

## SÍNTESE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE HPAM TERMORRESPONSIVA

LIMA, Bruna Luiza Batista<sup>1M</sup>; MARQUES, Nívia do Nascimento<sup>1</sup>; VILLETTI, Marcos Antonio<sup>2</sup>; BALABAN, Rosangela de Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, Rio Grande do Norte, balaban@supercabo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, Rio Grande do Sul, mvilletti@hotmail.com

### RESUMO

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e avaliar o comportamento reológico em meio aquoso salino de uma poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) (HPAM) enxertada com o polímero termorresponsivo poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) – PEOppo (OE/OP = 19/03). O copolímero foi preparado em água, através do uso dos agentes de acoplamento 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxissuccinimida (NHS). A caracterização estrutural foi realizada através de ressonância magnética nuclear de próton (RMN <sup>1</sup>H) e o comportamento do copolímero em meio aquoso (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M) foi estudado através de medidas reológicas em diferentes temperaturas. Através do espectro de RMN <sup>1</sup>H, foi possível confirmar que o copolímero foi sintetizado com sucesso, assim como calcular o grau de enxertia (0,9%). As medidas reológicas mostraram que o copolímero possui comportamento termoviscosificante acima de 75 °C. Os resultados sugerem que o copolímero HPAM-g-PEOPPO é um interessante candidato para recuperação aumentada de petróleo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Termorresponsivo, enxertia, HPAM, Jeffamine<sup>®</sup>.

### 1. INTRODUÇÃO

As poli(acrilamidas parcialmente hidrolisadas) (HPAM) têm sido utilizadas em grande escala na recuperação aumentada de petróleo, aumentando a viscosidade da água que desloca o óleo do reservatório para o poço produtor, melhorando a eficiência do varrido.<sup>1</sup> Entretanto, devido às cargas existentes em suas cadeias (grupos –COO<sup>-</sup>), é um polímero extremamente sensível a altas salinidades, principalmente cátions divalentes como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Sr<sup>2+</sup>, que podem provocar a diminuição da viscosidade e até a precipitação das macromoléculas.<sup>2</sup> Além da salinidade, altas temperaturas encontradas nos reservatórios diminuem a viscosidade que o polímero confere à água.<sup>3</sup>

Sendo assim, seria interessante o desenvolvimento de polímeros com a capacidade de aumentar a viscosidade nas condições severas do reservatório, como alta temperatura e salinidade. Uma alternativa promissora tem sido observada nos chamados polímeros termoviscosificantes, que apresentam a capacidade de aumentar a viscosidade de suas soluções com o aumento da temperatura do meio. Nesse sentido, o estudo de sistemas termoviscosificantes baseados em HPAM é uma excelente alternativa para desenvolvimento e aplicação de novos materiais para a indústria do petróleo.

Jeffamine<sup>®</sup> é o nome comercial de uma classe de polieteraminas termorresponsivas compostas por meros de óxido de etileno (OE) e óxido de propileno (OP) (PEOPPO), com um ou mais grupos amino na cadeia. A temperatura consoluta inferior, LCST (lower critical solution temperature), da Jeffamine<sup>®</sup> é dependente da proporção entre os dois tipos de meros da cadeia, em que, quanto mais hidrofílica (mais meros de OE) maior é a LCST, e quanto mais hidrofóbica (mais meros de OP) menor é a temperatura de turvação do sistema. A presença do grupo –NH<sub>2</sub> possibilita sua reação para obtenção de copolímeros enxertados termorresponsivos, como observado na reação entre os grupos carboxilato do poli(acrilato de sódio) e amino da Jeffamine<sup>®</sup> M-2070,<sup>4</sup> com o uso de agentes de condensação. Além disso, visando a aplicabilidade na indústria do petróleo, seria interessante a escolha de uma cadeia de PEOppo com maior proporção de grupos hidrofílicos, para que a associação entre as cadeias enxertadas ocorra apenas nas elevadas temperaturas do reservatório.

Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi a obtenção e caracterização de copolímeros responsivos à temperatura e à salinidade baseados em HPAM enxertada com a PEOppo Jeffamine<sup>®</sup> M-1000 (OE/OP = 19/3). A partir desses resultados, os copolímeros foram avaliados como possíveis novos sistemas na recuperação aumentada de petróleo.

