

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Bruna Luiza Batista de Lima

Síntese, caracterização e estudos em solução aquosa de copolímeros termoassociativos de poli(*N*-isopropilacrilamida) enxertada em carboximetilcelulose (CMC-*g*-PNIPAM)

NATAL – RN

2015

Bruna Luiza Batista De Lima

Síntese, caracterização e estudos em solução aquosa de copolímeros termoassociativos de poli(*N*-isopropilacrilamida) enxertada em carboximetilcelulose (CMC-*g*-PNIPAM)

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito obrigatório à obtenção do título de Bacharel em Química do Petróleo

Orientadora: Profa. Dra. Rosângela de Carvalho Balaban
(Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET – UFRN)

Coorientadora: Doutoranda Nívia do Nascimento Marques
(Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET–UFRN)

NATAL – RN

2015

Bruna Luiza Batista De Lima

Síntese, caracterização e estudos em solução aquosa de copolímeros termoassociativos de poli(N-isopropilacrilamida) enxertada em carboximetilcelulose (CMC-g-PNIPAM)

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito obrigatório à obtenção do título de Bacharel em Química do Petróleo
Orientadora: Profa. Dra. Rosangela de Carvalho Balaban
Coorientadora: Doutoranda Nívia do Nascimento Marques

Monografia aprovada em: 15/12/2015

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dra. Rosangela de Carvalho Balaban (Orientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Doutoranda Nívia do Nascimento Marques (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Prof. Dra. Keila dos Santos Alves (Membro)
Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Natal – RN

2015

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Luiz Inácio (em memória) por sempre me estimular a estudar, a ler e ser essa pessoa que sou hoje;

À minha mãe Célia Batista por ser minha melhor amiga, estar sempre ao meu lado e ser essa mulher maravilhosa em minha vida;

Ao meu irmão mais novo Luiz Eduardo por ser meu companheiro de todas as horas;

Aos meus irmãos mais velhos Emanuel Lima, Marco Antônio, Júlio César e Roberto Lima por estarem presentes em minha vida, mesmo não estando por perto;

Ao Lucas Dávalos por tudo o que representa em minha vida;

À minha orientadora Rosângela Balaban por sua orientação e ensinamentos;

À minha coorientadora Nívia Marques por toda sua dedicação, paciência e companheirismo durante essa jornada;

Aos meus colegas de laboratório Luciana Carvalho, Stéphanie Cavalcante, Karoline Nóbrega, Oldemar Cardoso, Liszt Yeltsin, Paulo Cesar, Railson Luz, Marcus Vinícios, Laura Gabriela, Mariana Dutra, Maurício Borges, Ruza Gabriela, João Victor, Felipe Alexandre, Alex Araujo, Jaciara Oliveira, Thatiana Macedo, Rosi Costa e Patrícia Gabrielle por todos os dias vividos no Lapet, pela ajuda e amizade;

Aos meus amigos de curso Afonso Iago, Bruno Henrique, Fernanda Lima, Jonilson Vilela, Victor Diniz, Gabriel Igor, Nathalia Feliciano, George Ramos, Alyxandra Batista, Tatyane Medeiros, Letícia Costa, Maxwell Carvalho, Gabriela Lemos, Gabriella Sousa, Isadora Costa, Andrey Costa, Ramoni Renan, Anne Beatriz, Gullyty Souza, Junior Kubitschek, Poliana Macedo, Flavia Balduino, Willame Silva, Max Roger, Daniela Rodrigues, Joe Victor, Lamarck Carlos, Luis Otávio, Felipe Cavalcante e Rafaela Borges pelos quatro anos mais rápidos de minha vida, mas que nunca serão esquecidos;

Aos meus amigos do Dota do Robenilson pelas inúmeras risadas e momentos de descontração;

Ao professor Ademir Oliveira e Arthur Santana pelas inúmeras análises de infravermelho;

