 1979, devido à segunda grande alta no preço do petróleo, decorrente do início da guerra entre Irã e Iraque.

O ritmo acelerado das descobertas de petróleo no Brasil a partir dos anos 80, levou o País se situar, como o quarto no mundo em termos de aumento do volume de reservas, no período entre 2000 e 2010 (British Petroleum of Energy World 2011) (FARAH, 2012). Assim, a exploração de poços de petróleo tem tido um papel fundamental neste cenário em que o País se encontra.

Na exploração de um poço de petróleo, as formações perfuradas são constituídas de aproximadamente 75% de folhelhos, e mais de 90% dos problemas relacionados à instabilidade do poço estão relacionadas aos folhelhos reativos à água.

Durante as operações de perfuração, é de extrema importância que a estabilidade das paredes do poço seja mantida. As interações físico-químicas entre folhelhos reativos à água e os fluidos de perfuração a base de água podem levar ao inchamento do folhelho e até ao desmoronamento do poço. As mudanças na pressão de poros das rochas perfuradas têm também uma forte influência na estabilidade das paredes do poço durante a perfuração da rocha. Com o aumento da profundidade, ocorre normalmente um aumento da pressão de poros. Por outro lado, é importante que o fluido de perfuração forneça sempre uma pressão maior que a pressão de poros da rocha para evitar que os fluidos existentes na formação (água, gases, óleo) invadam o poço. Ao mesmo tempo, essa pressão exercida pelo fluido de perfuração deve ser menor que a pressão máxima que a rocha pode suportar, para que não ocorram fraturas e a consequente perda de fluido de perfuração para o interior da formação, a chamada perda de circulação. Esses processos levam a “janelas de trabalho” para a pressão a ser exercida pelo fluido de perfuração cada vez mais estreitas, aumentando o risco de que venha a ocorrer fraturas na rocha, e até ao colapso do poço.

A Instabilidade dos poços é um dos desafios mais importantes durante a perfuração de formações fraturadas e instáveis. A estabilidade de poços nesse cenário requer uma consideração cuidadosa das tensões *in situ*, da resistência mecânica da rocha, da pressão de poros, da pressão no fluido do poço e das características dos fluidos de perfuração (SOROUSH & SAMPAIO, 2006).

A busca por um sistema a base de água altamente inibidor e fortalecedor das formações tem sido de interesse contínuo da indústria de fluidos de perfuração (ROSA et al, 2005). Sendo assim, existe um grande interesse no desenvolvimento de sistemas poliméricos, favoráveis ao meio ambiente, que possam ser utilizados como inibidores de folhelhos reativos e no controle de perda de fluido, e que também proporcionem o fortalecimento de formações frágeis ou fraturadas durante a perfuração de poços de petróleo.

Vários autores têm investido no desenvolvimento de sistemas que poderiam atuar no fortalecimento das formações frágeis. Deolarte e outros (2009) utilizaram um copolímero organicamente reticulado de acrilamida e acrilato de t-butila para reforçar um reservatório de carbonato naturalmente fraturado. Em outro trabalho, Romero-Zeron e outros (2008) usaram um gel altamente reticulado baseado em poliacrilamida parcialmente hidrolisada [(HPAm)/Cr(3)] para fortalecer as formações naturalmente fraturadas.

Portanto, seria interessante o desenvolvimento de um fluido a base de água com polímeros que pudesse ser reticulado com radiação UV antes ou durante a perfuração de formações frágeis.

## **1.1 OBJETIVO**

O objetivo desta tese de doutorado é desenvolver um sistema de polímero reticulável com radiação UV capaz de aumentar a resistência mecânica das paredes do poço, para vir a ser usado no processo de perfuração de poços de petróleo. Este mecanismo seria baseado na interação do polímero com a rocha, seguida da irradiação de luz UV para a formação de um material polimérico reticulado, insolúvel, a fim de deixar a rocha envolvida neste material e com uma maior resistência mecânica. O material polimérico deverá apresentar uma alta densidade de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, para obter alta resistência mecânica.

### **1.1.1 Objetivos Específicos**

- Estudar reações de reticulação de polímeros em solução aquosa e orgânica, através de radiação UV, na presença de fotoiniciadores;
- Estudar os processos de adsorção em sistemas aquosos formados por polímero e argila para avaliar se ocorre interação;

- Desenvolver uma nova metodologia de análise de hidrogéis utilizando azul de metileno.
- Avaliar o processo de inibição de folhelhos ocorrido em sistemas aquosos e orgânicos, formados por polímeros e argila irradiados.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Apresenta-se neste capítulo uma revisão da literatura sobre perfuração e instabilidade de poços de petróleo, argilas, ligações cruzadas em polímero, radiação, fotoquímica de cetonas e fotólise por pulso de laser. Em primeiro lugar será apresentada uma revisão sobre os tipos de perfuração, os fluidos utilizados para as mesmas e os métodos de prevenção da instabilidade dos poços.

Em relação às argilas, serão descritas as propriedades, estruturas, e o grupo das esmectitas. Posteriormente, será feita uma revisão sobre os diferentes tipos de radiação incluindo a radiação de sistemas poliméricos e sobre os processos de formação de ligações cruzadas em polímeros. Por último, será incluída uma revisão sobre fotoiniciadores e fotólise por pulso de laser.

#### **2.1 Perfuração de Poços de Petróleo**

A perfuração de um poço de petróleo é realizada através de uma sonda rotativa, onde as rochas são perfuradas pela ação da rotação e do peso aplicados a uma broca existentes na extremidade de uma coluna de perfuração. Os fragmentos da rocha, chamados de cascalhos, são removidos continuamente através de um fluido de perfuração, o qual é injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração através da cabeça de injeção, e retorna à superfície através do espaço anular formado pelas paredes do poço e a coluna. Em seguida o fluido passa por peneiras e centrífugas para a retirada dos cascalhos. Caso haja a necessidade, o fluido sofre uma rápida correção em sua formulação e volta para o tanque de onde será novamente bombeado para o poço (figura 2.1). Quando atingida determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada do poço e uma coluna de revestimento é descida no poço, seguida da operação de cimentação. Em

decorrência deste cenário, um poço é perfurado em diversas fases, caracterizadas pelos diferentes diâmetros das brocas.

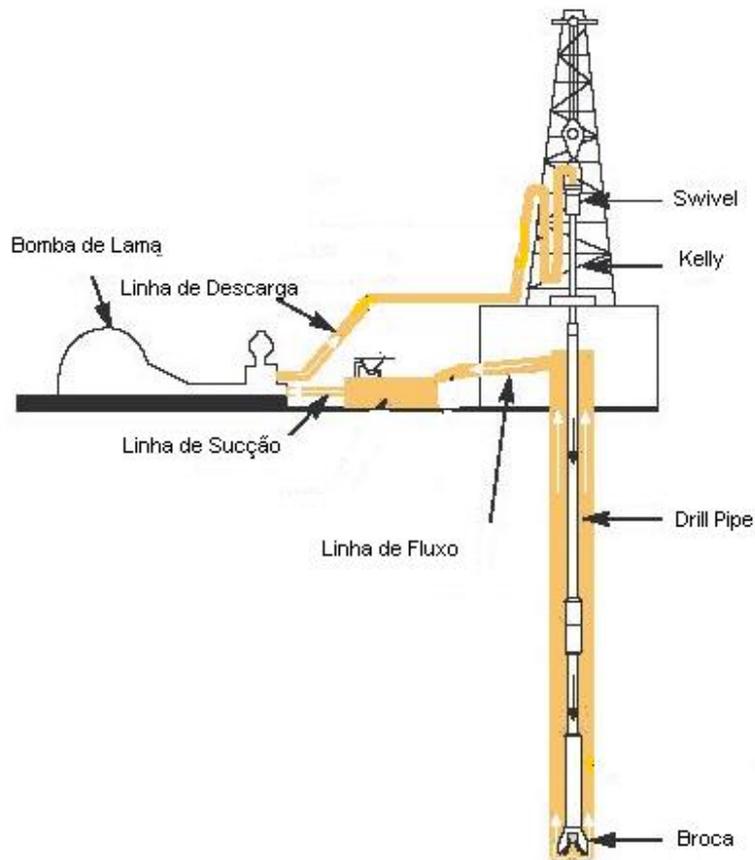


Figura 2.1: Esquema de uma sonda de perfuração.

### 2.1.1 Funções dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são de uma maneira geral, sistemas multifásicos, que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções.

Durante o processo de perfuração, o fluido de perfuração desempenha um papel essencial. Suas funções incluem carrear os cascalhos gerados pela broca até a superfície, limpar, resfriar e lubrificar a broca, reduzir o atrito da coluna de

perfuração com a parede do poço e formar um reboco capaz de estabilizar a parede do poço durante a perfuração. Além disso, é importante ainda que o fluido de perfuração seja biodegradável, não tóxico, economicamente viável, e que não seja corrosivo.

O fluido de perfuração é responsável por manter equilibrada a pressão hidrostática do sistema (figura 2.2), além de promover a rotação da broca através da sua passagem a alta pressão.

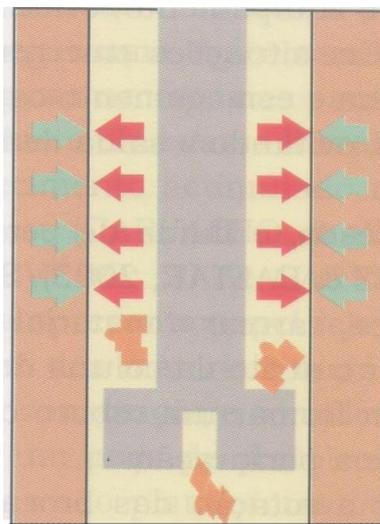


Figura 2.2: Contrabalanceamento da pressão dos fluidos das formações através da pressão exercida pelo fluido de perfuração, evitando a contaminação de fluidos indesejáveis.

Quando, por exemplo, se atinge uma formação contendo água, gás ou óleo, estes se encontram a pressões extremamente elevadas, oriundas do peso das rochas acima e também da lâmina de água, no caso de poços no mar. Esta elevada pressão pode provocar uma rápida e abrupta invasão dos fluidos da formação, para o interior do poço. Isto constitui um grave acidente, podendo provocar incêndios e explosões no poço. Assim, a pressão fornecida pelo fluido de perfuração deve ser superior à pressão dos fluidos contidos nas formações. Apesar da clara necessidade de o fluido de perfuração apresentar pressão hidrostática superior à da formação geológica, esta pressão não deve ser alta a ponto de promover a sua entrada na formação, ou a fratura das rochas da parede do poço.

Outra característica importante do fluido de perfuração é a tixotropia. Esta propriedade reológica, conferida pela presença de argila ou outros modificadores reológicos, faz com que o fluido passe da forma sol para a forma gel no momento em que o fluxo de bombeio do fluido é interrompido, por razões como, por exemplo, para a troca de broca. Assim, a formação do gel evita que os cascalhos presentes em centenas de metros de coluna de fluido tenham a tendência de descer e se depositar no fundo da fase perfurada do poço, pela ação da gravidade. Após o reinício do bombeio, o fluido passa da forma gel para a forma sol e pode ser bombeado normalmente através do sistema.

Os fluidos de perfuração desempenham várias funções na perfuração do poço e se suas propriedades forem incorretas, a segurança e a economia da perfuração podem ser seriamente comprometidas. Para cada fluido de perfuração, seus comportamentos são importantes para garantir operações de perfuração com sucesso. Ao selecionar o tipo mais adequado de fluido de perfuração, diversos fatores devem ser considerados, sendo necessário um sistema que proporcione o menor custo de perfuração em cada seção. Ao se perfurar através do reservatório, é importante que sejam minimizadas as reações entre o fluido e o reservatório, para assegurar a futura produção de petróleo (ROSA et al, 2005).

### **2.1.2 Classificações dos Fluidos de Perfuração**

Os fluidos de perfuração são classificados de acordo com a base usada em sua formulação, a qual pode ser gás, água ou óleo (CAENN et al, 1996). Os fluidos a base de gás incluem aqueles nos quais o gás é a fase contínua (gás seco), e aqueles onde o gás é a fase descontínua, como em espumas e espumas compactadas. Quando a base é um líquido, os fluidos podem ser divididos em fluidos a base de água e a base de óleo.

Nos fluidos de base aquosa, o componente principal é a água, que pode ser utilizada isoladamente ou estar parcialmente ou inteiramente saturada com uma série de aditivos que consistem em sólidos dissolvidos como sais, ácidos, ou polímeros e também sólidos em suspensão, como argilas.

Os fluidos de base óleo são emulsões inversas de água em óleo. O óleo pode ser de diferentes tipos como o óleo mineral e o diesel. Os sistemas mais comuns podem conter aditivos como agentes para aumentar a viscosidade e a densidade, umectantes, surfactantes e emulsificantes. Já os fluidos de base orgânica sintética podem ser considerados como uma classe especial dos fluidos a base de óleo, onde a fase contínua é constituída de substâncias como, por exemplo, polialfaolefinas, éteres, ésteres ou acetais (CAENN & CHILLINGAR, 1996).

O alto custo das perfurações de poços em águas profundas requer a utilização de fluidos eficazes e que sejam economicamente viáveis. Sendo assim, em cada etapa da perfuração é utilizado um fluido com diferentes propriedades, apropriado ao tipo de rocha a ser perfurada e à geometria do poço na etapa em questão. Nas fases iniciais da perfuração e em trechos horizontais, o mais comum é a utilização dos fluidos de base aquosa. Já nas fases de ganho de ângulo, são utilizados principalmente fluidos de base orgânica, já que nestas fases é necessário que o fluido tenha uma boa lubricidade (figura 2.3). Caso esteja prevista a perfuração de uma região contendo halita (NaCl), reservatórios carbonáticos ou ainda outros sais solúveis em água indica-se o uso de fluidos de base orgânica. Esta é uma situação comum nos reservatórios da região do pré-sal, onde se realizam extensas perfurações por formações geológicas salinas.

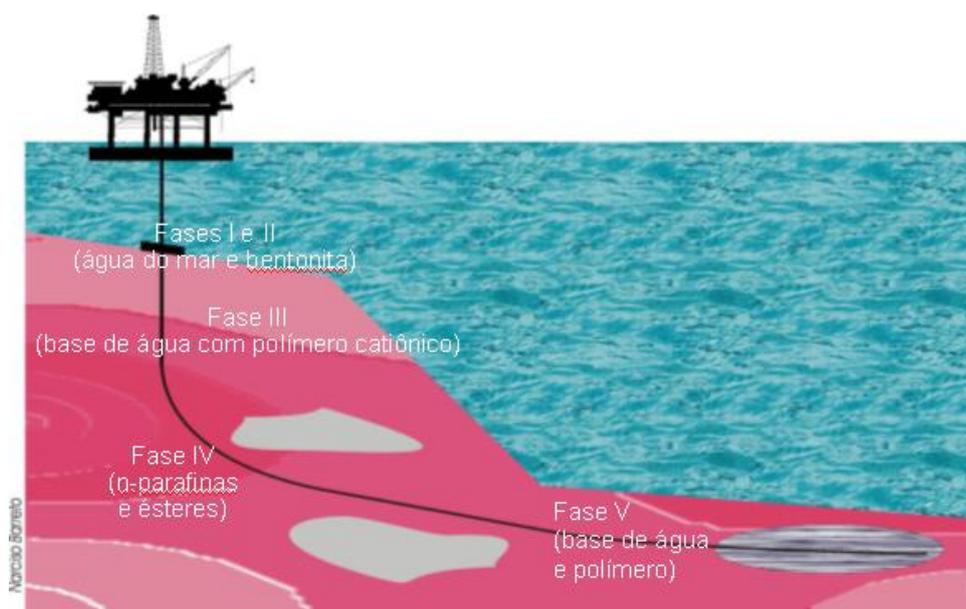


Figura 2.3 Esquema das fases de perfuração de um poço (adaptado de Barreto).

### **2.1.3 Fluidos de Base Aquosa**

Fluidos de perfuração de base água podem utilizar vários inibidores químicos para controlar folhelhos reativos. Esses folhelhos são constituídos de argilo-minerais, água, e íons em um estado de equilíbrio mecânico, químico e eletrostático. Se o folhelho for cortado ou fraturado, de tal forma que uma nova superfície fique exposta, este estado de equilíbrio será perturbado. Diversos processos podem então ocorrer, os quais afetam as propriedades mecânicas e químicas do folhelho (FJAER *et al*, 2002).

Estes fluidos de perfuração especiais são formulados para fornecer lubrificação, inibição, suspensão de sólidos e estabilidade do poço. Eles também têm de proteger zonas de produção através da formação de um reboco eficaz para controlar a perda de líquidos, permanecendo intactos durante as operações de completação e limpeza (ROSA *et al*, 2005).

Atualmente, existe a tendência de utilização de fluidos de base aquosa, ambientalmente corretos em decorrência dos problemas ambientais ocorridos e das legislações mais atuantes.

## **2.2 Instabilidade do Poço em Formações Fraturadas**

A instabilidade das paredes do poço pode ser considerada uma função primária de resposta da rocha à concentração das tensões induzidas ao redor do poço durante a perfuração. Se a resistência mecânica ou física da rocha for mais elevada do que estas tensões, o poço vai ser estável, caso contrário a rocha pode entrar em colapso, separando ou convergindo as novas superfícies criadas com a fratura, de acordo com fatores tais como, o comportamento pós-falha da rocha, tensão residual da fratura, e propriedades dos fluidos (SOROUSH & SAMPAIO, 2006).

De um modo geral, os fatores que afetam a instabilidade das paredes do poço incluem: tensões *in-situ*, fraturas naturais, propriedades da rocha como resistência mecânica, porosidade, permeabilidade, características térmicas, potencial de inchaço, distribuição de poros, temperatura da formação, pressão de poros, tipo de fluido de perfuração, pressão de fundo de poço, tempo de exposição ao fluido, taxa de circulação, trajetória e tamanho do poço.

Uma fratura natural é definida como uma descontinuidade macroscopicamente planar resultante, mais de um grande estresse sofrido durante a sua formação geológica, do que da resistência da rocha à ruptura. Estas fraturas naturais podem ter um efeito positivo, neutro ou negativo no fluxo do fluido (SOROUSH 2006 apud NELSON, 1985).

Acredita-se que, virtualmente, todos os reservatórios contenham algumas fraturas naturais, no entanto, se o efeito destas fraturas no fluxo do fluido e na estabilidade do poço não for insignificante, as mesmas podem ser tratadas como fraturas de formação (SOROUSH 2006 apud AGUILERA, 1995). As falhas de um poço ocorrem com frequência na zona fraturada e, por vezes, impedem qualquer outra perfuração. Existem hoje uma série de técnicas para melhorar as condições de perfuração em formações fraturadas, mas um método altamente eficaz precisa ser desenvolvido.

Santarelli e outros (1992) realizaram um dos primeiros trabalhos de investigação no campo da estabilidade do poço de formações fraturadas. Eles notaram que estas instabilidades provavelmente resultaram da abertura de certos pontos na parede do poço e a subsequente invasão de uma região limitada da rede fraturada por um fluido de perfuração. Eles concluíram que um aumento na densidade do fluido pode desempenhar um maior papel desestabilizador em consequência da abertura de fendas radiais.

Zhang e outros (1999) modelaram o comportamento de poços em formações fraturadas usando um método numérico para obter uma melhor compreensão da instabilidade do poço. Os resultados destas análises numéricas confirmaram que

a presença de fraturas associadas a altas tensões desempenha um importante papel na instabilidade do poço.

Nguyen e outros (2004) analisaram o efeito das fraturas na estabilidade geral do poço e descobriram que uma formação naturalmente fraturada iria desenvolver maior resposta a pressão de poros no início, o que leva a uma previsão de estabilidade do poço mais conservadora.

Com o intuito de controlar a instabilidade das paredes de um poço em formações fraturadas, durante a etapa de perfuração, foram desenvolvidos alguns métodos que serão apresentados a seguir.

### **2.2.1 Métodos de Prevenção da Instabilidade do Poço**

Quando a perfuração é feita através do reservatório, é importante que sejam minimizadas as interações entre o fluido de perfuração e o reservatório. Muitos problemas são causados pela incompatibilidade entre a água e a rocha. Isto pode ser resolvido pela utilização de fluidos emulsionados óleo/água ou fluidos 100% de óleo. Isto isola as rochas da água e impede a hidratação. No entanto, os órgãos ambientais estão tornando o uso de fluidos de base óleo cada vez mais difícil, em principalmente, determinadas áreas.

Um dos métodos utilizados para prevenir a instabilidade das paredes dos poços durante a perfuração utiliza a própria pressão do fluido de perfuração, enquanto o outro método atua no fortalecimento das formações.

#### **2.2.1.1 Usando a Pressão do Fluido de Perfuração**

Minerais argilosos, tais como a montmorilonita sódica, adsorvem grandes volumes de água, causando a expansão da argila, o que pode conduzir à sua dispersão em lamelas individuais, que interagem fortemente umas com as outras. As forças de atração entre as lamelas determinam a viscosidade da suspensão.

Polímeros solúveis em água podem ser adicionados para controlar as forças de atração entre as lamelas e, portanto, modificar a viscosidade do fluido de base aquosa. A capacidade dos polímeros de se adsorver em argilas de suspensões aquosas já é conhecida há muitos anos (BILLINGHAM et al, 1996).

Os sistemas de fluidos de base aquosa se dividem em três categorias: fluidos contendo polímeros aniônicos, como a poliacrilamida, fluidos contendo polímeros catiônicos e fluidos contendo aditivos não iônicos, como por exemplo, o poli(etileno glicol). Fluidos a base de glicóis são eficazes na maioria dos tipos de rocha, e são particularmente úteis quando são encontrados folhelhos mal compactados com alto teor de argila. A principal função do glicol seria competir com as moléculas de água nos sítios de adsorção dos minerais presentes nas rochas argilosas, sendo assim as moléculas adsorvidas do poliálcool dificultariam a entrada de moléculas de água na formação, o que levaria à expansão e dispersão do folhelho (BILLINGHAM et al, 1996).

Sistemas a base de glicóis oferecem melhores condições de perfuração do poço e mantêm os folhelhos firmes, sem se dispersarem no fluido. Estes sistemas oferecem taxas de perfuração mais rápidas e utilizam volumes de fluido menores, reduzindo assim o custo. Esta combinação de eficácia, baixo custo e rápida biodegradação do glicol, acoplada a um teor reduzido no fluido proporciona uma alternativa barata e ambientalmente mais segura para sistemas de base aquosa.

Outro método usado para a prevenção da instabilidade do poço é aumentar a densidade do fluido de perfuração para suportar as pressões das paredes do poço. No entanto, o peso do fluido admissível se restringe a uma gama aplicável de densidades do fluido. Em outras palavras, a pressão do fluido de perfuração precisa ser mais elevada do que a pressão dos poros e mais baixa do que a pressão de fratura.

### 2.2.1.2 Usando o Fortalecimento da Formação

A indústria petrolífera desenvolveu várias tecnologias para aumentar a pressão de fratura, ou seja, alargar a “janela” de densidade do fluido de perfuração. Este método envolve o fortalecimento da formação, e impede o fluxo indesejado de fluidos ou gases para dentro do poço ou para o interior da rocha, pela diminuição da permeabilidade e melhoramento das propriedades mecânicas da rocha, como as resistências à tração, à compressão e ao cisalhamento.

Os mecanismos de fortalecimento da formação podem eliminar ou reduzir a perda de circulação, aumentar a resistência mecânica da rocha e eliminar ou reduzir a produção de areia. Esses objetivos podem ser alcançados utilizando-se materiais especiais e processos adequados. Geralmente, os materiais usados para combater ou prevenir a perda de circulação se encontram na forma de agentes de preenchimento, gelificantes ou de cimentação. Eles podem fazer parte dos fluidos de perfuração ou podem ser usados com fluidos em separado. Existem diferentes tipos de agentes para cada fase operacional do poço.

Os agentes de preenchimento agem como elementos de conexão, para preencher pequenos poros e micro-fraturas, e são adequados para formações não consolidadas. Eles não são aplicáveis a formações fraturadas, as quais requerem o preenchimento de fraturas grandes. Na mesma linha, os agentes gelificantes apresentam o mesmo problema e não são eficazes em fraturas abertas, onde o recobrindo da ponta da fratura não é possível. Os agentes de cimentação são usados frequentemente em perfuração *on shore* para evitar o fluxo de água ou para aumentar a resistência e a estabilidade do solo e das formações rochosas. Porém, não existe tecnologia adequada para aplicações em zonas profundas, com alta temperatura e pressão (LI et al, 2003).

As fibras orgânicas parecem ser as melhores opções para a rocha fraturada no momento, pois os materiais orgânicos que podem ser utilizados para preencher os poros são biodegradáveis, e incluem cascas de arroz ou amendoim, e outros

produtos de madeira macia, porem podem obstruir a zona de produção e seu efeito é superficial e limitado para a interface poço/formação (ALL et al, 1994).

Entre os métodos de reforço existentes, apenas alguns podem ser aplicados em formações fraturadas, com elevada permeabilidade e a baixa taxa de cisalhamento. Esses métodos não foram projetados para formações fraturadas e não são capazes de satisfazer as necessidades da indústria completamente. A tecnologia ideal para o fortalecimento de rochas fraturadas deve proporcionar uma maior resistência mecânica, baixa perda de circulação, um mínimo dano à formação, redução do tempo improdutivo, e compatibilidade com os sistemas de fluidos de perfuração.

O fortalecimento das formações, com o objetivo de aumentar os gradientes de fratura, diminuindo a perda de fluido e mantendo uma permeabilidade suficiente nas zonas de produção, é uma área fértil para novas ideias e para o desenvolvimento de métodos inovadores. Para tanto, novos materiais econômicos, renováveis e ambientalmente corretos devem ser estudados.

### **2.3 Argilas**

As argilas são de natureza cristalina e consistem em uma mistura heterogênea de minerais finamente divididos como quartzo, feldspato, calcita e pirita. Sua identificação e classificação pode ser feita principalmente por análise de difração de raios-X, espectros de absorção e análise térmica diferencial (DARLEY, 1988).

Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa-se ainda o nome “argila” a um grupo de partículas cujas dimensões se encontram em uma faixa específica de valores. O termo folhelho é usado para argilas lamelares ou estratificadas naturalmente, podendo o folhelho ter a mesma consistência ou textura das argilas

usuais ou ser completamente adensado e duro, chamando-se então “argilito” (SANTOS, 1989).

### 2.3.1 Estrutura das Argilas

Os argilominerais, de modo geral, são formados por duas unidades em forma de lâmina. Uma das unidades consiste de folhas ou lâminas de octaedros formados por átomos de oxigênio (ou hidroxilas) com átomos de alumínio, ferro, ou magnésio no centro da estrutura octaédrica (figura 2.4-a). A segunda unidade estrutural é constituída de tetraedros de sílica, onde em cada tetraedro o átomo de silício está no centro e equidistante de quatro átomos de oxigênio, ou de hidroxilas, se estas forem necessárias para balancear as cargas da estrutura (figura 2.4-b). Os grupos tetraédricos estão arranjados em uma rede hexagonal, que se repete indefinidamente para formar uma folha ou lâmina, de composição  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  (GRIM,1968).

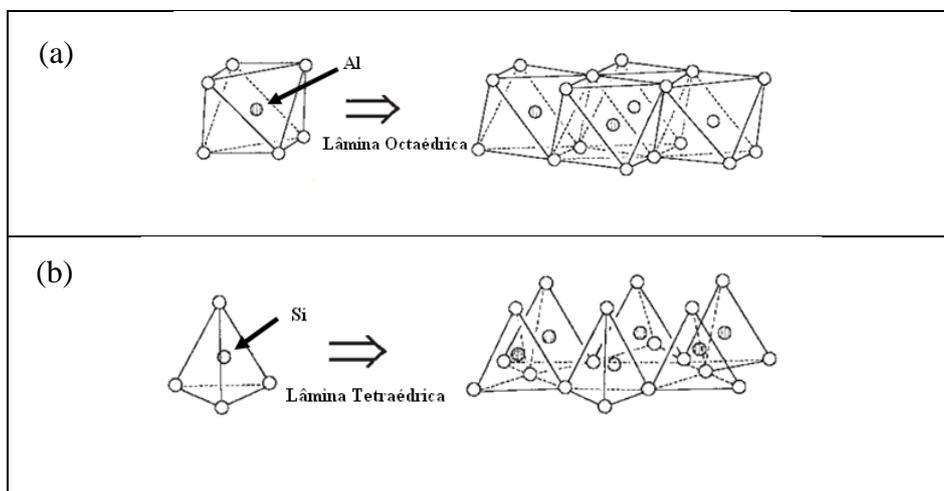


Figura 2.4: Diagrama esquemático de uma unidade e de folhas a) octaédricas de alumina e b) tetraédricas de alumina.

### 2.3.2 Propriedades das Argilas

Na presença de água, as unidades cristalinas carregadas negativamente, de algumas argilas, adsorvem moléculas de água e incham até o ponto onde as forças que as mantêm unidas são enfraquecidas e as lâminas individuais são liberadas no

meio, desfazendo a estrutura original. Este processo, que tem início no processo de hidratação, culmina na dispersão da argila no meio. A espessura da camada de água adsorvida na superfície da argila ou na entrecamada depende do tipo e da quantidade de cátions associados com a argila. Cátions divalentes (como cálcio e magnésio) aumentam as forças atrativas entre as camadas, diminuindo a quantidade de água que pode ser adsorvida, ao passo que cátions monovalentes (como sódio) permitem a adsorção de sucessivas camadas de água.

### 2.3.3 Esmectita

O grupo das esmectitas, tais como o da montmorilonita, pertencem à família geral de silicatos 2:1. A estrutura destes silicatos consiste em camadas constituídas por duas lâminas de tetraedros de sílica e uma folha octaédrica central, e magnésia ou alumina (figura 2.5). A substituição isomorfa dentro das camadas (isto é  $\text{Al}^{3+}$  trocado por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) produz a carga residual sobre a superfície da argila. Essas camadas se organizam de forma paralela para formar pilhas, com intervalos regulares entre elas, e esses espaços são chamados de intercalar ou galeria. Na sua forma pura, o excesso de carga negativa é equilibrado por cátions hidratados ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) na região do intercalar (LOMBARDO et al, 2012).

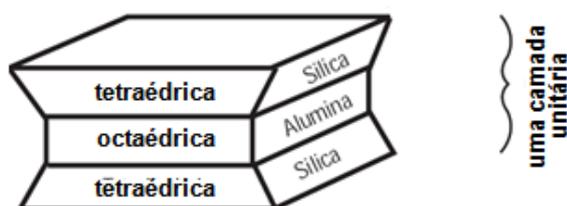


Figura 2.5: Representação esquemática do empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica, formando a camada.

Os cátions trocáveis podem se hidratar quando a esmectita anidra é colocada em água ou ambientes úmidos, fazendo com que entre água no espaçamento basal, e este aumente. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis a troca

por outros cátions por uma reação química estequiométrica. O espaçamento entre camadas ou interlamelas varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares presentes na extremidade (DARLEY et al, 1988).

O elevado grau de substituição isomórfica e a ligação fraca entre as camadas torna fácil a clivagem, em meio líquido, das partículas de argilominerais da família das esmectitas. Existe uma tendência muito grande (especialmente quando os cátions saturantes são  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) à separação das camadas estruturais em meio aquoso, podendo a monocamada estrutural chegar até a 10 Å, observável por microscopia eletrônica de transmissão.

Desses fatos, resulta que as partículas de esmectita, em geral, são de pequeno diâmetro e extremamente finas; por isso não tem sentido medir a distribuição granulométrica de uma montmorilonita sódica, uma vez que variações de concentração da fase dispersa e do eletrólito dispersante provocam uma separação ou agregação das camadas estruturais (SANTOS, 1989).

#### **2.4 Processos de Formação de Ligações Cruzadas em Polímeros**

A partir da década de 80 surgiram vários aditivos poliméricos capazes, a princípio, de minimizar ou inibir as interações químicas. Os polímeros podem ser classificados quanto à sua carga elétrica em solução como aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros. Todos são vastamente utilizados na formulação de fluidos de perfuração, objetivando a inibição de formações reativas, sendo o mecanismo de atuação distinto para cada tipo de polímero em questão (Souza, 2002).

As ligações cruzadas nos polímeros podem ocorrer através de dois mecanismos: durante a reação de polimerização, usando reagentes polifuncionais, ou em tratamento posterior. Os polímeros contendo ligações cruzadas possuem propriedades físicas diferentes das dos polímeros lineares ou ramificados, pois as cadeias estão unidas covalentemente, formando uma rede no espaço tridimensional.

Por este motivo, esses sistemas podem absorver as moléculas do solvente, promovendo o inchamento do material, mas sua dissolução verdadeira é impossível (AKCELRUD, 2007).

Na literatura são encontradas diferentes metodologias para a formação de ligações cruzadas, como a reação química entre um polímero e um agente reticulante, por exemplo, entre o poli(álcool vinílico) (PVA) e glutaraldeído. Neste caso, a estrutura reticulada pode ser obtida pela reação entre o grupo hidroxila do PVA e o grupo aldeído do glutaraldeído. Porém, para aplicação em fluidos de perfuração as metodologias que se destacam são a reação do polímero com um composto bifuncional, radiação gama em soluções aquosas do polímero e radiação ultravioleta em soluções aquosas do polímero (DOYTCHEVA et al, 2004; KAMINSKA et al, 1999; SAVAS et al, 2001; MAWAD et al, 2008).

A irradiação de polímeros em solução aquosa, em sistemas que não contenham monômeros ou agentes reticulantes, é mais fácil de se estudar e controlar, estando menos sujeita a sofrer reações paralelas indesejáveis. Exemplos típicos de polímeros sintéticos usados para a formação dos filmes por estes métodos são poli(álcool vinílico) (PVA), poli(pirrolidona vinílica) (PVP), poli(óxido de etileno) (POE), poli(acrilamida) (PAAm), poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(vinil-metil-éter) (PVME) (CHEN & GEH, 1996; ROSIAK et al, 1999; LOPERGÓLO et al, 2003; FECHINE et al, 2004; KADLUBOWSKI et al, 2006).

Na verdade, o processo de radiação gama pode ter certas limitações devido aos problemas de custo e de segurança. A radiação UV é, portanto, preferida por seu baixo custo e pela velocidade e a eficiência com que a radiação UV pode ser realizada (DOYTCHEVA et al, 2004). As vantagens da radiação UV são o tempo extremamente curto para a formação de gel eficaz, baixa toxicidade, como resultado da utilização de um polímero como material de partida, bem como um dispêndio de capital muito baixo (WINKELHAUSEN et al, 2008).

O processo de foto-reticulação (radiação UV) envolve a formação de radicais livres através da absorção de luz ultravioleta pelo polímero ou por um fotoiniciador. A

combinação de dois radicais poliméricos forma uma ligação cruzada produzindo uma rede tridimensional. Neste caso, os fotoiniciadores devem absorver luz na faixa ultravioleta visível, geralmente entre 250- 550 nm e converter energia na forma de intermediários reativos. Exemplos típicos de polímeros sintéticos usados para a formação de filmes por este método são o poli(N-vinil -2-pirrolidona), polietileno de alta densidade e poli(glicol etilênico) (LOPÉRGOLO et al, 2003).

Em todos os processos citados anteriormente para a formação das estruturas reticuladas, deve-se sempre considerar alguns parâmetros que influenciam o rendimento das reações. Tipo e concentração do polímero e do agente reticulante, temperatura, tempo de reação e metodologia são fatores que devem ser variados durante o estudo de formação do material reticulado.

#### **2.4.1 Ligações Cruzadas em Polímeros Usando Radiação UV**

Atualmente, a fotoquímica constitui uma área de pesquisa multidisciplinar que está tendo um grande desenvolvimento tanto em nível acadêmico como industrial. A fotoquímica de polímeros é uma das áreas que mais tem se desenvolvido em nível industrial, devido não só ao grande número de novas aplicações como também do ponto de vista econômico, técnico e ecológico.

O uso da radiação em polímeros vem crescendo cada vez mais devido às grandes possibilidades de modificação de suas propriedades, sem a formação de resíduos. Podem-se obter melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas, maiores resistências à abrasão e a solventes, além de reações de polimerização e graftização (ROSIK et al, 1999).

As aplicações da fotoquímica de polímeros podem ser divididas em três grandes grupos: reações de síntese, fotodegradação/fotoestabilização e processos de fotopolimerização/fotoreticulação. O setor de fotopolimerização/fotoreticulação tem recebido atenção especial devido a inúmeras e importantes aplicações na área de Materiais (RODRIGUES et al, 2003). No processo de fotopolimerização a estrutura formada é organizada em forma de cadeia (figura 2.6 ), enquanto que no

processo de fotoreticulação há formação de ligações inter cruzadas (ligações covalentes) as quais fazem com o produto se torne insolúvel (figura 2.7). Sistemas fotoreticuláveis são usados em diversas aplicações (SHIRAI, 2006).

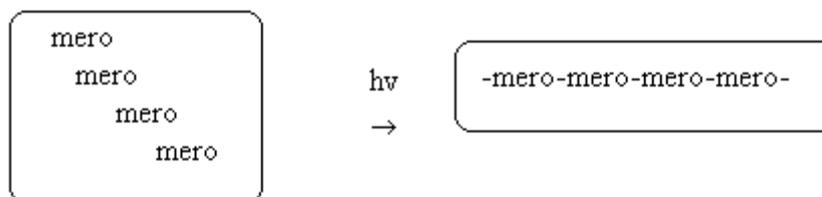


Figura 2.6: Esquema de reação de fotopolimerização.

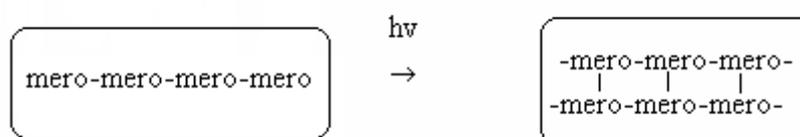


Figura 2.7: Esquema de reação de fotoreticulação.

Do ponto de vista formal e considerando o mecanismo intrínseco da fotoformação dos polímeros, a luz interage na etapa de iniciação da polimerização ou entrecruzamento sendo, portanto a etapa de fotoiniciação o ponto central de interesse fotoquímico. Os sistemas fotopolimerizáveis envolvem modificações das formulações usadas para produzir materiais com propriedades específicas. Nesses sistemas a chave para controlar o processo de fotopolimerização é o fotoiniciador, o qual absorve luz e gera radicais livres para iniciar a polimerização. (RODRIGUES et al, 2003).

A técnica de radiação ultravioleta aplicada à química de polímeros inclui a irradiação de polímeros no estado sólido, de monômeros (sólidos ou em solução) ou de polímeros em solução aquosa. O primeiro método apresenta algumas desvantagens, uma vez que requer uma preparação especial das amostras (como pressurização ou aquecimento), e apresenta algumas dificuldades no processo de

reticulação. Além disso, o método requer um tempo maior de irradiação, quando comparado ao da irradiação em solução, como por exemplo, para a obtenção do hidrogel. Ocorrem ainda dificuldades para se retirar o oxigênio do meio, uma vez que este pode promover reações colaterais indesejadas (MORLAT et al, 2003; HASSOUNA et al, 2007)

Na técnica de irradiação do monômero ocorre primeiramente a polimerização, seguida pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. Este caminho é mais conveniente quando o monômero escolhido se encontra facilmente disponível, mas seu polímero não. Uma vez que durante a irradiação do monômero ocorrem reações paralelas e consecutivas, este sistema é mais complexo, e poucos trabalhos tentam descrever as reações que possam vir a ocorrer (ROSIK et al, 1999). A figura 2.8 mostra o esquema do processo de fotoreticulação do polietileno a partir do monômero.

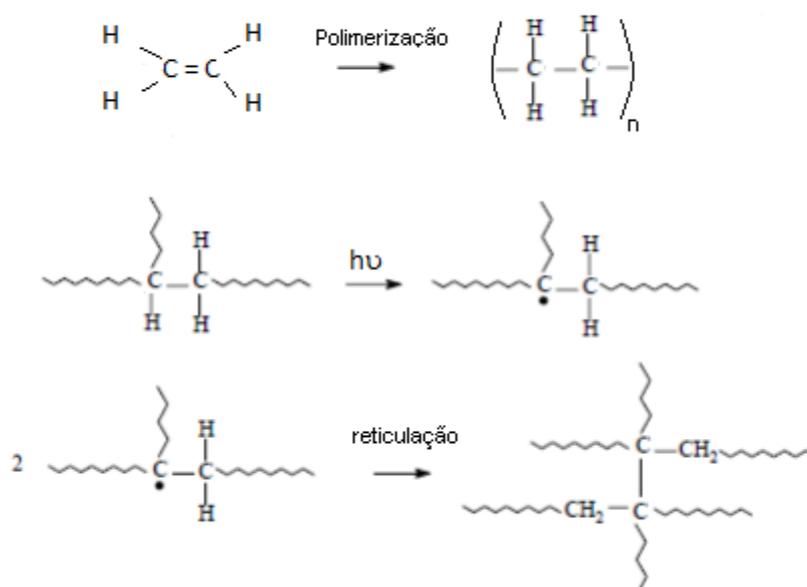


Figura 2.8: Esquema do processo de fotoreticulação do polietileno a partir do monômero.

É bem conhecido que as reações induzidas em polímeros por radiação UV dependem de muitos fatores diferentes, incluindo a existência de estrutura com macro-cadeias, presença de impurezas internas e externas, temperatura, estado

físico da amostra, história térmica, processamento do polímero e tipo de fonte de radiação (KAMINSKA et al, 1998).

#### **2.4.1.1 Formação de Estruturas Reticuladas**

Os polímeros podem sofrer tanto a cisão da cadeia quanto reações de reticulação quando irradiados na presença ou não de uma agente iniciador. O processo de reticulação envolve a perda de um hidrogênio de carbono da cadeia principal, seguida de acoplamento de dois macro-radicaís poliméricos de duas cadeias separadas. A cisão de cadeia também pode ocorrer de várias formas diferentes. Um hidrogênio abstraído do carbono da cadeia principal permite que a cadeia de carbono possa ser degradada ou quebrada por alguma outra espécie (ROSIK, 1999).

Estruturas de macro-radicaís poliméricos, com elétrons desemparelhados situados em átomos de carbono, podem ter importância para o processo de reticulação e formação do hidrogel. Alguns macro-radicaís podem ter uma tendência maior a sofrer reações laterais e até mesmo a uma cisão da cadeia. Quando o radical estiver localizado em carbono da cadeia principal, a quebra da cadeia do polímero poderá ocorrer e quando o radical estiver localizado em cadeia lateral, é provável que ocorram algumas pequenas mudanças químicas nos grupos laterais. Sabendo-se que a estrutura de reticulação e a energia das ligações inter cruzadas dependem da estrutura dos radicaís recombinantes, pode-se antecipar que a localização dos radicaís, antes das reticulações serem formadas, pode influenciar a estrutura e as propriedades do produto final – o hidrogel.

Do ponto de vista prático, para a formação do hidrogel, a mais importante reação do macro-radical é a formação da ligação cruzada intermolecular, isto é, a combinação de macro-radicaís localizados em duas macromoléculas diferentes (Figura 2.9).

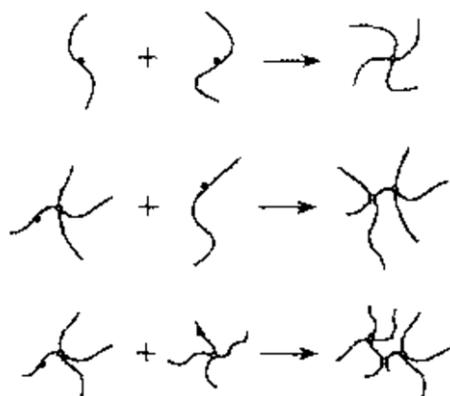


Figura 2.9: Formação de ligações cruzadas intermoleculares.

Entretanto, podem ocorrer outras reações laterais, formando ligações cruzadas intramoleculares (figura 2.10).

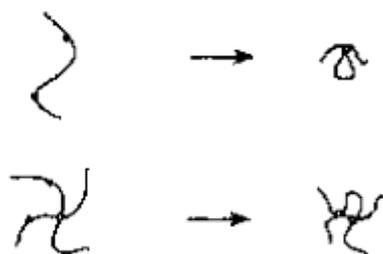


Figura 2.10: Formação de ligações cruzadas intramoleculares.