### 2. METODOLOGIA

Para a síntese do copolímero, 1 g de HPAM (grau de hidrólise de 14% e M<sub>v</sub> = 3,3 x 10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup>) foi dissolvida em 250 mL de água destilada, através de agitação magnética por 24 horas. A PEOppo (M<sub>w</sub> = 1000

g.L<sup>-1</sup> e OE/OP = 19/03) foi dissolvida em 100 mL de água destilada durante 30 minutos e, em seguida, adicionada à solução de HPAM. A mistura resultante foi homogeneizada durante 40 minutos e, em seguida, corrigiu-se o pH para 5, usando uma solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Logo após, adicionou-se a *N*-hidroxisuccinimida (NHS), esperou-se cerca de 15 minutos e adicionou-se o 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etilcarbodiimida (EDC). A síntese prosseguiu por 24 horas à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Inicialmente, o produto foi purificado por diálise (membrana com ponto de corte de 12000 Da) em solução de NaCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, para blindar as interações eletrostáticas entre a HPAM e o subproduto,<sup>5</sup> com 5 trocas de solução salina. Em seguida, a diálise foi feita em água deionizada até que a condutividade chegasse próximo a condutividade da água destilada. Por fim, o produto foi liofilizado. A síntese foi feita seguindo as proporções<sup>6</sup> de 1:1:4:2 de [COO<sup>-</sup>] : [-NH<sub>2</sub>] : [EDC] : [NHS].

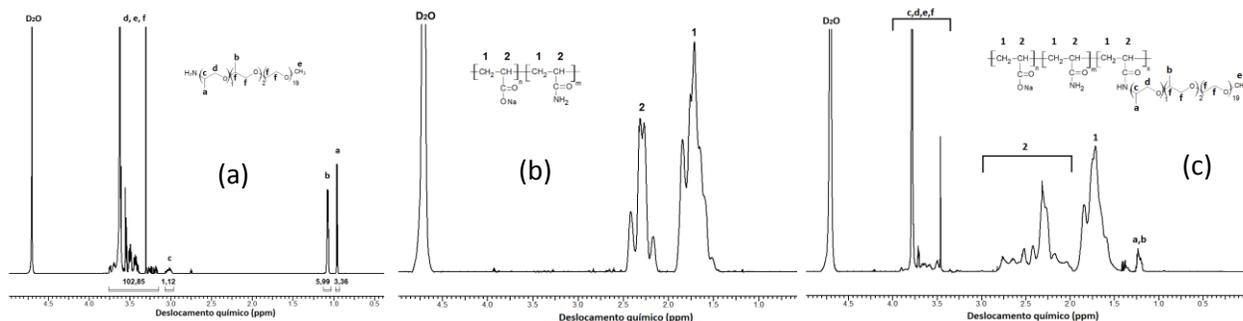
Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram obtidos em um espectrômetro Bruker Biospin de 600 MHz. A determinação da porcentagem de enxertia das cadeias de PEOppo na HPAM foi determinada a partir dos espectros de RMN <sup>1</sup>H do copolímero, a 25 °C, utilizando uma solução de D<sub>2</sub>O/NaCl 15 % (m/v). O valor foi obtido com base na integração dos picos de hidrogênio dos grupos CH<sub>2</sub> da HPAM e dos grupos CH<sub>3</sub> pertencentes aos meros de óxido de propileno da PEOppo, utilizando a seguinte equação:<sup>7</sup>  $\frac{1CH_2}{31CH_3} \times 100\%$ . Em que 1CH<sub>2</sub> se refere ao valor da integral dos grupos CH<sub>2</sub> dos meros da HPAM e 1CH<sub>3</sub> se refere ao valor da integral dos grupos CH<sub>3</sub> dos meros de óxido de propileno da PEOppo.

As medidas reológicas das soluções poliméricas foram realizadas em um reômetro Haake Mars da Thermo, com sensor do tipo cilindros coaxiais modelo DG41Ti e um controlador de temperatura, do tipo DC50, acoplado ao equipamento. As medidas foram feitas com uma concentração de polímero de 1,5 g.L<sup>-1</sup> e variando: (i) taxa de cisalhamento de 0,1 a 1000 s<sup>-1</sup> e (ii) temperatura de 25, 60, 70, 75 e 80 °C, em solução aquosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,25 mol.L<sup>-1</sup>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 1) observou-se que as metilas do PEOppo passaram a apresentar o mesmo deslocamento químico (1,25 ppm), além de serem deslocadas para campo baixo, indicando que a reação de amidação foi bem sucedida. Além disso, houve o alargamento dos picos referentes à cadeia de HPAM, onde o deslocamento na faixa de 1,40-1,95 ppm corresponde aos grupos -CH<sub>2</sub> da cadeia de HPAM, enquanto que os grupos -CH da cadeia principal estão em 1,96-2,85 ppm. Por fim, em 3,46-3,79 ppm, encontram-se os demais prótons da PEOppo, sendo eles: os grupos -CH adjacente à amida formada pela enxertia, os grupos -CH<sub>2</sub> dos meros de óxido de etileno e óxido de propileno, bem como os prótons da metoxila terminal.<sup>4, 6</sup>