Ao Joadir da Silva pelas análises térmicas realizadas.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a síntese, caracterização e estudos em solução aquosa de copolímeros baseados em carboximetilcelulose (CMC) como cadeia principal e enxertos de poli(*N*-isopropilacrilamida). Para tanto, inicialmente, foi realizada a síntese da PNIPAM com terminação amino (PNIPAM-NH₂) em uma câmara de atmosfera inerte, usando o par redox hidrocloreto de 2-aminoetanotiol (AET.HCl)/persulfato de potássio (KPS) como iniciadores. Os produtos obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), termogravimetria, titulação potenciométrica e reologia a diferentes temperaturas. Através dos espectros de IV foi possível observar a presença das bandas características da PNIPAM-NH₂. As análises de termogravimetria mostraram que as poli(*N*-isopropilacrilamida)s sintetizadas com diferentes quantidades de AET.HCl possuem temperaturas de degradação diferentes, indicando diferenças no tamanho das cadeias. O número de grupos amino terminais por cada grama de PNIPAM-NH₂ foi maior para o polímero sintetizado com maior quantidade de agente de transferência de cadeia (AET.HCl). As medidas reológicas mostraram que quanto menor a quantidade de AET.HCl adicionada ao meio reacional, maior a viscosidade da solução e menor a temperatura necessária para ocorrer a precipitação do polímero. A CMC utilizada para a copolimerização foi caracterizada, e o espectro no infravermelho mostrou as bandas de absorção características. Por titulação potenciométrica foi possível determinar o número médio de grupos carboximetil por mero de CMC, que foi igual a 1. Através da viscosimetria capilar foi possível determinar a massa molar viscosimétrica média do polissacarídeo, que foi igual a $7,1 \times 10^4$ g.mol⁻¹, e a concentração crítica, que foi igual a 5,95 g.L⁻¹. As medidas reológicas da CMC mostraram que: (i) quanto maior a concentração de CMC, maior a viscosidade; (ii) quanto maior a temperatura, menor a viscosidade; e (iii) que em presença de sais a viscosidade da solução diminui quando comparada com água. Os copolímeros foram sintetizados através da reação entre a CMC e a PNIPAM-NH₂, com a ajuda de hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS) usados como agentes de acoplamento. Espectros no infravermelho dos copolímeros apresentaram as bandas características da CMC e PNIPAM, evidenciando a modificação química. As análises termogravimétricas mostraram que ao contrário dos precursores que tem uma etapa de degradação térmica, os copolímeros apresentaram duas etapas de degradação térmica, sendo valores acima e abaixo em relação à CMC e à PNIPAM. Os estudos reológicos para os copolímeros mostraram que: (i) os copolímeros apresentaram comportamento termossensível; (ii) quanto maior a concentração maior é a viscosidade; (iii) a

viscosidade foi maior para o copolímero sintetizado com a PNIPAM-NH₂ de maior cadeia; (iv) o único copolímero que apresentou viscosidade maior a 60 °C do que a 25 °C foi o copolímero sintetizado com a PNIPAM-NH₂ de maior cadeia (CMC-*g*-PNIPAM 3). Este estudo reflete a importância dos parâmetros de síntese da PNIPAM com terminação amino nas propriedades de copolímeros termoassociativos de CMC-*g*-PNIPAM.

Palavras-chave: Poli(*N*-isopropilacrilamida). Carboximetilcelulose. Reologia. Síntese. Câmara de atmosfera inerte.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization and studies in aqueous media of copolymers based carboxymethylcellulose (CMC) as backbone grafted with poly (*N*-isopropylacrylamide). For this purpose, initially amino-terminated PNIPAM (PNIPAM-NH₂) was prepared in a glove box, by using the redox pair 2-aminoethanethiol hydrochloride(AET.HCl)/potassium persulfate (KPS) as initiators. The reaction products were characterized by infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis, potentiometric titration and rheology at different temperatures. Through the infrared spectra, it was possible to observe the presence of PNIPAM-NH₂ characteristic peaks. The thermogravimetric analysis showed that the polymers have different degradation temperatures, indicating different size of the chains prepared with different amounts of AET.HCl. The number of terminal amino groups per gram of PNIPAM was greater for the polymer synthesized with a greater amount of chain transfer agent (AET.HCl). Rheological measurements showed that the smaller the amount of AET.HCl added to the reaction mixture, the greater the solution viscosity and the lower is the temperature needed to polymer precipitation. The CMC used for the copolymerization was characterized, and the infrared spectrum showed characteristic absorption bands. By potentiometric titration, it was possible to determine the average number of carboxymethyl groups per number of CMC, which was equal to 1. Through capillary viscometry was possible to determine the viscosimetric-average molecular weight of the polysaccharide, which was equal to $7.1 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$, and the critical concentration, that was equal to 5.95 g.L^{-1} . Rheological measurements for CMC showed that: (i) the higher the CMC concentration, the higher is the viscosity; (ii) the higher the temperature, the lower is the viscosity; and (iii) viscosity is decreased in the presence of salts when compared with water. The copolymers were synthesized by a coupling reaction between CMC and PNIPAM-NH₂ with the aid of 1-(3-(dimethylamino)propyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS) as condensing agents. Infrared spectra of the copolymers exhibited the characteristic bands of CMC and PNIPAM, showing the chemical modification was realized. Thermogravimetric analysis showed that contrary to CMC and PNIPAM-NH₂, which had only one DTG peak, the thermal decomposition of the graft copolymers occurred at two steps, being the first DTG peak higher and second one lower than the corresponding precursors..The rheological studies for the copolymers showed that: (i) the copolymers showed thermosensitive behavior; (ii) the viscosity is raised with increasing copolymer concentration; (iii) the viscosity was higher for the copolymer synthesized with the largest

chain PNIPAM-NH₂; (iv) the only copolymer that exhibited highest viscosity at 60 °C than at 25 °C was the one synthesized with PNIPAM-NH₂ of longest chain (CMC-*g*-PNIPAM 3). This study reflects the importance of the synthesis parameters of amino-terminated PNIPAM on the thermoassociative properties of copolymers of CMC-*g*-PNIPAM.