Existem parâmetros que tem influência na competição entre a formação de ligações inter e intramoleculares. Em altas concentrações do polímero (acima da concentração hidrodinâmica crítica, que depende do peso molecular), quando as cadeias do polímero estão interpenetradas, a probabilidade de que dois radicais recombinantes estejam localizados em diferentes cadeias é relativamente alta. Se a concentração de polímero for reduzida a uma escala onde as macromoléculas (usualmente apresentando a conformação enovelada) estão separadas, então a probabilidade de recombinação intermolecular diminui. Se, as condições de irradiação permitirem a existência simultânea de mais de um macro-radical em uma mesma cadeia, sendo a cadeia flexível, o encontro destes macro-radicais pode ser mais rápido do que a recombinação intermolecular (ROSIÁK et al, 1999).

Além da concentração, outro parâmetro de igual importância para esta competição é o tempo de irradiação. Grandes tempos de irradiação, quando combinados com baixa concentração de polímero, podem conduzir à geração simultânea de dezenas ou mesmo mais de uma centena de macro-radicaís em cada cadeia. Nestas condições, a probabilidade e o rendimento da recombinação intermolecular são altamente reduzidos. Estes efeitos têm sido estudados em muitos sistemas poliméricos (WANG et al., 2000).

A competição entre os dois modelos de recombinação pode ser avaliada por estudos cinéticos. Enquanto reações intermoleculares seguem uma cinética clássica de segunda ordem, a recombinação intramolecular usualmente mostra um desvio significativo deste modelo de cinética simples. No caso da recombinação intramolecular, a velocidade de reação depende mais do número médio de macro-radicaís por cadeia do que da concentração total dos radicaís (ROSIK et al, 1998a).

A quebra da cadeia, sendo um processo inverso ao de reticulação intermolecular, é uma reação importante para esta discussão. Em casos onde os rendimentos de quebra de cadeia são elevados, a formação do hidrogel não ocorre. Em soluções sem oxigênio, onde os precursores da quebra da cadeia são radicaís centrados em átomos de carbono localizados na cadeia principal, as reações de cisão são muito lentas. Certamente, um aumento do peso molecular do polímero, ou mesmo a formação do gel, não provam a ausência de degradação. Entretanto, estudos sol-gel, assim como a análise do produto da irradiação de compostos padrão, permite estimar o rendimento de cisão (OLEJNICZAK et al.,1991).

Informações mais detalhadas, como as reações e os processos subjacentes às mudanças macroscópicas, podem ser obtidas por métodos típicos para radiação química, através de medidas cinéticas e estudos baseados no tempo de meia-vida de intermediários reativos. Sendo que estes estudos são frequentemente feitos nos primeiros estágios da irradiação, antes da formação do gel macroscópico (ROSIK et al, 1999).

Do ponto de vista das reações de competição e reticulação, o aspecto mais importante no estudo dos produtos é a mudança do peso molecular. Reações de reticulação e cisão podem ser seguidas por medidas de viscosidade. Uma vantagem deste método é a sua simplicidade; no entanto, deve se tomar cuidado na análise dos resultados, pois as mudanças na viscosidade podem refletir não só o verdadeiro aumento ou diminuição na massa molecular, mas também mudanças na conformação e no tamanho hidrodinâmico das macromoléculas resultantes de reticulação intramolecular, por exemplo (ULANSKI; ROSIAK, 1992).

Outras mudanças na estrutura química do polímero irradiado, como a diminuição ou o aumento no número de grupos específicos, são usualmente mais difíceis de acompanhar. A maioria dos produtos formados por irradiação são partes da cadeia do polímero, não podendo ser separados. Além disso, a concentração dessas estruturas alteradas dentro do polímero é usualmente baixa. Entretanto, alguns testes simples, indicativos da presença de grupos específicos, podem ser feitos. Existem também casos em que algumas informações podem ser obtidas pela análise das mudanças ocorridas no espectro, na região do infravermelho, do polímero após a irradiação (ROSIK et al, 1999).

Como visto anteriormente, a concentração do polímero e o tempo de irradiação são parâmetros importantes no processo de formação de ligações cruzadas, e sendo assim, esse dois fatores são analisados no desenvolvimento desta tese.

#### **2.4.2 Hidrogel**

Os hidrogéis são constituídos estruturalmente por uma ou mais redes poliméricas tridimensionais estruturadas, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por interações físicas ou ligações covalentes (reticulações) (AOUADA et al., 2008). São polímeros reticulados hidrófilos, capazes de absorver grandes quantidades de água, mas insolúveis em água, inchando quando imersos no meio. A capacidade de reter água desses materiais é devida à presença de grupos

funcionais hidrófilos, tais como -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH-, -SO<sub>3</sub>H ao longo das cadeias dos polímeros (SAVAS; GUVEN, 2001).

Hidrogéis físicos ou temporários, são formados por interações físicas (forças de van der Waals ou ligações hidrogênio) e suas redes podem ser desfeitas através de um determinado estímulo externo, como por exemplo, mudanças de temperatura, pH e solução salina. Já nos hidrogéis químicos ou permanentes, obtidos por reticulações químicas, as redes uma vez obtidas, não podem ser mais desfeitas, tornando-os assim insolúveis. Na figura 2.11 são mostrados estruturas representativas dos hidrogéis dos tipos químicos e físicos.

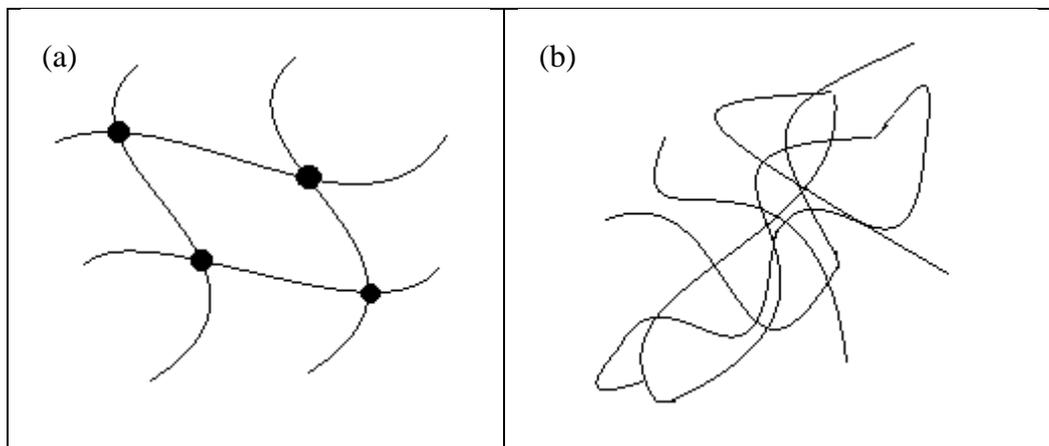


Figura 2.11 Esquemas representativos das estruturas dos hidrogéis (a) químico e (b) físico.

Quando um hidrogel é colocado em contato com um determinado solvente, seja aquoso ou não, as cadeias poliméricas podem sofrer interação com o meio. Isto provoca uma expansão de suas cadeias, aumentando a distância entre seus retículos e o volume entre as mesmas (figura 2.12).

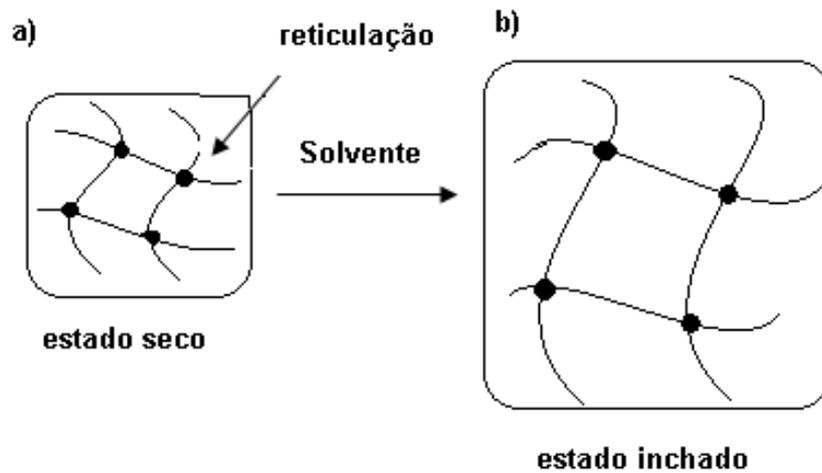


Figura 2.12: Esquema proposto para retículos de um hidrogel no (a) estado seco e (b) inchado.

Os hidrogéis podem ser obtidos a partir de materiais naturais ou sintéticos, sendo que os obtidos por polímeros naturais podem apresentar propriedades mecânicas não satisfatórias, apesar de apresentarem propriedades vantajosas como biodegradabilidade. Já, grande parte dos hidrogéis sintéticos apresentam excelentes propriedades mecânicas (AOUADA & MATTOSO, 2008).

### 2.4.3 Influência do Oxigênio no Processo de Reticulação

Em sistemas contendo oxigênio, os macro-radicaís gerados inicialmente podem reagir com o oxigênio para formar os radicaís peróxidos correspondentes, porém a química de radicaís peróxidos é sempre complexa. Um dos principais caminhos das reações de polímeros vinílicos, na presença de oxigênio, representado na figura 2.13, leva à cisão da cadeia.

Quando as reações de terminação são lentas, os radicaís peróxido podem fazer reação de abstração de hidrogênio, seguida da reação de formação de radical alquila com oxigênio. Neste caminho de degradação dos produtos, os radicaís peróxido podem rearranjar e iniciar a cisão da cadeia (figura 2.13 reações

1,2,3,4). Este processo tem sido observado para poli(óxido de etileno) e poli(ácido acrílico) (ROSIK et al, 1999).

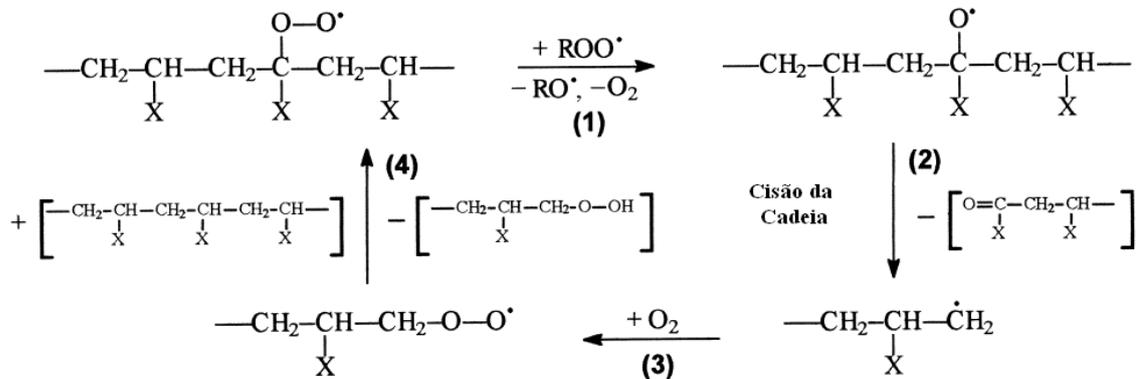


Figura 2.13: Esquema de reações do POE na presença de oxigênio (adaptado ROSIAK et al, 1999).

Foi discutido que o oxigênio, assim como a concentração do polímero e o tempo de irradiação, tem grande influência do processo de reticulação, sendo portanto outro parâmetro a ser analisado nesta tese.

#### 2.4.4 Polímeros Utilizados para Reação de Reticulação

Na literatura, foram encontrados trabalhos utilizando diferentes sistemas formados por polímeros para a obtenção de ligações cruzadas. Lopérgolo e outros (2003) estudaram poli(N-vinil-2-pirrolidona) e mostraram que esta é capaz de formar ligações cruzadas por irradiação direta, usando lâmpada de mercúrio a baixa pressão em 254 nm. Porém, a concentração da poli(N-vinil-2-pirrolidona) não pode ultrapassar 8 %, pois em altas doses a velocidade de fotodegradação encontrada foi próxima à velocidade de fotoreticulação.

Ramby (1998) estudou reações de fotoreticulação de polietileno de alta densidade. As condições das reações foram estabilizadas, utilizando benzofenona (BZF) como iniciador, trialilcianurato (TAC) como agente de reticulação e temperatura levemente acima do ponto de fusão do polietileno. O hidrogel foi obtido depois de aproximadamente 5 segundos de irradiação.

Nagata e outros (2005) prepararam copolímeros em bloco através de reações de policondensação do poli ( $\epsilon$ -caprolactona) com poli(etileno glicol). A reação de fotoreticulação foi feita por irradiação com lâmpada de mercúrio a alta pressão de 400 W, em 280 nm, de 5 a 60 minutos, e a reação foi monitorada por mudanças na absorção no UV do hidrogel formado. A quantidade do hidrogel aumentou com o tempo de irradiação e chegou a 90% depois de 60 minutos.

Choi e outros (1997) prepararam polímeros reticulados por reação fotoquímica a partir de uma mistura de soluções de diferentes tipos de poli(glicol etilênico). Poli(glicol etilênico) metacrilato e poli(glicol etilênico) dimetacrilato 400 foram empregados como reagentes, e as amostras foram preparadas com adição de sal de lítio, carbonato de propileno e benzofenona (fotoiniciador). A irradiação foi feita usando um processador U.V. (Aetek International), e a atmosfera de fotoreticulação foi controlada por gás nitrogênio, o qual contribuiu para o aumento da superfície fotoreticulável. O acrilato de poli(etileno glicol) apresentou eficiência para reações de fotoreticulação.

Ishizuka e outros (2006) usaram poli(álcool vinílico) (PVA) para a preparação de hidrogel híbrido com ácido desoxirribonucleico (DNA). A intensidade de irradiação UV foi de 3500 mW/cm<sup>2</sup> no comprimento de onda de 365 nm. Curtos tempos de irradiação da luz UV provocaram uma grande expansão do filme formado.

Doytcheva e outros (1998) estudaram fotoreticulação de polímeros baseados em poli(óxido de etileno). Os experimentos foram feitos na presença de benzofenona, a qual foi usada como fotoiniciador, com lâmpada de mercúrio de alta pressão 150 W. Para garantir supressão de oxigênio, a irradiação foi realizada sobre fluxo constante de argônio.

Dentre os polímeros encontrados nos trabalhos citados anteriormente, foram selecionados o poli(óxido de etileno) e o poli(álcool vinílico) em decorrência de suas características.

#### 2.4.4.1 Uso de Poli(óxido de etileno) para Formação de Hidrogel

Sistemas reticulados baseados em POE formam uma importante classe de novos materiais com uma série de aplicações, tais como: medicamentos de liberação controlada, sistemas catalisadores de transferência de fase, membranas semipermeáveis, eletrólitos sólidos para baterias e muitos outros (LOMBARDO et al, 2012) (DOYTCHEVA et al, 1997).

O POE apresenta uma estrutura química simples e propriedades específicas. É constituído por macro-cadeias lineares e flexíveis, consistindo de elementos com eletronegatividades diferentes: como o carbono e o oxigênio ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ). Em estado sólido cristalino, suas cadeias estão principalmente em forma de hélice regular, mas em solução sua conformação pode ser mudada para uma espiral randômica, com segmentos residuais de hélice estatisticamente distribuídos (KACZMAREK et al, 1999).

O poli (óxido de etileno) reticulado foi obtido pela primeira vez a partir de uma solução aquosa, diluída e desgaseificada, irradiada por radiação gama. Mais tarde, métodos baseados em reticulação química foram sugeridos. Hoje, já foi demonstrado que POE pode ser reticulado por radiação ultravioleta (UV) utilizando benzofenona como fotoiniciador.

Doytcheva et al (1996) estudaram a reação fotoquímica de reticulação do POE em estado sólido, utilizando benzofenona como fotoiniciador. Os autores concluíram que os tempos de irradiação acima de 20 minutos foram mais do que suficientes para alcançar 90% de rendimento da fração gel. A densidade máxima de reticulação foi observada no intervalo de 30-60 minutos de irradiação. Em um tempo de irradiação de 80 minutos, um aumento no inchamento de equilíbrio e uma redução da densidade de reticulação foram observados para rendimento de fração gel constante. Isso é provável, devido ao processo competitivo de cisão da cadeia polimérica em tempos de irradiação prolongados. O tempo de irradiação ótimo, nas condições experimentais empregadas, foi, portanto, entre 30 e 40 min.

Ainda referente ao estudo de Doytcheva, foi observado que as amostras de POE contendo o fotoiniciador apresentaram uma cristalinidade menor do que a do próprio polímero. A benzofenona favorece a nucleação heterogênea, o que resulta na formação de uma estrutura cristalina mais defeituosa. Após a irradiação, o grau de cristalinidade observado foi menor e os picos endotérmicos, bem reproduzíveis a partir da fusão das amostras, indicaram a formação da rede estável.

Vijayalakshmi e outros (2004) estudaram a degradação de solução aquosa de poli (óxido de etileno) e de poliacrilamida utilizando laser pulsado. Os experimentos de degradação foram realizados, tanto na presença quanto na ausência de oxigênio (por purga de oxigênio e de nitrogênio), e em condições atmosféricas. Foi observada a degradação do polímero apenas na presença de oxigênio e nas condições atmosféricas (contendo oxigênio e nitrogênio). O efeito do oxigênio se manifesta de modos diferentes durante a degradação da cadeia principal, podendo atuar como promotor, inibidor ou agente fixador da cisão da cadeia principal. Para o POE, o oxigênio promove o processo de degradação, impedindo a reticulação. Porém, foi observada quase a mesma quantidade de degradação quando o estudo foi realizado em condições de atmosfera e na condição saturada, quando o oxigênio foi removido continuamente. Isto indica que é necessária a presença do oxigênio para a degradação ocorrer e que há uma condição de saturação para além da qual há uma maior degradação, o que é visto com o aumento da concentração de oxigênio.

A formação de ligações covalentes cruzadas no POE pode levar a uma extremidade ligada ou a uma estrutura reticulada aleatoriamente, dependendo do método utilizado. Na estrutura com a extremidade ligada, o peso molecular entre as reticulações pode ser considerado como o peso molecular de POE total. Já na estrutura aleatoriamente reticulada, o peso molecular entre as reticulações pode ser controlado pela distância entre os pontos de junção. Tais estruturas são tipicamente produzidas por um processo de polimerização via radical livre, podendo ou não envolver um agente de reticulação (STRINGER & PEPPAS, 1996).

Foi visto que o POE sofre tanto a cisão da cadeia como reações de reticulação, quando irradiado. A reticulação envolve a perda de um hidrogênio a partir da cadeia principal de carbono e a cisão da cadeia pode ocorrer de várias formas diferentes. Estudos anteriores de irradiação de POE no estado sólido mostraram que a degradação (cisão de cadeia) predomina sobre a reticulação. Por outro lado, a irradiação de soluções aquosas aproveita a mobilidade das cadeias de polímero e aumenta a probabilidade de reticulação dos macro-radicaís formados (DOYTCHEVA et al, 2004).

Não foram encontrados na literatura, trabalhos utilizando solução aquosa de POE com benzofenona. Maior segurança e custos mais baixos são as vantagens significativas dos processos que envolvem a radiação UV de soluções aquosas, em comparação com as que envolvem a radiação UV de soluções com solventes orgânicos.

#### **2.4.4.2 Uso de Poli(álcool vinílico) para Formação de Hidrogel**

Poli(álcool vinílico) PVA pode ser utilizado como uma matriz para a dispersão de vários cromóforos, fazendo uso da sua capacidade de ligação de hidrogênio e/ou a sua solubilidade em água. No entanto, o PVA é geralmente considerado como uma matriz rígida, inerte para processos fotofísicos dos cromóforos excitados dispersos nele. Embora não pareça existirem grupos capazes de suprimir estados excitados, por transferência de energia, no poli(álcool vinílico), em contraste com outros polímeros, possivelmente o átomo de hidrogênio terciário na cadeia principal de PVA pode ser facilmente abstraído pelo estado excitado tripleto da benzofenona, formando um radical cetil benzofenona e um macro-radical de PVA (figura 2.14), baseado no modelo de reação de abstração de hidrogênio de tripleto benzofenona de 2-propanol (HORIE et al, 1986).

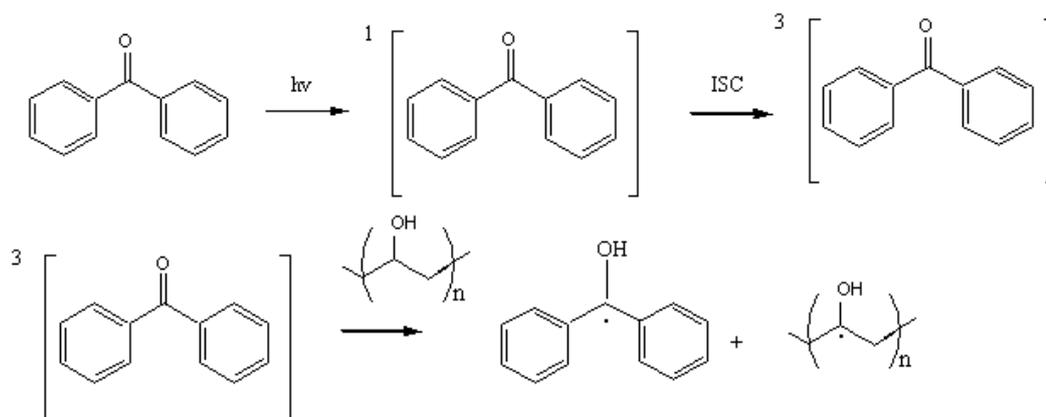


Figura 2.14: Esquema da reação de geração dos macro-radicais do PVA pela benzofenona.

Os trabalhos encontrados na literatura (LOPÉRGOLO et al 2003; RAMBY 1998; NAGATA et al 2005; CHOI et al 1997; DOYTCHEVA et al, 1998; ISHIZUKA et al 2006 ), de uma forma geral, foram realizados na presença de solventes orgânicos ou meio sólido, na ausência de oxigênio, e alguns ainda com o uso de agente reticulante. Portanto, é importante que seja realizado um estudo de sistemas baseados em solução aquosa e que possam ser realizados na presença de oxigênio.

Muitos dos fotoiniciadores utilizados nestes sistemas pesquisados são cetonas aromáticas. Sendo assim, no item a seguir será discutida a fotoquímica das cetonas.

## 2.5 Fotoquímica de Cetonas

A fotoquímica envolve o estudo de compostos químicos após a absorção de luz, assim como o comportamento de átomos e moléculas eletronicamente excitados. Após esta absorção, seguida por mudanças na distribuição eletrônica, as moléculas e átomos excitados podem sofrer vários processos de desativação do estado excitado, tanto físicos como químicos.

De modo geral, pode-se dizer que as moléculas possuem um par de elétrons no HOMO, em seu estado fundamental ( $S_0$ ). Com a absorção de luz há a excitação de um elétron do orbital HOMO, promovendo a ocupação do LUMO (transição  $S_0 \rightarrow S_1$ ), com a conservação da configuração do spin do elétron. Parte dessa energia absorvida, sem rearranjo molecular, pode resultar em uma conversão interna ou em um processo radiativo de fluorescência. Em outros casos pode ocorrer a mudança na configuração do spin através de um cruzamento entre-sistemas, levando ao estado tripleto. A emissão de luz a partir do tripleto resulta no processo radiativo de fosforescência (figura 2.15).

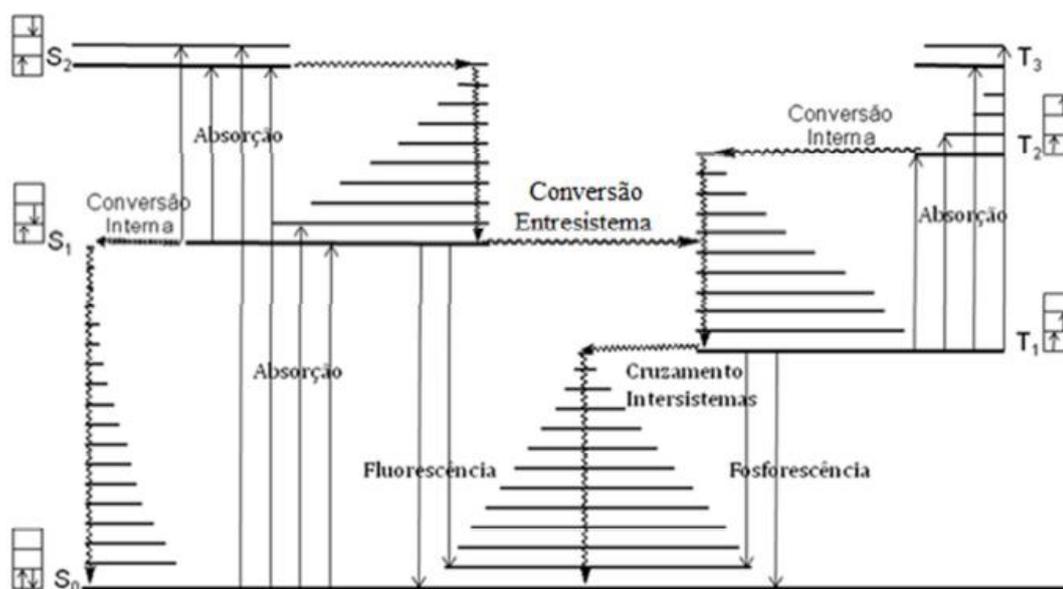


Figura 2.15 : Diagrama de Jablonski: principais processos que podem ocorrer com uma molécula.

O espectro de absorção de cetonas aromáticas mostra duas bandas de absorção: uma fraca transição  $n \rightarrow \pi$ , e uma intensa transição  $\pi \rightarrow \pi$ , ambas a partir do grupo carbonila. Esta segunda banda de absorção situa-se em comprimentos de onda mais curtos. No primeiro caso, os solventes polares interagem mais fortemente por interação dipolo-dipolo ou por ligação de hidrogênio com o estado fundamental do que com o estado excitado, podendo portanto, produzir deslocamentos isocrômicos. Para a transição  $\pi \rightarrow \pi$ , o estado excitado é mais estabilizado por solventes polares que o estado fundamental, e neste caso existe o efeito batocrômico (FERREIRA et al, 2009).

### 2.5.1 Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores são substâncias, em geral orgânicas, que absorvem radiação de menor energia, permitindo assim a iniciação de uma reação fotoquímica. Certas características são necessárias em um fotoiniciador para ocorrer o processo reacional. Dentre elas, pode-se destacar um alto coeficiente de extinção molar ( $\epsilon$ ) na região de ativação (de acordo com sua aplicação e fonte de luz utilizada), alta capacidade de gerar espécies reativas, isto é, possuir alto rendimento quântico de reação, ser solúvel no meio reacional e ser atóxico (ALLEN, 1996).

Os fotoiniciadores que geram radicais livres podem ser classificados como iniciadores tipo I (clivagem) ou tipo II (abstração de H). Os fotoiniciadores tipo I passam por um processo direto de fotofragmentação (clivagem  $\alpha$  ou menos comumente  $\beta$ ) após a absorção da luz e formam radicais capazes de induzir a polimerização (figura 2.16).

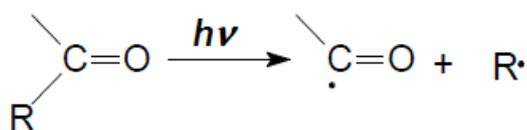


Figura 2.16: Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do tipo I (adaptado de FERREIRA, 2007).

Já os fotoiniciadores do tipo II são uma segunda classe de fotoiniciadores, que fazem com que as moléculas, após a absorção de luz, passem a um estado excitado tripleto, reagindo rapidamente com os doadores de hidrogênio, e produzindo, assim, um radical iniciador (FERREIRA et al, 2007). A reação geralmente ocorre a partir do estado excitado tripleto de menor energia. A figura 2.17 mostra o mecanismo envolvido na reação da espécie reativa, no caso do fotoiniciador do tipo II.

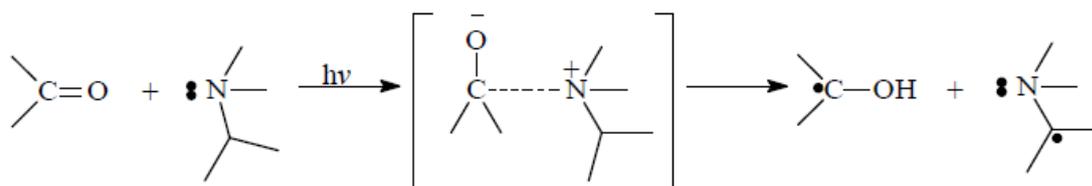


Figura 2.17: Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do tipo II (adaptado de FERREIRA, 2007).

Embora as velocidades de reações dos fotoiniciadores tipo II sejam mais lentas que a dos fotoiniciadores do tipo I, devido a uma reação de iniciação bimolecular, para que a polimerização seja eficiente, a reação de abstração de hidrogênio bimolecular deve competir com outras reações secundárias, tais como a supressão do estado excitado triplete por oxigênio, auto supressão, ou supressão por monômeros com baixa energia triplete. Sendo assim, estes sistemas são mais sensíveis ao oxigênio, e a polimerização em ar pode conduzir a taxas de reticulação relativamente baixas (WANG; NIE, 2009).

Fotoiniciadores incorporados a cadeia polimérica podem agir como cromóforos, sensibilizando o polímero para a degradação. O mecanismo de interação desses sensibilizadores com os polímeros pode ocorrer por dois caminhos diferentes. O sensibilizador após absorver luz na presença de oxigênio ( $O_2$ ), pode produzir espécies químicas como o oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e o ânion superóxido ( $O_2^-$ ). O oxigênio pode também participar diretamente na oxidação através de reações de redução com o polímero, gerando espécies químicas reativas que aceleram a degradação do polímero. Ou, o sensibilizador pode, após absorver luz, pode atingir o estado excitado singlete ( $S_1$ ,  $S_2$ ) e os estados tripletes ( $T_1$ ,  $T_2$ ) por cruzamento entressistemas. A energia absorvida pelo sensibilizador é transferida para o polímero por transferência de energia intermolecular (COSA, 2004).

Um dos fotoiniciadores mais conhecidos na literatura, e que foi utilizado com agente iniciador em vários trabalhos discutidos anteriormente, foi a benzofenona.

### 2.5.1.1 Benzofenona

A benzofenona, uma cetona aromática, é um dos fotoiniciadores mais estudados na foto reação de polímeros. A irradiação da benzofenona promove a molécula de benzofenona para o primeiro estado singlete excitado  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) ou  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) dependendo da energia utilizada. A conversão interna (IC) do estado  $S_2$  para  $S_1$  é rápida, na ordem de  $10^{-12}$  s. O cruzamento entre sistemas (ISC) de  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) para o estado triplete ( $\pi, \pi^*$ ) ocorre com eficiência ( $\phi_{ISC} \sim 1$ ) durante  $10^{-10}$  s, portanto o estado quimicamente ativo na molécula de benzofenona é o estado triplete  $T_1$  ( $n, \pi^*$ ) e não o estado singlete excitado  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ).

Durante a excitação do grupo carbonila da benzofenona, a ligação  $\pi$  é quebrada e o elétron "n" do oxigênio fica fracamente ligado ao elétron " $\pi$ " do sistema, sendo assim o estado triplete da benzofenona pode ser considerado como sendo um 1,2-dirradical. A conjugação do grupo carbonila com o anel diminui a energia da ligação  $\pi$  da carbonila resultando em um dirradical estabilizado por ressonância.

O 1,2-dirradical formado no estado triplete  $T_1$  da benzofenona pode abstrair hidrogênio de moléculas doadoras de hidrogênio (RH) como, por exemplo, hidrocarbonetos, álcoois, éteres, aminas, polímeros e produzem o radical cetila benzofenona.

A foto-excitação da benzofenona a leva para o estado triplete ( $^3\text{BZF}^*$ ), que decai de acordo com as reações apresentadas no esquema da figura 2.18.  $k_0$  é a constante de velocidade de primeira ordem do decaimento espontâneo,  $k_q$  é a constante de supressão pelo polímero, conduzindo, via  $\text{CT}_2$ , quer para as espécies em seus estados fundamentais singlete, através de um processo de transferência de energia quer para a iniciação da polimerização, com baixa eficiência.  $k_e$  é a constante de velocidade bimolecular para a supressão pela amina, correspondendo à formação de um complexo de transferência de carga  $\text{CT}_1$ , por transferência de elétrons do par solitário da amina para o grupo carbonila da cetona. Esta é

desativada principalmente através de um processo de transferência de prótons, que gera radicais livres (figura 2.18) ( FOUASSIER et al, 1987).

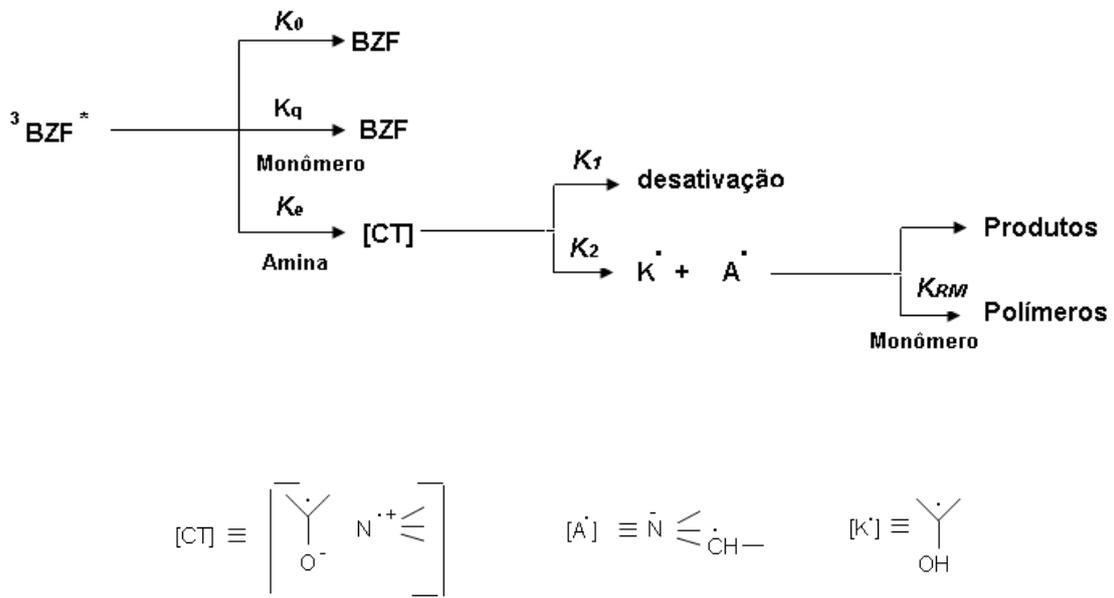


Figura 2.18: Foto-excitação e decaimento da benzofenona (adaptado FOUASSIER et al, 1987).

A benzofenona é um bom agente de abstração de hidrogênio devido a várias das suas características: (a) alta eficiência de cruzamento intersistemas ( $k_{T1-S1} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ), (b) a alta energia tripleto (69 kcal / mol), e (c) longo tempo de vida tripleto ( $k_{T1-S0} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) ( DOYTCHEVA et al, 1996).

A benzofenona tem sido amplamente utilizada como um fotoiniciador tipo II convencional para reações de reticulação por UV via radicais livres. No entanto, estes processos foram realizados em solventes orgânicos, prejudicando a sua utilização em fluidos à base de água.

Um interesse considerável no campo de fotoiniciadores solúveis em água tem ocorrido nos últimos anos. Os derivados de benzofenona contendo grupos cloreto de trimetilamônio e de sulfato de sódio ( $BP^+$ ,  $BP^-$ ,  $BP^{-2}$ ) (figura 2.19) são especialmente adequados para a polimerização fotoiniciada de acrilamida (AA) em soluções

aquosas. A fotoquímica de benzofenona e o seu comportamento como um iniciador da polimerização de muitos monômeros acrílicos e metacrílicos, em sistemas homogêneos e micro heterogêneo, é bem conhecida.

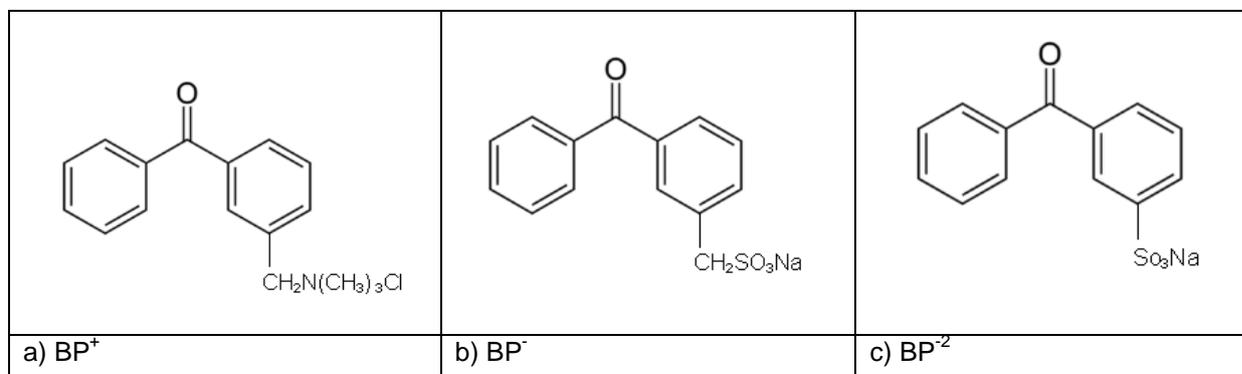


Figura 2.19: Estruturas dos derivados da benzofenona contendo grupos cloreto de trimetilamônio e de sulfato de sódio (adaptado FOUASSIER et al.,1987).

Doytcheva et al (2004), investigaram o processo de reticulação utilizando radiação UV em solução aquosa de POE, na presença de um derivado da benzofenona solúvel em água. Hidrogéis de alto peso molecular de POE foram obtidos, e a eficiência da reticulação foto-ativada das camadas do POE, em solução aquosa, na presença de cloreto de 4-(benzoil-benzil) trimetilamônio (figura 2.20) como fotoiniciador foi determinada a temperatura ambiente e em estado congelado. Foi observado que a eficiência do processo variou com a concentração da solução do POE, com o peso molecular do POE e, especialmente, com a temperatura. Quando a reticulação foi realizada em estado sólido, foram obtidos hidrogéis com elevado rendimento da fração gel (acima de 90%) e elevada densidade de reticulação.

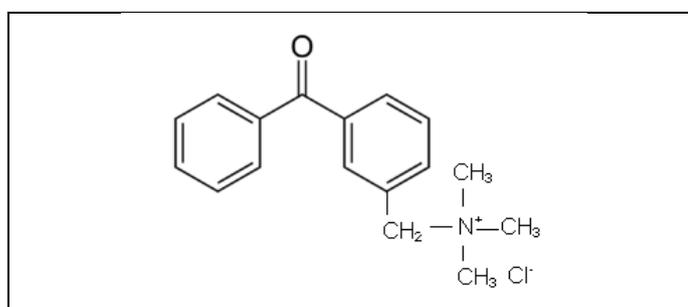


Figura 2.20: Estrutura do cloreto de 4-(benzoil-benzil) trimetilamônio (adaptado de Doytcheva et al.,2004).

Apesar do fotoiniciador cloreto de 4-(benzoin-benzil) ter funcionado com sucesso no processo de formação de ligações cruzadas, seu uso se torna limitado em decorrência do seu custo elevado. Para a aplicação sugerida nesta tese é necessário que se utilize um fotoiniciador barato e de fácil acesso.

## 2.6 Fotólise por Pulso de Laser

A técnica de fotólise por pulso de laser foi introduzida em 1949 por Norrish e Porter e é uma ferramenta para estudar a interação da luz com a matéria. A técnica consiste em irradiar a amostra com um curto e intenso pulso de luz a fim de gerar uma alta quantidade de espécies excitadas, as quais, por cruzamento entresistemas (ISC), vão em geral a um estado excitado  $T_1$  ou  $T_n$ . Antes que as mesmas retornem ao estado fundamental, uma segunda fonte de luz é utilizada para excitar estas espécies ao segundo estado tripleto  $T_n$  por absorção de um fóton, conforme a figura 2.21. Após esta etapa, as espécies transientes podem ser observadas por absorção óptica ou espectroscopia de emissão.

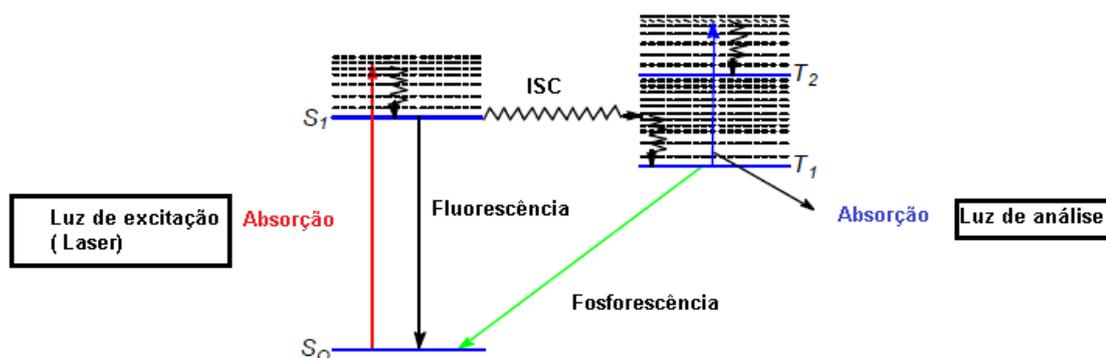


Figura II.21: Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser (adaptado de Bernardo 2011).

A técnica de fotólise por pulso de laser utiliza uma fonte de luz (laser) como luz de excitação da amostra, e seu feixe incide na amostra a um ângulo de  $90^\circ$  em relação à luz de análise. O monocromador é conectado ao sistema de detecção, que

basicamente é composto por uma fotomultiplicadora e um osciloscópio com resposta rápida. Os equipamentos utilizados na fotólise por pulso de laser estão representados na figura 2.22.

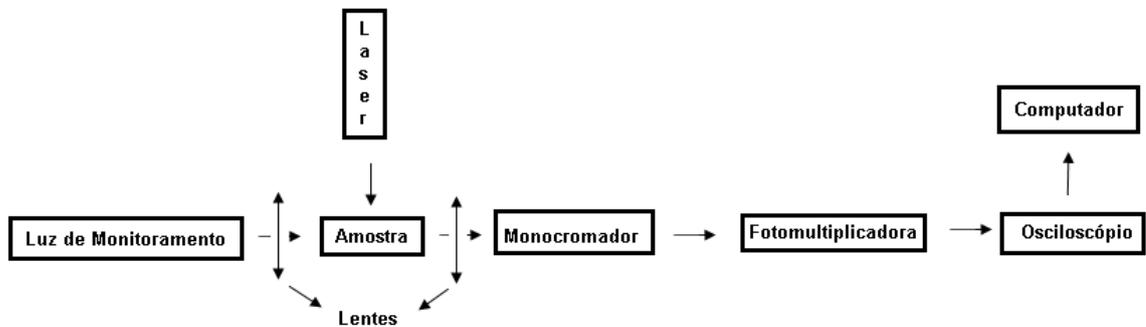


Figura 2.22: Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser.

A análise espectroscópica do sinal obtido é realizada considerando que as respostas da fotomultiplicadora e do osciloscópio são proporcionais à intensidade de luz transmitida. Assim, aplicando-se a lei de Lambert-Beer, pode-se calcular a absorvância, em função do tempo, em determinado comprimento de onda através da equação 1:

$$A = -\log(I/I_0) \quad \text{equação 1}$$

Onde  $I_0$  é proporcional a  $v_0$ , sendo esse o potencial para 100% de luz transmitida. O valor de  $v_0$  é obtido experimentalmente.  $I$  é proporcional a  $v_0 - \Delta v$ , sendo  $\Delta v$  a variação do potencial devido à luz absorvida pelo transiente em um dado tempo. A figura 2.23 ilustra a obtenção de um espectro de decaimento de transiente.