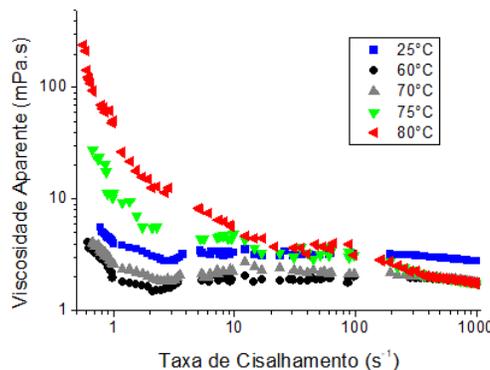
Figura 1: Espectros de RMN <sup>1</sup>H e estruturas da PEOppo (a), HPAM (b) e HPAM-g-PEOPPO (c)



O grau de enxertia foi calculado utilizando como base os picos de CH<sub>2</sub> presente nos meros da cadeia principal de HPAM e nos grupos CH<sub>3</sub> da PEOppo, utilizando a Equação (1),<sup>7</sup> resultando num valor de 0,9 % de enxertia. O baixo valor encontrado pode ser explicado devido ao meio reacional ser ácido, o que faz com o que parte das aminas terminais das cadeias da PEOppo estejam protonadas (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) e, assim, não nucleofílicas neste meio. Hidrólise e produção de intermediários inativos frente à reação com o PEOppo também contribuem para a baixa enxertia.<sup>8</sup> No entanto, geralmente são necessárias porcentagens de enxertia baixas para obter as propriedades desejáveis. Quantidades de enxertos maiores podem levar à precipitação dos copolímeros, enquanto quantidades de enxertos muito baixos não alteram efetivamente as propriedades do material.

A Figura 2 mostra as curvas de viscosidade em função da temperatura para o copolímero HPAM-g-PEOPPO, em solução aquosa de  $K_2CO_3$   $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ , a uma concentração polimérica de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ . O copolímero apresentou comportamento pseudoplástico, que é a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, devido ao alinhamento das cadeias na direção do fluxo. Com o aumento na temperatura de 25 para  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , houve uma diminuição viscosidade do meio, em função do aumento na mobilidade das cadeias. Entretanto, quando a temperatura foi elevada para 70, 75 e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , a viscosidade começou gradativamente a aumentar com o aumento na temperatura, em função das associações intermoleculares hidrofóbicas entre as cadeias de PEOPPO. Essas associações são desfeitas com o aumento na taxa de cisalhamento. O comportamento apresentado pelo copolímero é interessante em processos de recuperação aumentada de petróleo, pois a solução idealmente deve apresentar baixa viscosidade durante a injeção na rocha reservatório, onde altas taxas de cisalhamento são aplicadas (facilidade de injeção) e elevadas viscosidades no interior do reservatório (baixo cisalhamento) para que aconteça um deslocamento efetivo do óleo para o poço produtor.<sup>9</sup>

**Figura 2:** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HPAM-g-PEOPPO, com concentração de polímero de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , em solução aquosa de  $K_2CO_3$   $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ , a 25, 60, 70, 75 e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$



#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação de enxertia foi comprovada pelos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , devido à mudança de deslocamento químico das metilas da cadeia de PEOPPO e ao alargamento dos sinais referentes à HPAM. Comportamento termoviscosificante foi observado na presença de sal para o copolímero, quando a temperatura é maior ou igual a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, as associações entre os enxertos de PEOPPO tornam esse material um excelente candidato em processos de recuperação aumentada de petróleo em soluções salinas de força iônica próxima a  $3,75 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado à Bruna Luiza Batista de Lima (PPGQ-UFRN).

#### 5. REFERÊNCIAS

1. K. C. Taylor; H. A. Nasr-El-Din *J. Pet. Sci. Eng.* 1998, 19, 265.
2. A. Ikegami; N. Imai *J. Polym. Sci.* 1962, 56, 133.
3. S. G. E. Giap *J. Phys. Sci.* 2010, 29.
4. S. de Vos; M. Möller; K. Visscher; P. F. Mijnlief *Polymer* 1994, 35, 2644.
5. Hourdet, D.; L'Alloret, F.; Audebert, R. *Polymer* 1997, 38, 2535.
6. N. D. N. Marques; R. D. C. Balaban; S. Halila; R. Borsali *Carbohydr. Polym.* 2018, 184, 108.
7. A. A. Atta; H. I. Al-Shafy; Z. M. Mohamed *Polym. Adv. Technol.* 2011, 22, 1879.
8. M. D'Este; D. Eglin; M. Alini *Carbohydr. Polym.* 2014, 108, 239.
9. X. Li; Z. Xu; H. Yin; Y. Feng; H. Quan *Energy Fuels* 2017, 31, 2479.