Keywords: Poly (*N*-isopropylacrylamide). Carboxymethylcellulose. Rheology. Synthesis. Glove Box.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros.....	16
Figura 2-	Exemplo de polimerização em etapas.....	16
Figura 3-	Mecanismo de polimerização em cadeia a partir de monômeros vinílicos.....	17
Figura 4-	Representação estrutural da PNIPAM.....	18
Figura 5-	Representação da transição de fases da PNIPAM.....	19
Figura 6-	Representação estrutural da CMC.....	21
Figura 7-	Representação estrutural do copolímero CMC enxertado com PNIPAM.....	22
Figura 8-	Representação de recuperação aumenta de petróleo usando água, e água com polímero.....	24
Figura 9-	Câmara de atmosfera inerte (glove box).....	26
Figura 10-	Mecanismo de polimerização da PNIPAM.....	30
Figura 11-	Espectro na região do infravermelho para a PNIPAM 1, PNIPAM 2 e PNIPAM 3.....	31
Figura 12-	Representação da diferença entre as quantidades de grupos $-NH_2$	32
Figura 13-	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a PNIPAM 1, PNIPAM 2 e PNIPAM 3.....	32
Figura 14-	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das PNIPAM 1 (a), PNIPAM 2 (b) e PNIPAM 3 (c) a uma concentração de 20 g/L, e temperaturas 25, 30, 35 e 40 °C.....	33
Figura 15-	Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das PNIPAM 1, PNIPAM 2 e PNIPAM 3 a uma concentração de 20 g/L, a 25 (a) e 40 °C (b).....	34
Figura 16-	Espectro na região do Infravermelho para a CMC.....	35
Figura 17-	Curva de titulação condutimétrica para a CMC.....	35
Figura 18-	Representação da modificação química da celulose na produção da carboximetilcelulose.....	36
Figura 19-	Curva de viscosidade reduzida em função da concentração para a CMC.....	37
Figura 20-	Soluções de polímero em forma de bastão (cadeia rígida): solução diluída ($c \ll c^*$), solução a concentração crítica ($c \cong c^*$) e solução semidiluída ($c \gg c^*$).....	37

Figura 21-	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a CMC.....	38
Figura 22-	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da CMC a 25 e 60 °C.....	39
Figura 23-	Curvas de viscosidade da CMC em 3 g.L ⁻¹ a 25 e 60 °C, e em 7 g.L ⁻¹ a 25 e 60 °C.....	40
Figura 24-	Mecanismo de copolimerização.....	41
Figura 25-	Espectro na região do infravermelho para a CMC-g-PNIPAM 1, CMC-g-PNIPAM 2 e CMC-g-PNIPAM 3.....	42
Figura 26-	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para CMC-g-PNIPAM 1, CMC-g-PNIPAM 2 e CMC-g-PNIPAM 3..	43
Figura 27-	Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a CMC, PNIPAM 3 e CMC-g-PNIPAM 3.....	44
Figura 28-	Viscosidade em função da temperatura para os três copolímeros, a 25 e 60 °C e 3 g.L ⁻¹	44
Figura 29-	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os três copolímeros, com concentrações de 3 e 7 g.L ⁻¹ e temperaturas de 25 e 60 °C.....	46
Figura 30-	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a CMC-g-PNIPAM 3 com concentração de 7 g.L ⁻¹ , a 25 (a) e 60 °C (b) e em água deionizada, solução de NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ e solução de água do mar sintética (SSW).....	47
Figura 31-	Varredura de temperatura para CMC, PNIPAM 3 e CMC-g-PNIPAM 3 em água deionizada, com concentração de 7 g.L ⁻¹ e taxa de cisalhamento de 100 s ⁻¹	47