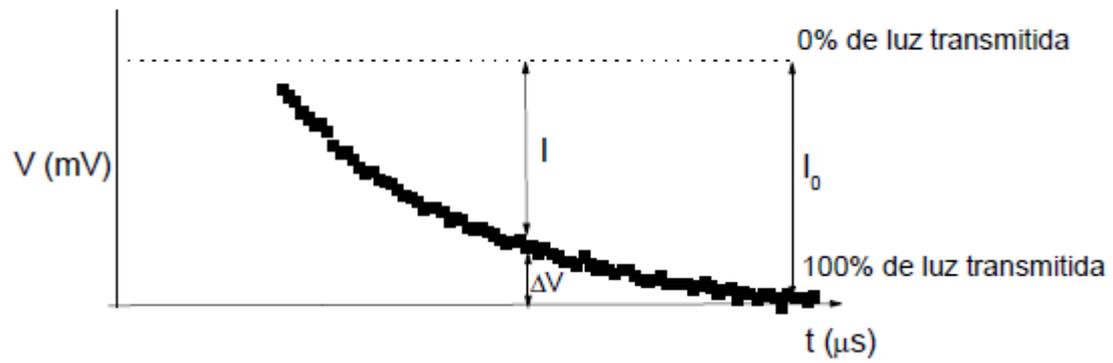


Figura 2.23: Exemplo de sinal registrado no osciloscópio resultante do decaimento de um transiente (adaptado de Bernardo, 2011).

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão descritos os polímeros e reagentes utilizados nesta tese, assim como os seus respectivos métodos de caracterização. O procedimento para obtenção do sistema polímero-argila, bem como o método empregado para sua caracterização também é aqui apresentado. O método utilizado para obtenção dos hidrogéis bem como os ensaios para caracterizá-los também serão mostrados. A descrição dos ensaios de rolamento, isto é, os ensaios para avaliar a capacidade dos sistemas estudados de inibir os folhelhos reativos e dos ensaios utilizados para avaliar o desempenho dos sistemas formulados, integram também este capítulo.

### **3.1 MATERIAIS**

#### **3.1.1 Polímeros**

Dentre os possíveis polímeros a serem avaliados, foram escolhidas as seguintes macromoléculas: poli(álcool vinílico) e poli(óxido de etileno). Essa escolha foi feita com base na literatura mencionada anteriormente. Como foi visto estes polímeros já foram utilizados para a obtenção de sistemas reticulados através de radiação UV.

##### **3.1.1.1 Poli(álcool Vinílico) (PVA)**

O poli(álcool vinílico), cuja sigla é PVA, consiste num plástico que se obtém por hidrólise dos grupos éster do poliacetato de vinila, de fórmula geral  $(-\text{CH}_2-\text{CHOH})_n$ . É solúvel em água, mas não em solventes orgânicos. A estrutura química do PVA é mostrada na figura 3.1, e as características do polímero fornecidas pelo fabricante são apresentadas na tabela 3.1.

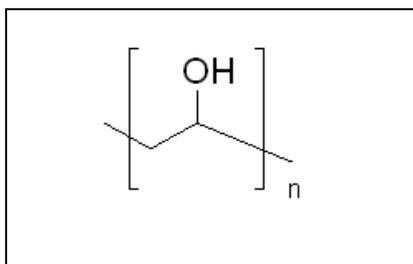


Figura 3.1: Estrutura do PVA.

Tabela 3.1: Características do PVA fornecidas pelo fabricante.

|  | <b>PVA</b>   |
|--|--------------|
| <b>Fabricante/Fornecedor</b>           | Vetec        |
| <b>Número Cas *</b>                    | 9002-89-5    |
| <b>Grau de Hidrólise</b>               | 86,5 – 89,5% |
| <b>Viscosidade (4% em água, 20° C)</b> | 40 – 48 mPas |

\* Número CAS: Registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service.

### 3.1.1.2 Poli(óxido de Etileno) (POE)

O Poli(óxido de etileno) (POE) é um polímero altamente hidrofílico, não iônico, flexível, semicristalino, solúvel em água e de considerável importância industrial. É conhecido pela sua resistência, processabilidade, acessibilidade, potencial de incrustação, estabilidade de temperatura e de pH, e está disponível numa variedade de pesos moleculares, variando desde cerca de 300 até mais de 5.000.000 (STRINGER & PEPAS, 1996). Este polímero foi escolhido por ter sido utilizado com sucesso em estudos anteriores, utilizando radiação UV.

A estrutura química do polímero POE é mostrada na figura 3.2, e as características fornecidas pelo fabricante são apresentadas na tabela 3.2.

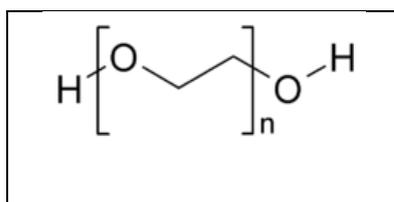


Figura 3.2: Estrutura do POE.

Tabela 3.2: Características do POE fornecidas pelo fabricante.

|                                       | POE               |
|---------------------------------------|-------------------|
| <b>Fabricante/Fornecedor</b>          | Aldrich           |
| <b>Fórmula</b>                        | $(C_2H_4O)_nH_2O$ |
| <b>Massa Molar Média</b>              | 1.000.000         |
| <b>Número Cas*</b>                    | 25322-68-3        |
| <b>Viscosidade (2% em água, 25 C)</b> | 400 – 800 cP      |

\* Número CAS: Registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service.

### 3.1.2 Fotoiniciadores

Dentre os possíveis fotoiniciadores a serem avaliados, foram escolhidos os seguintes compostos 1-fenil 2-propanona e benzofenona.

#### 3.1.2.1 1- Fenil-2-Propanona

A 1-fenil-2-propanona conhecida também como fenilacetona e benzil metil cetona, apresenta-se como um líquido oleoso claro, com um índice de refração de 1,5168. A figura 3.3 mostra a estrutura, e a tabela 3.3, as características da 1-fenil-2-propanona utilizada como fotoiniciador nos processos de reticulação.

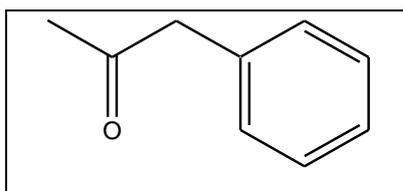


Figura 3.3: Estrutura da 1-fenil 2-propanona.

Tabela 3.3: Características da 1-fenil 2-propanona fornecidas pelo fabricante.

|                              | <b>1-fenil 2-propanona.</b> |
|------------------------------|-----------------------------|
| <b>Fabricante/Fornecedor</b> | ChemSpecial                 |
| <b>Formula Molecular</b>     | $C_9H_{10}O$                |
| <b>Massa Molecular</b>       | 134,18                      |
| <b>Número Cas*</b>           | 103-79-7                    |

\* Número CAS: Registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service.

### 3.1.2.2 Benzofenona (Bzf)

A benzofenona, uma cetona aromática, é um dos fotoiniciadores mais estudados na fotoreação de polímeros. A figura 3.4 mostra a estrutura, e a tabela 3.4, as características da benzofenona utilizada como fotoiniciador nos processos de reticulação.

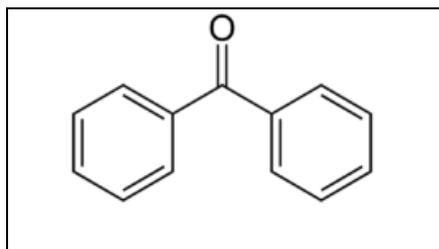


Figura 3.4: Estrutura da Benzofenona.

Tabela 3.4: Características da benzofenona fornecidas pelo fabricante.

|                               | <b>Benzofenona</b> |
|-------------------------------|--------------------|
| <b>Fabricante/ Fornecedor</b> | Baker              |
| <b>Formula Molecular</b>      | $C_{13}H_{10}O$    |
| <b>Massa Molecular</b>        | 182,22             |
| <b>Número Cas*</b>            | 119-61-9           |

### 3.1.3 Solventes

Para a síntese de alguns materiais e realização dos ensaios, foram utilizados os solventes, diclorometano, metanol, etanol, e acetonitrila. O diclorometano foi utilizado para solubilizar a benzofenona no processo de reticulação. O metanol foi utilizado como solvente da benzofenona nas análises de fotólise por pulso de laser e nos ensaios de irradiação. Já o etanol e a acetonitrila foram utilizado apenas nas análises de fotólise por pulso. A tabela 3.5 mostra as características dos solventes, fornecidas pelos fabricantes, utilizados nessa tese.

Tabela 3. 5: Características dos solventes fornecidas pelo fabricante.

|                              | <b>Diclorometano</b>            | <b>Metanol</b>     | <b>Etanol</b>                    | <b>Acetonitrila</b> |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------|
| <b>Fabricante/Fornecedor</b> | Vetec                           | Vetec              | Vetec                            | Vetec               |
| <b>Formula Molecular</b>     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | CH <sub>3</sub> CN  |
| <b>Massa Molecular</b>       | 84,93                           | 32,04              | 46,07                            | 41,05               |
| <b>Número Cas*</b>           | 75-09-2                         | 67-56-1            | 64-17-5                          | 75-05-8             |
| <b>Ponto Ebulição</b>        | 40 °C                           | 64,5°C             | 78,3°C                           | 81,6°C              |

\* Número CAS: Registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service

### 3.1.4 Reagentes

Para síntese da benzofenona sulfonada foram utilizados o ácido sulfúrico fumegante, o hidróxido de sódio, o cloreto de bário e o carbonato de sódio como reagentes. A tabela 3.6 mostra as características desses reagentes, fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 3.6 : Características dos reagentes fornecidas pelo fabricante.

|                                   | <b>Ácido Sulfúrico</b>         | <b>Hidróxido de Sódio</b> | <b>Cloreto de Bário</b> | <b>Carbonato de sódio</b>       |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| <b>Fabricante/Fornecedor</b>      | Vetec                          | Vetec                     | Vetec                   | Vetec                           |
| <b>Formula Molecular</b>          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH                      | BaCl <sub>2</sub>       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| <b>Massa Molecular</b>            | 98,08                          | 40,00                     | 208,28                  | 105,99                          |
| <b>Número Cas*</b>                | 7664-93-9                      | 1310-73-2                 | 10326-27-9              | 497-19-8                        |
| <b>Teor (como SO<sub>3</sub>)</b> | 18,0 – 24,0 %                  | -                         |                         |                                 |

### 3.2 MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado em cinco etapas, sendo que na primeira foi realizado um estudo para avaliar a possibilidade de uso de alguns fotoiniciadores e na segunda etapa foi feito o estudo de irradiações das soluções poliméricas a serem usadas nas polimerizações. Na terceira etapa foi feita a caracterização da argila a ser utilizada, como corpo de prova, nos testes de inibição de folhelhos reativos por polímeros e, na quarta etapa, um estudo do sistema formado pela argila e o polímero

para verificar se ocorre a adsorção do polímero na argila. Por último, foi feita uma análise dos sistemas formados por polímero e argila irradiados, avaliando-se a resistência mecânica conferida à argila após fotopolimerização.

### **3.2.1 Estudo dos Fotoiniciadores**

Com o intuito de aumentar a solubilidade de benzofenona em água foi feita uma reação de sulfonação da mesma.

#### **3.2.1.1 Sulfonação da Benzofenona**

Para o processo de sulfonação da benzofenona, 0,055 moles (10 g) da mesma foram dissolvidas em 0,969 moles (95g) de ácido sulfúrico contendo 7%  $\text{SO}_3$  e aquecida a  $180^\circ \text{C}$  por 4,0 horas. Após este período, a mistura reacional foi colocada em 200 g de gelo, filtrada a vácuo e neutralizada com soluções de carbonato de cálcio e hidróxido de sódio. Depois de novamente filtrada, a solução foi evaporada até a obtenção de um líquido remanescente. Sob a adição de 0,096 moles (20g) de cloreto de bário, o sal de bário da benzofenona foi isolado e recristalizado em água. O desejado sal de sódio, que é extremamente solúvel em água, foi obtido pela adição de 0,075 moles (8g) de carbonato de sódio em 80 mL da solução aquosa do sal de bário (FOUASSIER et al., 1987).

A benzofenona sulfonada foi caracterizada quimicamente por espectroscopia na região do infravermelho e fotoquimicamente pela técnica de fotólise por pulso de laser (FOUASSIER et al, 1986).

#### **3.2.2 Estudos com Soluções Poliméricas**

Na revisão bibliográfica foram discutidos diferentes métodos para a formação de ligações cruzadas, sendo que o método escolhido para o desenvolvimento desta tese foi o de irradiação em soluções usando radiação UV. Inicialmente utilizou-se o PVA, pois foi visto por Pereira (2009) que o mesmo foi reticulado com sucesso usando radiação gama. Já o POE foi utilizado, em face de terem sido encontrados

na literatura diversos trabalhos usando este polímero para a formação de hidrogéis com radiação UV (DOYTCHEVA et al, 1997; DOYTCHEVA et al, 1998; DOYTCHEVA et al, 2004; HASSOUNA et al, 2008; WINKELHAUSEN et al, 2008).

### 3.2.2.1 Irradiação das Soluções – Método

#### a) Sistemas Formados por PVA e 1-fenil 2-propanona

As soluções de poli(álcool vinílico) (PVA) foram irradiadas com luz ultravioleta em meio aquoso, na presença de 1-fenil 2-propanona, em um reator fotoquímico com lâmpada de mercúrio de média pressão, de 450 W (figura 3.5) no Laboratório de Fotoquímica David Ernest Nicodem.



Figura 3.5 : Reator Fotoquímico.

As soluções foram preparadas dissolvendo-se 1-fenil 2-propanona em água destilada, seguida da adição de POE, com aquecimento por 4 horas a 70° C. A concentração da 1-fenil 2-propanona foi fixada em  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L, enquanto a concentração do PVA foi variada entre 1 e 5%. As irradiações foram realizadas na presença e na ausência de oxigênio.

## **b) Sistemas Formados por POE e benzofenona**

O poli(óxido de etileno) (POE) foi irradiado em dois solventes diferentes: em solução aquosa e em solução de diclorometano, na presença de benzofenona. O diclorometano foi utilizado para verificar a eficiência do fotoreator, já que os trabalhos na literatura utilizavam este solvente.

### **b.1) Solução em Diclorometano**

As soluções foram preparadas dissolvendo-se benzofenona em diclorometano ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L), e em seguida foi feita a adição do POE (4,0%). Para a solubilização total do polímero, as soluções foram levemente aquecidas e agitadas por 16 horas. Foram irradiadas 20 soluções com tempos variando de 1 a 4 horas, e antes do processo de irradiação as amostras foram desoxigenadas mediante fluxo de argônio por 15 minutos. Foram utilizados dois fotoreatores com lâmpadas de intensidades diferentes, 150 e 450 W, com o intuito de verificar o efeito da intensidade da luz.

### **b.2) Solução Aquosa**

Uma vez que a proposta inicial deste trabalho foi utilizar um sistema polimérico ambientalmente correto, substituiu-se o diclorometano usado como solvente no experimento anterior, por água. As soluções foram preparadas dissolvendo-se inicialmente a benzofenona em 2,0 mL de etanol, e em seguida foi feita a adição de 198,0 mL de água destilada e de diferentes quantidades POE. As soluções resultantes foram aquecidas por 16 horas a 70° C, antes do processo de irradiação.

Nas amostras irradiadas foram variados os seguintes parâmetros: concentração do POE e da benzofenona e o tempo de irradiação, os quais estão resumidos na tabela 3.7. As irradiações foram realizadas na presença e na ausência de oxigênio à temperatura ambiente, sendo que as soluções foram desoxigenadas mediante fluxo de argônio por 15 minutos antes do processo de irradiação.

O cloreto de potássio é um importante inibidor de reatividade de folhelhos, largamente empregado em fluidos de perfuração de base aquosa. Com o objetivo de se avaliar o efeito da presença de KCl, foram irradiadas algumas soluções com 3,0% de KCl.

Tabela 3.7: Valores para os parâmetros variados no processo de reticulação do POE.

| Concentração do POE (%) | Concentração da Benzofenona (mol/L) | Tempo (horas)         | Oxigênio | KCl  |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------|------|
| 2,0                     | $1,0 \times 10^{-4}$                | 0,5/ 1,0<br>2,0/ 3,0  | Ausência | 0    |
| 3,0                     | $1,0 \times 10^{-3}$                | 4,0 / 5,0<br>6,0/ 7,0 | Presença | 3,0% |
| 4,0                     | $5,0 \times 10^{-3}$                | 8,0/ 16,0             |          |      |

### b.3) Solução em Clorofórmio

As soluções foram preparadas dissolvendo-se benzofenona em clorofórmio ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L), seguida da adição do POE (3,0%). Para solubilização total do polímero, as soluções foram levemente aquecidas e agitadas por 16 horas. Foram irradiadas 16 soluções na presença e na ausência de oxigênio, variando-se o tempo de irradiação entre 1 e 8 horas. Para avaliar as soluções na ausência do oxigênio, antes do processo de irradiação as amostras foram desoxigenadas mediante fluxo de argônio por 15 minutos.

### c) Sistemas Formados por POE e Benzofenona Sulfonada

A solução aquosa contendo 3% POE (3,0g) e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L (0,193 g) de benzofenona sulfonada foi irradiada na presença e na ausência de oxigênio à temperatura ambiente por 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 horas. As soluções foram preparadas dissolvendo-se a benzofenona sulfonada em água destilada, e em seguida foi feita a adição do POE. As soluções resultantes foram aquecidas por 16 horas a 70° C, antes do processo de irradiação. O tempo de irradiação variou de 1,0 a 8,0 horas, a

irradiação foi realizada na ausência e na presença de oxigênio. A concentração da benzofenona foi fixada em  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L e a do POE em 3,0%, pois estas foram as melhores condições encontradas nos sistemas formados por benzofenona. Foi feita uma comparação entre a benzofenona e a benzofenona sulfonada.

### 3.2.2.2 Análise Cinética – Fotólise por Pulso de Laser

Esta técnica foi utilizada com o intuito de obter a constante de velocidade da reação de supressão do estado excitado triplete da benzofenona pelo poli (óxido de etileno) (POE) em solução aquosa. Esse constante fornece uma ideia da facilidade de abstração de hidrogênio do POE pelo triplete da benzofenona.

Neste ensaio a concentração da benzofenona variou de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L, dependendo do comprimento de onda do laser a ser utilizado. A concentração foi escolhida de acordo com a absorção no comprimento de onda de excitação do laser (266 e 355 nm), que foi de aproximadamente 0,4.

Foram realizados dois tipos de experimentos, no primeiro foi preparada uma solução de benzofenona e a partir desta foram preparadas cinco soluções com concentrações de POE variando de 0,2 a 1,0 % ( $2,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L). No segundo experimento foi preparada uma solução  $3,33 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona e outra de 0,1% de POE, ambas soluções foram desoxigenadas mediante fluxo de argônio por 15 minutos e o experimento foi realizado com adições sucessivas de 50  $\mu$ L da solução de POE na de benzofenona.

Uma vez que o etanol foi utilizado para solubilizar a benzofenona, ainda que numa concentração muito baixa, repetiram-se os experimentos utilizando metanol e etanol no lugar do POE para estudar a cinética de supressão da benzofenona por álcool. A benzofenona foi solubilizada em acetonitrila e em seguida foram feitas adições do álcool.

Os experimentos foram realizados no Instrumento LuzChem modelo mLFP 122 (figura 3.6). As amostras foram irradiadas com o laser Quantel Nd/YAG, usando o 2° e 3° harmônico ( $\lambda = 266$  e  $355$  nm,  $\sim 4$  a  $6$  ns,  $\geq 40$  mJ/pulso) com o sinal sendo detectado pelo osciloscópio Tektronix TDS 2012. Os parâmetros utilizados estão apresentados na tabela 3.8.



Figura 3.6: Laser Flash Fotólise

Tabela 3.8: Condições utilizadas nos lasers.

| Parâmetro                                      | Laser 266 nm | Laser 355 nm |
|--|--------------|--------------|
| Mon. Walv.<br>(comprimento de onda monitorado) | 520 nm       | 520 nm       |
| Shots (números de tiros)                       | 10           | 5            |
| Volt p. D4ision.                               | 20 mV        | 20 mV        |
| Time p. D4ision                                | 5 us         | 10 us        |

### 3.2.3 Estudo de Sistemas de Hidrogéis Formados com POE

Escolheu-se o polímero poli(óxido de etileno) (POE) para este estudo em virtude de este ser solúvel em água, e ter se mostrado capaz de formar ligações cruzadas quando submetido à radiação ultravioleta, na presença de benzofenona, formando assim um hidrogel. Os sistemas obtidos foram analisados por teste de inchamento, reologia, cromatografia de exclusão de tamanho, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia

eletrônica de varredura. A cinética de reação entre o POE e a benzofenona foi estudada pela técnica de fotólise por pulso de laser.

### **3.2.3.1 Teste de Inchamento**

O teste de inchamento tem como objetivo a análise da densidade de reticulação e foi realizado com base na norma ASTM 471.

Os hidrogéis obtidos como produtos da irradiação foram analisados pelo teste de inchamento. As amostras (hidrogéis) devidamente secas e pesadas ( $M_0$ ) foram colocadas em recipientes com tampa, e cobertas com água até que o nível do solvente atingisse pelo menos o triplo da altura da amostra submersa. Em seguida, os recipientes foram fechados para evitar a evaporação do solvente. A amostra foi retirada do recipiente, filtrada, seca com papel adsorvente e pesada de tempos em tempos até a estabilização da medida (peso constante) ( $M_e$ ). Antes de se efetuar a medida, secou-se a amostra com papel absorvente, e após a pesagem, a mesma retornou para o respectivo recipiente. Uma vez atingida a estabilização do resultado da medida de pesagem, os hidrogéis foram novamente secos e pesados ( $M_s$ ).

A figura 3.7 mostra o aspecto de uma amostra típica de POE irradiado, antes, durante e após o teste de inchamento.

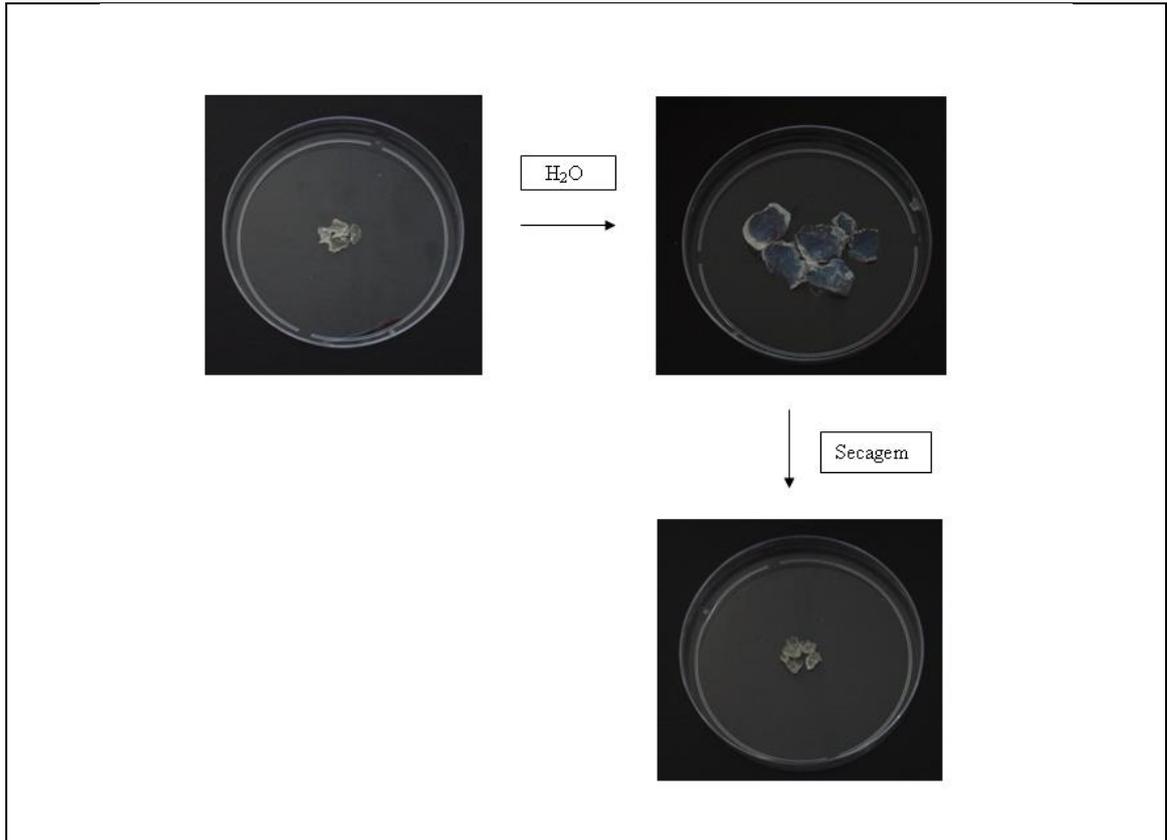


Figura 3.7: Aspecto de amostra típica antes, durante e após teste de inchamento para amostras de POE irradiada na presença de benzofenona.

Através do teste de inchamento é possível ter uma noção da densidade de reticulação com base nos cálculos de porcentagem de gelatinização do hidrogel formado, que pode ser calculado pela equação 2:

$$\% \text{ Gelatinização: } \frac{M_s}{M_o} \times 100$$

equação 2

Onde  $M_s$  é a massa seca após o teste de inchamento, e  $M_o$  é a massa seca após a irradiação.

A densidade de reticulação entre as cadeias de polímero está diretamente relacionada à porcentagem de gelatinização.

### a) Desvio Padrão do Teste de Inchamento

Com o intuito de calcular o desvio padrão do teste de inchamento foram realizadas replicatas de algumas amostras. Os parâmetros escolhidos estão apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Descrição das amostras replicatas.

|  | Replicata 1        | Replicata 2        | Replicata 3        |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Concentração de POE (%)</b>             | 3,0%               | 3,0%               | 3,0%               |
| <b>Concentração da benzofenona (mol/L)</b> | $1 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-3}$ |
| <b>Tempo de Irradiação (horas)</b>         | 2,0                | 2,0                | 4,0                |

As amostras foram irradiadas em diferentes tubos de ensaios, porém nas mesmas condições.

### 3.2.3.2 Análises Reológicas

Utilizou-se a reologia com o intuito de acompanhar a mudança da viscosidade das soluções irradiadas, e também para calcular o modulo de armazenamento ( $G'$ ) e o modulo de perda ( $G''$ ) dos hidrogéis formados.

As análises reológicas foram realizadas no reômetro Haake RS1 em dois grupos, dependendo da viscosidade da amostra obtida. No primeiro, com amostras apresentando baixa viscosidade, as análises foram feitas em modo rotacional com sensor do tipo *double gap* DG43Ti, com taxa de cisalhamento variando entre  $1 - 1000 \text{ s}^{-1}$  e temperatura  $25^\circ\text{C}$ , controlada por banho termostatizado Haake. Para esta análise foi utilizada 11,5 mL de solução. No segundo grupo, amostras formadas por hidrogéis, as análises foram realizadas em modo oscilatório com sensor do tipo cone-placa HC60/1, com amplitude de tensão fixa em 1 Pa e frequência variando entre 0,1 e 10 Hz.

### 3.2.3.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (GPC)

A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada para verificar se houve mudança na distribuição de massa molar dos sistemas irradiados em que não houve a formação do hidrogel.

Para a análise por GPC foi utilizado o sistema da Waters composto por detector (Modelo: 2410 Refract4e Índice Detector), bomba (Modelo 515), controlador de temperatura, forno para coluna e *Degasser*. A coluna utilizada foi Poly sep-GFC-P e a fase móvel composta por solução de nitrato/nitrito. O volume de solução injetado foi de 200 microlitros e a análise foi feita a temperatura de 40 °C, com fluxo de 1,0 mL/min.

### 3.2.3.4 Análise Termogravimétrica – TGA

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos hidrogéis obtidos foi realizada a análise termogravimétrica (TGA), determinando-se a perda de massa entre 30 e 800 °C.

Selecionaram-se três amostras para análise de TGA: filme formado por poli(óxido de etileno) 3,0% e benzofenona  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L sem irradiação e hidrogéis de poli(óxido de etileno) 3,0% e benzofenona  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L irradiados por 0,5 e 6,0 horas. As amostras selecionadas foram devidamente secas antes das análises.

As análises foram feitas introduzindo-se cerca de 15 mg do material em uma cápsula de alumina, a qual foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10°C / min , em um instrumento SHIMATZU, modelo TGA-52, sob fluxo de 20 mL / Min de N<sub>2</sub> , até a temperatura de 800°C.

### 3.2.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para caracterizar a presença de grupos químicos específicos nos materiais. Amostras de POE e POE com benzofenona antes e após a irradiação foram analisadas por FTIR usando o modo de refletância total atenuada. O espectro de FTIR foi obtido na faixa de comprimento de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  e o modelo do aparelho utilizado foi o Alpha-E da Bruker. As amostras foram secas antes da análise. Os espectros da benzofenona e da benzofenona sulfonada foram obtidos no espectrofotômetro configurado como padrão para trabalho na região de IR médio 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com detector DTGS KBr, mediante uso de pastilhas de KBr.

### 3.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os tamanhos de poros dos hidrogéis formados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Amostras de POE e POE com benzofenona irradiadas foram secas e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*. O modelo do microscópio utilizado foi JSM – 6460 LV. As análises foram feitas com sinal de elétron secundário, em alto vácuo e com tensão de filamento de 20 KV.

### 3.2.3.7 Ensaios de Liberação e Adsorção de Azul de Metileno dos Hidrogéis

Para medir a tendência do grau de reticulação foi desenvolvida nesta tese uma nova metodologia utilizando corantes. Esta metodologia foi estudada com o intuito de substituição do teste de inchamento. Nos ensaios utilizou-se o azul de metileno como corante.

#### a) Ensaio de Liberação de Azul de Metileno (AM)

As soluções foram preparadas dissolvendo-se a benzofenona em 2,0 mL de etanol, seguida da adição de 198,0 mL de água destilada com azul de metileno ( $1,88 \times 10^{-5}$  mol/L) e do POE. A solução resultante foi aquecida por 4 horas a 70 C, antes do processo de irradiação e as irradiações foram feitas na presença e ausência de

oxigênio e com tempos variando de 1,0 a 16,0 horas (1,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 16,0 horas). Os hidrogéis obtidos apresentaram formas cilíndricas.

Os hidrogéis dopados com AM obtidos foram secos até peso constante; posteriormente, os corpos de prova foram imersos em 30,0 mL de água destilada por 10 dias. Após esse tempo, foi dosada a quantidade de AM na água por espectroscopia de absorção no UV-VIS.

### **b) Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno com os Hidrogéis**

Amostras de hidrogéis previamente preparadas foram colocadas em balão de 50,0 mL com uma solução  $1,78 \times 10^{-5}$  mol/L de azul de metileno. Após os tempos de 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 horas foram feitas medidas de absorções das soluções em 665 nm.

### **3.2.4 Caracterização da Argila**

Com o intuito de caracterizar a argila utilizada nesta tese, foram feitas as análises mineralógicas e de capacidade de troca catiônica. Para os ensaios de adsorção, difração de raios X, e capacidade de troca catiônica, foi utilizada a argila em pó, peneirada na peneira nº 30-ABNT (tamanho de malha). Já para os ensaios de inibição de folhelhos foi utilizada a argila em forma de cascalho (peneirado entre as peneiras nº 4 e nº 8).

#### **3.2.4.1 Análise de Difração de Raios X**

A análise mineralógica total e da fração argila foi realizada no LACES (Laboratório de catálise e energia sustentável) no Instituto de Química da UFRJ. O difratograma de raios X da argila, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Ultima 4 da Rigaku, nas seguintes condições de operação: tubo de raios-x de Cu, foco normal, 2 kW; varredura contínua 20 °/s, com detector Dtex.

### 3.2.4.2 Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica

Este ensaio foi realizado com o objetivo de se verificar a capacidade da argila de trocar cátions. O método usado foi o da saturação com azul de metileno (figura 3.8). Este método baseia-se no fato do azul de metileno [ $C_{16}H_{18}N_3SCl(3H_2O)$ ], quando em solução aquosa ou etanólica e em contato com materiais superficialmente carregados negativamente, ter as suas moléculas rapidamente adsorvidas, mediante um mecanismo de troca iônica irreversível. Devido ao tamanho do cátion, a velocidade de adsorção decresce à medida que as posições de troca vão sendo preenchidas (SOUZA, 2002).

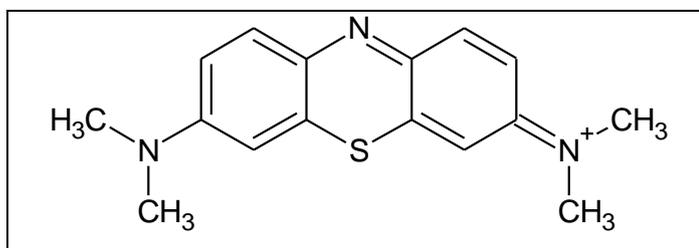


Figura 3.8: Estrutura do Azul de Metileno.

Neste ensaio, adicionou-se 2,5 g de argila em 100,0 mL da solução de azul de metileno 5,0 g/L. A mistura ficou em constante agitação por 18 h. Após esse tempo, a solução foi centrifugada durante 10 minutos a 3500 rpm, e analisou-se o sobrenadante por absorção UV. Analisou-se também uma solução isenta de argila, que ficou em agitação por 18 horas. As concentrações das soluções preparadas para a curva de calibração variaram de  $1,98 \times 10^{-5}$  a  $1,98 \times 10^{-7}$  mol/L.

### 3.2.5 Sistemas Polímero – Argila

#### 3.2.5.1 Ensaio de Adsorção dos Polímeros à Argila

Os ensaios de adsorção dos polímeros em argila foram realizados com o objetivo de verificar se ocorre adsorção do POE nas entrecamadas da argila. Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 1,25 g de argila em 50,0 mL de solução. As adsorções foram feitas com e sem a

presença de KCl (utilizado na concentração de 3% p/v), utilizando o polímero na concentração de 5,0 % (%p/v) . A suspensão da argila na solução polimérica foi agitada por 1 h em banho-maria em temperatura de 30° C. No final desse tempo, a argila foi separada por centrifugação a 1200 rpm por 5 minutos e o sólido resultante foi então seco em estufa por 24 h à temperatura de 100°C. O material adsorvido com polímero foi submetido à análise de difração de raios X (SOUZA, 2002). Fez-se o mesmo ensaio, adicionando-se argila em 50,0 mL de água para comparação das amostras.

### **3.2.5.2 Difração de Raios-X**

Análises por difração de raios X foram efetuadas nas amostras de argila após os ensaios de adsorção. Os difratograma de raios X da argila, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Ultima 4 da Rigaku , nas seguintes condições de operação: tubo de raios-x de Cu, foco normal, 2 kW; varredura contínua 20 °/s , com detector Dtex.

### **3.2.6 Análise do Sistema Polímero-Argila Irradiado**

#### **3.2.6.1 Ensaio de Irradiação**

Este ensaio foi realizado com o objetivo de escolher os melhores sistemas para o ensaio de inibição de folhelhos reativos.

#### **a) Irradiação de Sistemas Formados por Cascalho e Solução Polimérica**

De acordo com a metodologia desenvolvida por Pereira (2009), foram preparadas soluções aquosas e orgânicas com 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona. 5,0 g de cascalhos juntamente com 5,0 mL da solução anteriormente preparada, foram irradiados por 4 horas e após a irradiação, os cascalhos foram pesados novamente e colocadas em contato com água por 24 horas. A integridade dos cascalhos foi observada visualmente e fotografias foram obtidas após 1 e 24 horas.

## **b) Irradiações de Sistemas Formados por Solução Polimérica e Cascalhos**

Soluções aquosas com 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona foram irradiadas por 1 hora. 5,0 g de cascalhos foram molhados com a solução irradiada e colocados em contato com água por 3 horas. A integridade dos cascalhos foi observada visualmente e fotografias foram obtidas após 1 minuto e após 3 horas de contato entre cascalho e água.

### **3.2.6.2 Ensaio de Inibição de Folhelhos Reativos**

O ensaio de inibição de folhelhos reativos consiste na determinação do grau de recuperação de cascalhos após a irradiação dos cascalhos com solução de POE. Este ensaio avalia a capacidade do sistema de preservar a integridade dos cascalhos gerados na perfuração. O ideal é que, ao final do ensaio, o cascalho permaneça o mais intacto possível.

#### **a) Sistemas Formados por Cascalho e Solução Polimérica Irrradiados.**

De acordo com a metodologia desenvolvida por Pereira (2009), foram preparadas soluções aquosas de POE/KCl com concentrações de 3,0% de POE e 3,0% de KCl e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona. Com estas soluções molharam-se 17,14 g de cascalhos, que foram irradiados por 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 horas. Em seguida, os cascalhos irradiados foram colocados estufa de rolamento (figura 3.9) com 120,0 mL da mesma solução em que os cascalhos foram molhados, por 16 horas a 67°C. Após as 16 horas, foram peneirados (peneira de malha 30) e colocados em estufa à 50°C para secagem por 24 horas. O material seco foi então pesado e em seguida peneirado (peneiras de 30 e 8 mesh), pesando-se primeiro o material retido na peneira de 30 mesh, e por fim o retido na peneira de 8 mesh.



Figura 3.9: Estufa de rolamento.

### **b) Sistemas Formados por Solução Polimérica Irradiada com Adição ao Cascalho**

Solução aquosa de POE com concentrações de 3,0% de POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L benzofenona foi preparada, e 50 mL desta solução foi irradiadas por 1 hora. Após este tempo, 17,14 g de cascalhos foram molhados com a solução irradiada anteriormente. Em seguida, os cascalhos tratados foram colocados estufa de rolamento com 120,0 mL da mesma solução em que os cascalhos foram molhados, por 16 horas a 67°C. Após as 16 horas, os cascalhos foram peneirados (peneira de malha 30) e colocados em estufa à 50°C para secagem por 24 horas. O material seco foi então pesado e em seguida peneirado (peneiras de 30 e 8 mesh), pesando-se primeiro o material retido na peneira de 30 mesh, e por fim o retido na peneira de 8 mesh.

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos na caracterização e avaliação do desempenho dos sistemas estudados nesta tese, assim como a sua discussão. As soluções poliméricas irradiadas foram analisadas por fotólise por pulso de laser, teste de inchamento, TGA, reologia, FTIR, GPC, ensaios de adsorção de azul de metileno e microscopia eletrônica de varredura. Os sistemas polímero-argila foram analisados por difração de raios X e por ensaios API.

#### **4.1 Caracterização da Benzofenona Sulfonada**

Com o intuito de caracterizar quimicamente a benzofenona sulfonada foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, enquanto que a caracterização fotoquímica foi feita por fotólise por pulso de laser.

##### **4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho**

A técnica de infravermelho foi usada para identificar os grupos funcionais presentes na benzofenona antes e depois do processo de sulfonação. A figura 4.1 (a) e (b) mostram os espectros de infravermelho da benzofenona antes e depois da reação de sulfonação.

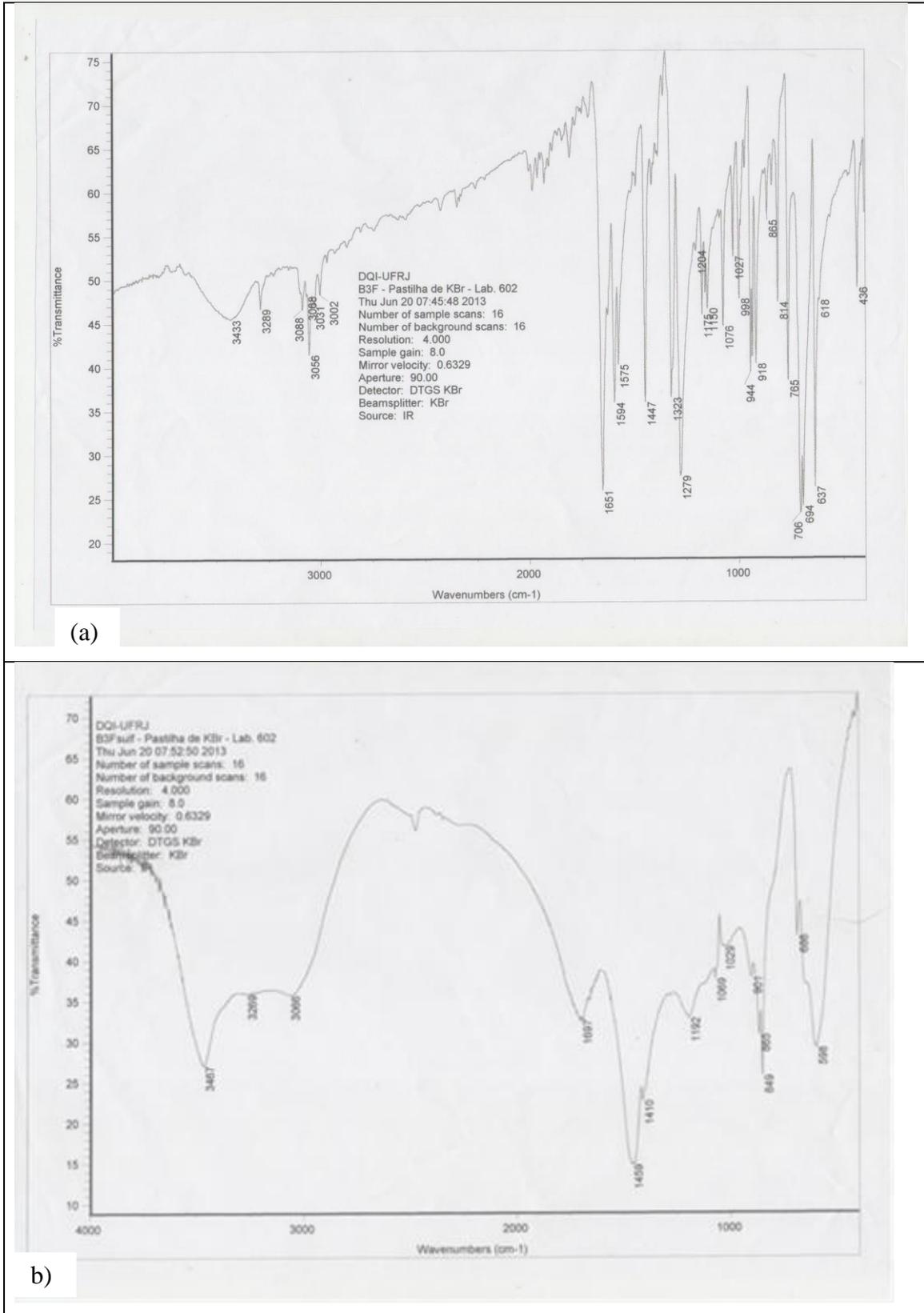


Figura 4.1: Espectros de infravermelho da benzofenona (a) antes e (b) depois do processo de sulfonação.

Na tabela 4.1 encontram-se assinaladas as principais bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho da benzofenona antes e depois do processo de sulfonação.

Tabela 4.1: Bandas de absorção no infravermelho da benzofenona e benzofenona sulfonada.

| Legenda                      | Grupo e Modo vibracional         | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Benzofenona</b>           |                                  |                                     |
| A e B                        | Deformação axial C-H aromática   | 3056/3031                           |
| C                            | Deformação axial C=O             | 1651                                |
| D e E                        | Deformação axial C=C aromática   | 1594/1447                           |
| F, G e H                     | Deformação angular C-H aromática | 814/706/694                         |
| <b>Benzofenona Sulfonada</b> |                                  |                                     |
| A                            | Deformação axial C-H aromática   | 3066                                |
| B                            | Deformação axial C=O             | 1697                                |
| C e D                        | Deformação axial S=O             | 1459-1410                           |
| E, F e G                     | Deformação angular C-H aromática | 901/865/849                         |
| H e I                        | Deformação angular C-S           | 686/598                             |

Como observado nas figuras 4.1 (a) e (b) e na tabela 4.1, o espectro de FTIR da benzofenona, apresenta bandas de absorção em  $694 \text{ cm}^{-1}$ ,  $706 \text{ cm}^{-1}$  e  $814 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático. Em  $1594 \text{ cm}^{-1}$  e  $1447 \text{ cm}^{-1}$  são encontradas as bandas atribuídas à deformação axial das ligações C=C do anel aromático, em  $1651 \text{ cm}^{-1}$  as atribuídas à deformação axial da carbonila C=O e em  $3056\text{-}3031 \text{ cm}^{-1}$  aquelas atribuídas à deformação axial de C-H aromático. As bandas encontradas no espectro da benzofenona estão de acordo com as encontradas na literatura:  $697 \text{ cm}^{-1}$ ,  $705 \text{ cm}^{-1}$  e  $814 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático,  $1595 \text{ cm}^{-1}$  e  $1447 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial das ligações C=C do anel aromático,  $1666 \text{ cm}^{-1}$  as atribuídas à deformação axial da carbonila C=O e em  $3067\text{-}3030 \text{ cm}^{-1}$  aquelas atribuídas à deformação axial de C-H aromático.