LISTA DE SIGLAS – ABREVIATURAS

LCST	<i>Lower critical solution temperature</i>
PNIPAM	Poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida)
AIBN	2,2'-azobisisobutironitrila
KPS	Persulfato de potássio
KPA	Persulfato de amônio
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina
SDS	Dodecilsulfato de sódio
NIPAM	<i>N</i> -isopropilacrilamida
AET.HCl	Hidrocloreto de 2-aminoetanotiol
CMC	Carboximetilcelulose
PAM	Poliacrilamida
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
EDC	Hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida
EOR	<i>Enhanced oil recovery</i>
NHS	<i>N</i> -hidroxisuccinimida
DS	<i>Degree of substitution</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1	POLÍMEROS.....	15
3.2	RECUPERAÇÃO AUMENTADA DE PETRÓLEO.....	23
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.1	MATERIAIS.....	25
4.2	SÍNTESE DA PNIPAM.....	25
4.3	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS.....	26
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS E SEUS PRECURSORES.....	27
4.4.1	Titulações.....	27
4.4.2	Viscosimetria.....	27
4.4.3	Espectroscopia Infravermelho.....	27
4.4.4	Análise térmica.....	28
4.4.5	Preparação das soluções poliméricas.....	28
4.4.6	Reologia.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1	PNIPAM.....	29
5.1.1	Síntese.....	29
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	30
5.1.3	Titulação potenciométrica.....	31
5.1.4	Termogravimetria.....	32
5.1.5	Reologia.....	33
5.2	CMC.....	34
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
5.2.2	Titulação condutimétrica.....	35
5.2.3	Viscosimetria.....	36
5.2.4	Termogravimetria.....	38
5.2.5	Reologia.....	38

5.2.5.1	Influência da concentração e da temperatura.....	38
5.2.5.1	Influência da adição de sais monovalentes e divalentes.....	39
5.3	CMC- <i>g</i> -PNIPAM.....	40
5.3.1	Síntese.....	40
5.3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	41
5.3.3	Termogravimetria.....	42
5.3.8	Reologia.....	44
5.3.8.1	Análise reológica para o copolímero CMC- <i>g</i> -PNIPAM 3.....	46
6	CONCLUSÕES.....	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

Polímeros responsivos são aqueles que com estímulos, como pequenas variações de temperatura, pH, força iônica, entre outros, respondem mudando a sua estrutura/propriedade, de maneira reversível (Shi *et al.*, 2007). Estas propriedades são muito interessantes, pois a partir delas pode-se fazer sistemas controlados de acordo com a aplicação desejada, como por exemplo, no desenvolvimento de hidrogéis (Prabaharan e Mano, 2007) e ajustar a viscosidade de soluções aquosas (Petit, Bouteiller, *et al.*, 2007).

Polímeros termoviscosificantes são exemplos de polímeros responsivos à temperatura. Inicialmente, quando se aumenta a temperatura, a viscosidade de soluções com esses polímeros diminui, em função do aumento da mobilidade das cadeias. Entretanto, quando a temperatura se eleva acima de um valor crítico para o polímero, a viscosidade começa a aumentar, o que representa comportamento inverso ao da maioria das soluções poliméricas (Maia *et al.*, 2013). Esta propriedade ocorre porque quando a temperatura é elevada a água começa a se tornar um mal solvente para algumas porções do polímero (Bokias *et al.*, 2001; De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007). Por isso, com o aumento da temperatura, acima de certa concentração polímero, ocorrem associações hidrofóbicas intermoleculares, provocando um incremento na viscosidade da solução (Bokias *et al.*, 2001; Petit, Karakasyan, *et al.*, 2007). Grande parte dos sistemas termoviscosificantes são baseados em copolímeros graftizados, nos quais os enxertos são responsivos à temperatura e apresentam uma temperatura crítica, a temperatura consoluta inferior (lower critical solution temperature – LCST) em água (De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007; Cheaburu *et al.*, 2013).

Grande parte das aplicações de polímeros solúveis em água está relacionada à modificação das propriedades reológicas. Em particular, o uso de polímeros para a recuperação avançada de petróleo tem como objetivo o aumento da viscosidade da água de injeção que desloca com maior eficiência o óleo do reservatório até o poço produtor (Thomas, 2004). Entretanto, o reservatório possui altas temperaturas, e muitos fluidos têm sua viscosidade diminuída com o aumento da temperatura (Giap, 2010), o que faz do estudo de sistemas termoviscosificantes para recuperação avançada de petróleo uma excelente alternativa para desenvolvimento e aplicação de novos materiais para a indústria do petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Modificar quimicamente a carboximetilcelulose através da inserção de cadeias laterais de poli (*N*-isopropilacrilamida) com terminação amino, visando a obtenção de derivados com características termoassociativas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a estrutura química da carboximetilcelulose;
- Sintetizar e caracterizar a estrutura química da poli (*N*-isopropilacrilamida) com terminação amino (PNIPAM-NH₂);
- Sintetizar e caracterizar a estrutura química dos copolímeros de carboximetilcelulose enxertados com PNIPAM-NH₂;
- Estudar as características termoassociativas dos copolímeros por várias técnicas, buscando investigar a relação entre as condições de síntese/composição dos copolímeros com as propriedades das soluções poliméricas;
- Avaliar os copolímeros como possíveis sistemas termoassociativos para recuperação aumentada de petróleo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

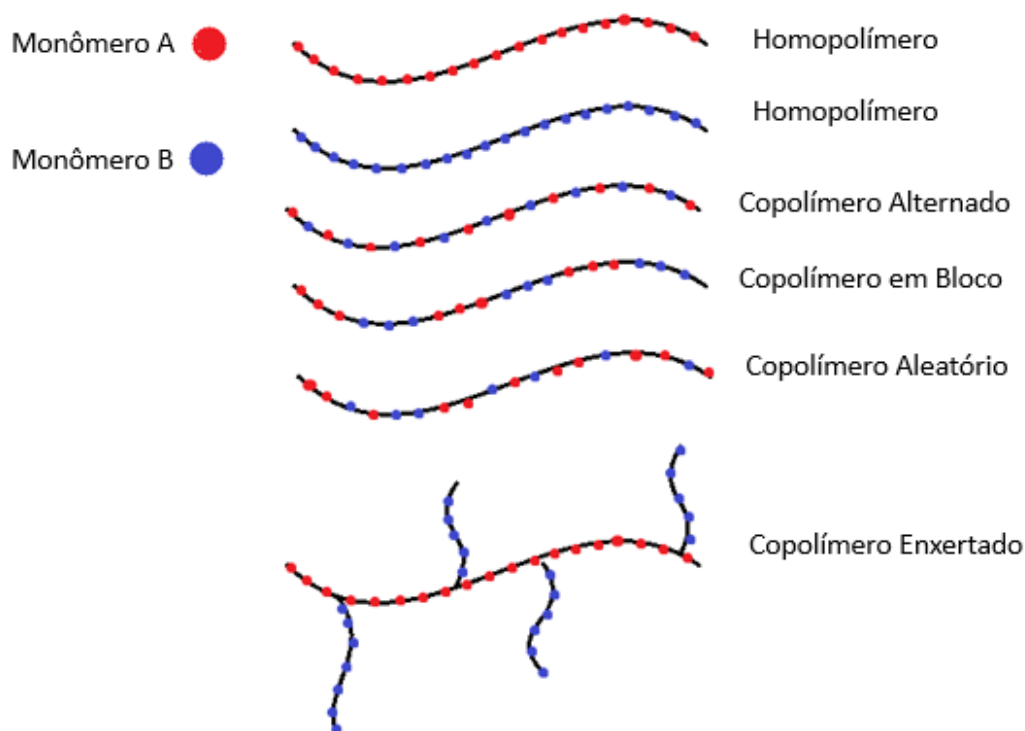
3.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por conter em sua estrutura unidades ligadas covalentemente que se repetem ao longo de toda cadeia e são chamadas de meros (Canevarolo, 2002). Os polímeros são sintetizados a partir de pequenas moléculas chamadas de monômeros, que são passíveis de reagir entre si, precisando ou não de um agente iniciador (Mano e Mendes, 1999b). A composição centesimal do polímero pode ser quase a mesma dos monômeros, ou um pouco diferente, dependendo do tipo de reação que promoveu a interligação dos meros para formar a cadeia polimérica. A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização (Mano e Mendes, 1999b).

Por serem macromoléculas, os polímeros apresentam uma alta massa molar, o que acaba resultando em grande influência em suas propriedades (Canevarolo, 2002). Diferentemente de substâncias químicas comuns, os polímeros puros são na verdade uma mistura de moléculas de diferentes tamanhos, o que pode ser chamado de polimolecularidade (Mano e Mendes, 1999b). Sendo assim, é muito importante conhecer a massa molar média de um polímero.

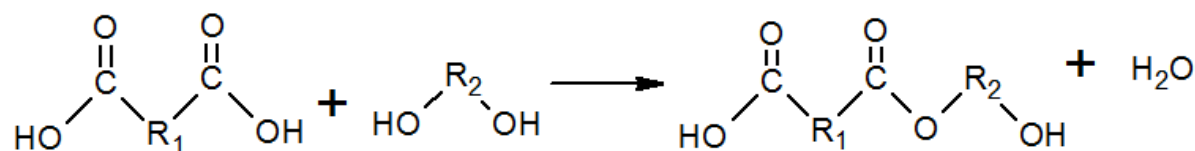
Quando um polímero apresenta apenas um tipo de mero, é chamado de homopolímero. Quando apresenta mais de um tipo de mero é chamado de copolímero e as substâncias químicas que lhe deram origem podem ser chamadas de comonômeros. Dependendo da disposição dos meros em um copolímero há as seguintes classificações: aleatório (estatístico), em bloco, alternado e enxertado (grafitizado) (Mano e Mendes, 1999b). A Figura 1 exemplifica os tipos de copolímeros existentes, onde os monômeros A e B são quimicamente diferentes um do outro.

Durante a reação de polimerização, características importantes (como massa molar e distribuição da massa molar) são definidas. Assim, fatores como temperatura, concentração de oxigênio no meio reacional, pH da solução, pureza dos reagentes e tipo e concentração dos iniciadores podem afetar de maneira bastante significativa nas propriedades finais do produto obtido (Filho, 2005).