Já o espectro de FTIR da benzofenona sulfonada apresentou pequenos deslocamentos. Neste espectro foram observadas bandas de absorção em  $598 \text{ cm}^{-1}$

e  $686\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação angular das ligações C-S e bandas de absorção em  $849\text{ cm}^{-1}$  e  $865\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático. Em  $1459\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  as bandas atribuídas à deformação axial das ligações S=O, em  $1697\text{ cm}^{-1}$  as atribuídas à deformação axial da carbonila C=O e em  $3066\text{ cm}^{-1}$  as atribuídas à deformação axial de C-H aromático.

#### 4.1.2 Caracterização Fotoquímica da Benzofenona Sulfonada

Na caracterização fotoquímica da benzofenona sulfonada foi calculado o tempo de vida e a energia de ativação do estado triplete da benzofenona e da benzofenona sulfonada. Os mesmos cálculos foram realizados para ambos fotoiniciadores, para fins de comparação.

##### 4.1.2.1 Tempo de Meia-vida da Benzofenona e da Benzofenona Sulfonada

As figuras 4.2 e 4.3 mostram gráficos dos decaimentos dos estados excitados tripletes da benzofenona ( $^3\text{BZF}^*$ ) e da benzofenona sulfonada, respectivamente.

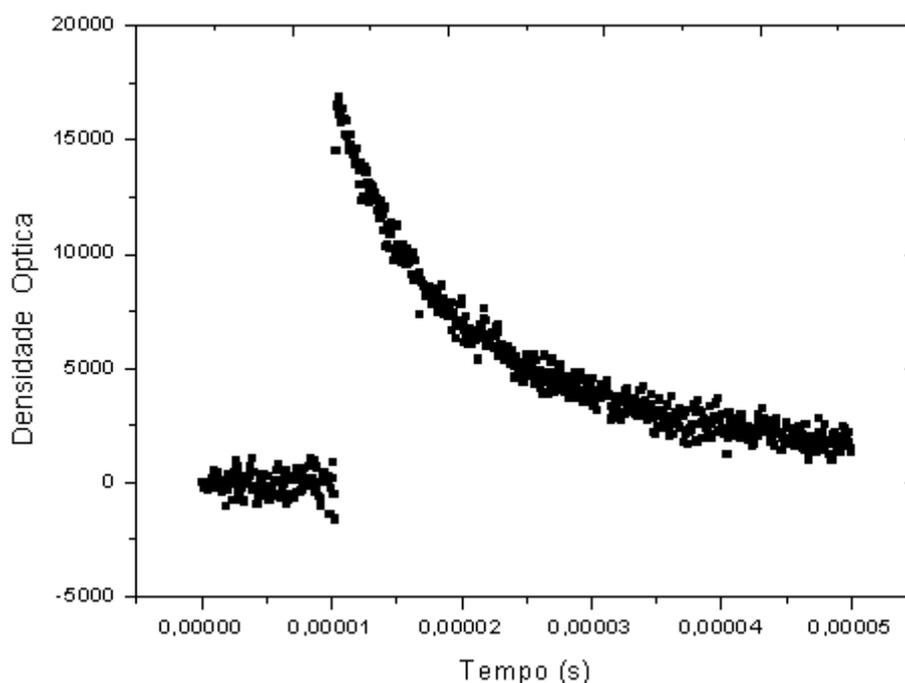


Figura 4.2: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( $^3\text{BZF}^*$ ).

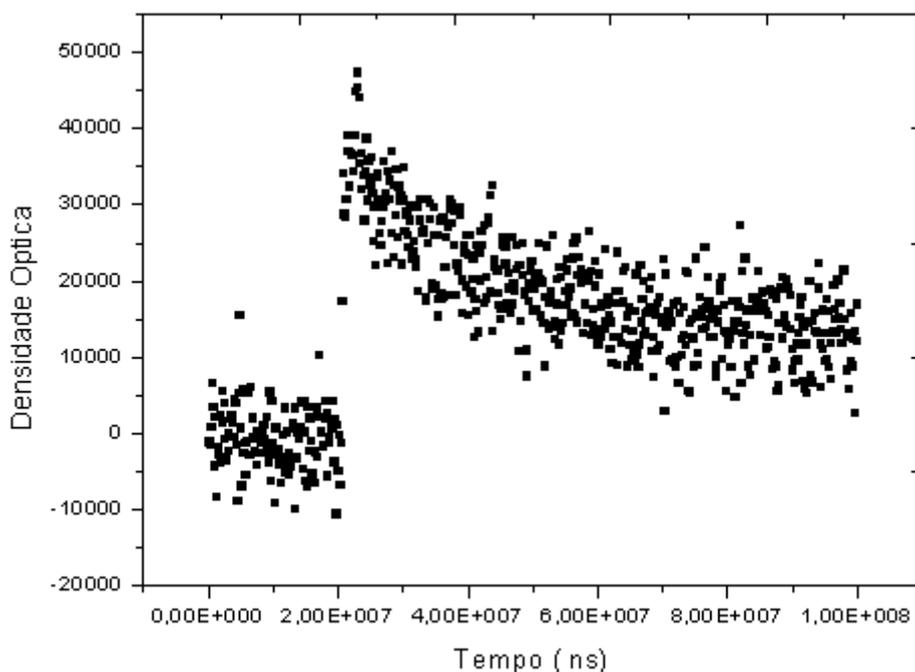


Figura 4.3: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona sulfonada.

Os dados obtidos mostrados nas figuras 4.2 e 4.3 foram tratados no próprio instrumento em que as análises foram realizadas, e foram encontrados valores de tempos de vida de 4  $\mu\text{s}$  para a benzofenona e 22  $\mu\text{s}$  para a benzofenona sulfonada, ambas em solução aquosa. Já os valores encontrados para a constante de decaimento foram de  $2,12 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  para a benzofenona e  $4,52 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  para a benzofenona sulfonada. Em um estudo feito por Fouassier e outros (1987) foi encontrado um tempo de vida para benzofenona sulfonada em água, de 24  $\mu\text{s}$ , o qual é bem próximo do valor encontrado neste trabalho (22  $\mu\text{s}$ ). Não foram encontrados na literatura valores de tempo de vida para a benzofenona em solução aquosa. Portanto, se observa que a benzofenona sulfonada apresenta um maior tempo de vida, quando comparada à benzofenona, o que indicaria uma possibilidade de reação do estado excitado triplete.

#### **4.1.2.2 Energia do Estado Triplete da Benzofenona Sulfonada**

O espectro da benzofenona é caracterizado por uma banda de absorção com máximo em 416 nm, atribuída à absorção triplete-triplete, enquanto que o espectro da benzofenona sulfonada apresenta um máximo em 400 nm. A partir destes valores, calculou-se a energia do estado excitado triplete da benzofenona e da benzofenona sulfonada, como sendo 68,7 Kcal e 71,5 Kcal, respectivamente.

Analisando-se estes resultados, juntamente com os de tempo de vida, percebe-se que a benzofenona sulfonada apresenta um maior tempo de vida e energia do estado excitado maiores que os encontrados para benzofenona.

#### **4.2 Ensaio de Irradiação das Soluções Orgânicas**

Os polímeros POE e PVA, selecionados anteriormente, foram submetidos a radiação ultravioleta na presença dos iniciadores benzofenona e 1-fenil 2-propanona, respectivamente, para que fosse possível avaliar a sua capacidade de formar hidrogel em soluções orgânicas.

##### **4.2.1 Irradiação das Soluções de Poli(óxido de etileno) (POE) e Benzofenona em Diclorometano**

Este ensaio foi realizado com o intuito de avaliar a eficiência dos reatores disponíveis no laboratório, para a seleção do mais eficiente para o prosseguimento do trabalho. O reator 1 possui maior intensidade quando comparado ao reator 2. Foram utilizados sistemas formados por 3,0% de POE e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L de benzofenona em diclorometano. As amostras obtidas após irradiação apresentaram diferentes resultados, os quais se mostraram dependentes do tempo de irradiação e do reator utilizado, como mostrado na figura 4.4.

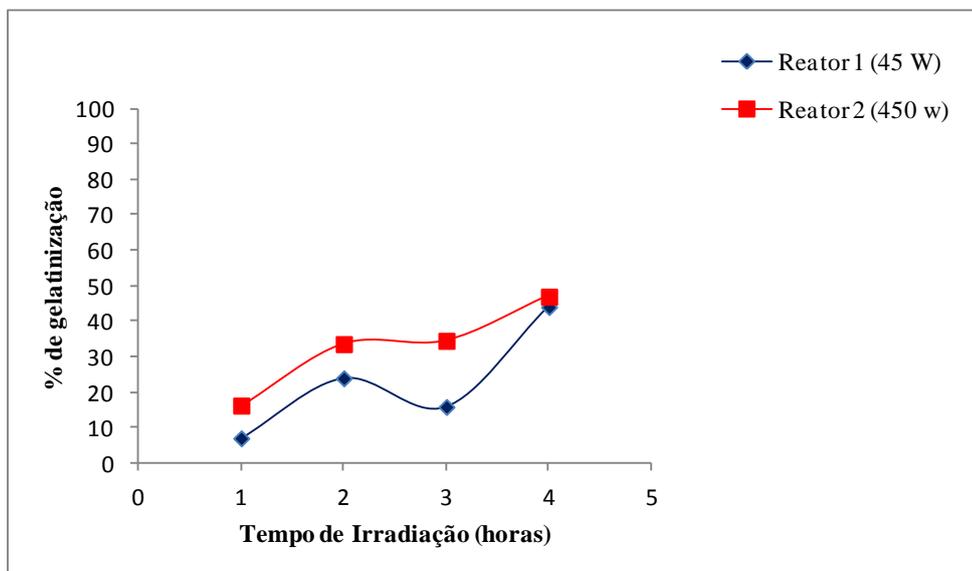


Figura 4.4: Dependência da porcentagem de gelatinização com o tempo de irradiação do hidrogéis formados a partir da solução 3,0% de POE e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L utilizando reatores com diferentes potências.

Pode-se observar através dos resultados da figura 4.4 que, em geral, a porcentagem de gelatinização aumenta com o aumento do tempo de irradiação até 4 horas. Este comportamento pode ser atribuído a um aumento na densidade de reticulação entre as cadeias do polímero, a qual depende do tempo de irradiação. Em princípio, quanto maior for o tempo de irradiação, maior será a densidade de reticulação. Observa-se também que as irradiações realizadas no reator 1 apresentaram uma maior eficiência no processo de fotoreticulação, sendo portanto, este o escolhido para as demais irradiações. Como a lâmpada do reator 1 possui maior intensidade que a do reator 2, era de se esperar que o mesmo fosse mais eficiente, uma vez que uma maior intensidade produziria mais radicais livres, aumentando assim o processo de formação de ligações cruzadas, todavia, os resultados mostram que a dose de irradiação acima de 45W já não influencia a polimerização.

#### 4.2.2 Irradiação das Soluções de Poli(óxido de etileno) (POE) e Benzofenona em Clorofórmio.

Este ensaio foi realizado com o intuito de avaliar a eficiência do processo de reticulação em solução orgânica, usando clorofórmio como solvente, como controle, uma vez que esta metodologia já está na literatura (DOYTCHEVA et al, 1998). Foram utilizados sistemas formados por 3,0% de POE e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona em clorofórmio. As amostras obtidas após irradiação apresentaram diferentes resultados, os quais se mostraram dependentes do tempo de irradiação e da presença de oxigênio. Foi observado que as amostras obtidas nos sistemas irradiados com oxigênio continuaram com aspecto de solução, já as amostras irradiadas na ausência de oxigênio apresentaram um aspecto de hidrogel pegajoso como mostrado na figura 4.5.



Figura 4.5: Consistência dos hidrogéis pegajosos

Todas as amostras obtidas foram colocadas em placa de petri e deixadas na capela para evaporação do solvente. Após a evaporação total do solvente as amostras foram analisadas pelo teste de inchamento, que será discutido posteriormente.

### **4.3 Ensaio de Irradiação das Soluções Aquosas**

#### **4.3.1 Irradiação das Soluções de Poli(álcool vinílico) (PVA) e 1-fenil 2-propanona**

As soluções do polímero PVA com diferentes concentrações de 1-fenil 2-propanona, após irradiações com tempos de 2,0; 4,0; 8,0 e 16 horas, tanto na presença quanto na ausência do oxigênio, apresentaram apenas um ligeiro aumento da viscosidade, não sendo observada a formação de um hidrogel. Portanto, este polímero não foi considerado como possível aditivo na etapa do trabalho de avaliação da formulação de hidrogel com cascalho.

#### **4.3.2 Irradiação das Soluções Aquosas de Poli(óxido de etileno) (POE) e Benzofenona.**

Uma vez que a proposta deste trabalho foi utilizar um sistema polimérico aquoso, os solventes orgânicos dos experimentos anteriores foram substituídos por água.

##### **4.3.2.1 Cálculo do Desvio Padrão do Teste de Inchamento**

Para calcular o desvio padrão do teste de inchamento foram feitas duplicatas das seguintes amostras: 3,0% POE com  $1 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona irradiadas por 2,0 horas; 3,0% POE com  $5 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona irradiadas por 2,0 horas e 3,0% POE com  $5 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona irradiadas por 4,0 horas. A partir do teste de inchamento calculou-se a percentagem de gelatinização, sendo o resultado apresentado na figura 4.6.

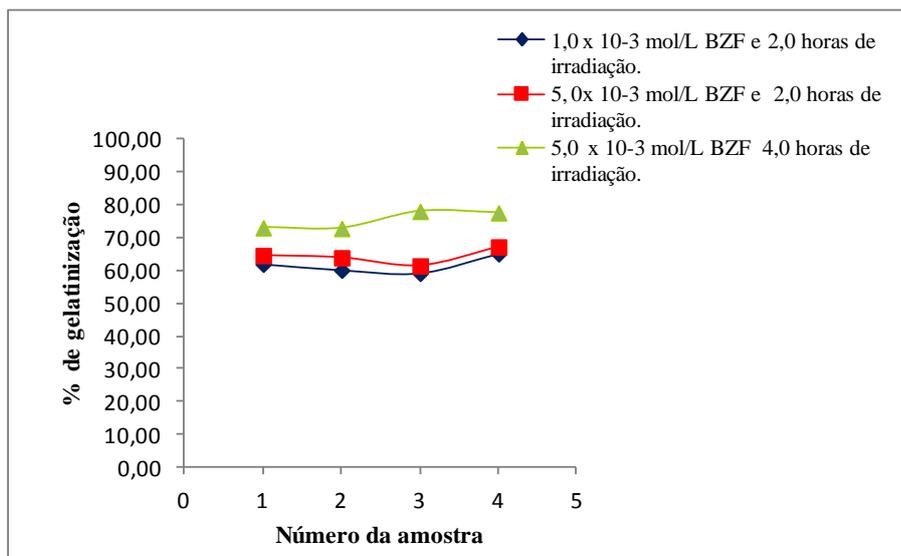


Figura 4.6: Percentagem de gelatinização das amostras replicadas.

Utilizando os resultados obtidos no gráfico 4.4, foram calculados os desvios padrões para as amostras duplicatas (tabela 4.2).

Tabela 4.2: Desvio padrão das amostras duplicadas.

| Amostra                              | Desvio Padrão |
|--------------------------------------|---------------|
| $1 \times 10^{-3}$ mol/L / 2,0 horas | 2,6218        |
| $5 \times 10^{-3}$ mol/L / 2,0 horas | 2,3859        |
| $5 \times 10^{-3}$ mol/L / 4,0 horas | 2,8330        |

Com base na tabela 4.2, foi considerado o desvio padrão de 2,6 para todas as medidas de porcentagem de gelatinização das amostras obtidas.

#### 4.3.2.2 Efeito da Concentração do Poli(óxido de etileno) e do Tempo na Consistência das Amostras Irradiadas.

A tabela 4.3 apresenta a consistência das amostras obtidas a partir das soluções de POE e benzofenona, após diferentes tempos de irradiação. Neste estudo, a concentração da benzofenona foi fixada em  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L, e as irradiações foram feitas na presença de oxigênio.

Tabela 4.3: Aspecto das soluções de POE e benzofenona  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L após irradiação.

| Tempo (horas) | 2,0% POE (p/p)    | 3,0% POE (p/p)    | 4,0% POE (p/p)    |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|               | Consistência      | Consistência      | Consistência      |
| 0,5           | hidrogel pegajoso | hidrogel pegajoso | hidrogel pegajoso |
| 1,0           | hidrogel pegajoso | hidrogel pegajoso | hidrogel mole     |
| 1,5           | hidrogel pegajoso | hidrogel mole     | hidrogel mole     |
| 2,0           | hidrogel pegajoso | hidrogel mole     | hidrogel mole     |
| 3,0           | hidrogel pegajoso | hidrogel mole     | hidrogel mole     |
| 4,0           | hidrogel mole     | hidrogel mole     | hidrogel mole     |
| 5,0           | hidrogel mole     | hidrogel mole     | hidrogel mole     |
| 6,0           | hidrogel mole     | hidrogel mole     | hidrogel mole     |
| 7,0           | hidrogel mole     | hidrogel mole     | hidrogel mole     |

Os hidrogéis foram caracterizados como hidrogel pegajoso e hidrogel mole dependendo da consistência do mesmo. As fotos da figura 4.7 mostram a consistência dos diferentes hidrogéis formados.

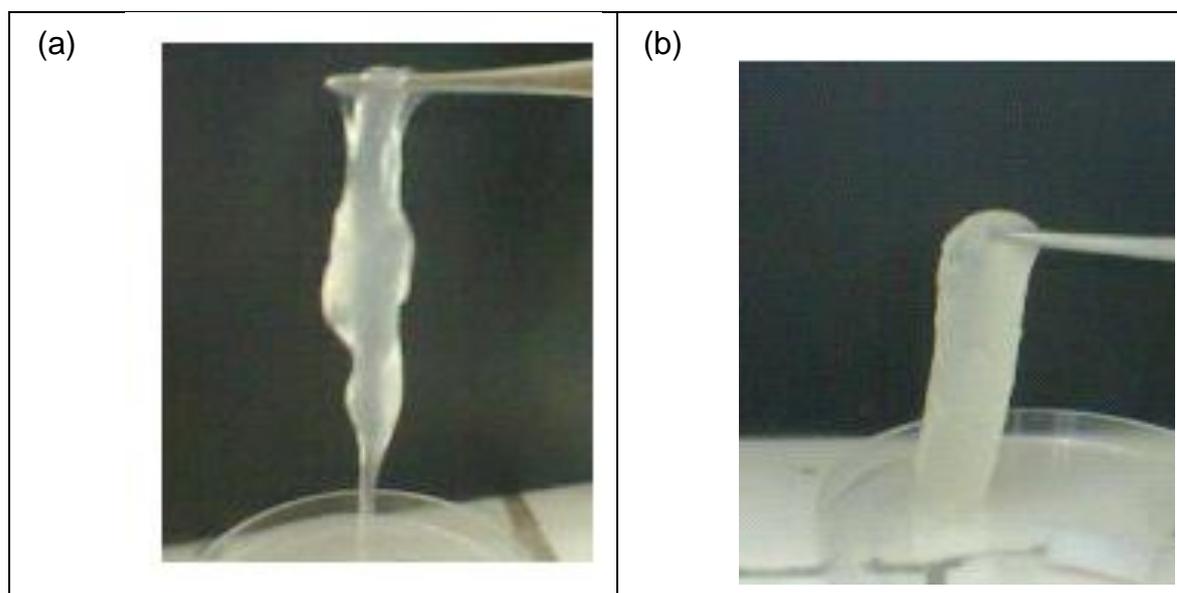


Figura 4.7: Consistência dos hidrogéis formados: (a) Hidrogel pegajoso; (b) Hidrogel mole.

A figura 4.8 mostra a consistência dos hidrogéis formados a partir da solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona e tempos de irradiação que variaram de 1,0 a 16 horas.

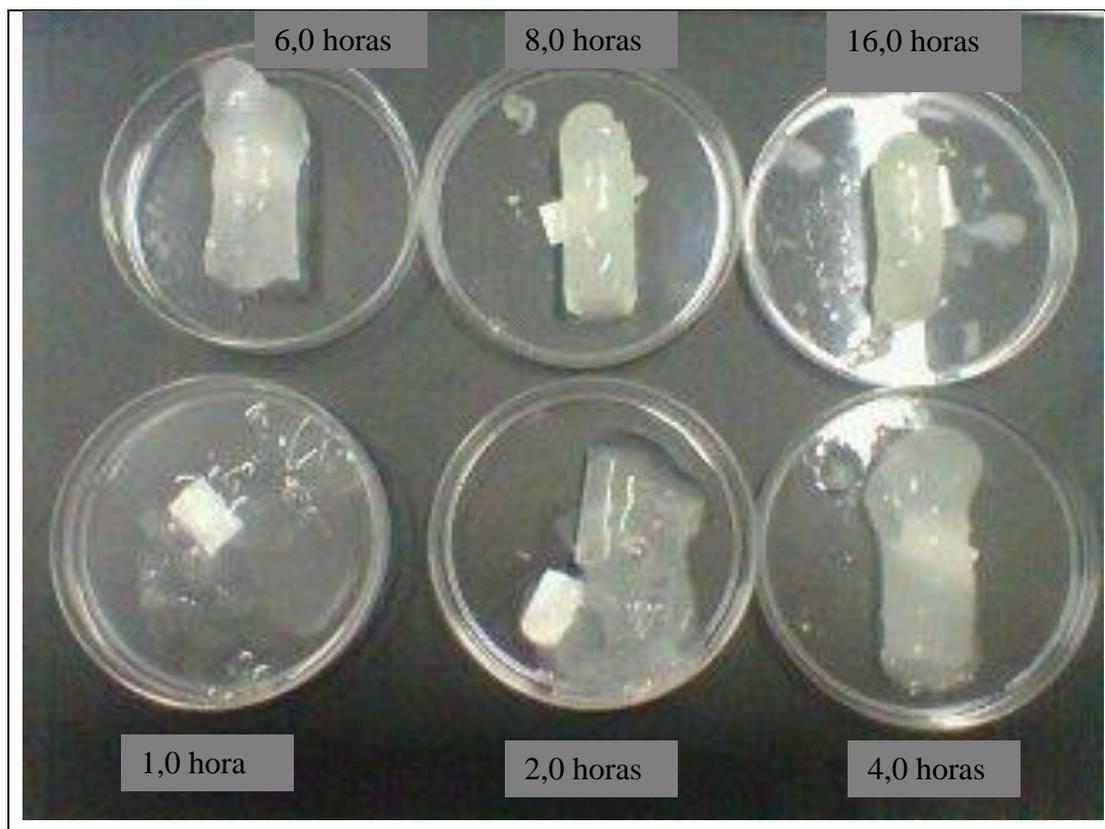


Figura 4.8: Aumento da consistência dos hidrogéis formados com tempo de irradiação.

Foi observado visualmente que a consistência do hidrogel obtido aumentou com o aumento da concentração do POE e do tempo de irradiação. Comparando-se os resultados obtidos em uma mesma concentração, foi observado que o aumento da dose de irradiação favoreceu um aumento na viscosidade e uma maior consistência nos hidrogéis formados, sugerindo que o processo de reticulação aumenta com a dose de irradiação. Sugere-se que uma maior dose de radiação favoreça o processo de reticulação, uma vez que mais radicais poliméricos seriam gerados, e mais ligações cruzadas formadas. Para a aplicação desejada neste trabalho, seria ideal que o tempo fosse o menor possível.

#### **4.3.2.3 Efeito da Concentração da Benzofenona e do Tempo de Irradiação na Consistência das Amostras Irradiadas.**

A tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para as amostras formadas a partir das soluções de POE e benzofenona após diferentes tempos de irradiação. Neste estudo a concentração do POE foi mantida em 3,0% (p/p).

Tabela 4.4: Aspectos das soluções de POE 3,0% e benzofenona após a irradiação.

| Tempo (horas) | $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L   | $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L | $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L |
|---------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
|               | Consistência                 | Consistência               | Consistência               |
| <b>0,5</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel pegajoso          | hidrogel pegajoso          |
| <b>1,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel pegajoso          | hidrogel mole              |
| <b>1,5</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel pegajoso          | hidrogel mole              |
| <b>2,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel pegajoso          | hidrogel mole              |
| <b>3,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel pegajoso          | hidrogel mole              |
| <b>4,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel mole              | hidrogel mole              |
| <b>5,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel mole              | hidrogel mole              |
| <b>6,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel mole              | hidrogel mole              |
| <b>7,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel mole              | hidrogel mole              |
| <b>8,0</b>    | solução de baixa viscosidade | hidrogel mole              | hidrogel mole              |
| <b>16,0</b>   | solução de baixa viscosidade | hidrogel mole              | hidrogel                   |
| <b>40,0</b>   | solução de baixa viscosidade | hidrogel                   | hidrogel                   |

Foi observado visualmente que a consistência do hidrogel obtido aumentou com o aumento da concentração da benzofenona e do tempo de irradiação, sugerindo um aumento na densidade de reticulação. Com as amostras que formaram hidrogel foram realizados testes de inchamento e com aquelas cuja viscosidade das soluções diminuiu, foram feitas medidas reológicas.

A figura 4.9 mostra o resultado da variação da percentagem de gelatinização com o tempo de irradiação dos hidrogéis formadas a partir das soluções 3,0% de POE e diferentes concentrações de benzofenona.

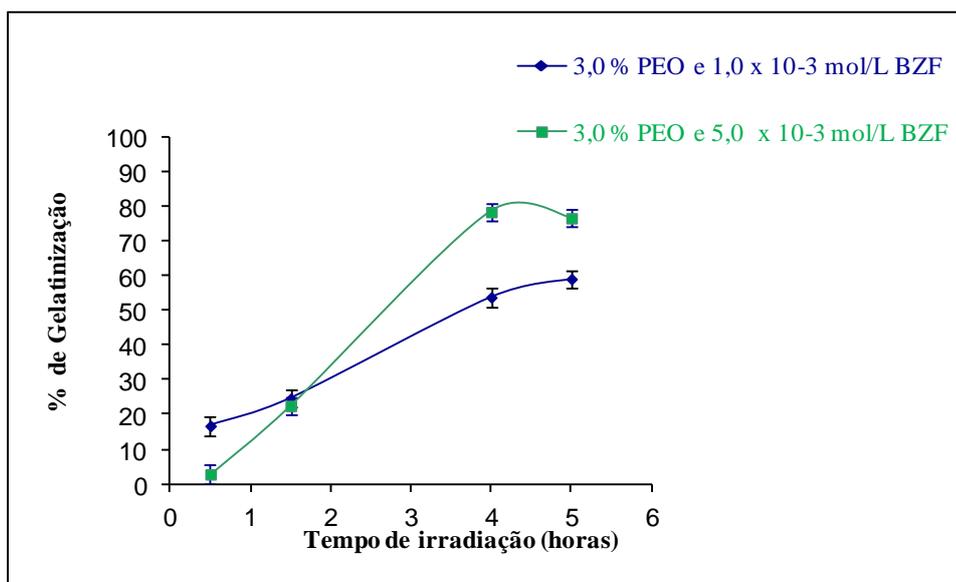


Figura 4.9: Dependência da porcentagem de gelatinização com o tempo para hidrogéis formados a partir de soluções 3,0% POE com diferentes concentrações de benzofenona.

Pode-se observar na figura 4.9 que para uma mesma concentração de benzofenona, em geral a porcentagem de gelatinização dos hidrogéis aumenta com o aumento do tempo de irradiação até 5 horas, para as concentrações estudadas. Este comportamento pode ser atribuído a um aumento no grau de reticulação entre as cadeias do polímero, que depende do tempo de irradiação. Em princípio, quanto maior for o tempo de irradiação, maior será a quantidade de ligações cruzadas na reticulação.

Como a amostra obtida a partir da solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L apresentou um melhor resultado repetiu-se o experimento aumentando o tempo de irradiação até 16,0 horas, e o resultado encontra-se na figura 4.10.

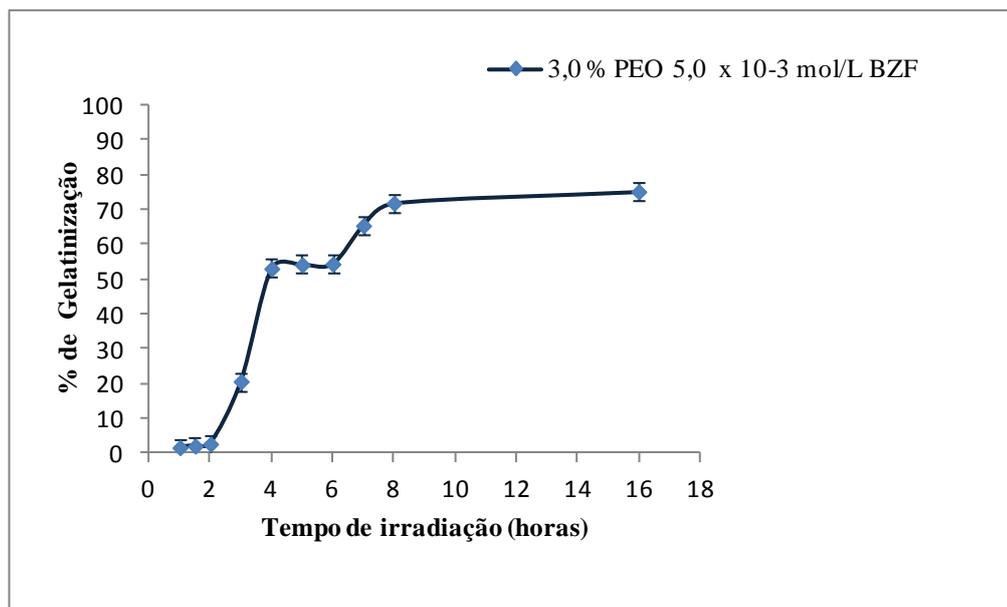


Figura 4.10: Dependência da porcentagem de gelatinização com o tempo de irradiação para hidrogéis formados a partir de soluções 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona.

Pode-se observar através dos resultados da figura 4.10 que a porcentagem de gelatinização aumenta com o tempo, até 4 horas de irradiação, quando mostra um primeiro pequeno *plateau*. Aparentemente, nesta fase, as moléculas do fotoiniciador teriam atingido todos os sítios reativos próximos do polímero, conduzindo o processo de fotorreticulação a um fim. No entanto, com o tempo (duas horas), as moléculas do fotoiniciador seriam capazes de se difundir e recomeçar o processo de fotorreticulação. Dentro da faixa de concentração considerada neste trabalho, porcentagens de gelatinização mais elevadas foram obtidas com soluções mais concentradas de benzofenona. Lopergólo et al (2003) notaram que a porcentagem de gelatinização para hidrogéis de poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) foi dependente do tempo de irradiação.

A reação fotoquímica entre a benzofenona e o POE é conhecida. Ao absorver um fóton, a benzofenona sofre diferentes processos fotofísicos, que proporcionam um estado triplete  $n, \pi^*$ , o qual precede a redução da benzofenona e a formação de macro- radicais poliméricos (Doytcheva et al, 1998):

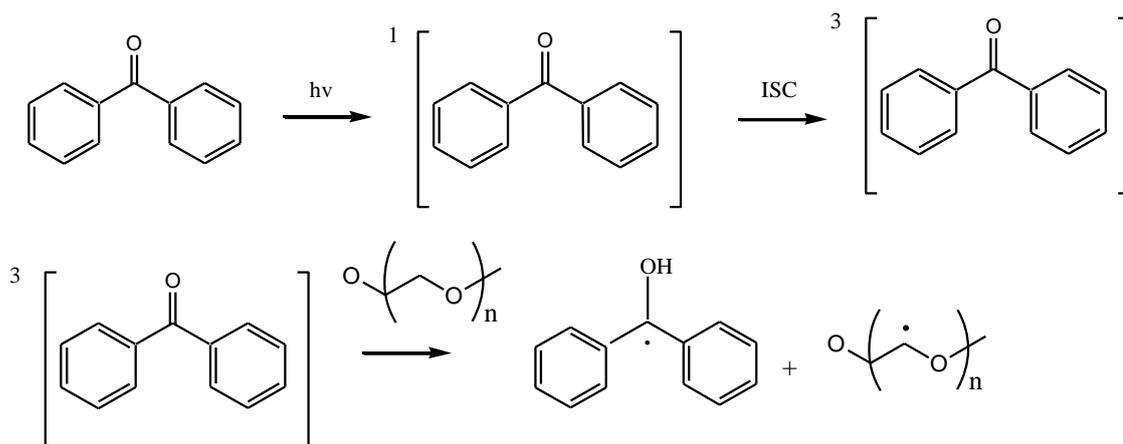


Figura 4.11: Reação de geração dos macro-radicais do POE, pelo estado triplete da benzofenona.

O processo de fotoreticulação ocorre principalmente pela recombinação de dois macro-radicais poliméricos formando ligações cruzadas carbono-carbono entre as principais cadeias (figura 4.12):

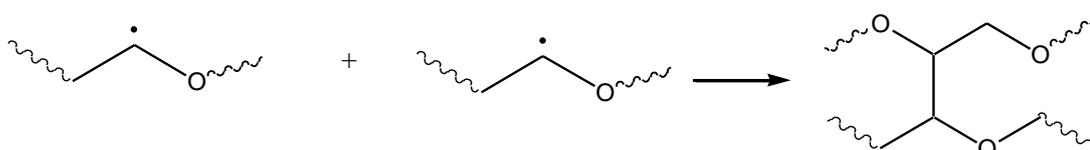


Figura 4.12: Reação de recombinação de dois macro-radicais poliméricos.

Sugere-se que o aumento da concentração de benzofenona produza um maior número de radicais poliméricos, o que aumentaria a probabilidade de um radical encontrar outro, formando assim a ligação cruzada. Com isso, a percentagem de gelatinização aumentaria com o aumento da concentração da benzofenona.

Além da combinação entre os macro-radicais poliméricos, os mesmos também podem ser estabilizados por ligações intra-moleculares ou quebra da cadeia (SAVAS, 2002). A figura 4.13 exemplifica a quebra de um macro-radical de poli(óxido de etileno).

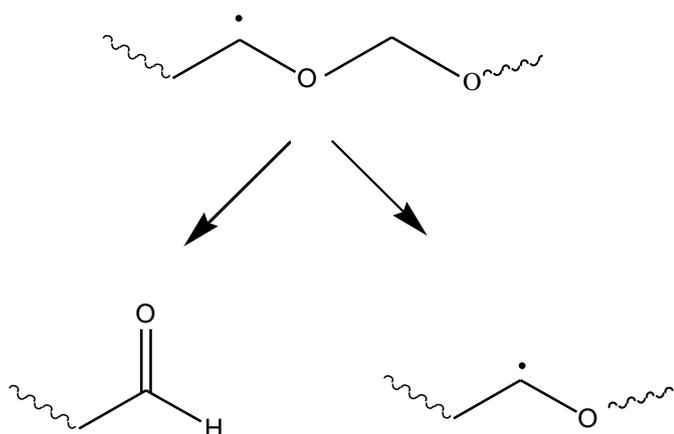


Figura 4. 13: Reações de quebra da cadeia principal do macro-radical polimérico.

Alguns polímeros orgânicos sofrem um processo de fotodegradação quando expostos à radiação visível ou ultravioleta, especialmente em atmosferas com oxigênio (Wayne et al,1991). Para verificar o efeito do oxigênio, foram irradiadas soluções em atmosfera livre de oxigênio.

#### 4.3.2.4 Efeito da Presença do Oxigênio na Consistência das Amostras Irradiadas.

A tabela 4.5 mostra a consistência das amostras obtidas a partir de soluções de POE e benzofenona após diferentes tempos de irradiação na presença e na ausência de oxigênio.

Tabela 4.5: Aspecto das soluções de POE e benzofenona após a irradiação, na presença e na ausência de oxigênio.

| <b>Tempo (horas)</b> | <b>3,0% POE<br/>1,0 x 10<sup>-4</sup> mol/L<br/>BZF sem O<sub>2</sub></b> | <b>3,0% POE<br/>1,0 x 10<sup>-4</sup> mol/L<br/>BZF com O<sub>2</sub></b> | <b>3,0% POE<br/>5,0 x 10<sup>-3</sup> mol/L<br/>BZF sem O<sub>2</sub></b> | <b>3,0% POE<br/>5,0 x 10<sup>-3</sup> mol/L<br/>BZF com O<sub>2</sub></b> |
|----------------------|---|---|---|---|
|                      | <b>Consistência</b>   | <b>Consistência</b>   | <b>Consistência</b>   | <b>Consistência</b>   |
| <b>1,0</b>           | hidrogel pegajoso   | solução de baixa viscosidade  | hidrogel pegajoso   | hidrogel mole   |
| <b>2,0</b>           | hidrogel pegajoso   | solução de baixa viscosidade  | hidrogel mole   | hidrogel mole   |
| <b>4,0</b>           | hidrogel pegajoso   | solução de baixa viscosidade  | hidrogel mole   | hidrogel mole   |
| <b>8,0</b>           | hidrogel pegajoso   | solução de baixa viscosidade  | hidrogel mole   | hidrogel mole   |
| <b>16,0</b>          | hidrogel pegajoso   | solução de baixa viscosidade  | hidrogel mole   | hidrogel mole   |

Foi observado visualmente que a consistência das amostras obtidas variou de acordo com a presença de oxigênio. Para as amostras obtidas a partir da solução 3,0% POE e 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol/L de benzofenona, foi observado que quando irradiadas na presença de oxigênio foram formadas soluções com baixa viscosidade, e na ausência, hidrogéis com aspecto pegajoso. Já para as amostras obtidas a partir da solução 3,0% POE e 5,0 x 10<sup>-3</sup> mol/L, foram formados hidrogéis moles, porém foi observado que os hidrogéis obtidos na ausência de oxigênio apresentaram uma maior consistência. Estes resultados sugerem que o oxigênio interfere no processo de reticulação, diminuindo o mesmo.

Com o intuito de entender e calcular a velocidade da reação entre a benzofenona e o POE foi realizado um estudo cinético, que será apresentado mais adiante.

### 4.3.3 Irradiação das Soluções Aquosas de Poli (óxido de etileno) (POE) e Benzofenona Sulfonada

Uma vez que a proposta original deste trabalho era utilizar um sistema polimérico aquoso, fez-se uma sulfonação na benzofenona para aumentar a solubilidade do fotoiniciador em água. No estudo da irradiação, a concentração da benzofenona sulfonada foi fixada em  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L, a do POE em 3,0% e a irradiação foi realizada na presença e na ausência de oxigênio.

A tabela 4.6 mostra a consistência das amostras obtidas a partir de soluções de POE e benzofenona após diferentes tempos de irradiação na presença e na ausência de oxigênio.

Tabela 4.6: Aspectos das soluções de POE e benzofenona sulfonada após a irradiação na presença e na ausência de oxigênio.

| <b>Tempo (horas)</b> | <b>3,0% POE <math>5,0 \times 10^{-3}</math> mol/L BZF sulfonada sem O<sub>2</sub></b> | <b>3,0% POE <math>5,0 \times 10^{-3}</math> mol/L BZF sulfonada com O<sub>2</sub></b> |
|----------------------|---|---|
|                      | <b>Consistência</b>   | <b>Consistência</b>   |
| <b>1,0</b>           | hidrogel mole   | Solução   |
| <b>2,0</b>           | hidrogel mole   | Solução   |
| <b>4,0</b>           | hidrogel mole   | Solução   |
| <b>8,0</b>           | hidrogel mole   | Solução   |

Foi observado visualmente que a consistência dos hidrogéis, obtidos nos sistemas desoxigenados, aumentou concomitantemente com o tempo de irradiação e, que na presença de oxigênio não houve a formação do hidrogel. Estes resultados sugerem que o oxigênio interfere mais no processo de reticulação da benzofenona sulfonada do que na reação da benzofenona, como citado anteriormente. Possivelmente, a desativação do estado excitado triplete da benzofenona sulfonada é maior do que para a benzofenona.

Comparando-se os resultados obtidos para a benzofenona nas mesmas condições, foi observado que os hidrogéis formados por esta aparentam, visualmente, serem mais consistentes dos que os formados pela benzofenona sulfonada.

#### 4.4 Análise Cinética da Reação entre Benzofenona e POE.

Esta técnica foi utilizada com o intuito de calcular a constante de velocidade de supressão do estado excitado triplete da benzofenona pelo POE.

##### 4.4.1 Cinética da Reação entre a Benzofenona no Estado Excitado Triplete e o POE.

A medida da constante da velocidade da reação de abstração de hidrogênio do poli(óxido de etileno) pela benzofenona em solução aquosa, foi feita através do ensaio de fotólise por pulso de laser.

##### 4.4.1.1 Absorções no UV-VIS da Solução Aquosa de Benzofenona

Como foi descrito na metodologia, a concentração da solução de benzofenona escolhida foi baseada em sua absorção nos comprimentos de onda de irradiação dos lasers 266 e 355 nm. A tabela 4.7 resume as concentrações utilizadas com as respectivas absorções obtidas.

Tabela 4.7: Concentrações e absorções das soluções de POE e Benzofenona.

| Concentração de benzofenona (mol/L) | Absorções |        |
|-------------------------------------|-----------|--------|
|                                     | 266 nm    | 355 nm |
| $3,32 \times 10^{-5}$               | 0,454     | -      |
| $5,0 \times 10^{-3}$                | -         | 0,351  |

##### 4.4.1.2 Decaimento do Estado Excitado Triplete da Benzofenona ( ${}^3\text{BZF}^*$ ) pelo Poli (Óxido de Etileno)

O decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( ${}^3\text{BZF}^*$ ) pode ser monitorado em virtude das características dos espectros de absorção e emissão da  ${}^3\text{BZF}^*$ . A figura 4.14 apresenta o espectro de absorção da benzofenona no estado excitado triplete.

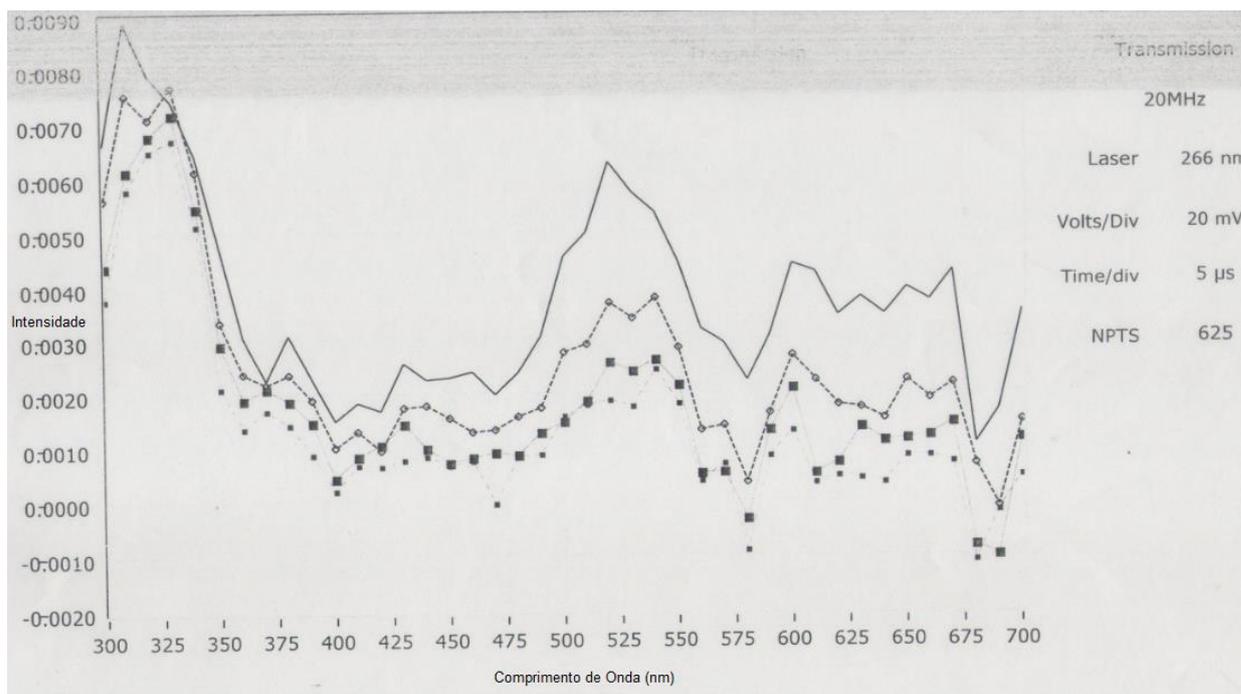


Figura 4.14: Espectro de absorção da  ${}^3\text{BZF}^*$  utilizando laser 266 nm (sem POE).