Figura 1- Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros

Fonte: Autor, 2015

Os mecanismos de polimerização podem ser em etapas e em cadeia. Na polimerização em etapas ocorre a condensação sucessiva de grupos funcionais reativos, aumentando o tamanho das moléculas até que atinjam o tamanho de uma cadeia polimérica (Canevarolo, 2002). A Figura 2 mostra a reação de um diácido com um glicol (diálcool) gerando como produto um éster e subproduto (água), esta reação de esterificação, acontecendo sucessivamente milhares de vezes, levando à formação de um poliéster (Canevarolo, 2002).

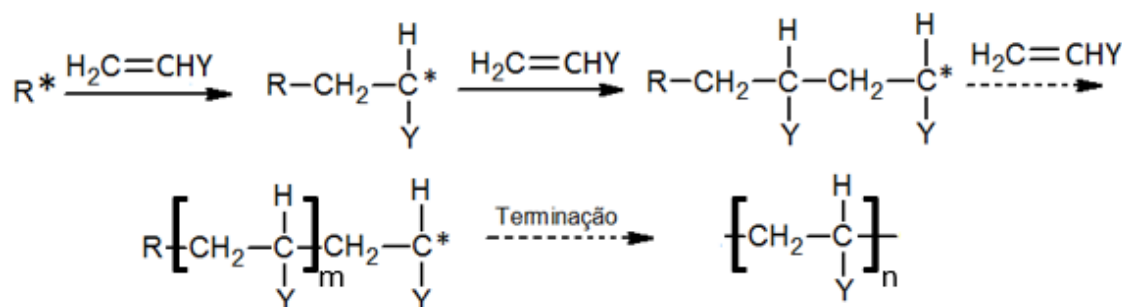
Figura 2- Exemplo de polimerização em etapas

Fonte: Autor, 2015

Já a polimerização em cadeia consiste na formação de uma cadeia polimérica a partir da instabilidade de uma ligação dupla de um monômero, que leva à formação de radicais a partir de iniciadores. Ela é composta por três etapas: iniciação, propagação e terminação. A reação começa na etapa de iniciação, onde os centros ativos são gerados, na propagação a cadeia

crece com a transferência do centro ativo de monômero para monômero e por fim, na etapa de terminação o centro ativo desaparece, concluindo a reação (Canevarolo, 2002).

Figura 3 - Mecanismo de polimerização em cadeia a partir de monômeros vinílicos



Fonte: Autor, 2015

Polímeros solúveis em água apresentam grandes aplicações devido a sua capacidade de promover modificações reológicas em meio aquoso (Hourdet, L'alloret e Audebert, 1994), ou seja, a adição de determinadas quantidades de polímero irá acarretar no aumento da viscosidade do meio. Dependendo da aplicação, o ideal é que a viscosidade permaneça constante ou mesmo aumente com o aumento da temperatura. Entretanto, o comportamento habitual dos materiais é a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura (Silva, 2000), o que diminui a eficiência do polímero. Por isso, o uso de materiais termoviscosificantes, ou seja, que aumentam a viscosidade da solução com o aumento na temperatura, é uma ótima alternativa para determinados casos.

Polímeros termosensíveis são aqueles que com o aumento da temperatura do meio, respondem a esse estímulo mudando sua conformação de maneira reversível (Bokias *et al.*, 2001; De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007). Esses polímeros apresentam uma temperatura consoluta inferior (*lower critical solution temperature* _LCST), que é uma temperatura crítica. O polímero em solução aquosa interage com o solvente, e à medida que se aumenta a temperatura, as interações polímero/solvente são quebradas devido ao aumento da energia cinética das moléculas, e as interações polímero/polímero são favorecidas (Dimitrov *et al.*, 2007). Assim, abaixo da LCST o polímero permanece solúvel no meio (solução límpida) e acima da LCST o polímero precipita (solução turva) (Maharjan *et al.*, 2008).

Termodinamicamente essa temperatura corresponde a uma região no diagrama de fases onde a contribuição entálpica das ligações de hidrogênio da água com a cadeia de polímero torna-se menor que o ganho entrópico do sistema como um todo. Sendo assim, a

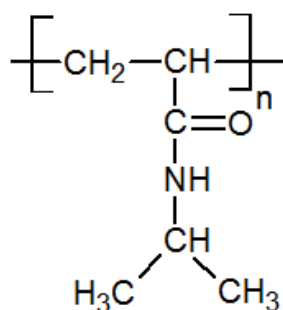
energia livre de dissolução, que é determinada pela Equação 1, muda de negativo (favorável) para positivo (desfavorável) quando a temperatura é aumentada (De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

As poliacrilamidas constituem um grande grupo de polímeros que apresentam comportamento termorresponsivo. Entre elas destacam-se a poli(*N*-isopropilacrilamida), a poli(*N,N'*-dietilacrilamida), a poli(2-carboxiisopropilacrilamida), a poli(*N*-(*L*)-(1-hidroximetil)propilmetacrilamida) e a poli(*N*-acrilóil-*N'*-propilpiperazina) (Gil e Hudson, 2004). Não apenas as poliacrilamidas possuem tal comportamento, a poli(vinilmetileter) (Dimitrov *et al.*, 2007) e a poli(vinilisobutilamida) (Gil e Hudson, 2004) são exemplos de polímeros que também apresentam LCST. Ainda, há também polímero de origem natural que apresentam comportamento termoassociativo, entre eles estão a metilcelulose e a hidroxipropilcelulose (Liu, Fraylich e Saunders, 2009).

A poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM) é um dos polímeros termosensíveis mais estudado (Bokias, Durand e Hourdet, 1998; Bokias *et al.*, 2001; Vasile *et al.*, 2004; Yohannes *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2010; Lü, Liu e Ni, 2011; De Lima *et al.*, 2012). É um polímero da família das poliacrilamidas, de origem sintética, que apresenta comportamento termosensível (Bokias *et al.*, 2001; De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Prabakaran e Mano, 2007) devido à presença de grupos hidrofílicos (amida) e hidrofóbicos (isopropil) em sua estrutura. A Figura 4 mostra a representação estrutural da PNIPAM.

Figura 4- Representação estrutural da PNIPAM

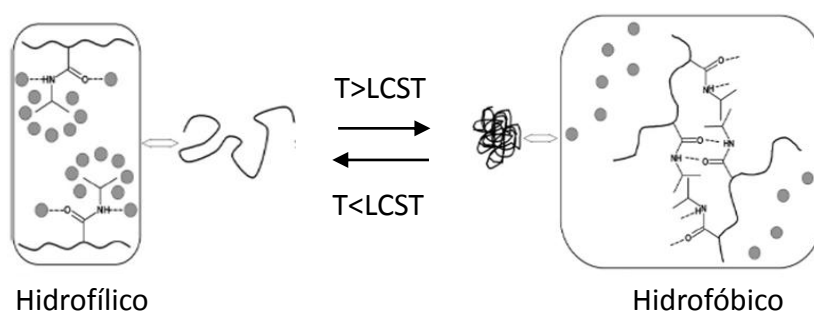


Fonte: Autor, 2015

A PNIPAM possui uma LCST (temperatura consoluta inferior) (Bokias, Durand e Hourdet, 1998; Bokias *et al.*, 2001; Yohannes *et al.*, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007; Lü, Liu e Ni,

2011; Cheaburu *et al.*, 2013) por volta de 32 °C em água. A Figura 5 mostra como as cadeias de PNIPAM se comportam em função da temperatura. Abaixo da LCST, o polímero é solúvel (solução límpida) por causa das interações de hidrogênio feitas com a água, enquanto que acima da LCST as cadeias colapsam, pois com o aumento da temperatura as ligações de hidrogênio da água com os grupos amida (hidrofílicos) são enfraquecidas enquanto que as interações dos grupos isopropil (hidrofóbicos) aumentam, gerando contração das cadeias (Bokias *et al.*, 2001; Petit, Karakasyan, *et al.*, 2007; Prabaharan e Mano, 2007; Shi *et al.*, 2007).

Figura 5- Representação da transição de fases da PNIPAM



Fonte: Adaptado de (Dimitrov *et al.*, 2007)

A PNIPAM pode ser sintetizada a partir da polimerização via radicais livres (Bokias, Durand e Hourdet, 1998) em solventes orgânicos ou soluções aquosas (Bokias, Durand e Hourdet, 1998). No caso das sínteses em soluções aquosas, usualmente, são empregados iniciadores baseados em persulfatos (Bokias, Durand e Hourdet, 1998; Bokias *et al.*, 2001; Prabaharan e Mano, 2007).

A polimerização radicalar em meio aquoso e temperatura ambiente pode ser realizada usando iniciadores redox no sistema, como o persulfato de potássio (KPS) (Durand e Hourdet, 1999) ou amônio (KPA) (Bokias *et al.*, 2001) com metabisulfito de sódio (Schild, 1992) ou *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (TEMED) (Virtanen, Ala-Mutka e Richtering, 2015) como catalisador. Na literatura podem ser encontrados métodos mais específicos para a síntese da PNIPAM em meio aquoso, como polimerizações a altas temperaturas usando surfactantes para assegurar a solubilidade das cadeias de polímero no meio reacional (Wu *et al.*, 1993).