O espectro de absorção da  ${}^3\text{BZF}^*$  mostra máximos de absorção nos comprimentos de onda próximos a 320, 520 e 650 nm, sendo que, o comprimento de onda de 520 nm foi o escolhido para acompanhar o decaimento da  ${}^3\text{BZF}^*$ , após adições sucessivas da solução de 0,1% POE, utilizando os lasers com comprimento de onda 266 e 355nm (figuras 4.15 e 4.16 respectivamente).

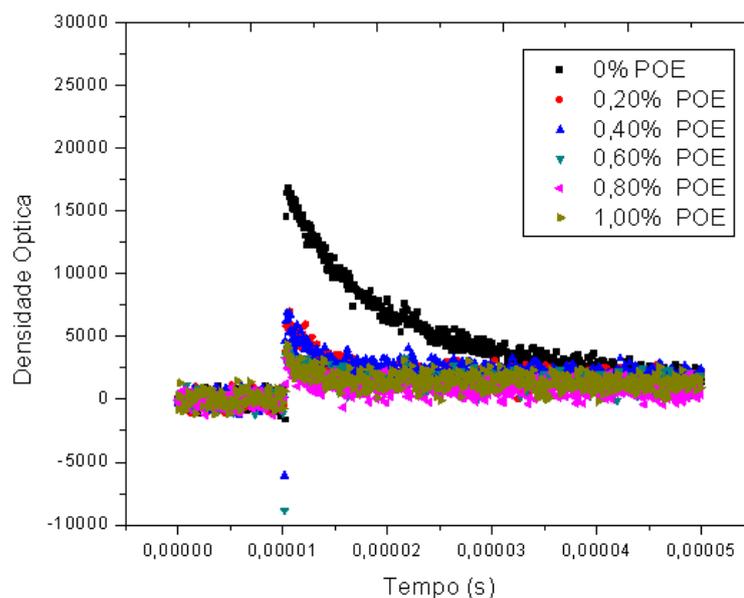


Figura 4.15: Decaimento da  ${}^3\text{BZF}^*$  pelo POE em 520 nm (laser 266nm).

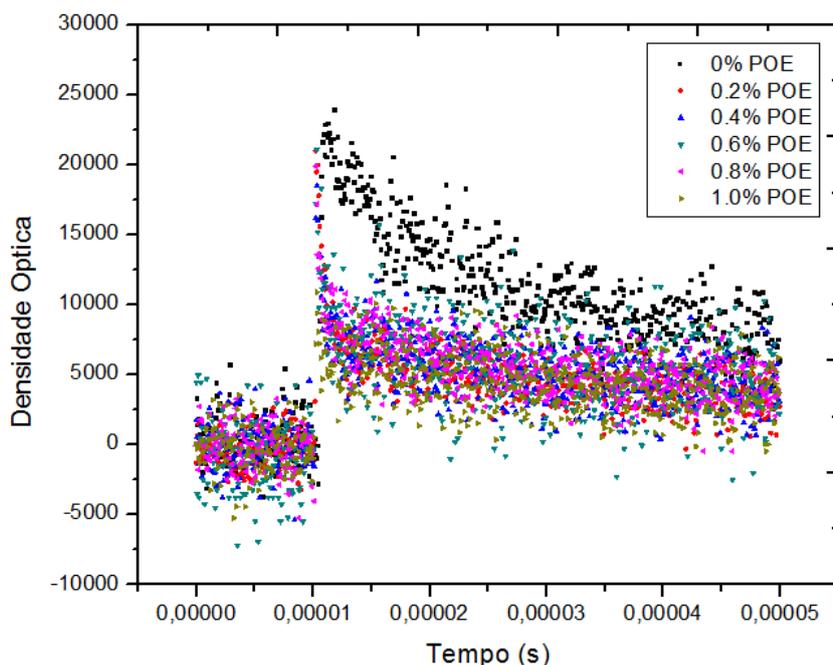


Figura 4.16: Decaimento da  ${}^3\text{BZF}^*$  pelo POE em 520 nm (laser 355nm).

Observa-se nas figuras 4.15 e 4.16 que ao adicionarmos a solução de POE, a densidade óptica da  ${}^3\text{BZF}^*$  diminui, indicando a supressão deste estado. Porém, ao aumentarmos a concentração do POE, não se observa nenhuma mudança significativa. Sendo assim, sugere-se que a concentração de 0.2% de POE seja suficiente para suprimir o  ${}^3\text{BZF}^*$ .

A supressão da  ${}^3\text{BZF}^*$  indica que a benzofenona esteja reagindo com o POE, sendo reduzida ao radical cetila, benzofenoíla, e conseqüentemente formando os radicais poliméricos. Com o intuito de verificar a formação do radical cetila, foram obtidos espectros na ausência e na presença do POE, utilizando os lasers 255 e 366, que são apresentados, respectivamente, nas figuras 4.17 e 4.18.

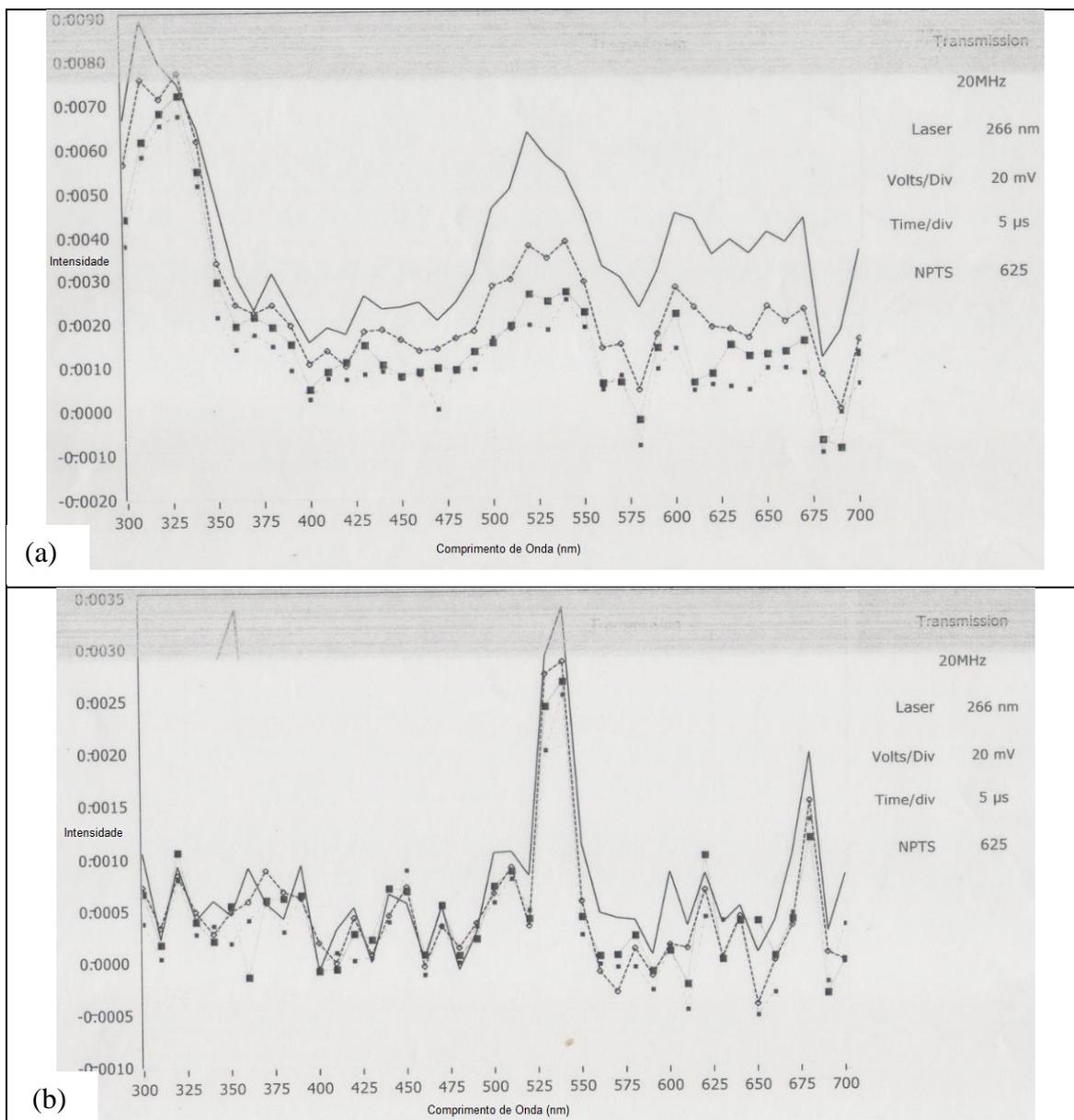


Figura 4.17: (a) Espectro de absorção da  ${}^3\text{BZF}$  (b) Espectro de absorção do radical cetila, fenóla) com laser 266 nm.

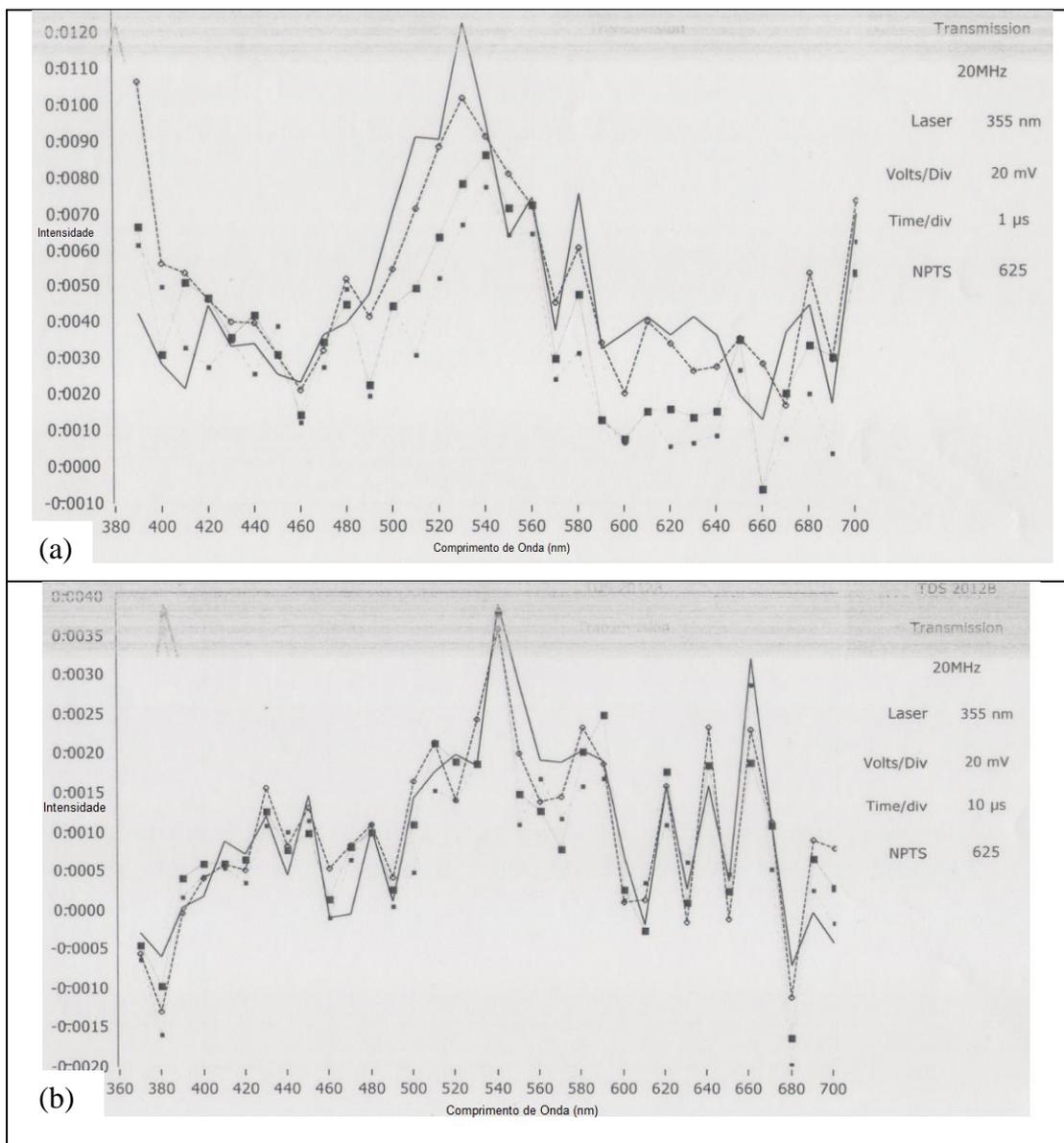


Figura 4.18: (a) Espectro de absorção da  $^3\text{BZF}^*$  (b) Espectro de absorção do radical cetila, (benzofenoíla) com laser 355 nm.

Comparando-se os espectros de absorção da benzofenona no estado excitado na presença e na ausência de POE observam-se diferenças nos máximos de absorção e também o deslocamento desse máximo de absorção de 520 para 540 nm (sem e com POE, respectivamente). Sugere-se que o deslocamento esteja relacionado à formação do radical cetila, a benzofenoíla, formada a partir da supressão do  $^3\text{BZF}^*$ , o qual absorve em um comprimento de onda diferente do absorvido pelo estado tripleto da benzofenona.

#### 4.4.1.3 Cinética de Reação da $^3\text{BZF}^*$ com o POE

A cinética da reação da  $^3\text{BZF}^*$  com o poli (óxido de etileno) foi seguida através das medidas do decaimento de fosforescência no comprimento de onda de 520 nm. Após o tratamento dos dados obtidos no laser, foram obtidas as constantes de velocidade do decaimento da fosforescência da  $^3\text{BZF}^*$ ,  $k_1$ , para as diferentes soluções analisadas. Com estes dados foram plotados gráficos de  $k_1$  contra a concentração molar da solução de POE (figuras 4.19 e 4.20).

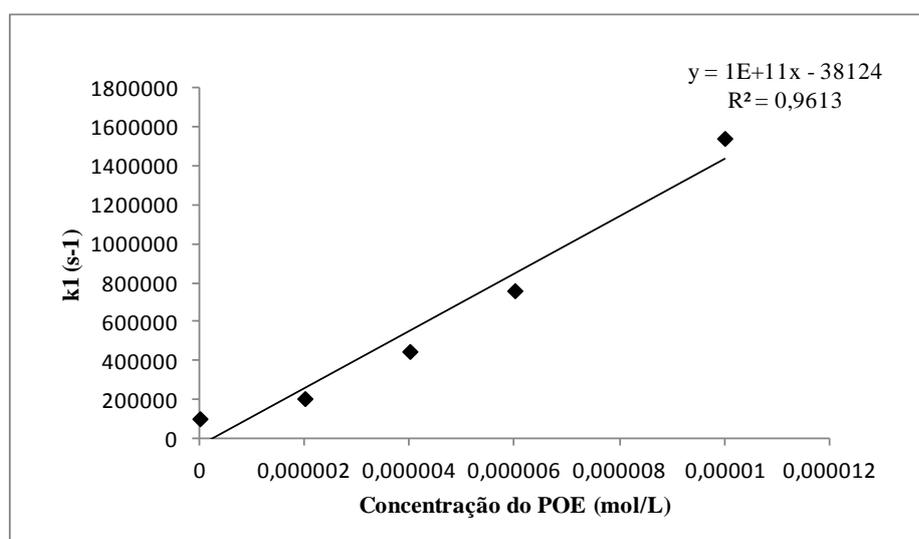


Figura 4.19: Dependência de  $k_1$  com concentração molar do POE com laser 266 nm.

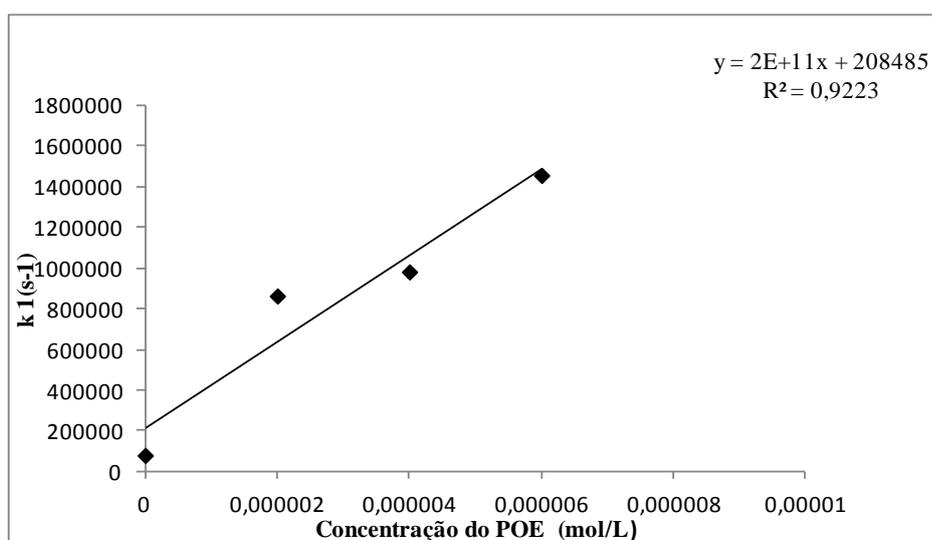


Figura 4.20: Dependência de  $k_1$  com a concentração molar do POE com laser 355 nm.

A constante de velocidade de supressão,  $k_q$ , pode ser calculada com base na equação 3:

$$K_1 = k_0 + k_q [\text{supressor}] \quad \text{Equação 3}$$

De acordo com as equações obtidas nos gráficos das figuras 4.19 e 4.20, os valores da constante de supressão do estado excitado triplete da benzofenona são  $1,0 \times 10^{11} \text{ mol/L}^{-1}\text{S}^{-1}$  e  $2,0 \times 10^{11} \text{ mol/L}^{-1}\text{S}^{-1}$  para os lasers 266 e 355 nm, respectivamente. Essas constantes são da mesma ordem e indicam a velocidade de abstração de hidrogênio do POE pela benzofenona no estado excitado. Para confirmar esses valores das constantes, aumentar o número de pontos e melhorar o  $R^2$  das equações, foi utilizada outra metodologia para o laser 355 nm. Nesta nova metodologia, foram preparadas soluções  $3,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  de benzofenona e 0,1% de POE, ambas foram borbulhadas com argônio por 15 minutos e o experimento foi realizado com adições sucessivas de 50  $\mu\text{L}$  da solução de POE na de benzofenona. Uma vez que foi utilizado álcool para ajudar a solubilizar a benzofenona na água, o experimento foi realizado com metanol e etanol (1% v/v) e água. As figuras 4.21 e 4.22 mostram a relação entre  $k_1$  e a concentração molar de POE, quando utilizado metanol e etanol, respectivamente.

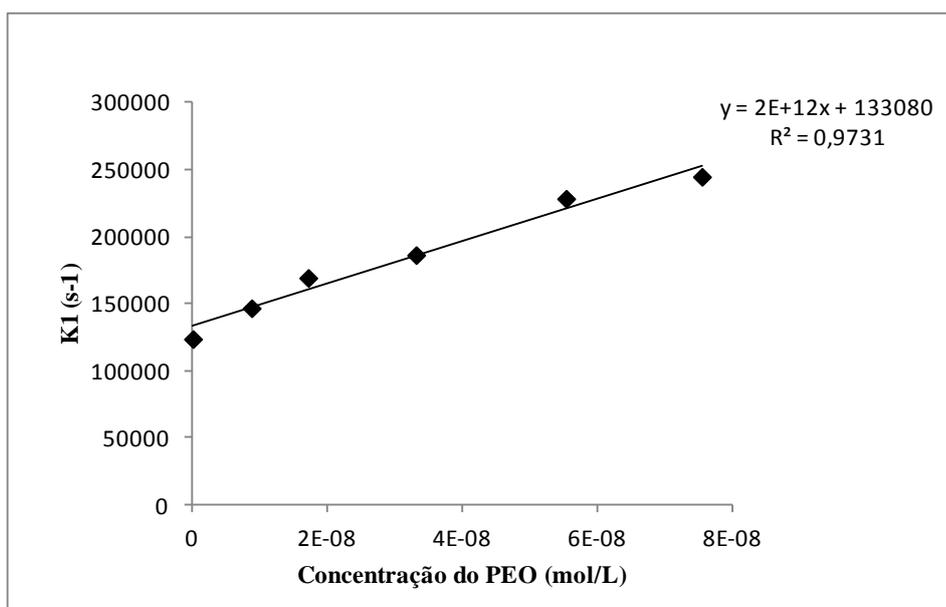


Figura 4.21: Dependência de  $k_1$  com a concentração molar do POE, com a benzofenona solubilizada em metanol (1% v/v) e água.

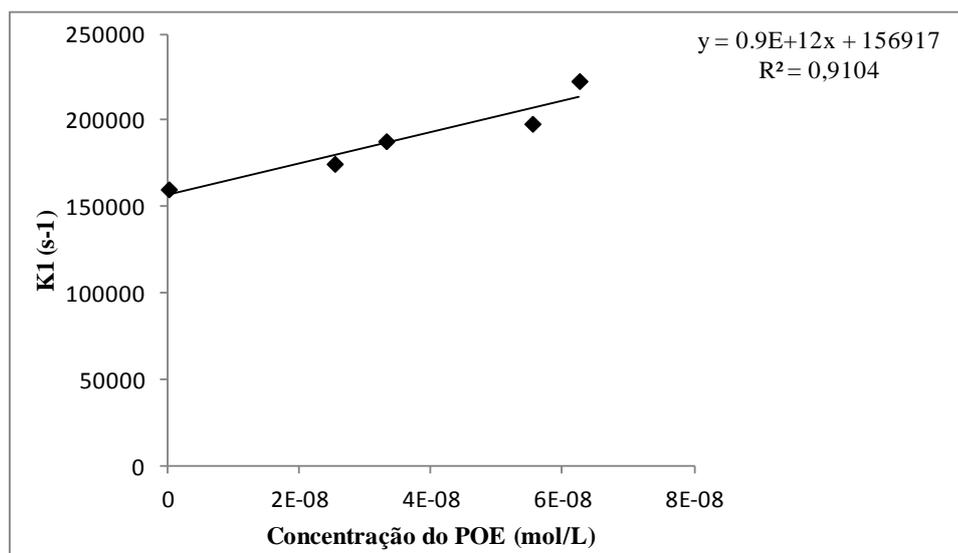


Figura 4.22: Dependência de  $k_1$  com a concentração molar do POE, com a benzofenona solubilizada em etanol (1% v/v) e água.

De acordo com as equações obtidas nos gráficos das figuras 4.21 e 4.22, os valores da constante de supressão do estado excitado triplete da benzofenona são  $2,0 \times 10^{12} \text{ mol/L}^1 \text{S}^{-1}$  e  $9,0 \times 10^{11} \text{ mol/L}^{-1} \text{S}^{-1}$  para os experimentos utilizando metanol e etanol, respectivamente. Essas constantes indicam que a velocidade de abstração de hidrogênio do POE pela benzofenona no estado excitado é muito alta.

O valor da taxa de supressão da  ${}^3\text{BP}^*$  ( $2 \times 1,0^{12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) é maior do que o limite de difusão de solventes, o que sugere que ocorra a formação de um complexo entre o POE e benzofenona em estado  $\text{S}_0$ . Sendo assim, a reação ocorre com os dois reagentes em contato próximo.

#### 4.4.2 Cinética de Reação da Benzofenona no Estado Excitado Triplete ( ${}^3\text{BZF}^*$ ) com Metanol e Etanol

Uma vez que foi utilizado álcool para ajudar a solubilização da benzofenona na água, ainda que numa concentração muito baixa, repetiram-se os experimentos anteriores utilizando-se metanol e etanol, no lugar do POE, para estudar a cinética de supressão da benzofenona por álcoois a fim de inferir a influência destes na cinética de reação da benzofenona com os polímeros.

As figuras 4.23 e 4.24 mostram o decaimento do estado excitado triplete da benzofenona, sem POE, após a adição de metanol e etanol, respectivamente.

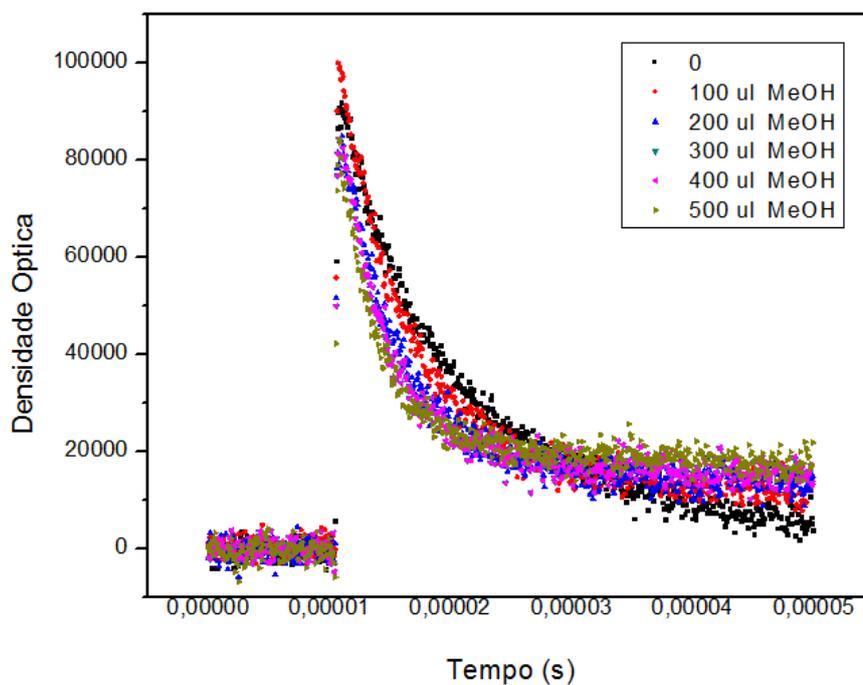


Figura 4.23: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( ${}^3\text{BZF}^*$ ) após adição de metanol.

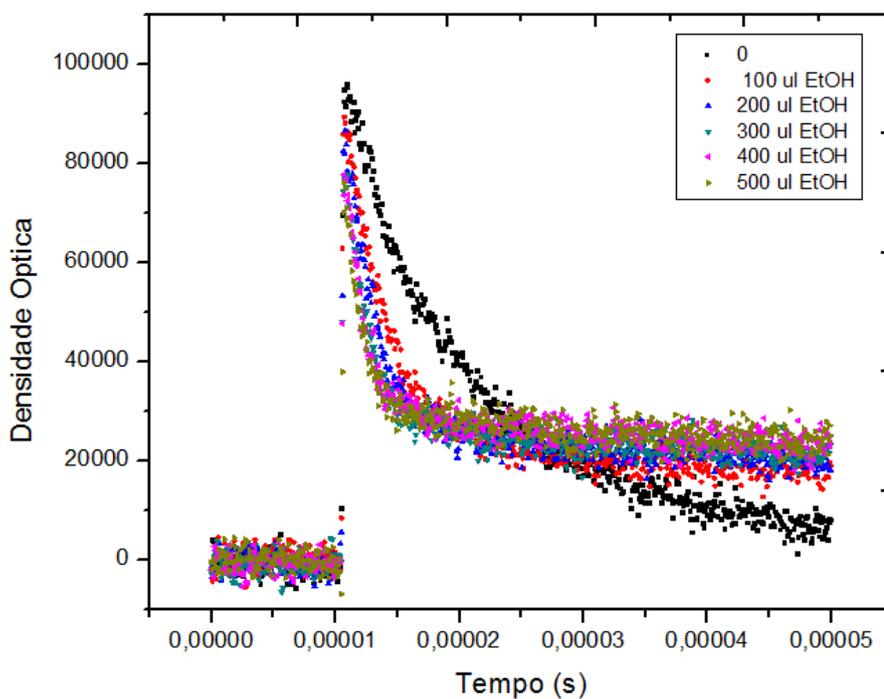


Figura 4.24: Decaimento do estado excitado triplete da benzofenona ( ${}^3\text{BZF}^*$ ) após adição de etanol.

Observa-se nas figuras 4.23 e 4.24 que ao adicionarmos o álcool na solução aquosa de benzofenona, a densidade ótica diminui rapidamente nos primeiros segundos, porém em tempos maiores a densidade ótica aumenta indicando que a presença do álcool leva à formação de um intermediário com absorção e tempos de vida maiores.

A cinética de reação da benzofenona no estado excitado triplete ( $^3\text{BZF}^*$ ) com álcool foi seguida através da medida do decaimento de fosforescência no comprimento de onda de 520 nm. Após o tratamento dos dados obtidos no laser, foram obtidas as constantes de velocidade do decaimento de fosforescência ( $^3\text{BZF}^*$ ),  $k_1$ , para as diferentes soluções analisadas. Com estes dados, foram plotados gráficos de  $k_1$  contra concentração molar de etanol e metanol (figuras 4.25 e 4.26).

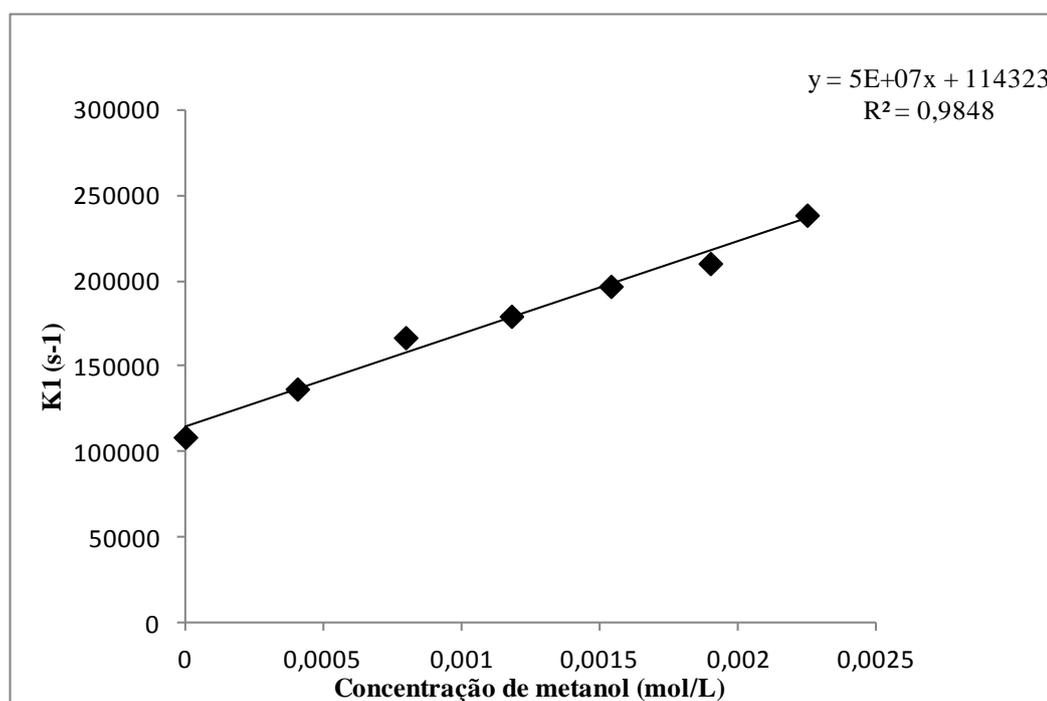


Figura 4.25: Dependência da  $k_1$  com a concentração molar do metanol.

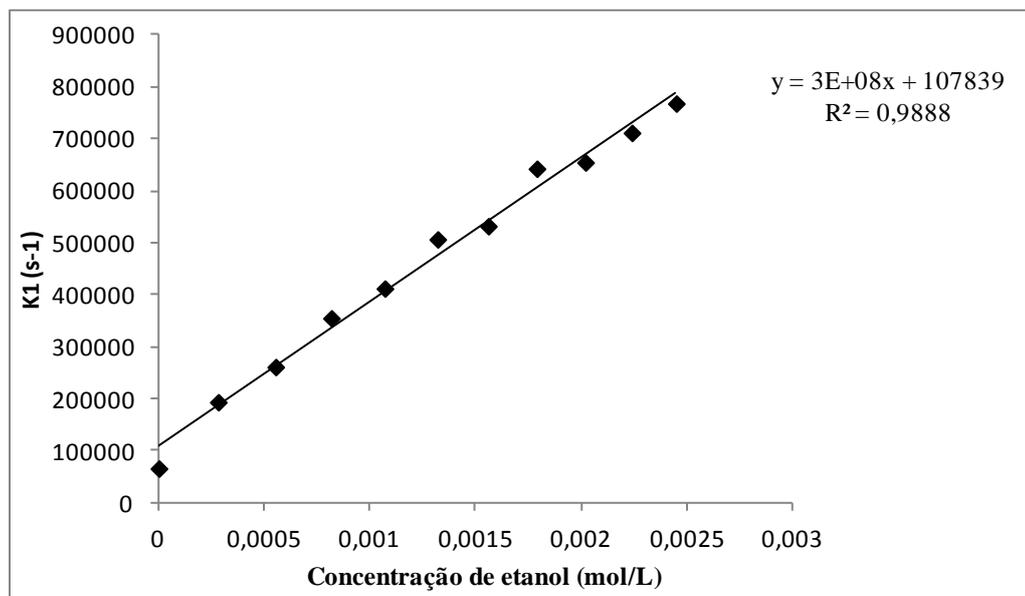


Figura 4.26: Dependência da  $k_1$  com a concentração molar do etanol.

De acordo com as equações obtidas dos gráficos das figuras 4.25 e 4.26, os valores da constante de supressão  ${}^3\text{BZF}^*$  são  $5,0 \times 10^7 \text{ mol/L}^{-1}\text{S}^{-1}$  e  $3,0 \times 10^8 \text{ mol/L}^{-1}\text{S}^{-1}$  para o metanol e o etanol, respectivamente. A partir destes dados, fica claro que a supressão por álcool é mais lenta que a produzida pelo POE. A constante de supressão ( $k_q$ ) pelo metanol é de cerca de 5 ordens de grandeza menor que a constante produzida com o POE, o que indica que a taxa de abstração de hidrogênio do metanol pelo  ${}^3\text{BP}^*$  não tem forte influência sobre a reação de fotoreticulação de POE.

#### 4.5 Análise Reológica dos Sistemas Poliméricos Irrradiados

Medidas reológicas oferecem uma caracterização quantitativa das propriedades viscoelásticas de hidrogéis, em condições definidas, através da determinação da viscosidade e dos módulos de armazenamento (elástico) ( $G'$ ) e de perda (viscoso) ( $G''$ ).

As amostras que após a irradiação permaneceram como soluções foram analisadas no modo rotacional para verificação de mudança na viscosidade. Já as amostras que formaram hidrogel, foram analisadas em modo oscilatório para cálculo de  $G'$  e  $G''$ .

#### 4.5.1 Efeito do Tempo de Irradiação na Viscosidade das Soluções a Altas Taxas de Cisalhamento

As figuras 4.27 e 4.28 mostram a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento das soluções 2,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de benzofenona, e 3,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L irradiadas em diferentes tempos e na presença de oxigênio, respectivamente.

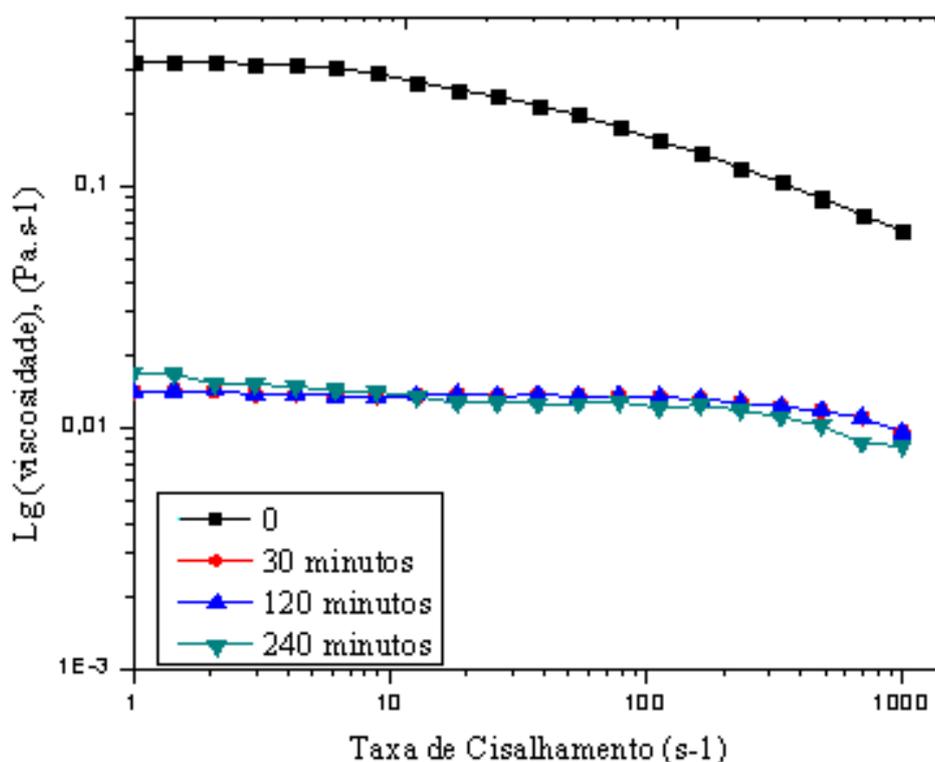


Figura 4.27: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento da solução 2,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L benzofenona irradiada em diferentes tempos.

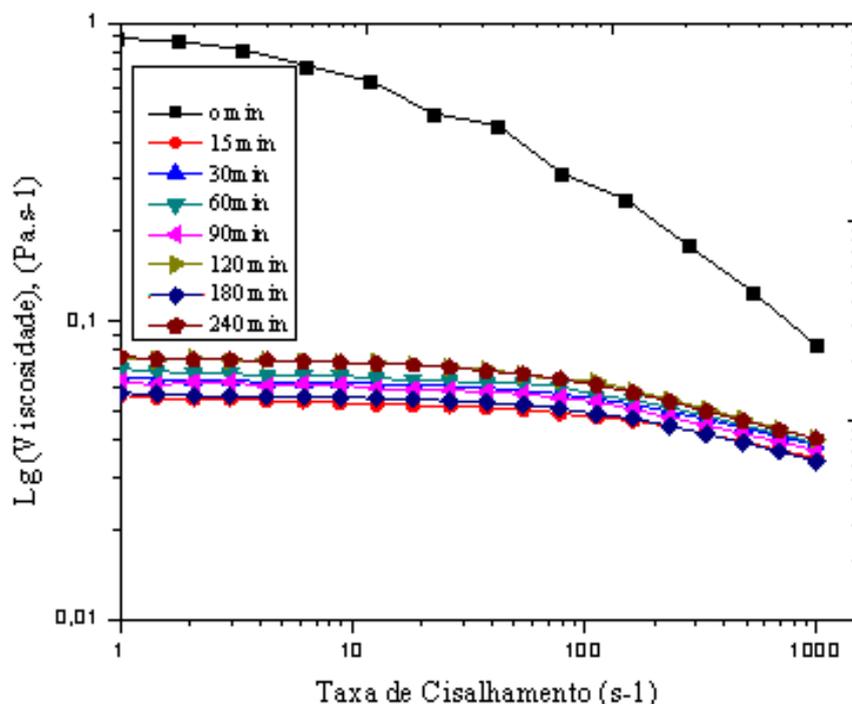


Figura 4.28: Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento da solução 3,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L benzofenona irradiada em diferentes tempos.

Analisando-se os resultados apresentados nas figuras 4.27 e 4.28, observa-se que as viscosidades das soluções irradiadas diminuem drasticamente após o processo de irradiação. Entretanto, uma pequena diferença foi observada com o aumento de tempo de irradiação. Foi observado também que a amostra sem irradiação apresenta um comportamento pseudoplástico, enquanto que as amostras irradiadas newtoniano.

Como citado anteriormente na metodologia, os experimentos foram realizados na presença de oxigênio, e o mesmo pode estar influenciando no processo de fotoreticulação. O oxigênio pode reagir com o radical já formado para formar outras espécies, reduzindo a eficiência do processo de fotoreticulação. Em um estudo feito por Rabek e outros (1992) foi observado que a degradação por radiação UV do POE puro causa uma diminuição na viscosidade devido à diminuição do tamanho da cadeia.

O oxigênio aprisionado iria formar espécies radicais, originando diferentes espécies transientes e reduzindo a eficiência do processo de fotorreticulação. O POE tem mostrado ser um polímero sensível à fotooxidação, e a fotosensibilidade de poliéteres à oxidação, induzida por radiação UV, tem sido considerado como resultado da capacidade de oxidação do átomo de carbono na posição  $\alpha$  ao átomo de oxigênio (MORLAT et al, 2001).

No processo de fotooxidação, após a formação do radical, o mesmo reagiria com o oxigênio formando um radical peróxido, e a estabilização deste radical seria através de cisões  $\beta$  que conduziriam à formação de grupos formatos e ésteres (HASSOUNA et al, 2008):

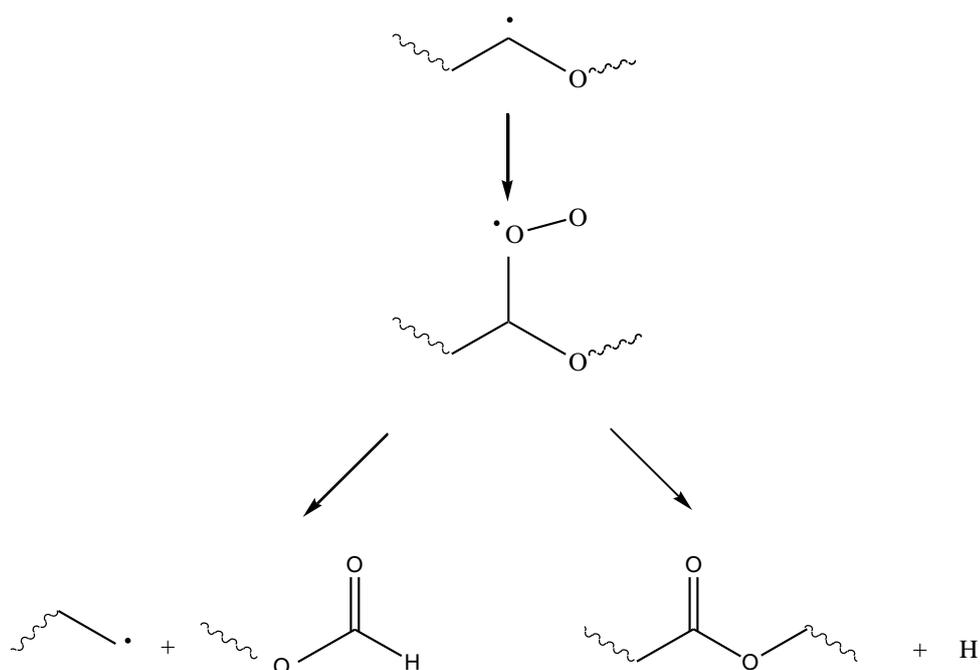


Figura 4.29: Reação de fotooxidação dos macro-radicais de POE.

#### 4.5.2 Variação dos Módulos de Armazenamento ( $G'$ ) e Perda ( $G''$ ) em função da Frequência.

A transição entre os estados líquido e gel, para as soluções de POE irradiadas na presença de benzofenona pode ser caracterizada por experimentos no modo oscilatório. As curvas da figura 4.30 mostram as variação dos módulos de

armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, de solução a 2,0% POE e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona, irradiada em diferentes tempos.

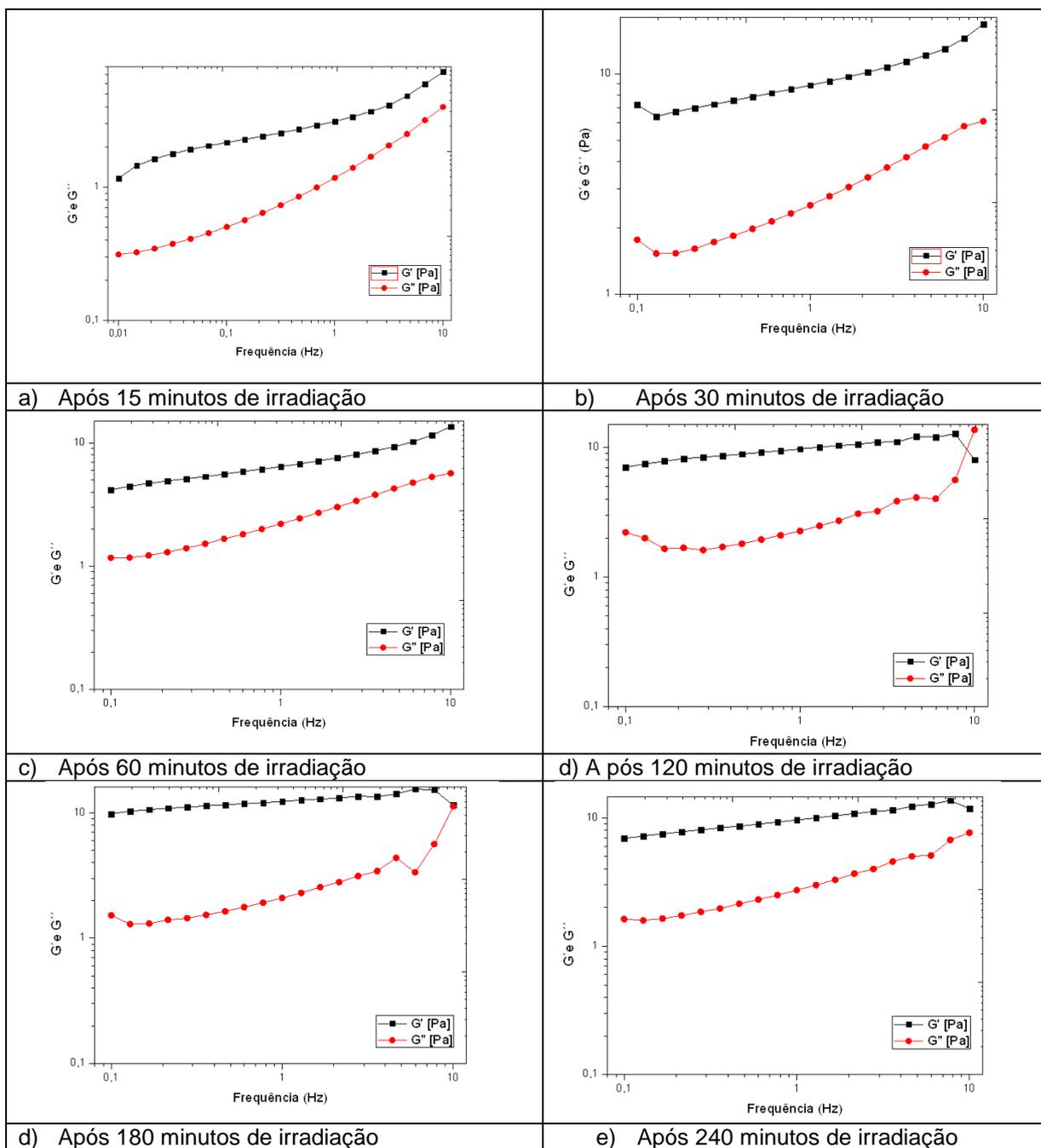


Figura 4.30: Curvas de variação dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência, de solução de 2,0% POE e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L benzofenona, irradiada de 15 a 240 minutos.

Pode-se observar da figura 4.30 que para todos os hidrogéis, os valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ), na faixa de frequência estudada, são maiores que os do módulo de perda ( $G''$ ), sugerindo um comportamento de sólido elástico para todos os materiais ( RABEK et al, 1992).

A baixa dependência do módulo de armazenamento ( $G'$ ) com a frequência, observada nas curvas das figura 4.30, sugere que os hidrogéis obtidos estão reticulados e são mecanicamente fortes, pois amostras com alta fração sol exibem uma maior dependência da frequência. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos na análise termogravimétrica, que será discutida mais adiante.

#### 4.5.3 Efeito do Tempo de Radiação nos Módulos de Perda ( $G''$ ) e Armazenamento ( $G'$ )

As figuras 4.31 e 4.32 apresentam a dependência dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo de irradiação, respectivamente, dos hidrogéis obtidos a partir de uma solução 2,0% POE e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L benzofenona irradiados em diferentes tempos.

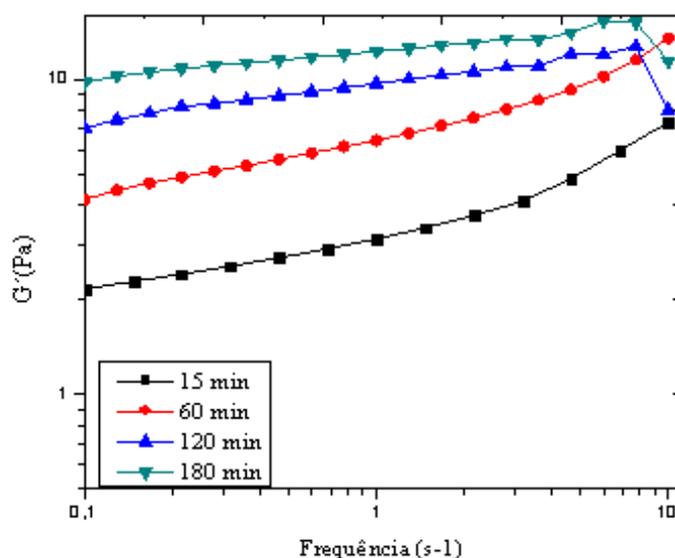


Figura 4.31: Dependência do módulo de armazenamento ( $G'$ ) com o tempo de irradiação da solução 2,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

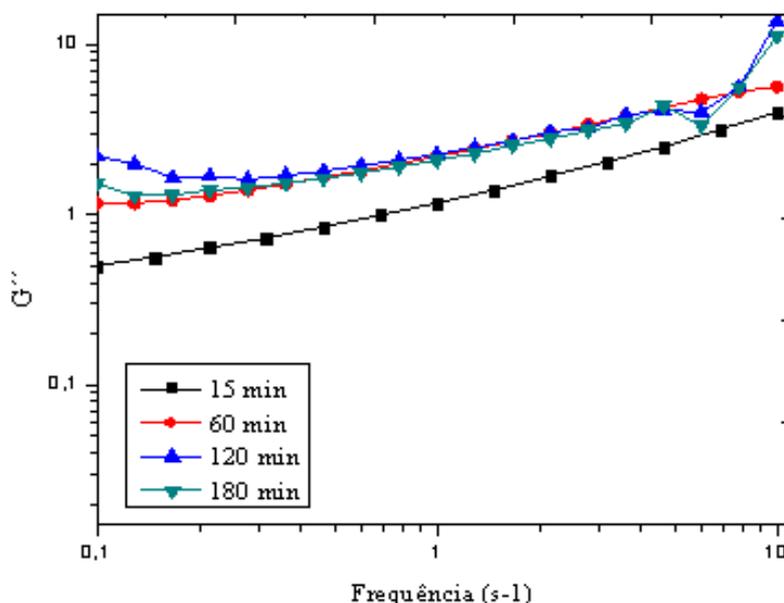


Figura 4.32: Dependência do módulo de perda ( $G''$ ) com o tempo de irradiação da solução 2,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

O valor de  $G'$  aumenta substancialmente com o aumento do tempo de irradiação, enquanto o valor de  $G''$  aumenta ligeiramente. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento da quantidade de sítios reticulados nos hidrogéis obtidos, o que melhora a rigidez dos hidrogéis. Estes resultados mostram que o aumento do tempo de irradiação favorece ao processo de reticulação, o que também foi observado no teste de inchamento.

#### 4.6 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (GPC)

As mudanças no peso molar dos sistemas obtidos com baixas concentrações de benzofenona ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L) foram estudadas por cromatografia de exclusão de tamanho (figura 4.33).

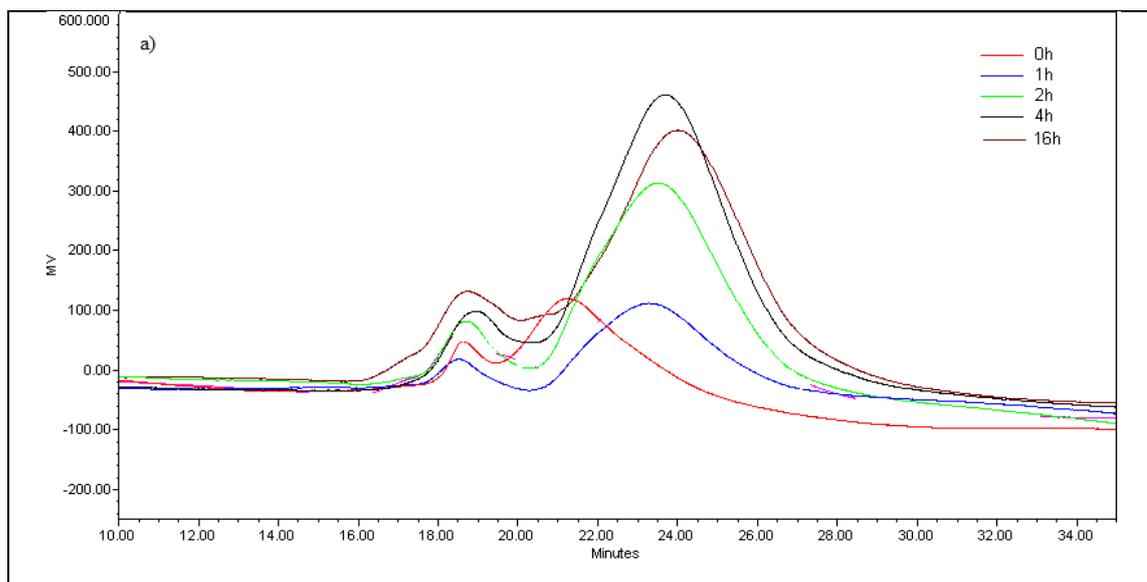


Figura 4.33: Cromatogramas da solução de 3,0 %POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de benzofenona irradiada em diferentes tempos.

Analisando-se o cromatograma da figura 4.33, observa-se que, após da irradiação a solução de 3,0% POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de benzofenona, que o principal pico cromatográfico apresentou um ligeiro deslocamento da distribuição de massa molar para valores mais baixos, isto é, maiores tempos de retenção. Sugere-se que este deslocamento representa o início do processo de degradação, uma vez que este processo diminui a massa molar do sistema como notado por Kaczmarek e outros (1999) em seu estudo sobre mudanças na fotoestabilidade do poli(óxido de etileno). Observa-se também que a partir de 16 horas de irradiação surge um novo pico no cromatograma, com tempo de retenção de aproximadamente 21 minutos, que não aparecia no do POE sem irradiação (figura 4.34)

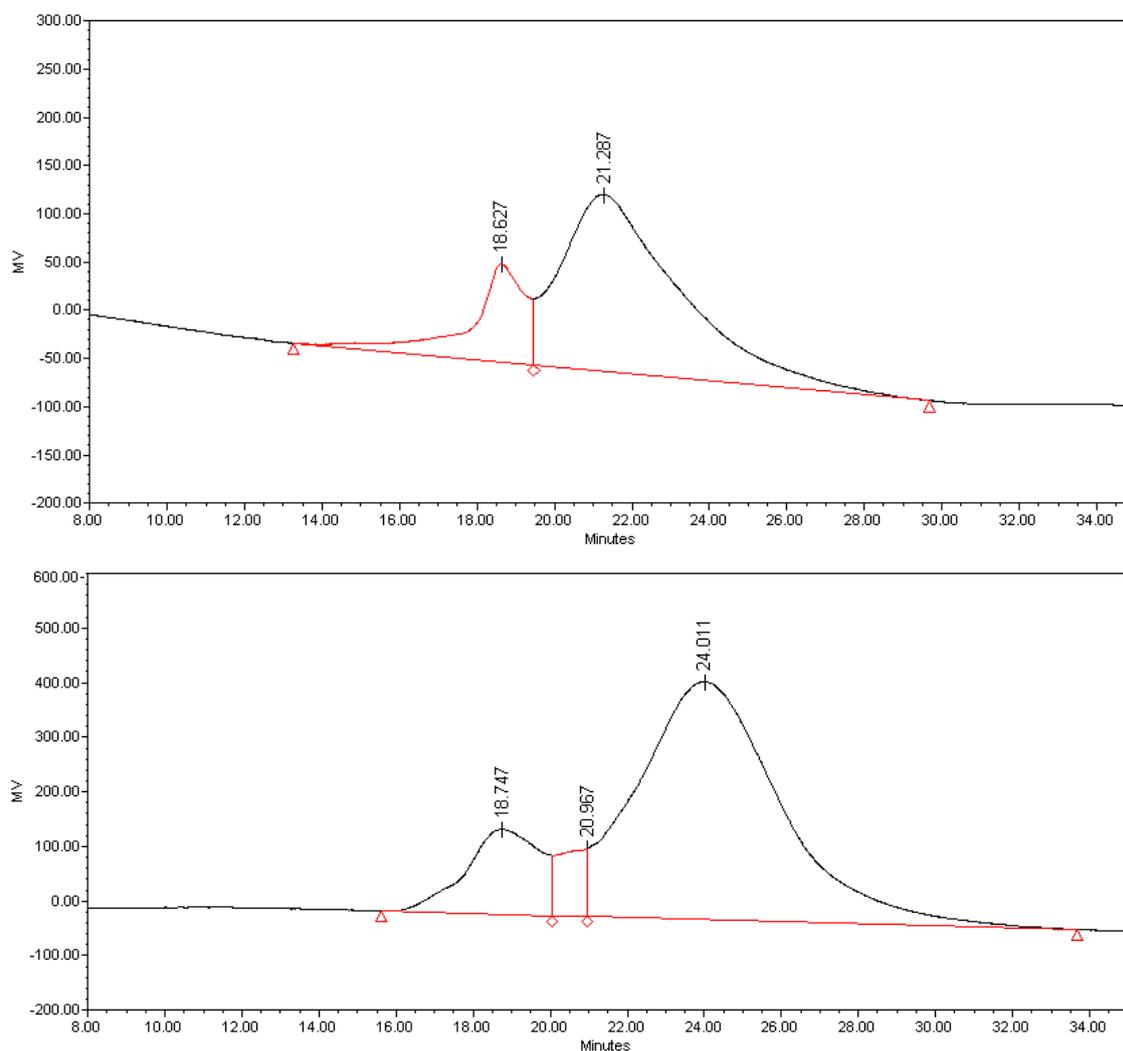


Figura 4.34: Cromatogramas da solução de 3,0 %POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de benzofenona irradiada por 16 horas.

O surgimento deste novo pico em aproximadamente 21 minutos e o ligeiro deslocamento da distribuição de massa molar para valores mais baixos podem estar relacionados à formação de novas espécies decorrentes dos processos de degradação citados anteriormente. Essas novas espécies formadas apresentariam diferente distribuição de massa molar. Estes resultados estão relacionados aos encontrados nos ensaios reológicos.

Baseado nos resultados obtidos nos ensaios reológicos e nos cromatogramas, pode-se concluir que em baixas concentrações de benzofenona, neste caso  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L, o processo de cisão seria favorecido sobre o processo de reticulação. Sendo assim, optou-se por utilizar a concentração de benzofenona de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L, nos ensaios da argila com a solução polimérica.

#### 4.7 Análise Termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de caracterizar termicamente os hidrogéis obtidos. Para tanto, as análises foram realizadas com as amostras secas (deixadas na capela até massa constante) após o processo de irradiação. A figura 4.35 apresenta o resultado de perda de massa das amostras com e sem irradiação em função da temperatura.

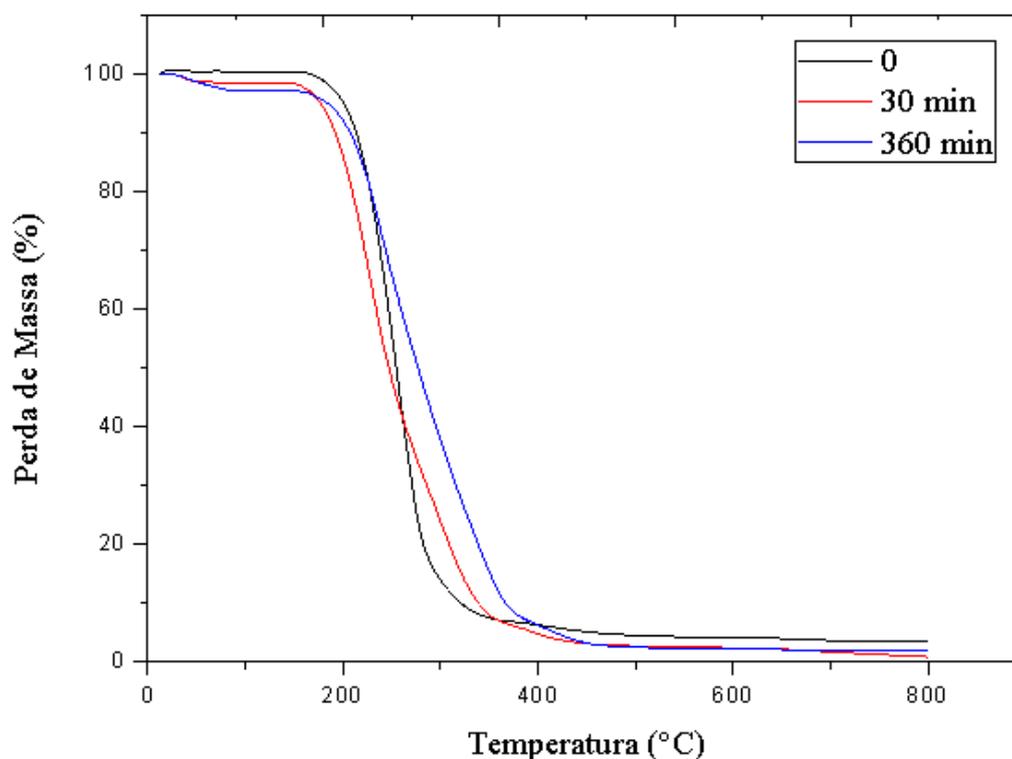


Figura 4.35: Resultado da perda de massa das amostras, com e sem irradiação, em função da temperatura.

Os termogramas mostram que a degradação das amostras irradiadas começa um pouco mais cedo, ou seja, em torno de 175 °C após 30 minutos de irradiação, contra 185°C para a mostra irradiada, e que a sua velocidade máxima de perda de massa ocorre também mais cedo, como mais claramente observado nas curvas de der4ada. Porém, a cinética de degradação das amostras irradiadas é mais lenta, mostrando que resistem melhor a temperaturas mais elevadas. Para os hidrogéis obtidos após 30 e 360 minutos de irradiação a perda de massa final ocorre em temperaturas mais elevadas (cerca de 400 ° C) do que para as amostras não irradiadas - 0 min (360 ° C), o que sugere uma maior estabilidade térmica dos hidrogéis, como observou Pourjavadi e outros (2008).

A figura 4.36 apresenta o resultado da der4ada da TGA das amostras com e sem irradiação em função da temperatura.

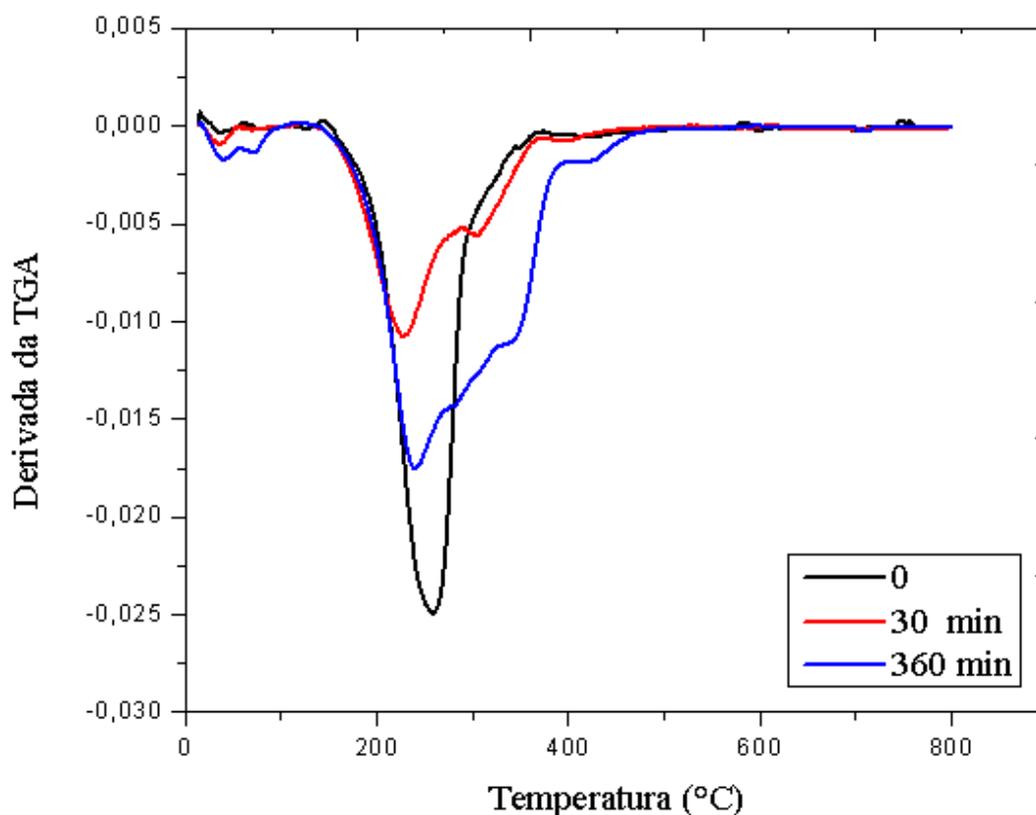


Figura 4.36: Resultado da der4ada da TGA em função da temperatura das amostras com e sem irradiação.

Observou-se na figura 4.36 que a amostra formada pela BP e POE sem irradiação (0) mostra apenas um pico de velocidade máxima de perda de massa, enquanto que os hidrogéis obtidos após 30 e 360 minutos de irradiação mostram vários. A presença de novos picos perda de massa a maiores temperaturas pode estar relacionada à formação microambientes com diferentes graus de reticulação. Cabe ressaltar que os picos observados abaixo 100°C estão relacionados a perda de água.

#### 4.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) dos Sistemas Poliméricos Irrradiados

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para caracterizar a presença de grupos químicos específicos nos materiais. Os espectros do filme de POE e do filme da solução de 3,0% POE e  $5 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona são mostrados na figura 4.37.

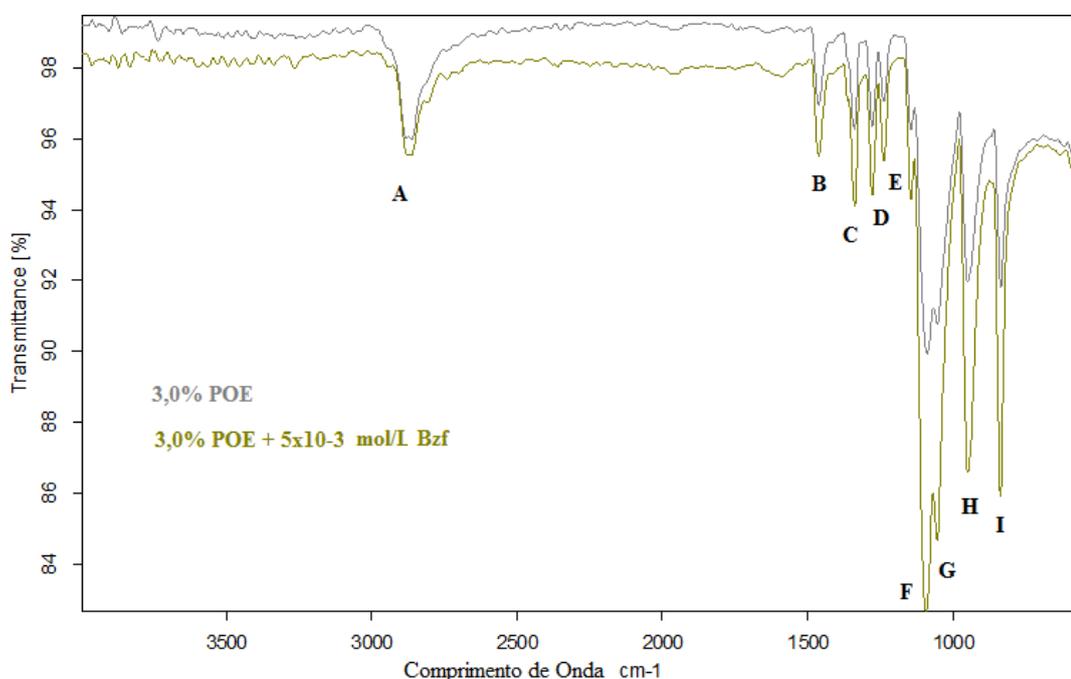


Figura 4.37: Espectros de Infravermelho dos filmes de 3,0% POE e 3,0% POE +  $5 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona.

Na tabela 4.8 encontram-se assinaladas as principais bandas de absorção observadas nos espectros do POE e POE +  $5 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona.

Tabela 4.8: Bandas de absorção no infravermelho do POE.

| Legenda | Grupo e Modo vibracional         | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---------|----------------------------------|-------------------------------------|
| A       | Estiramento C-H do grupo alquila | 2869                                |
| B e C   | Deformação angular $\text{CH}_2$ | 1462 / 1341                         |
| D e E   | Vibração $\text{CH}_2$           | 1277 / 1223                         |
| F e G   | Estiramento C-O                  | 1092                                |
| H       | Estiramento C-O                  | 951                                 |
| I       | Estiramento C-C                  | 838                                 |

A banda observada em  $2869 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento CH dos grupos alquila (A). As bandas observadas em  $1462$  e  $1341 \text{ cm}^{-1}$  são referentes a deformação angular do  $\text{CH}_2$  e as bandas em  $1277$  e  $1223$  a vibração  $\text{CH}_2$ . Já as bandas observadas em  $1092$  e  $951$  referem-se ao estiramento C-O e a banda em  $838 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C-C. Não foi observado nenhuma banda em torno de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , que seria a atribuída à deformação axial da carbonila C=O da benzofenona, mostrando que a mesma não estaria mais presente no sistema, ou estaria em tão baixa concentração que não seria vista.

O resultado da análise do POE por espectroscopia na região de infravermelho mostra que a técnica é adequada para caracterização de polímeros, evidenciando os diferentes grupos funcionais presentes nas macromoléculas.

#### 4.8.1 Efeito da Concentração de Benzofenona no Processo de Reticulação

O efeito da concentração da benzofenona no processo de reticulação foi analisado através de espectros de infravermelho. A figura 4.38 mostra os espectros de FTIR dos filmes (3,0% POE +  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L Bzf ) antes e depois de 0,5 horas de irradiação e dos hidrogéis obtidos a partir da solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L Bzf irradiados por 0,5 horas.

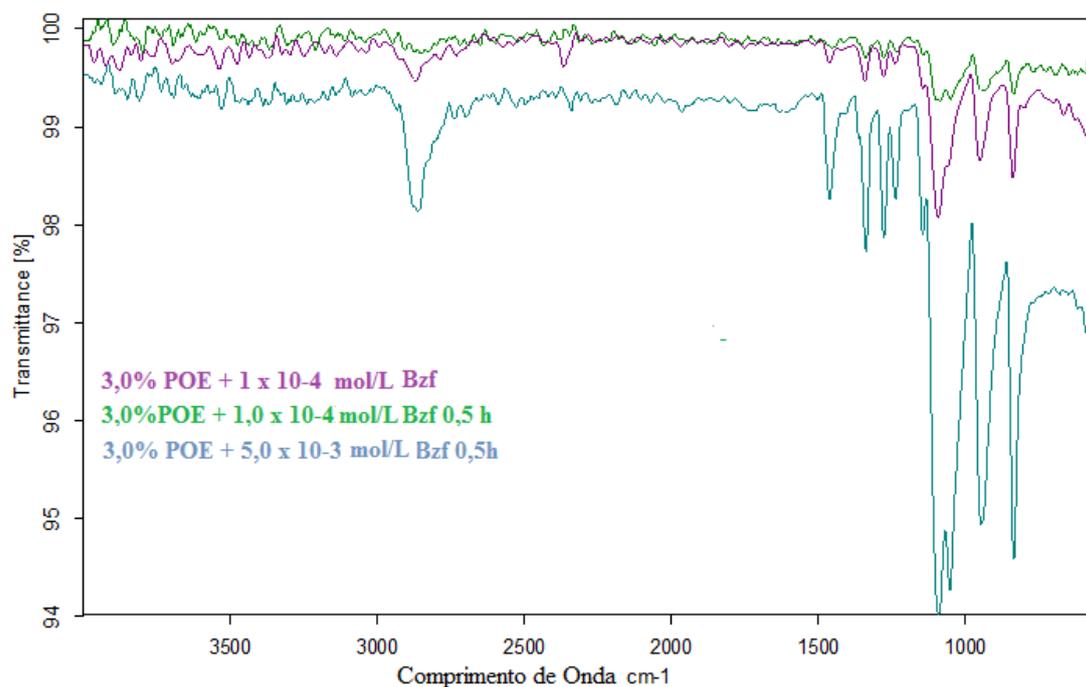


Figura 4.38: Espectros de infravermelho dos sistemas obtidos com diferentes concentrações de benzofenona após 0,5 h de irradiação.

Analisando-se a figura 4.38 não se observa nenhuma mudança no espectro de infravermelho. Uma mudança no espectro de infravermelho poderia indicar a formação de novas espécies, como foi sugerido anteriormente com base nos resultados de reologia. Porém, as mudanças sugeridas anteriormente originadas no processo de fotodegradação podem estar presentes em uma concentração de moléculas abaixo da concentração de detecção pelo FTIR, que não apareceriam no espectro de infravermelho. O processo de fotodegradação, como sugerido na reologia, leva a queda da massa molar do polímero, com a mudança nos grupos terminais, que não seriam detectados pelo FTIR, por estar, relativamente, em uma concentração muito menor.

#### 4.8.2 Efeito do Tempo de Irradiação no Processo de Reticulação

As figuras de 4.39 a 4.41 mostram os espectros de FTIR dos sistemas obtidos após diferentes tempos de irradiação. Neste ensaio, a concentração do POE foi mantida em 3,0% e a concentração de benzofenona variou de 0 a  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

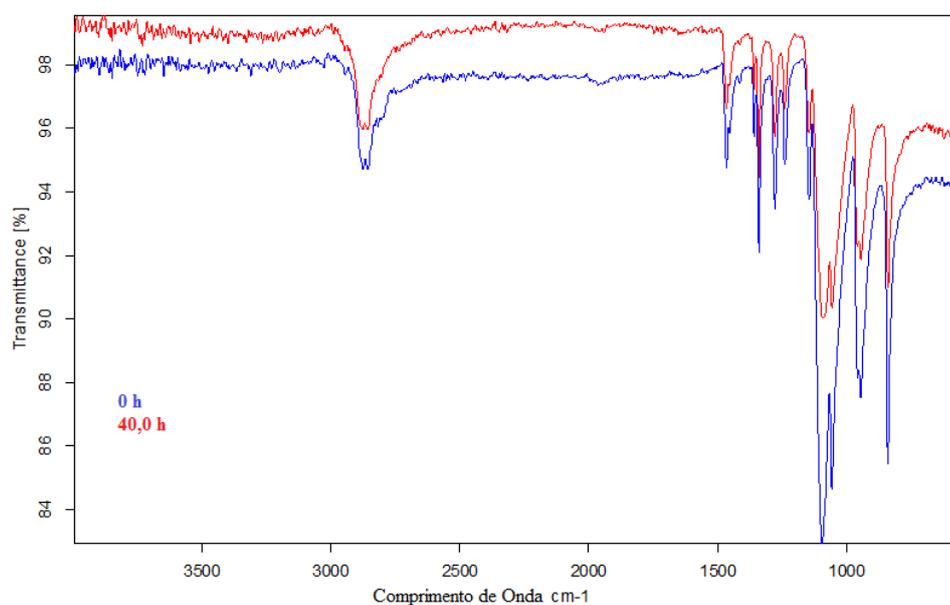


Figura 4.39: Espectros de infravermelho dos filmes obtidos a partir da solução 3,0% POE antes e depois de 40 horas de irradiação.

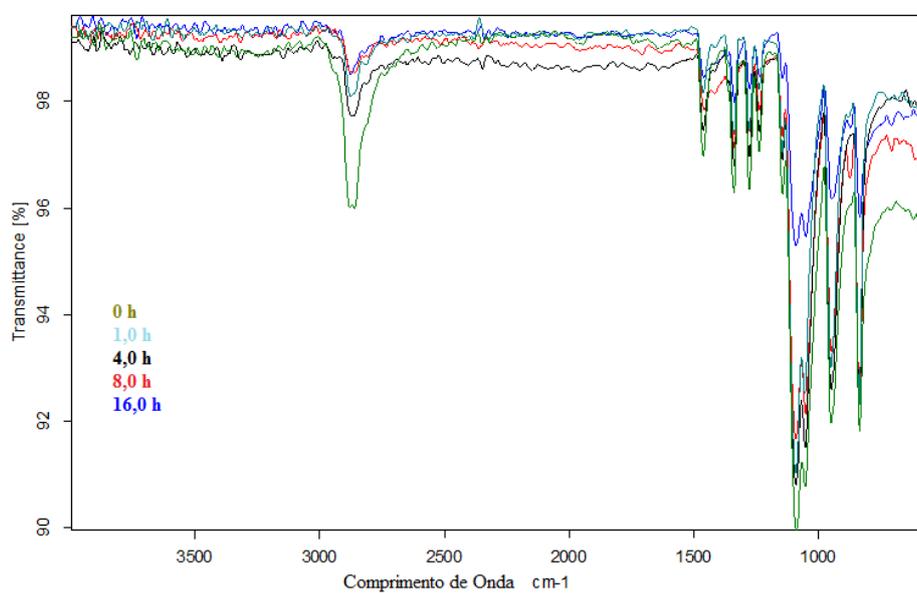


Figura 4.40: Espectros de infravermelho dos filmes obtidos a partir da solução 3,0% POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de benzofenona após diferentes tempos de irradiação.

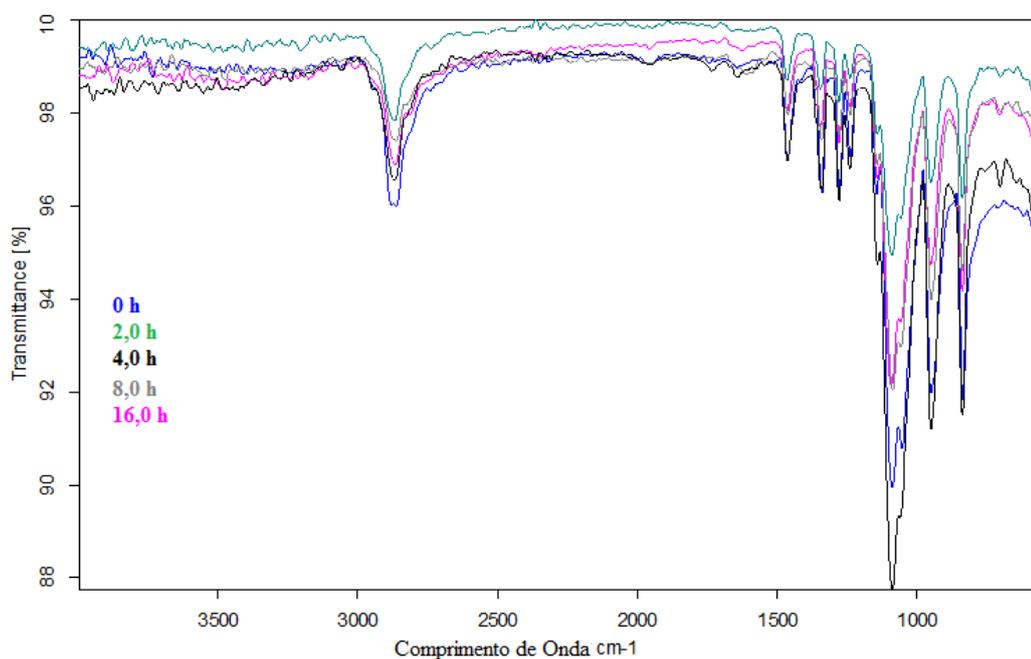


Figura 4.41: Espectros de infravermelho dos hidrogéis obtidos a partir da solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona em diferentes tempos de irradiação.

Analisando-se as figuras de 4.39 a 4.41 não foram observadas mudanças nos espectros de infravermelho das diferentes amostras após 16 e 40 horas de irradiação. Este fato está de acordo com o esperado, já que um aumento no tempo de irradiação possui maior influência no grau de reticulação do que na formação de espécies diferentes.

#### 4.8.3 Influência do Oxigênio no Processo de Reticulação

A figura 4.42 mostra os espectros de FTIR dos sistemas obtidos a partir de uma solução de 3,0% POE e  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença e ausência de oxigênio, antes e após 2,0 horas de irradiação.

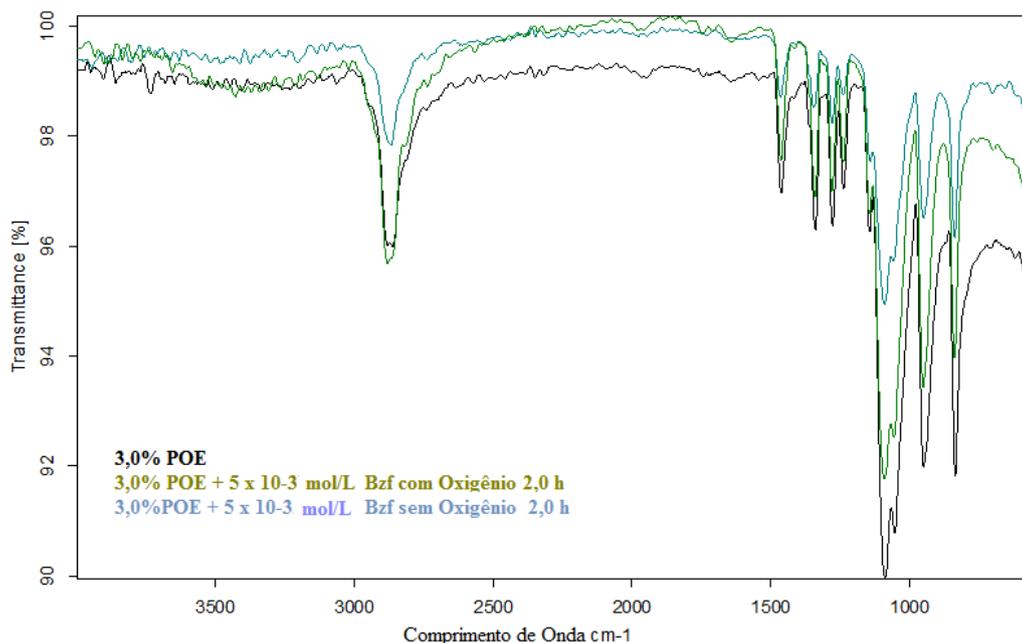


Figura 4.42: Espectros de infravermelho do filme obtido a partir da solução 3,0% POE e dos hidrogéis a partir da solução 3,0% POE +  $5 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona com e sem oxigênio após 2 horas de irradiação.

Analisando-se a figura 4.42 não são observadas mudanças nos espectros de infravermelho das diferentes amostras com diferentes tempos de irradiação. Porém, como dito anteriormente, as mudanças sugeridas neste processo podem ser tão sutis que não apareceriam nos espectros de infravermelho.

## 4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A estrutura dos poros dos hidrogéis obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Para os materiais submetidos a esta análise, três parâmetros foram variados: concentração de benzofenona, tempo de irradiação e presença de oxigênio durante o processo de irradiação.

### 4.9.1 Efeito da Concentração de Benzofenona no Tamanho de Poros

As figuras 4.43 e 4.44 mostram as micrografias dos filmes e hidrogéis obtidos utilizando soluções com 3,0% POE e diferentes concentrações de benzofenona

antes e após 16 horas de irradiação, com ampliação de 100 e 1000, respectivamente.

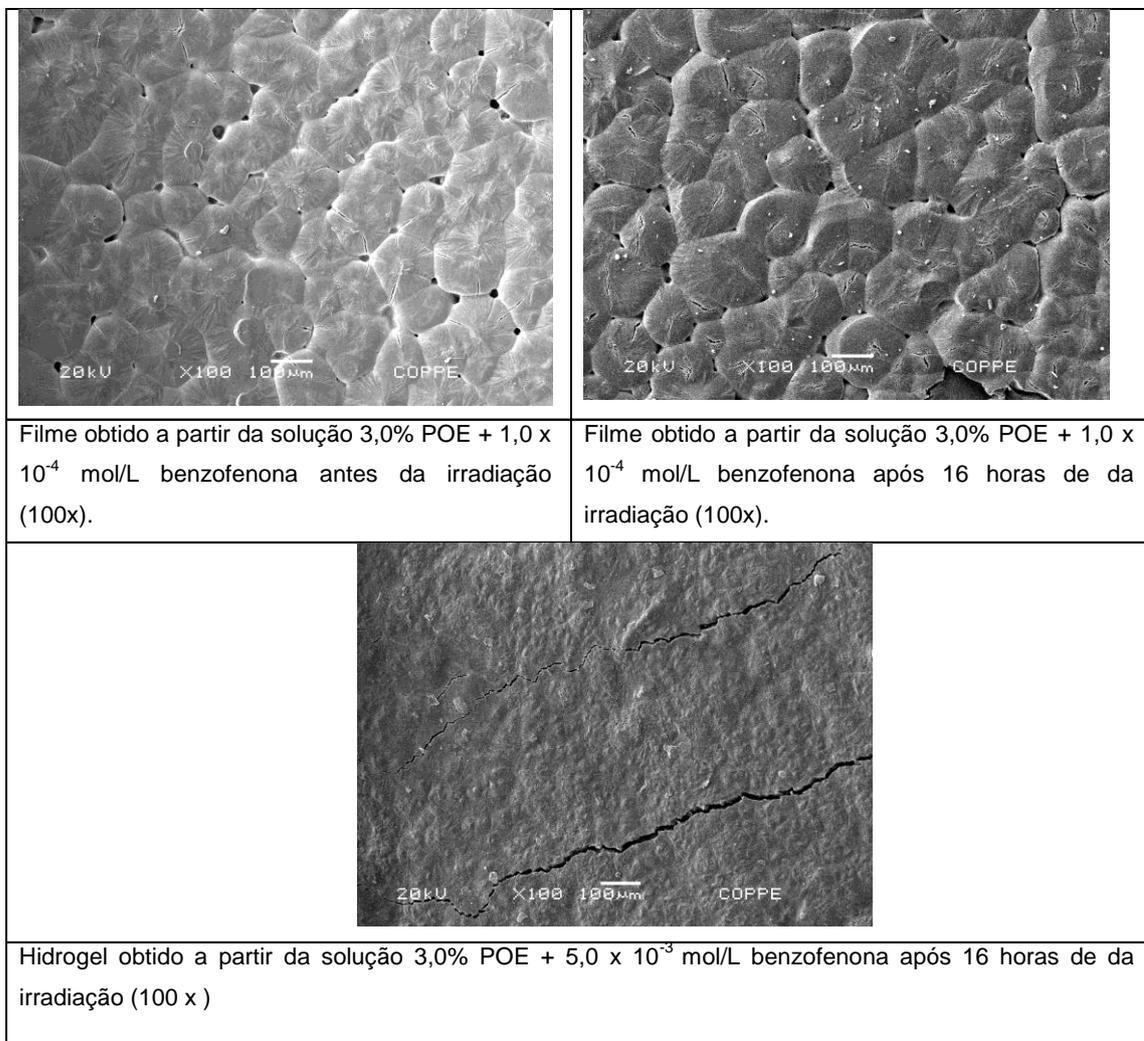


Figura 4.43 : Micrografia dos filmes da solução de 3,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  e do hidrogel a partir da solução 3,0% e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona, antes e após 16 horas de irradiação, com ampliação de 100 x.

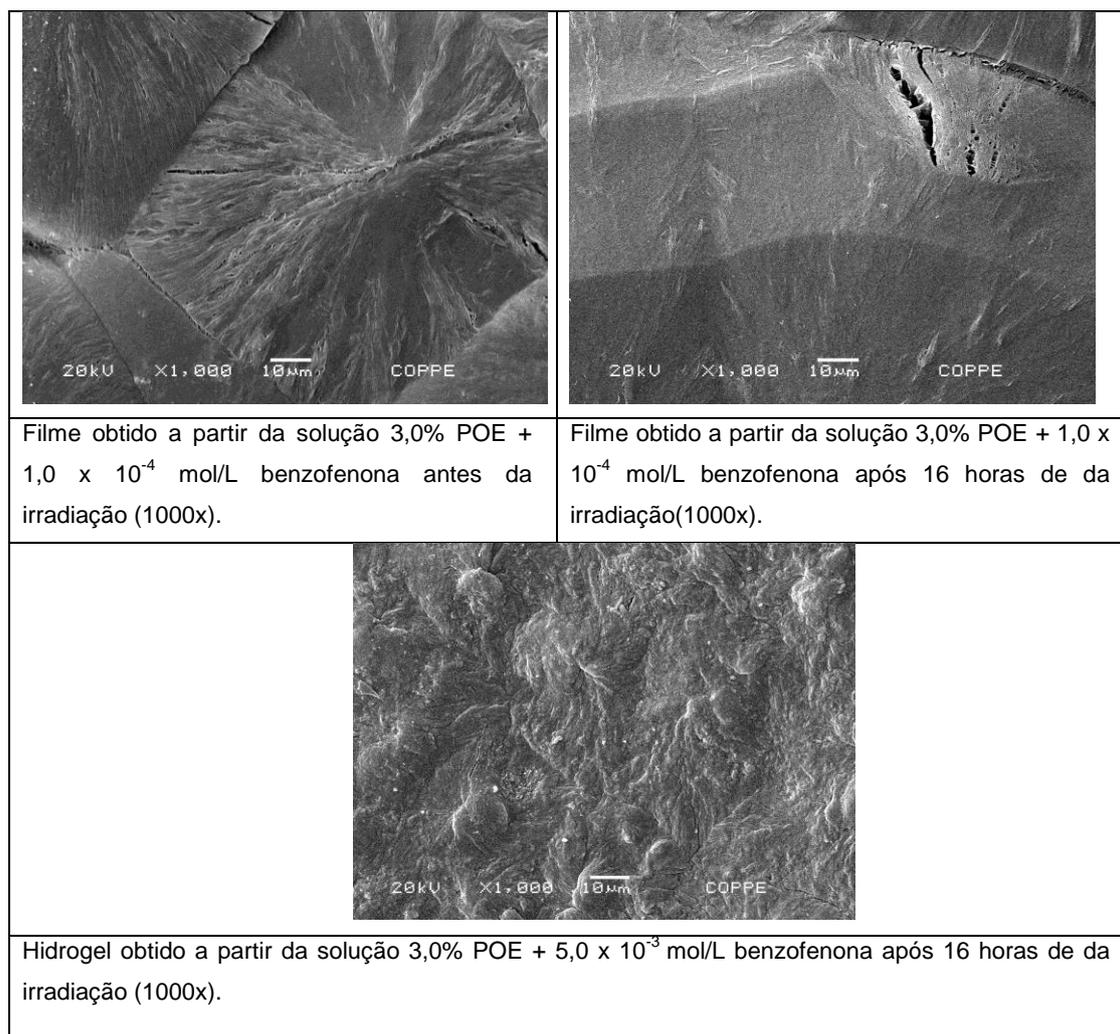


Figura 4.44 : Micrografia dos filmes obtidos da solução de 3,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  e do hidrogel a partir da solução 3,0% e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona, antes e após 16 horas de irradiação, com ampliação de 1000 x.

O POE é um polímero que apresenta estrutura cristalina e pode-se observar nas figuras 4.43 e 4.44, que o filme formado pela solução 3,0% POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L benzofenona apresenta esferulitos, confirmando este fato (Winkelhausen, 2008). O filme obtido a partir da solução 3,0% POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de benzofenona após 16 horas de irradiação também apresentou esferulitos semelhantes, indicando assim que estas condições de irradiação não promoveram uma modificação na estrutura do polímero que pudessem ter influência na cristalização e formação dos esferulitos, levando a formação de um filme com estruturas cristalinas semelhante a do filme não-irradiado. Porém, ao aumentarmos a concentração de benzofenona para  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, os cristalitos desaparecem,

mostrando que nesta concentração há formação das ligações cruzadas, uma vez que a formação destes tipos de ligações diminuem o grau de cristalinidade dos sistemas (Mano, 1999).

#### 4.9.2 Efeito do Tempo de Irradiação no Tamanho de Poros

As figuras 4.45 e 4.46 mostram as micrografias dos filmes e hidrogéis obtidos a partir da solução de 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona com diferentes tempos de irradiação.

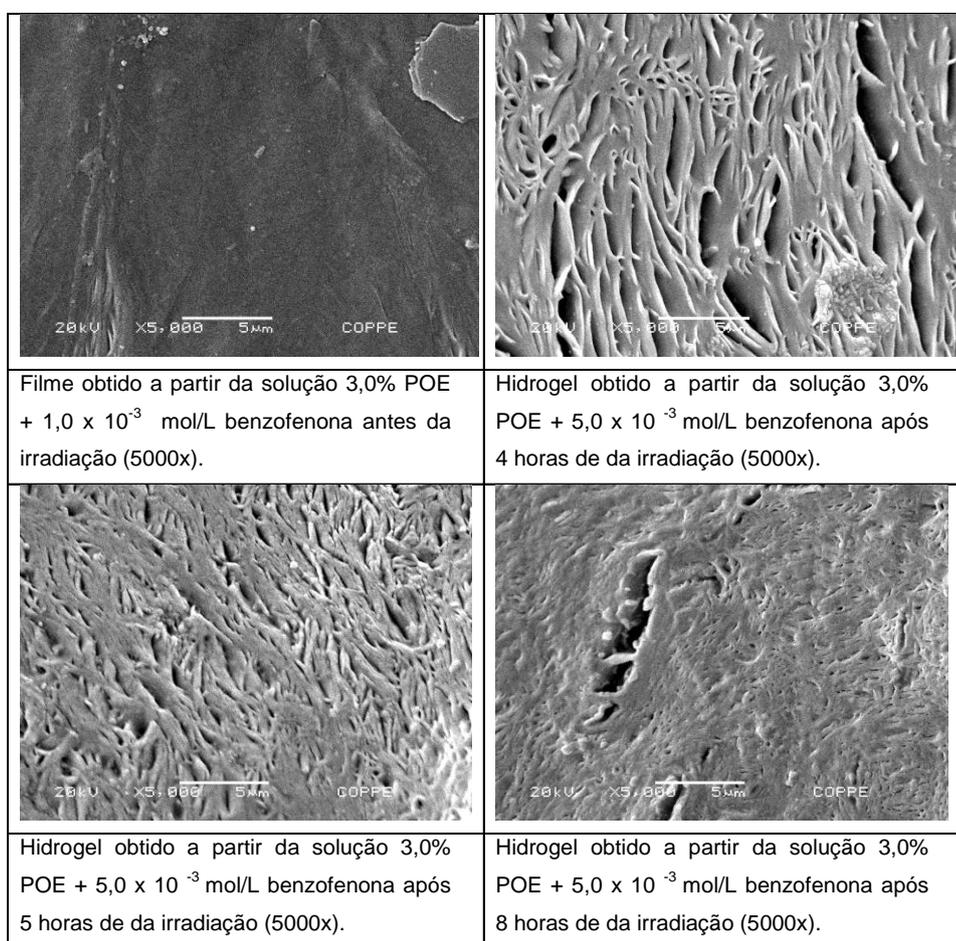


Figura 4.45 Micrografia do filme obtido a partir da solução de 3,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  e dos hidrogéis a partir da solução 3,0% e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona antes e após 4,0; 5,0 e 8,0 horas de irradiação, com ampliação de 5000x.

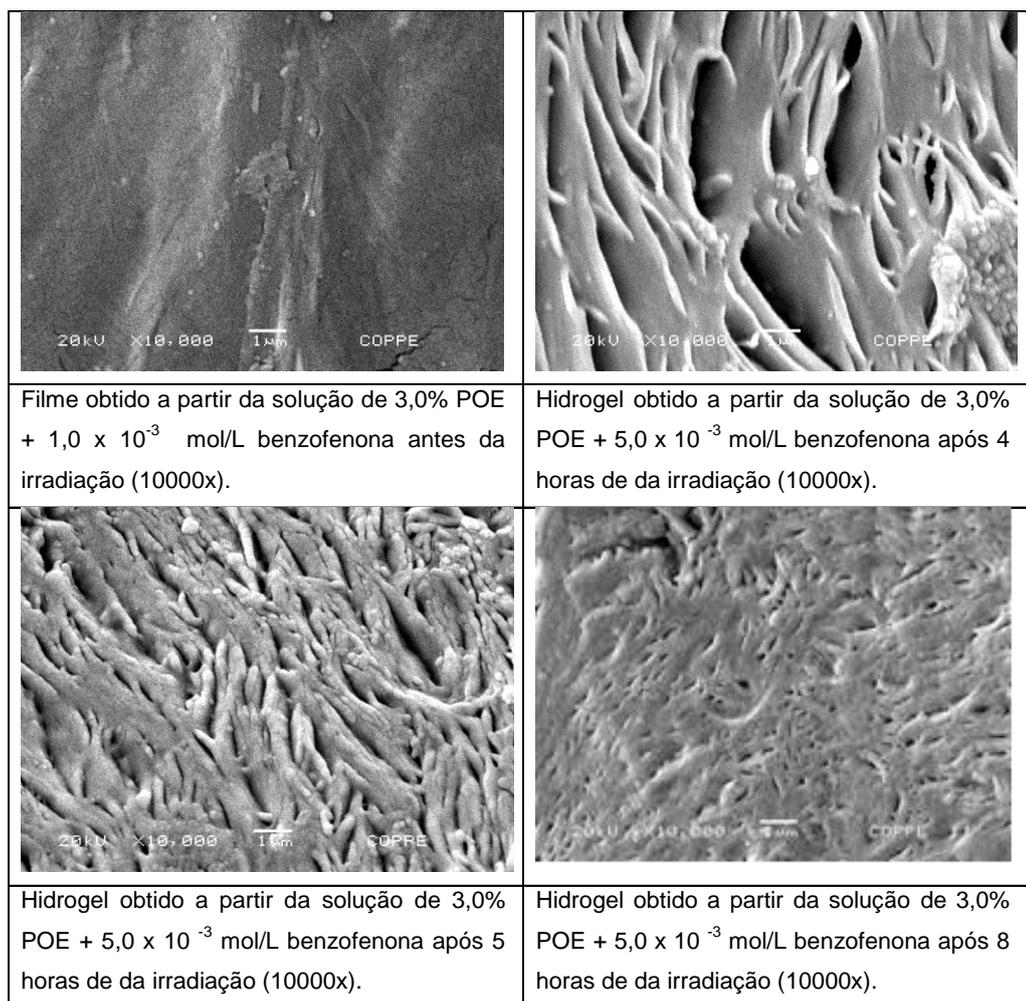


Figura 4.46: Micrografia do filme obtido a partir da solução de 3,0 % POE e  $1,0 \times 10^{-4}$  e dos hidrogéis a partir da solução 3,0% e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona antes e após 4,0; 5,0 e 8,0 horas de irradiação com ampliação de 10000x .

A partir das microscopias apresentadas nas figuras 4.45 e 4.46, é possível perceber a presença de microporos em escala micrométrica. Observa-se também que o aumento do tempo de irradiação provoca a diminuição destes microporos, sugerindo que o grau de reticulação aumenta com o tempo de irradiação.

Uma explicação para a presença dos microporos está relacionada ao fato que em polímeros reticulados, na presença de solventes, à medida que o polímero sofre reticulação pode haver mudança dos parâmetros de interação polímero-solvente.

Esta mudança modificaria a tendência do material em absorver o solvente do meio, apresentando um processo de sinérese (expulsão da água, decorrente da aproximação das moléculas devido à formação de gel e redução de volume); porém, em decorrência da baixa velocidade de relaxação das cadeias poliméricas, este processo se torna lento. Parte do solvente expulso poderia ser separado no interior do gel na forma de gotas, provocando uma deformação local da rede. Esta deformação, contudo seria responsável pela formação de microporos, visto que na separação de fase parte do solvente passa da fase gel para a fase líquida aumentando o raio da gota (Barros, 2007).

#### **4.9.3 Influência do Oxigênio no Tamanho de Poros**

A figura 4.47 mostra as micrografias dos hidrogéis obtidos a partir da solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona após 4,0 e 16,0 horas de irradiação, na presença e ausência de oxigênio.

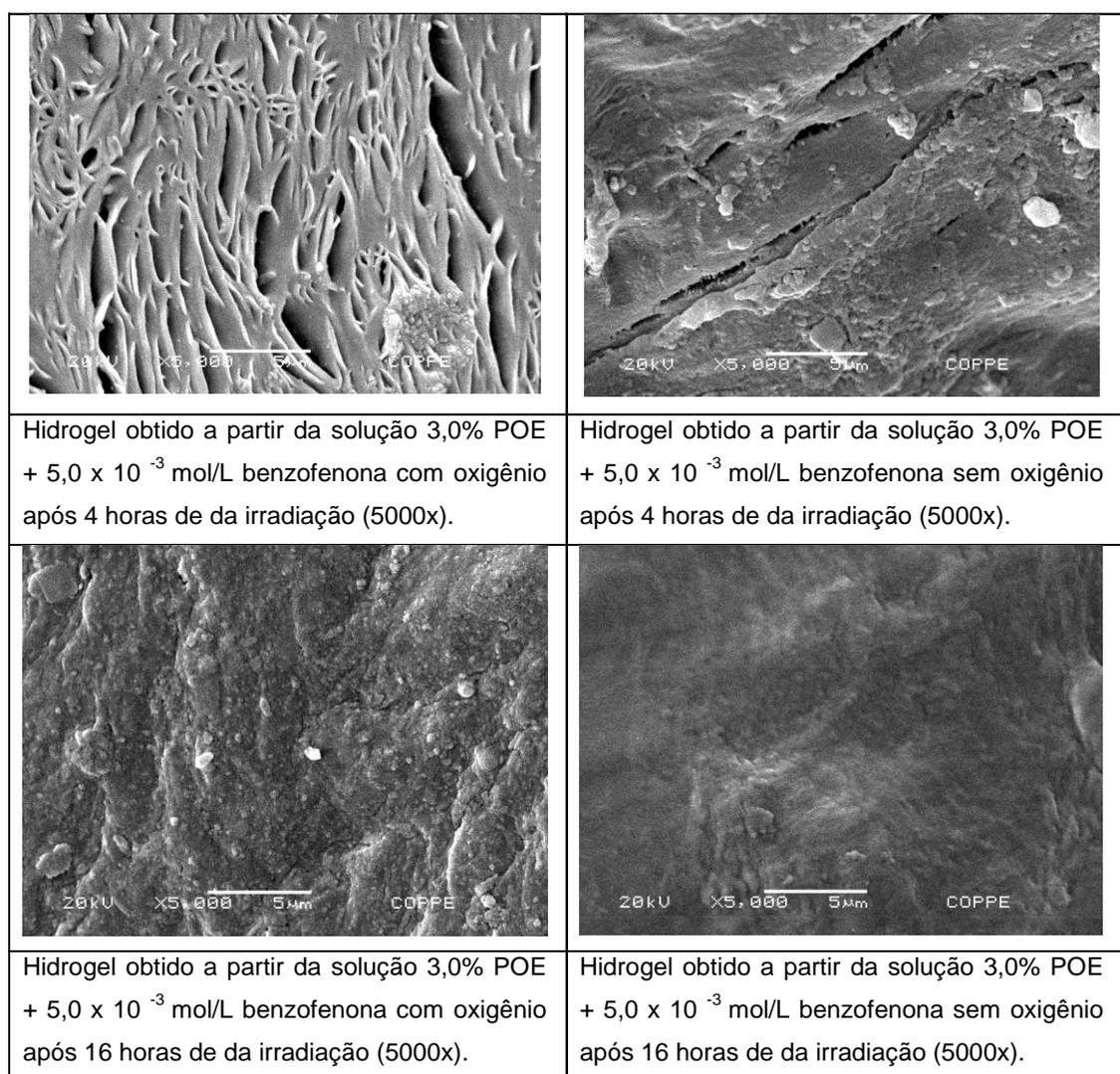
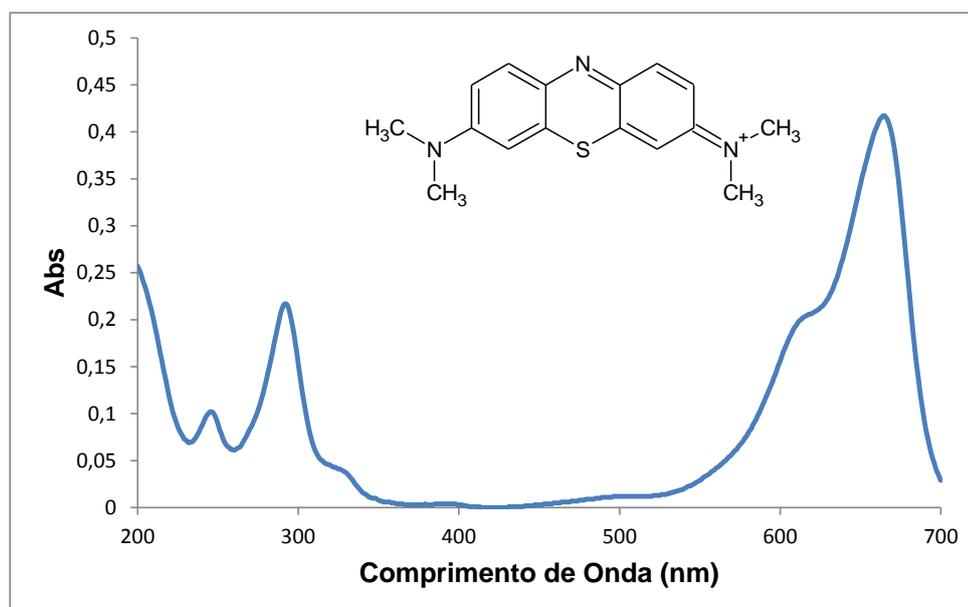


Figura 4.47: Micrografia dos hidrogéis a partir da solução 3,0% e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona na presença e ausência de oxigênio, com ampliação de 5000x.

A partir das microscopias apresentadas na figura 4.47 se observa a formação de microporos no hidrogel obtido a partir da solução 3,0% POE com  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L benzofenona, na presença de oxigênio, após 4 horas de da irradiação. Já no hidrogel obtido na ausência de oxigênio após 4 horas de irradiação, estes microporos não foram observados. Nos hidrogéis obtidos após 16 horas de irradiação, tanto na presença quanto na ausência de oxigênio, os microporos também não foram observados. Sugere-se que o aumento de tempo de irradiação e a ausência de oxigênio, aumentem o grau de reticulação de uma forma que os microporos formados seriam tão pequenos que poderiam não ser observados pela microscopia, nas condições da análise usadas.

#### 4.10 Ensaio de Liberação e Adsorção de Azul de Metileno (AM) dos Hidrogéis

Este experimento foi realizado com o intuito de se observar o grau de reticulação dos hidrogéis com o tempo de irradiação. A ideia consiste em acompanhar a quantidade de azul de metileno adsorvido nos hidrogéis em função do tempo de irradiação. Pois, quanto mais reticulado o hidrogel, espera-se que seja mais lenta e/ou menor a capacidade de liberação/adsorção de moléculas pelo hidrogel. Neste experimento, avaliou-se a quantidade de AM liberado em água destilada. A figura 4.48 apresenta o espectro de absorção do corante azul de metileno.



O espectro de absorção do azul de metileno mostra máximos de absorção nos comprimentos de onda próximos a 300, 615 e 665 nm. O comprimento de onda de 665 nm foi escolhido para calcular a concentração do azul de metileno na água após 10 dias de imersão do hidrogel.

A lei que relaciona a concentração de um cromóforo com a quantidade de luz absorvida é chamada de Lambert-Beer, representada pela equação 4 ,

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{equação 4}$$

Onde  $c$  representa a concentração molar da espécie em solução (mol/L, no SI),  $l$  a distância percorrida pela radiação através da solução (m, no SI) e  $\epsilon$  o coeficiente de absorção molar da espécie (m<sup>2</sup>/mol, no SI). Com o intuito de calcular o coeficiente de absorção do azul de metileno foi feita uma curva padrão que se encontra na figura 4.49.

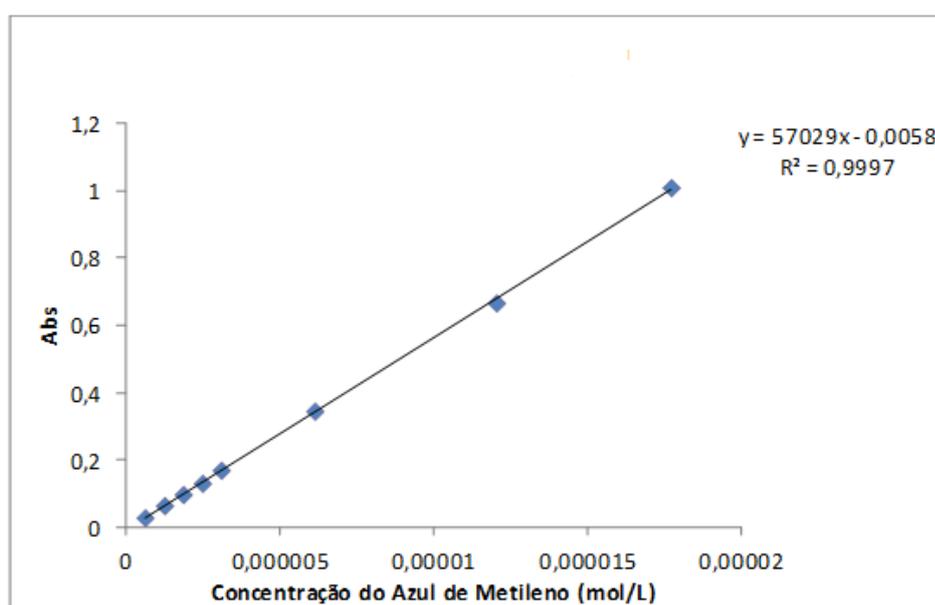


Figura 4.49: Curva padrão do azul de metileno a 665 nm.

Como mostrado na figura 4.42, a lei de Lambert-Beer fornece um traçado gráfico de Abs x [C] em forma de reta, onde a inclinação da reta fornece o valor de “ $\epsilon$  l”, ou seja, um gráfico de A x [C] pode ser utilizado para o cálculo do coeficiente de absorção molar. Como  $l$  é igual a 1cm, pode-se considerar que o coeficiente angular da reta é igual ao coeficiente de absorção molar do azul de metileno, neste caso 57029 mol/L.

#### 4.10.1 Liberação de Azul de Metileno dos Hidrogéis

A partir das medidas de absorção no comprimento de onda de 655 nm das águas obtidas após 10 dias de imersão dos hidrogéis (tabela 4.9) e do coeficiente de

absorção molar calculado através da curva padrão, determinou-se a concentração molar do azul de metileno presente nas águas (figura 4.50).

Tabela 4.9: Absorção e concentração molar das águas obtidas após 10 dias de imersão dos hidrogéis.

| Águas obtidas após 10 dias de imersão dos hidrogéis | Absorção em 655 nm | Concentração molar (mol/L) |
|---|--------------------|----------------------------|
| Hidrogel obtido após 1 hora de irradiação           | 0,157              | $2,84 \times 10^{-6}$      |
| Hidrogel obtido após 2 horas de irradiação          | 0,156              | $2,82 \times 10^{-6}$      |
| Hidrogel obtido após 4 horas de irradiação          | 0,038              | $7,54 \times 10^{-7}$      |
| Hidrogel obtido após 8 horas de irradiação          | 0,028              | $5,78 \times 10^{-7}$      |
| Hidrogel obtido após 16 horas de irradiação         | 0,025              | $5,26 \times 10^{-7}$      |

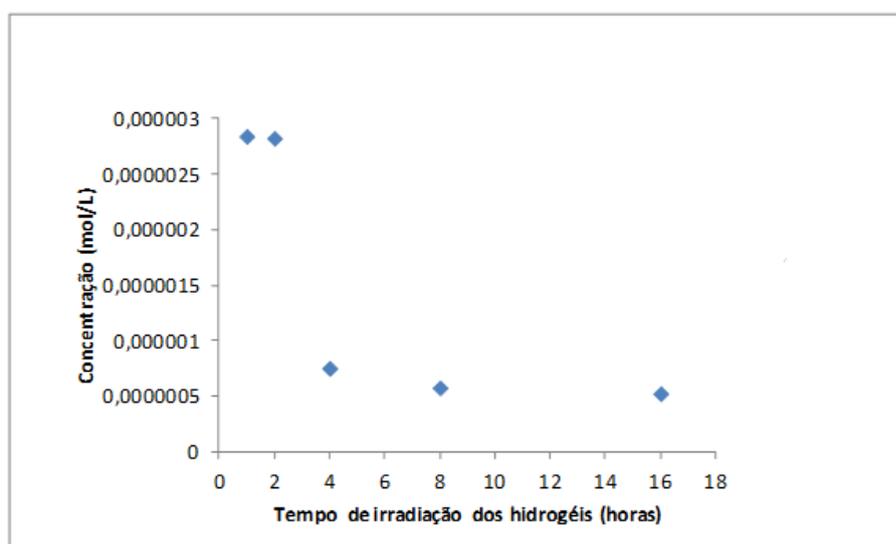


Figura 4.50: Efeito do tempo de irradiação, a 665 nm, usado para a obtenção dos hidrogéis, na concentração de azul de metileno liberada em água destilada.

Com base na tabela 4.9 e na figura 4.50 observa-se que a concentração de azul de metileno liberada dos hidrogéis é inversamente proporcional ao tempo de irradiação usado para a obtenção dos hidrogéis, ou seja, quanto maior o tempo de irradiação, menor a quantidade de azul de metileno liberada. Em princípio, em um sistema mais reticulado o azul de metileno poderia ficar mais adsorvido nos poros dos hidrogéis formados e quando os hidrogéis fossem imersos em água destilada haveria uma menor liberação do azul de metileno nesta água ou então, hidrogéis mais reticulados teriam uma menor capacidade de adsorção dos cromóforos, liberando, conseqüentemente, menores teores de azul de metileno.

Os resultados obtidos nos teste de inchamento, nas medidas reológicas e nas microscopias eletrônicas de varredura mostram que os hidrogéis obtidos, após maiores tempos de irradiação, encontram-se mais reticulados, e como esperado deveriam liberar menores quantidades de azul de metileno na água, fato que é observado neste experimento. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos no teste de inchamento apresentando anteriormente na figura 4.9.

#### 4.10.2 Adsorção de Azul de Metileno dos Hidrogéis

Este experimento foi realizado com o intuito de se verificar a cinética de adsorção de azul de metileno para os diferentes hidrogéis. A figura 4.51 mostra a cinética de adsorção no comprimento de onda 655 nm das soluções após 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 horas de imersão dos hidrogéis formados após 1,0; 4,0; 8,0 e 16,0 horas.

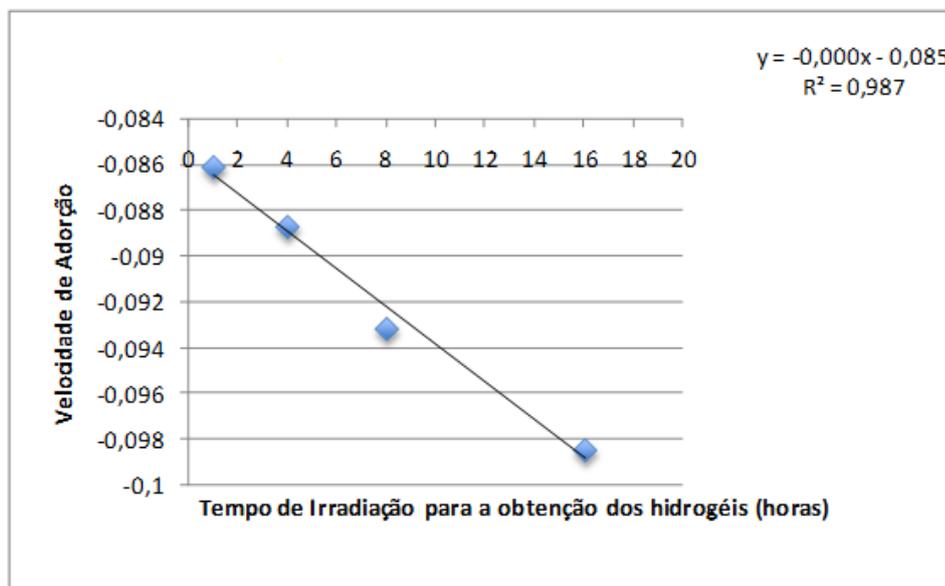


Figura 4.51: Efeito do tempo de irradiação na concentração do azul de metileno presente na água em que os hidrogéis ficaram imersos.

Com base na figura 4.51 observa-se que, a velocidade de adsorção do azul de metileno pelo hidrogel é menor para os sistemas obtidos com maiores tempos de irradiação. Portanto, em um sistema mais reticulado o azul de metileno adsorveria

em uma menor velocidade, visto que os poros formados nestes sistemas seriam menores, dificultando a adsorção.

Esta nova metodologia utilizando azul de metileno desenvolvida nesta tese, pode fornecer resultados mais rápidos e com maior precisão quando comparado ao teste de inchamento. Enquanto o teste de inchamento se enquadra dentro de um método gravimétrico, o ensaio com azul de metileno se enquadra dentro de um método analítico, que possui maior rapidez na realização. É importante ressaltar que esta metodologia é inédita e será publicada posteriormente.

#### 4.11 Caracterização da Argila

A argila usada nesta tese, nos ensaios de inibição de folhelhos, foi caracterizada através de análise mineralógica e ensaio de capacidade de troca catiônica.

##### 4.11.1 Análise de Difração de Raios-X

A análise de DRX é importante para a caracterização mineralógica da argila. A figura 4.52 mostra o padrão de difração da argila em seu estado original (argila natural).

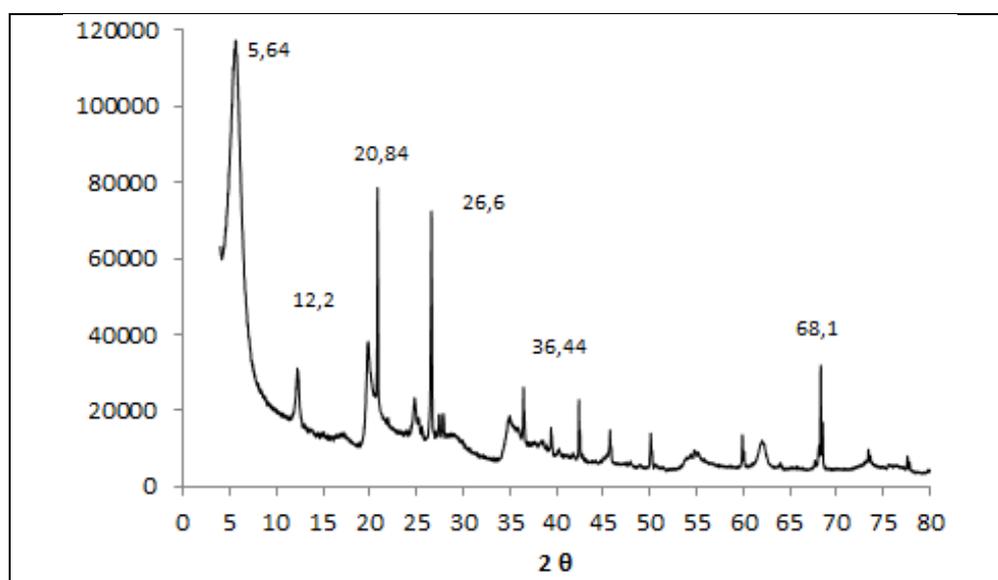


Figura 4.52: Difratograma de raios-X da argila natural.

A tabela 4.10 apresenta os valores de  $2\theta$  e os espaçamentos interlamelares para a amostra da argila natural.

Tabela 4.10: Espaçamentos interlamelares e valores de  $2\theta$  para a argila natural.

| $2\theta$ | $d$ (Å) |
|-----------|---------|
| 5,64      | 15,7    |
| 12,2      | 7,4     |
| 20,84     | 4,3     |
| 26,6      | 3,3     |
| 36,44     | 2,4     |
| 68,1      | 0,69    |

No difratograma da argila natural foram identificados picos que correspondem às seguintes fases: caulinita, quartzo e microclina. O pico marcado em  $d = 15,7$  Å, pode corresponder à clorita, vermiculita, ou a um mineral do grupo das esmectitas.

#### 4.11.2 Ensaio de Capacidade de Troca Catiônica

O objetivo deste ensaio foi calcular a capacidade da argila de trocar cátions. Para esta tese este ensaio é de grande importância, uma vez que quantifica de forma indireta a presença de cargas negativas na argila, o que é um bom indicador da sua capacidade de inchamento. Os cálculos para a determinação da capacidade de troca de cátions foram baseados na relação estequiométrica de 1:1 do azul de metileno e cátions trocáveis das argilas.

As soluções preparadas para a curva de calibração estão listadas na Tabela 4.11, e a curva de calibração esta representada na figura 4.53.

Tabela 4.11: Resultados utilizados na construção da curva de calibração do azul de metileno.

| Solução (padrão) | Concentração (mol/L)  | Abs   |
|------------------|-----------------------|-------|
| 1                | $1,98 \times 10^{-5}$ | 0,861 |
| 2                | $9,90 \times 10^{-6}$ | 0,444 |
| 3                | $3,96 \times 10^{-6}$ | 0,139 |
| 4                | $1,98 \times 10^{-6}$ | 0,058 |
| 5                | $9,90 \times 10^{-7}$ | 0,034 |
| 6                | $4,95 \times 10^{-7}$ | 0,015 |
| 7                | $1,98 \times 10^{-7}$ | 0,006 |

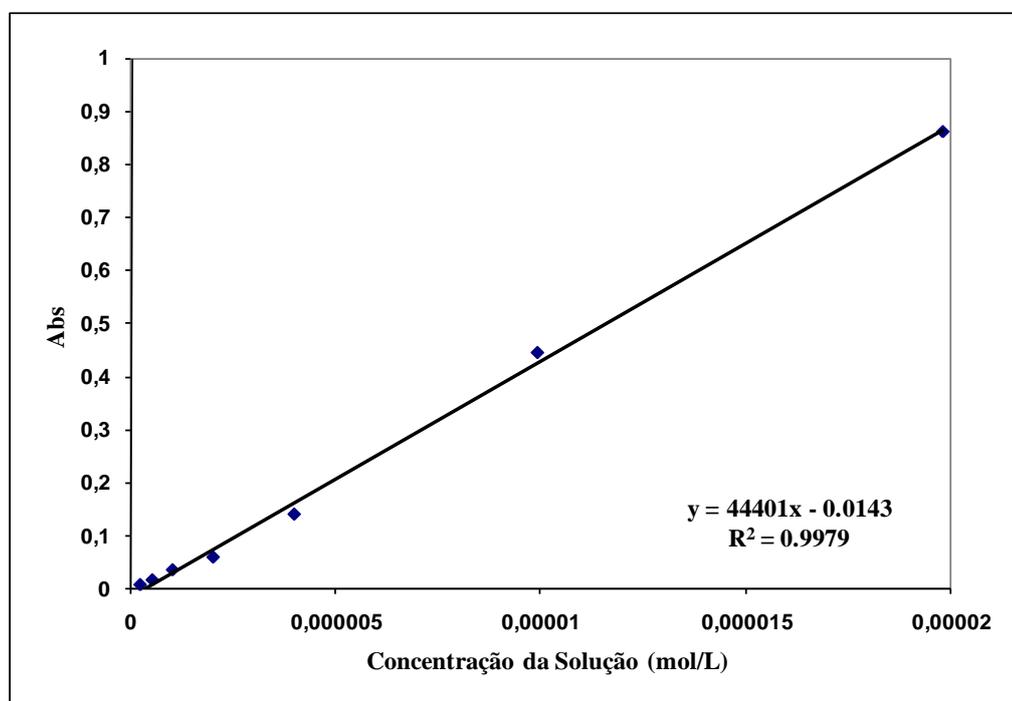


Figura 4.53: Curva de calibração do azul de metileno para o ensaio de capacidade de troca catiônica.

Obteve-se uma curva de calibração para o azul de metileno com  $R^2 = 0,9979$ , a equação da reta obtida foi:  $y = 44401x - 0,0143$ .

A solução de azul de metileno usada no processo de troca de cátions da argila foi analisada no mesmo espectrofotômetro onde foram analisadas as soluções para o preparo da curva de calibração. Fez-se também a leitura de um branco (solução de azul de metileno que tinha a mesma concentração das demais, sendo que nesta não foi adicionado argila, embora tenha passado pelo mesmo processo

que a que continha argila). As diluições, leituras e cálculos estão na Tabela. O Quadro 4.1 mostra as siglas usadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Diluições, leituras e cálculos.

| Amostra | A          | B     | C                     | D                     | E     |
|---------|------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|
| argila  | -          | 0,032 | $1,03 \times 10^{-8}$ | $1,46 \times 10^{-3}$ | 58,56 |
| branco  | 2500 vezes | 0,026 | $1,46 \times 10^{-3}$ | -                     | -     |

Quadro 4.1: Siglas da Tabela 4.14.

A = Diluição das amostras.

B = Absorbância

C = Concentração (mol/100mL) da solução não diluída =  $[(A+0,0143)/44401] \times B$

D = n° de mol trocado =  $1,46 \times 10^{-3}$  (branco) – C.

E = Capacidade de troca de cátions (meq/100g) =  $(D \times 40) \times 1000$

Com base nos resultados obtidos acima, a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila utilizada nesta tese é 58,6 meq/100g, sendo este valor um pouco menor que o valor usual encontrado nos argilominerais do grupo da esmectita (80 – 150 meq/100g) (Santos, 1992). No entanto, conforme visto pela difração de raios-X, esta argila não é monominerálica, possuindo outros minerais não argilosos como o quartzo, o qual é quimicamente inerte em relação à capacidade de troca de cátions. Sendo assim, o valor de CTC de 58,56 meq/100g para a argila é aceitável.

## 4.12 Sistemas Polímero – Argila

### 4.12.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas mostrados nas figuras abaixo apresentam os resultados com argilas expostas à água (branco) e argilas submetidas a processos de adsorção do polímero em solução aquosa contendo 3,0 % de POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L bzf (figuras 4.54 e 4.55, respectivamente).

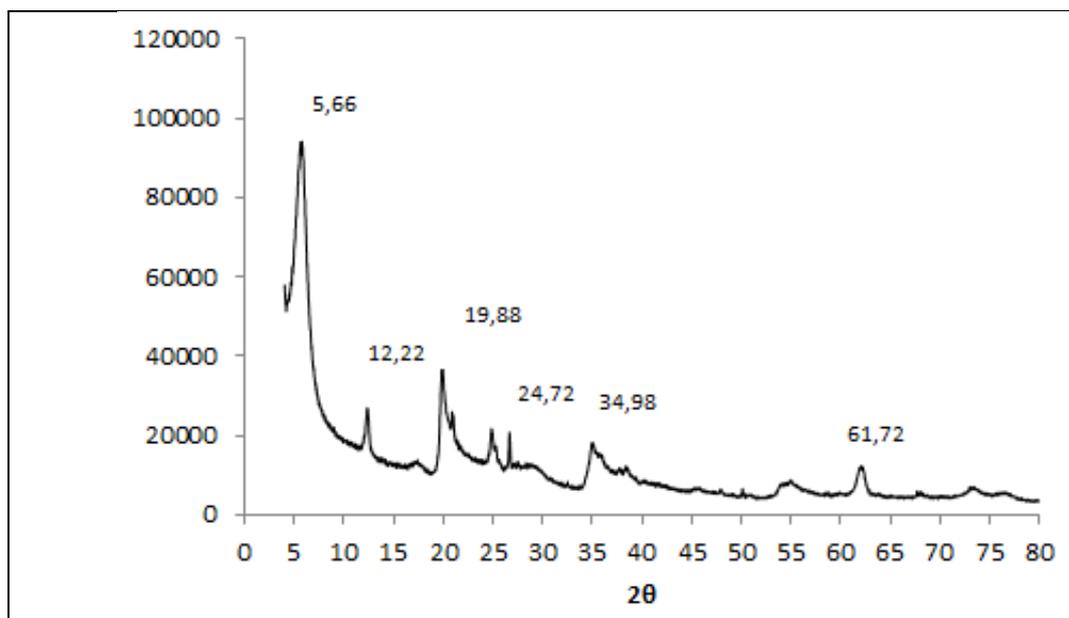


Figura 4.54: Difratoograma de raios-X da argila + água.

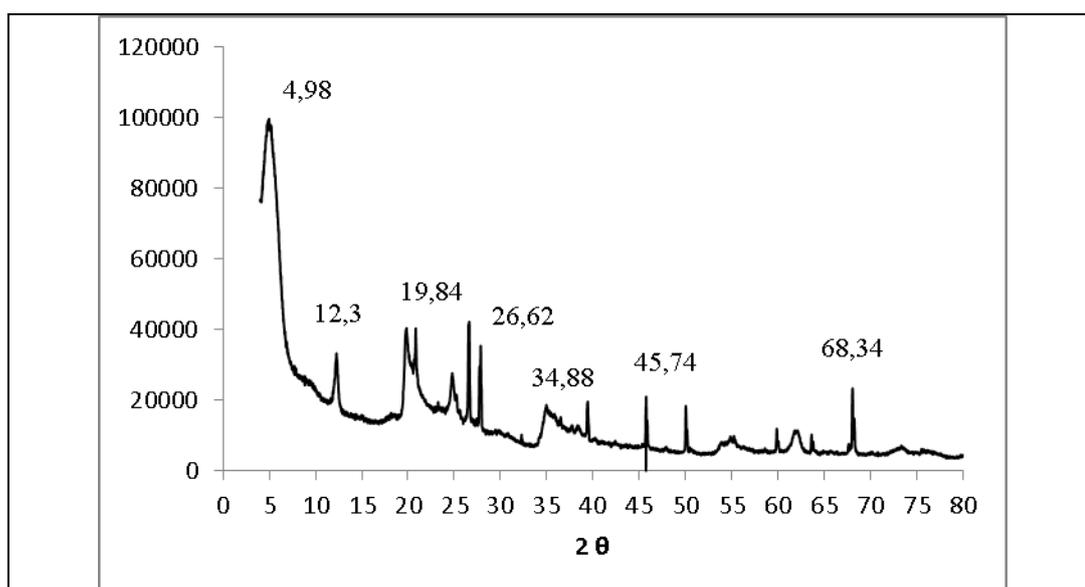


Figura 4.55: Difratoograma de raios-X da argila + solução de 3.0% POE +  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L Bzf.

A tabela 4.13 apresenta os valores de  $2\theta$  e os espaçamentos interlamelares para as amostras da argila hidratada e da argila tratada com POE e benzofenona.

Tabela 4.13: Espaçamentos interlamelares e valores de  $2\theta$  para a argila hidratada e a argila tratada com POE e benzofenona.

| Argila Hidratada |       | Argila tratada com POE e benzofenona |       |
|------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| $2\theta$        | d (Å) | $2\theta$                            | d (Å) |
| 5,66             | 15,7  | 4,98                                 | 17,7  |
| 12,2             | 7,4   | 12,3                                 | 7,2   |
| 19,88            | 4,4   | 19,84                                | 4,5   |
| 24,72            | 3,6   | 26,62                                | 3,3   |
| 34,98            | 2,6   | 34,88                                | 2,6   |
| 61,72            | 1,5   | 45,74,                               | 1,9   |
| -                | -     | 68,32                                | 1,4   |

Foram identificados nos difratogramas das amostras de argila + água e argila + solução 3,0 % de POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L bzf picos que correspondem às seguintes fases: caulinita, quartzo e microclina. Os picos marcados em  $d = 15,7$  e  $17,70$  Å podem corresponder à clorita, vermiculita, ou a um mineral do grupo das esmectitas.

A tabela 4.14 mostra o espaçamento basal das amostras de argila utilizadas nesta etapa.

Tabela 4.14: Espaçamentos interlamelares das amostras de argila.

| Amostras  | Espaçamento Basal (Å) |
|---|-----------------------|
| Argila Pura   | 15,7                  |
| Argila + água                                       | 15,7                  |
| Argila + 5.0 % PVA + $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L BZF | 17,2                  |

Os resultados de DRX da argila + 3,0% POE, mostram um valor de espaçamento basal de 17,2 Å, maior que o valor da argila hidratada ( 15,7 Å ), sugerindo assim que as cadeias do POE estejam sendo capazes de penetrar nas entrecamadas da argila. Esta expansão pode ser atribuída a uma possível conformação em zigue-zague planar das cadeias de POE. Esta expansão entre as camadas esta de acordo com os resultados obtidos por Lombardo (2012).

Wu e Lerner (1993), também descobriram que o tamanho das entrecamadas da argila aumentaram cerca de 4 ou 8 Å quando mono e bicamadas de POE foram intercalados nas entrecamadas.

#### **4.12.2 Sistemas Polímero – Argila Irradiados**

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento dos cascalhos após o tratamento e a irradiação.

##### **4.12.2.1 Análise Visual dos Sistemas**

Foram tiradas fotografias dos sistemas obtidos antes e depois dos tratamentos com solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona.

##### **a) Sistemas Formados por Solução Aquosa**

Nesta etapa foram utilizadas duas metodologias para a análise, na primeira molhou-se o cascalho com solução polimérica antes da irradiação, enquanto que na segunda a solução foi irradiada antes de molhar os cascalhos. A figura 4.56 mostra fotografias referentes aos cascalhos sem tratamento e aos molhados com solução polimérica antes e depois de 3 horas em contato com água.

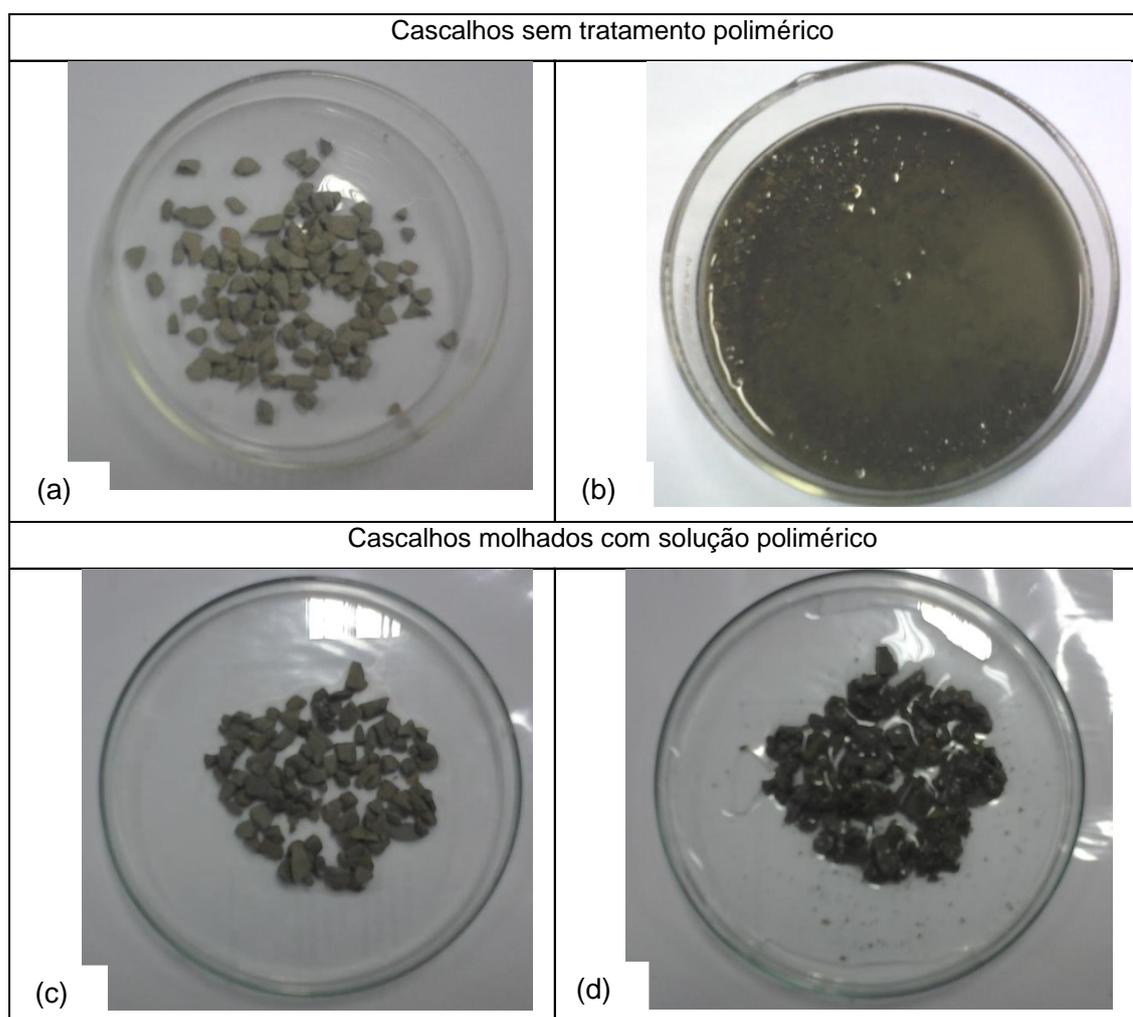


Figura 4.56 : Fotografia dos cascalhos (a) antes e (b) depois de 3 horas em água, e dos cascalhos molhados com solução polimérica (c) antes e (d) depois de 3 horas em contato com a água.

Pode-se observar visualmente pelas fotografias da figura 4.56 que apenas o tratamento com a solução polimérica sem a irradiação já faz com que os cascalhos permaneçam mais intactos após 3 horas de contato com a água. Como foi visto anteriormente nas análises de DRX, o POE é capaz de entrar nas entrecamadas da argila, impedindo neste caso a entrada de água, mantendo a integridade dos mesmos. Já os cascalhos sem tratamento após 3,0 horas de contato com a água, se desintegraram totalmente.

A figura 4.57 mostra fotografias referentes os cascalhos molhados com solução polimérica irradiada por 1 hora, antes e depois de 3 horas em contato com a água.

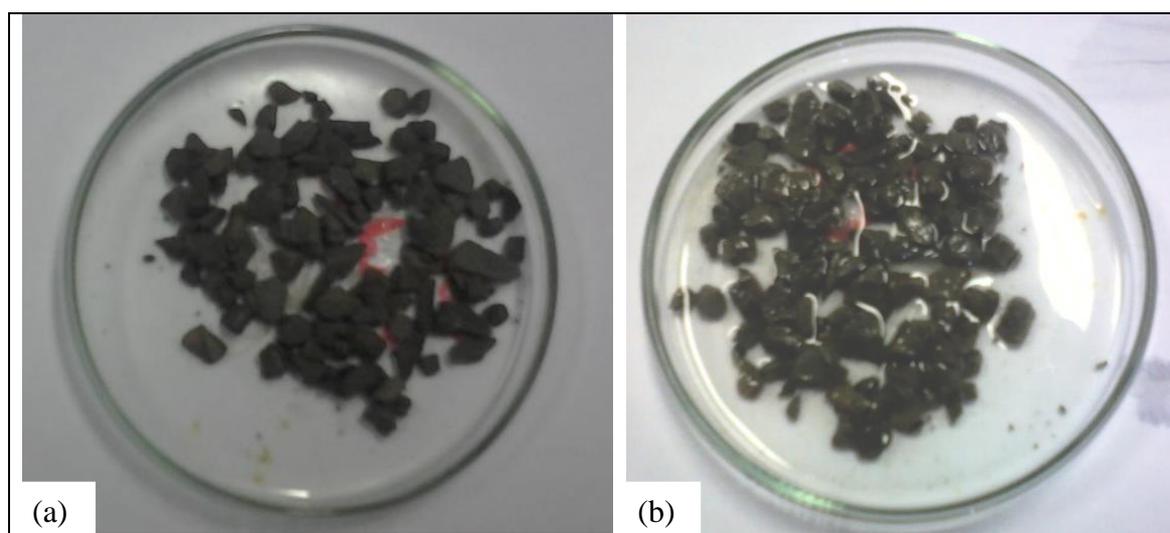


Figura 4.57: Fotografia dos cascalhos molhados com solução polimérica irradiada por 1 hora (a) antes e (b) depois de 3 horas em contato com água.

Foi observado que o tratamento com solução polimérica irradiada também mantém a integridade dos cascalhos, quando comparados aos cascalhos sem tratamento, após 3 horas em contato com água. No entanto, para saber qual dos dois sistemas seria mais eficiente é necessário realizar o ensaio de inibição de folhelhos reativos, o qual fornece dados quantitativos.

A figura 4.58 apresenta fotografias dos cascalhos que foram molhados com solução polimérica irradiada por 1 hora, e em seguida foram irradiados por mais 3 horas. As irradiações dos cascalhos foram realizadas em placa de *petri* e em tubo de ensaio.

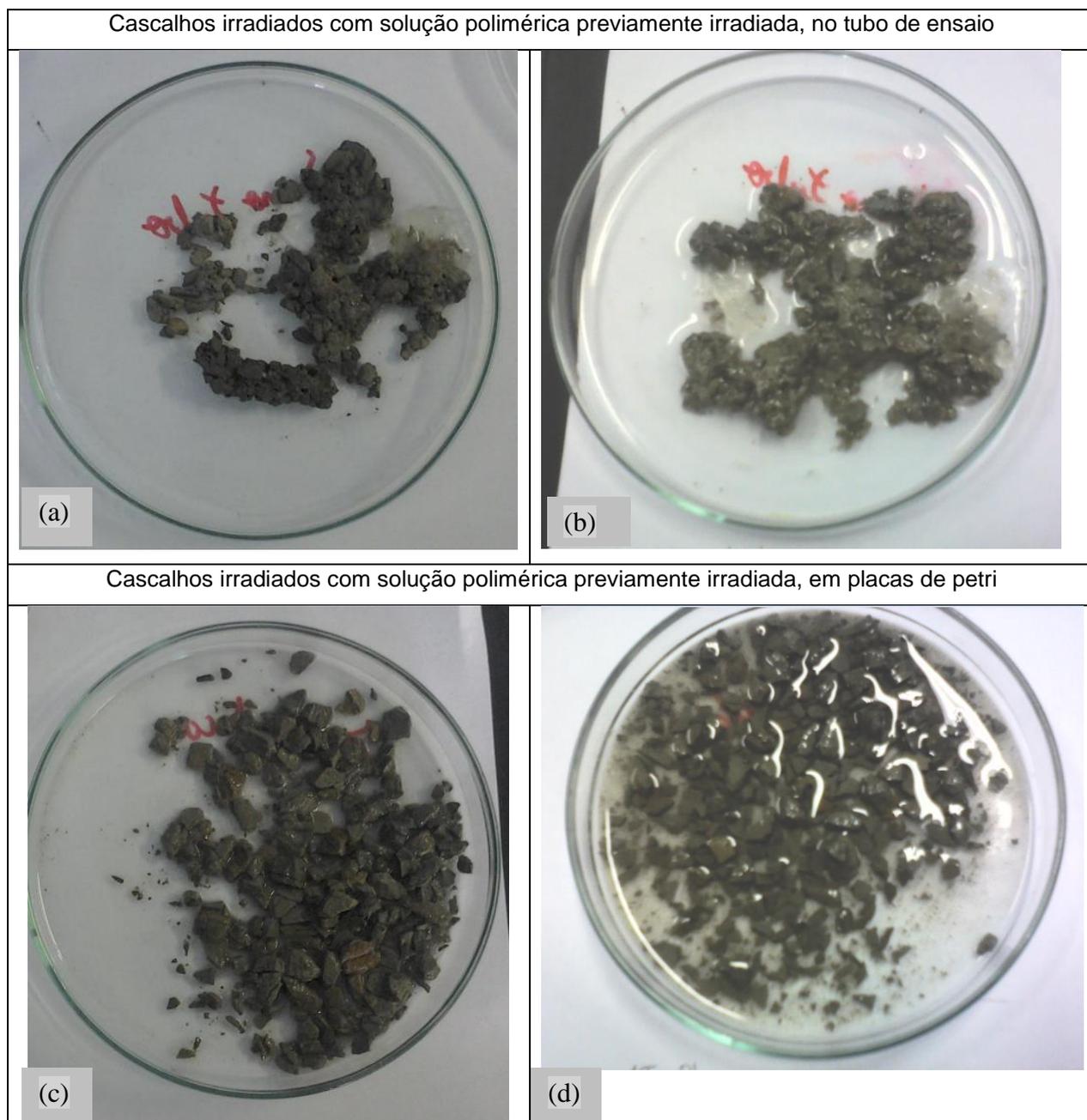


Figura 4.58: Fotografia dos cascalhos irradiados em tubo de ensaio (a) antes ( b) depois de 3 horas em contato com água, e dos cascalhos irradiados em placa de petri (ca) antes de (d) depois de 3 horas em contato com água.

Ao analisar as fotografias apresentadas na figura 4.58 se observa que os cascalhos que foram irradiados na placa de *petri* parecem estar mais inteiros quando comparados aos irradiados no tubo de ensaio. Também foi observado que foi formado um hidrogel pegajoso junto com o cascalho irradiado no tubo de ensaio. Isto pode ter ocorrido em virtude do fato do material na placa de *petri*, ter sofrido uma maior evasão da água da solução do que no tubo de. Porém, apesar

deste fato, o cascalho irradiado na placa apresentou uma maior resistência, depois de 3 horas em contato com água. Por este motivo para o ensaio de inibição de folhelhos reativos, foi utilizada a metodologia que utiliza a irradiação na placa de petri.

### **b) Sistemas Formados por Solução Orgânica**

Com o intuito de se comparar o efeito do solvente, optou-se por realizar os ensaios em meio orgânico, utilizando clorofórmio. As figuras 4.59 e 4.60 mostram fotografias dos sistemas polímero-argila em clorofórmio, com e sem irradiação, colocados em água por 1 e 24 horas, respectivamente.

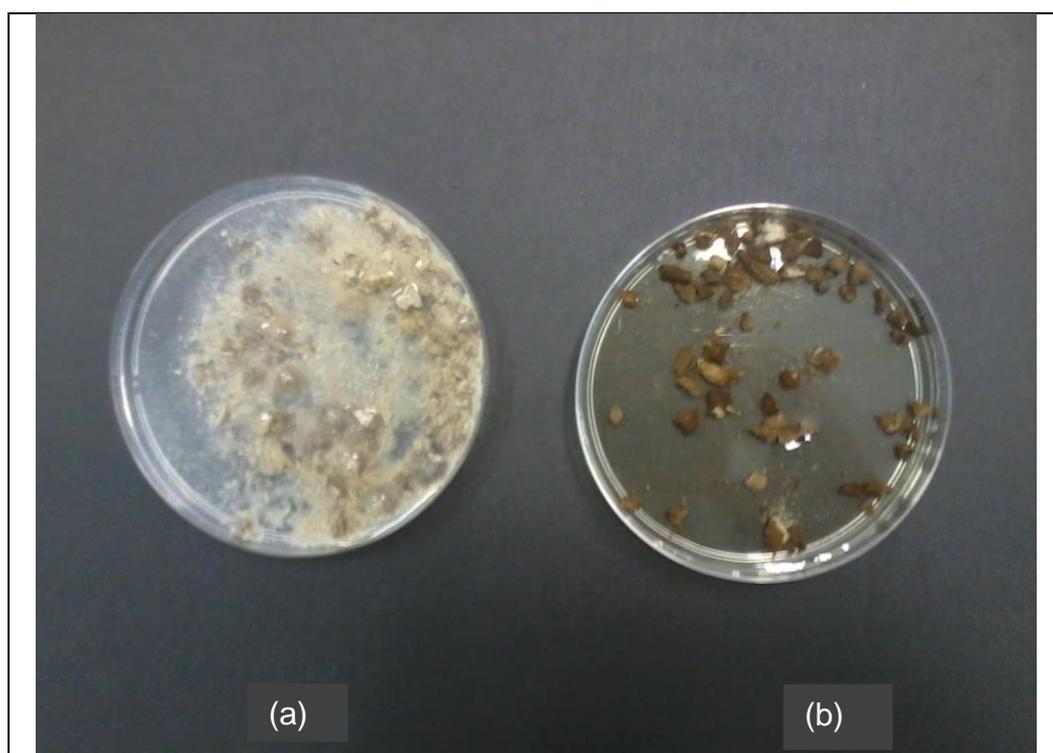


Figura 4.59: Fotografia dos sistemas argila-polímero (a) sem irradiação e (b) irradiado por 4 horas após 1 hora em água.

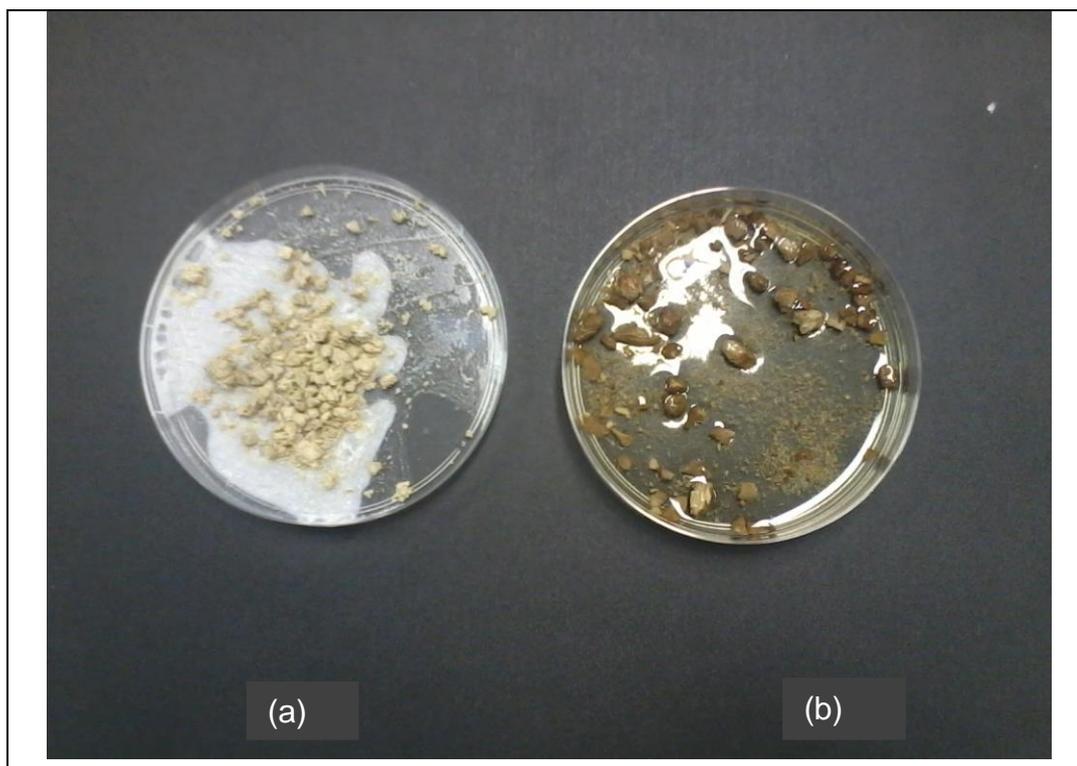


Figura 4.60 : fotografia dos sistemas argila-polímero a) sem irradiação e b) irradiado por 4 horas após 24 horas em água.

Analisando-se as figuras 4.59 e 4.60, observa-se que a argila irradiada com a solução de POE e benzofenona em clorofórmio apresenta maior resistência a água quando comparada a argila sem irradiação. Porém, como o objetivo principal da tese foi obter sistemas aquosos, deu-se continuidade com os experimentos realizados em água.

#### 4.12.2.2 Ensaio de Inibição de Folhelhos Reativos

Nesta etapa foram utilizadas duas metodologias para a análise, na primeira molhou-se o cascalho com solução polimérica antes da irradiação, enquanto que na segunda a solução foi irradiada antes de molhar os cascalhos. Este ensaio teve como objetivo avaliar a inibição dos cascalhos molhados com solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona, irradiados por 4 e 8 horas e submetidos a ensaios de rolamento com a mesma solução. Os resultados obtidos no ensaio de inibição de folhelhos em solução aquosa estão representados na figura 4.61.

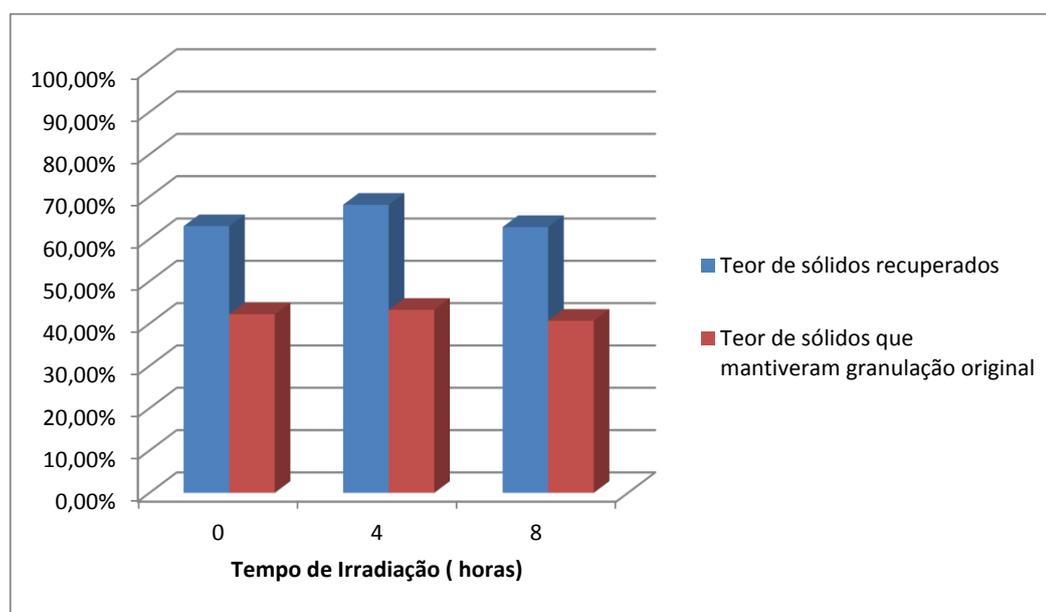


Figura 4.61: Resultado do efeito da irradiação na inibição de cascalho molhados com Solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L Benzofenona.

Os resultados mostraram que o sistema tratado com a solução de POE e benzofenona não irradiado levou a um teor de sólidos recuperados de 63,02 % e de sólidos que mantiveram granulação original de 42,21 %, enquanto que os sistemas irradiados por 4 e 8 horas apresentaram, respectivamente, teores de 68,08 e 62,81% para de sólidos recuperados, e 43,24 e 40,67% para sólidos que mantiveram a granulação original. Analisando-se os resultados mostrados na figura 4.61 observou-se que em relação ao teor de sólidos recuperados e ao teor de sólidos que mantiveram a granulação original, não houve uma mudança significativa quando os sistemas foram submetidos a irradiação.

A figura 4.62 mostra os resultados das inibições dos cascalhos molhados com solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona sem irradiação, dos cascalhos molhados com solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona irradiada previamente por 1 hora, cascalhos molhados com solução 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona irradiada previamente por 1 hora e irradiado novamente por mais 3 horas e dos cascalhos molhado com 3,0% POE e  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de benzofenona irradiado por 4 horas, todos submetidos a ensaios de rolamento com a mesma solução polimérica sem irradiação.

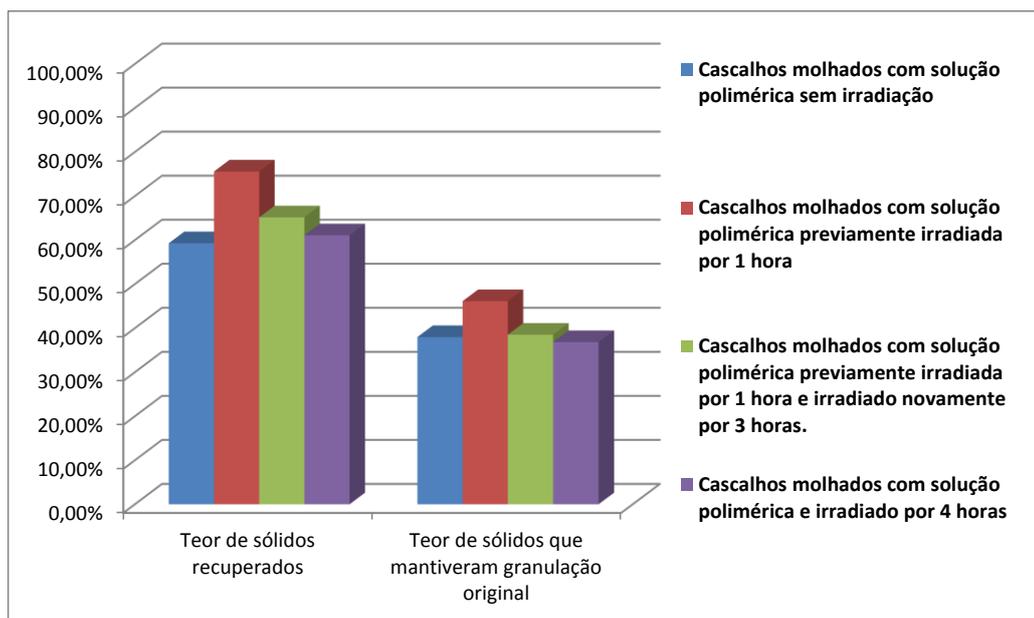


Figura 4.62: Teores de sólido recuperados e sólidos que mantiveram a granulação original dos diferentes sistemas testado.

Os resultados mostraram que os cascalhos molhados com solução polimérica previamente irradiada apresentaram maiores teores de sólidos recuperados e sólidos que mantiveram a granulação original quando comparado aos demais sistemas mostrados na figura 4.62. Estes resultados estão de acordo com o que foi visto nas fotografias apresentadas na análise visual dos sistemas e sugerem que a utilização de um material previamente irradiado, mas ainda antes de gelificar totalmente, poderia ser injetado no poço e, com o prosseguimento da reação em cadeia, gelificar quando já em contato com as rochas das paredes do poço. Comparando-se os resultados da figura 4.62 com os da figura 4.61 se observa que a metodologia que apresentou melhor resultado foi aquela na qual os cascalhos foram molhados com solução a solução polimérica.

Para que o sistema polimérico possa ser bombeado através do poço, é necessário que ele tenha alta viscosidade, porém não tenha consistência de hidrogel mole. Os resultados de reologia mostram que este sistema pode ser obtido com um tempo de irradiação de 1 hora. Para tanto, Portanto, sugere-se que o sistema formado com solução polimérica previamente irradiada por 1 hora apresenta potencial para a aplicação de no recobrimento de folhelhos reativos, levando a um aumento da sua resistência mecânica.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS IMPORTANTES E CONCLUSÕES

- Hidrogéis baseados em POE foram produzidos por radiação UV utilizando benzofenona como fotoiniciador, a partir de uma solução aquosa.
- Não foram obtidos hidrogéis utilizando sistemas aquoso formado por PVA e benzofenona utilizando radiação UV..
- Os hidrogéis baseados em POE e benzofenona sulfonada só foram produzidos na ausência de oxigênio.
- A reação fotoquímica do estado excitado triplete da benzofenona com o POE apresentou uma constante de velocidade de  $1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , indicando a formação de um complexo entre os reagentes.
- O POE reticulado foi caracterizado por teste de inchamento, medidas reológicas, TGA, GPC e MEV. Os resultados mostraram que a formação do hidrogel depende do tempo de irradiação, da concentração da benzofenona e da ausência de oxigênio. Dentro da faixa de concentração da benzofenona estudada, foi observado que o processo de cisão é favorecido em baixas concentrações de benzofenona e na presença de oxigênio, embora um efeito dominante seja ainda o da reação de reticulação a altas concentrações de benzofenona.
- Os resultados de reologia mostraram que o valor de  $G'$  encontrado foi maior que o do  $G''$ , sugerindo um comportamento predominantemente sólido-elástico para os hidrogéis obtidos.

- Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação de microporos nos hidrogéis formados e a diminuição do tamanho dos mesmos com o aumento do tempo de irradiação.
- Os resultados de análise termogravimétrica, mostraram que os hidrogéis obtidos com maiores tempos de irradiação apresentaram uma maior resistência térmica.
- Os difratogramas de raios X sugerem que as macromoléculas do POE tenham sido adsorvidas nas entrecamadas da argila, uma vez que ocorreu um aumento do espaçamento basal da mesma. Estes resultados, juntamente com os resultados de irradiação prévia das soluções de poli (óxido de etileno) mostraram haver um grande potencial na utilização deste polímero para se alcançar os objetivos de aumentar a resistência mecânica dos folhelhos através do seu recobrimento da formação com hidrogéis filmes poliméricos resistentes e insolúveis em água.
- Os resultados também mostraram que existe um potencial no uso de radiação UV de sistemas de base aquosa para inibição e fortalecimento das formações.
- Foi desenvolvida uma metodologia inédita para análise de hidrogéis, utilizando azul de metileno, que mostrou-se mais rápida quando comparada a o teste de inchamento.

## CAPÍTULO V

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L., **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1º edição, Editora Manole. 2007, p. 29 – 30.

ALL, A., KALLO,C.L., SINGH, U.B. Preventing Lost Circulation in Severely Depleted Unconsolidated Sandstone Reservoirs. **SPE Drilling & Completion**. 9(1). 1994. P.32-38.

ALLEN, N.S. Photoinitiators for UV and Visible Curing Coatings: Mechanisms and Properties. **Journal of Photchemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.100, 1996, p.101-107.

AOUADA, F.A., MATTOSO, L.H.C. Hidrogéis Biodegradáveis: Uma Opção na Aplicação como Veículos Carreadores de Sistemas de Liberação Controlada de Pesticidas. **Embrapa Instrumentação Agropecuária: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. 2009. 32p.

BARROS, J.A.G. Reticulação do Poli (N-vinil-2-pirrolidona) e Copolímeros por Processos Químicos. 2007. 177 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BERNARDO, R.D. Fotofísica e Fotoquímica de Tioxantonas Aneladas e Avaliação de sua Eficiência como Fotoiniciador na Polimerização de Diacrilatos. 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BILLINGHAM, J., BREEN,C., YARWOOD. Adsorption of Polyamine, Polyacrylic and Polyethylene glycol on Montmorillonite: An in Situ Study Using ATR-FTIR. **Vibrational Spectroscopy**; v.14, 1996, p.19-34.

CAENN, R., CHILLINGAR,G.V. Drilling Fluids: State of the Art. **Petroleum Science & Engineering**; v. 14, 1996, p. 221-230.

CHOI, Y., KIM, S.K., CHANG, K.H., Ultraviolet Radiation Curing of Acrylates for Lithium Polymer Electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, 1997, p.1118-1121.

COSA, G. Photodegradation and photosensitization in pharmaceutical products: Assessing drug phototoxicity. **Pure and Applied Chemistry**, v.7, 2004, p.263-275.

COSTA, C.V., GRELA, M.A., CHURIO, M.S. On the Yield of Intermediates Formed in the Photoreduction of Benzophenone. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.99, 1996, p.51-56.

DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. 5ª edição, **Gulf Publishing Company**, 1988, p. 143-150.

DEOLARTE, C. VASQUEZ, J. SORIANO, E. SANTILLAN, A. Successful Combination of an Organically Crosslinked Polymer System and a Rigid-setting Material for Conformance Control in Mexico, **SPE / International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**, Louisiana, N° 112411, 2009, p.522-529.

DOYTCHEVA, M., DOTCHEVA, D. STAMENOVA, R., ORAHOVATS, A., TSVETANOV, CH., LEDER, J. Ultraviolet-Induced Crosslinking of Solid Poly(ethylene oxide). **J. Appl. Polymer Sci.**, v.64, 1997, p.2297-2307.

DOYTCHEVA, M., STAMENOVA, R., ORAHOVATS, A., ZVETKOV, V., TSVETANOV, CH., U.V. Irradiation-induced Crosslinking of Solid Poly(ethylene oxide) Modified with Tetraalkyl Ammonium Salt. **Polymer**. v.39, 1998, p.6715-6721.

DOYTCHEVA, M., PETROVA, E., STAMENOVA, R., TSVETANOV, C., RIESS, G., UV-Induced Cross-Linking of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution. **Macromolecular Materials and Engineering**. v.289, 2004, p.676-680.

FARAH, M.A. 2012. Petróleo e Seus Derivados. LTC, 2012, p.1-5.

FERREIRA, L.F.V., SILVA, J.P., MACHADO, I.F., BRANCO, T.J.F., MOREIRA, A.S. Surface Photochemistry: Dibenzo-p-dioxin adsorbed onto silicalite, cellulose and silica. **Photochemistry Photobiological A: Chem.** v.186, 2007, p. 254

FERREIRA, L.F.V., COSTA, A.I., MACHADO, I.F., SILVA, J.P. Surface Photochemistry: Benzophenone within Nanochannels of H<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ZSM-5 Zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.119, 2009, p. 82-90.

FOUASSIER J.P. LOUGNOT, D.J., ZUCHOWICZ, I., GREEN, P.N., TIMPE, H.J., KRONFELD, K.P., MULLER, U., Photoinitiation Mechanism of Acrylamide Polymerization in the Presence of Water-Soluble Benzophenones. **Journal of Photochemistry**. v.36, 1987, p.347-363.

GRIM, E. R. Clay Mineralogy. 2ª Ed., **Mc Graw-Hill Book Co. Inc.** USA, 1968.

HASSOUNA, F., MORLAT-THÉRIAS, S., MAILHOT, G., GARDETTE, J.L. Influence of Water on the Photodegradation of Poly(ethylene oxide). **Polymer Degradation and Stability**. v.92, 2007, p. 2042-2050.

HASSOUNA, F., MAILHOT, G., MORLAT-THÉRIAS, S., GARDETTE, J.L. Photochemical Behavior of Poly(ethylene oxide) (POE) in Aqueous Solutions: Influence of Iron Salts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.195, 2008, p.167-171.

HORIE, K., ANDO, H., MITA, I. Photochemistry in Polymer Solid. 8. Mechanism of Photoreaction of Benzophenone in Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**. v.20, 1987, p. 54-58.

ISHIZUKA, N., *et al.* Highly expandable DNA Hydrogel Film Prepared with Photocrosslinkable poly (vinyl alcohol). **Colloids and Surfaces**, v. 284, 2006, p.440-443.

KACZMAREK, H. KAMINSKA, A. KOWALONEK, J. SZALLA, A. Changes of Poly(ethylene oxide) Photostability by Doping with Nickel (II) chloride. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 128, 1999, p. 121-127.

KAMINSKA, A. KACZMAREK, H. KOWALONEK, J. Cobalt (II) chloride Catalyzed Oxidative Degradation of Poly(ethylene oxide) by a Short Wavelength UV-radiation. **Polymer**. v.40, 1999, p.5781-5791.

LI, D. CHEN, G. CHUKWU, G.A. PATIL, S.L. KHATANIAR, S., Laboratory Evaluation of Chemical Grouts Stabilization for Wellbore. **SPE / Nigeria Annual International Conference and Exhibition**, Nigeria, N° 85655, 2003, p.4-6.

LOPÉRGOLO, L.C., LUGÃO, A.B., CATALANI, L.H. Direct UV Photocrosslinking of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) to Produce Hydrogels, **Polymer**, v. 44, p. 6217-6222, 2003.

LOMBARDO, P.C., POLI, A.L., NEUMANN, M.G., MACHADO, D.S., SCHMITT, C.C. Photodegradation of Poly(ethylene oxide)/ Montmorillonite Composite Films. **Journal of Applied Polymer Science**. 2013, p. 3687-3692.

MAWAD, D., ODELL, R., WARREN, L.A.P., Network Structure and Macromolecular Drug Release from Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Fabricated via two Crosslinking Strategies. **International journal of pharmaceuticals**. V. 366, 2008, p.31-37.

MANO, E.B. MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. **Editora Edgard Blucher**, 1999, p. 54-58.

MORLAT, S., GARDETTE, J.L. Phototransformation of Water-soluble Polymers. I: Photo- and thermooxidation of Poly(ethylene oxide) in Solid State. **Polymer**. v.42, 2001, p. 6071-6079.

MORLAT, S., GARDETTE, J.L. Phototransformation of Water-soluble Polymers. Part II: Photooxidation of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution. **Polymer**. v.44, 2003, p. 7891-7897.

NAGATA, M., KITAZIMA, I. Photocurable Biodegradable Poly( $\epsilon$ - caprolactone)/ Poly (ethylene glycol) Multiblock Copolymers Showing Shape-Memory Properties. **Colloid Polymers Science**, v. 284, 2005, p.308-386.

NGUYEN, V., ABOUSLEIMAN, Y., MODY, F.K. Poromechanics Modeling of Wellbore Stability in Naturally Fracture Formations. **SPE/ Annual Technical Conference and Exhibition**, Texas, N° 90227, 2004, p.26-29.

OLEJNICZAK, J., ROSIAK, J., CHARLESBY, A.. Gel/dose curves for polymer undergoing simultaneous crosslinking and scission. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 37, 1999, p.499.

OSISANYA, S. O., Chenevert, M. E. Physico-chemical Modeling of Wellbore Stability in Shale Formations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.123, n.1, 1998, p.59

PEREIRA, R. S. **Estudo da formação de hidrogel na inibição de folhelhos reativos**. 2009. 157f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PETROV, P., PETROVA, E., TSVETANOV, C.B. UV-Assited synthesis of super-macroporous polymer hydrogels. **Polymer**. v.50, 2009, p.1118-1123.

POURJAVADI, A. SOLEYMAN, R. BARAJEE, G. R. Irradiation Mediated Synthesis of Superabsorbent Hydrogel Network Based on Polyacrylamide Grafted Onto Salep. **Starch/Stärke**. v.60, 2008, 467-475.

RAMBY, B., Photochemical Modification of Polymers – Photocrosslinking, Surface Photografting, and Lamination. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 8, 1998, p.1229-1243.

RABEK, J.F. LINDEN, L.A. KACZMAREK, H. QU, B.J. SHI, W.F. Photodegradation of Poly(ethylene oxide) and Its Coordination Complexes With Iron (3) Chloride. **Polymer Degradation and Stability**. 1992, 37, 33-40.

ROSLAK, J., OLEJNICZAK, J., CHARLESBY, A. Determination of the radiation yield of hydrogels cross-linking. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 32, 1988a, p. 691.

ROSLAK, J. M., ULANSKI, P. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. **Radiation Physical Chemical**, v.55, 1999,p.139-151.

RODRIGUES, M.R., NEUMANN, M.G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.13, n. 4, 2003, p.276-286.

ROMERO-ZERON, L. MANOLO, F. KANTZAS, A. Characterization of Crosslinked Gel Kinetics and Gel Strength Using NMR. **SPE/Reservoir Evaluation & Engineering**, N° 86548. 2008, p. 439-453.

ROSA, R.C.R.S., ROSA, A.L.A., FARIAS, S.B., GARCIA, M.H., COELHO, A.S. A New Inhibitor Water-Based Fluid: A Completely Cationic System. **SPE/Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, Rio de Janeiro, N° 94523. 2005, p. 20-23.

SANTARELLI, F.J. Mechanisms of Borehole Instability in Heavily Fractured Rock Media. **Journal of Rock Mech & Min. Sci & Geomech.** Abs. v.29 (5), 1992, p-457-467.

SARVESTANI, A.S. HE, X. JABBARI, E. Viscoelastic characterization and modeling of gelation kinetics of injectable in situ cross-linkable poly(lactide-co-ethylene oxide-co-fumarate) hydrogels. **Biomacromolecules**. v.8, p. 406-415, 2007.

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de Argila**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª Edição, Vol. 1, 1989

SAVAS, H., GUVEN, O. Investigation of Act4e Substance release from poly(ethylene oxide) hydrogels. **International Journal of Pharmaceutics**. v.224, 2001, p.451-458.

SAVAS, H., GUVEN, O. Gelation, swelling and water vapor permeability behavior of radiation synthesized poly(ethylene oxide) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**. v.64, 2002, p.35-40.

SOROUGH, H. SAMPAIO, J.H.B. Investigation Into Strengthening Methods for Stabilizing Wellbore in Fracture Formations. **SPE/ Annual Technical Conference and Exhibition** , San Antonio, Texas, N°101802, 2006, p. 24-27.

SOUZA, C. E. C. **Estudo da utilização de polímeros catiônicos em fluidos de perfuração de base aquosa**. 2002. 161p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

STRINGER, J.L., PEPPAS, N.A. Diffusion of small molecular weight drugs in radiation-crosslinked poly(ethylene oxide) hydrogels. **Journal of Controlled Release**. v.42, 1996, p.195-202.

ULANSKI, P. ZAINUDDIN. ROSIAK, J.M. Pulse Radiolysis of Poly(ethylene oxide) in Aqueous solution. 1. Formation of Macroradicals. **Radiat. Phys. Chem.** 1995, 46, 913-916.

VIJAYALAKSHMI, S.P., SENAPATI, D., MADRAS, G. Pulsed Laser Degradation of Polyethylene oxide and Polyacrylamide in Aqueous Solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, 2005, p. 521-526.

WANG, K., NIE j., 6- Benzoyl-1-3 benzodioxolane as a photoinitiator for free radical polymerization. **Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry**. v.204 (1), 2009, p.7-12.

WANG, B., MUKATAKA, S., KOKUFUTA, E., KODAMA, M. The influence of polymer concentration on the radiation-chemical yield of intermolecular crosslinking of poly(vinyl alcohol) by  $\gamma$ -rays in deoxygenated aqueous solution, **Radiation Physical Chemical**, v.59,2000, p. 91-95.

WAYNE, R.P. Principles and Applications of Photochemistry. **Oxford University Press**. 1991, p.226.

WINKELHAUSEN, E., MALINOVSKA, R.J., KUZMANOVA, S. CVETKOSKA, TSVETANOV, C. Hydrogels based on uv-crosslinked poly(ethylene oxide) – matrices for immobilization of *Candida boidinii* cells for xylitol production. **World J Microbiol Biotechnol**. v.24, 2008, p.2035-2043.

WINKELHAUSEN, E. MALINOVSKA, R.J. KUZMANOVA, S. CVETKOSKA, M. TSVETANOV, C. Production of Bioalcohols by Yeasts from *Saccharomyces* and *Candida* Genera. **World J Microbiol Biotechnol**. **2008**, 24, 2035-2043.

WU, J., LERNER, M.M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers. **Chemical Materials**. v.5, 1993, p.835-838.

ZHANG, L. M. Inhibitive properties of amphoteric, water-soluble cellulosic polymers on bentonite swelling. **Colloide Polymer Science**, v.277, 1999, p.282-284.

ZHAO, S. LEE, J. XU, W. Supramolecular hydrogels formed from biodegradable ternary COS-g-PCL-b-MPEG copolymer with  $\alpha$ -cyclodextrin and their drug release. **Carbohydrate Research**. v.344, 2009, p. 2201-2208.