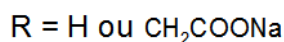
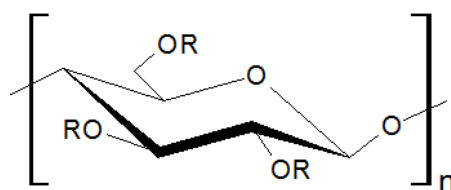
Tam e colaboradores (1992) sintetizaram a PNIPAM utilizando persulfato de potássio e dodecilsulfato de sódio (SDS) como tensoativo. A polimerização foi realizada em um balão reacional de quatro bocas, com um condensador acoplado, um termômetro, um agitador mecânico e uma entrada para nitrogênio gasoso. O reator foi imerso em um banho a 70 °C. Inicialmente dissolveu-se a *N*-isopropilacrilamida (NIPAM) em água deionizada e adicionou-

se o SDS. Em seguida, o meio reacional foi desoxigenado borbulhando nitrogênio seco na solução durante 30 minutos. A reação foi iniciada com a adição do KPS. O produto foi purificado por diálise. O comportamento reológico da PNIPAM foi estudado em função da temperatura, onde foram observados três comportamentos: (i) inicialmente a molécula exibiu o comportamento de Arrhenius, onde à medida que se aumentou a temperatura a viscosidade diminuiu; (ii) a temperatura foi aumentada e a LCST do polímero foi alcançada, exibindo um grande aumento da viscosidade e (iii) em temperaturas muito acima da LCST, ocorreu a separação de fase, onde o polímero precipitou deixando de conferir viscosidade ao meio.

Uma forma de sintetizar a PNIPAM controlando determinadas propriedades, tais como massa molar e LCST é variando-se a concentração dos iniciadores durante a síntese, especialmente através do uso de agentes de transferência de cadeia (Bokias, Durand e Hourdet, 1998; Durand e Hourdet, 1999). Um dos agentes de transferência de cadeia mais conhecidos é o hidrocloreto de 2-aminoetanotiol (AET.HCl), que além de atuar na regulação da massa molar, também fornece um grupo terminal amino ao polímero, o que facilita o uso desses polímeros em novas reações como na formação de copolímeros em bloco ou graftizados. Esses copolímeros podem unir as propriedades de materiais diferentes em um novo produto com propriedades melhoradas em relação aos precursores.

Na literatura há muitos estudos da PNIPAM enxertada em cadeia de polímeros naturais, principalmente na área farmacêutica visando à liberação controlada de fármacos (De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Prabaharan e Mano, 2007; Wei *et al.*, 2009; Lü, Liu e Ni, 2011), devido a sua LCST ser próxima à temperatura do corpo humano. Uma das cadeias mais estudadas para a enxertia da PNIPAM é a carboximetilcelulose (CMC).

A carboximetilcelulose é um polissacarídeo de origem semissintética, derivado da celulose, e que é obtida a partir da síntese de Williamson da celulose com o ácido monocloroacético em meio básico (Solomons e Fryhle, 2001). Esse polissacarídeo é muito utilizado na indústria alimentícia como espessante e viscosificante (Bokias *et al.*, 2001), e na indústria do petróleo em fluidos de perfuração como viscosificante e redutor de filtrado (Hughes, Jones e Houwen, 1993). A CMC é hidrofílica devido à presença dos grupos carboximetil, possui cadeia rígida devido à presença dos anéis glicosídicos, alta biodegradabilidade e baixa toxicidade por causa da sua origem natural e baixo custo (Bokias *et al.*, 2001). A Figura 6 exhibe a estrutura da CMC.

Figura 6- Representação estrutural da CMC

Fonte: Autor, 2015

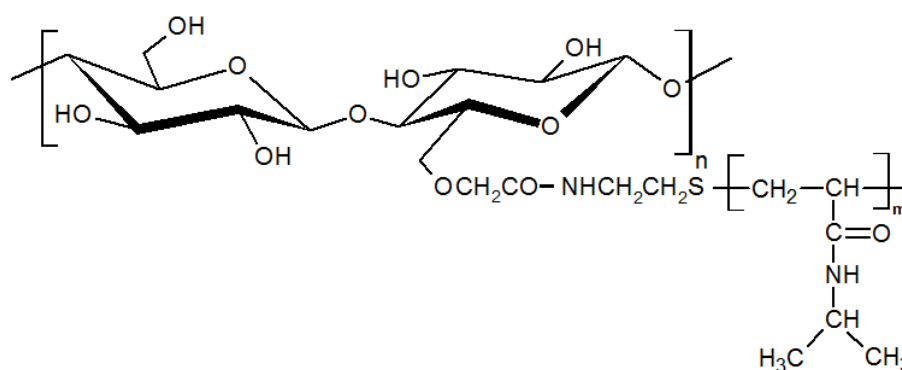
Sistemas de polímeros termoviscosificantes são mais observados em copolímeros enxertados (grafitizados), nos quais um dos polímeros utilizados é termossensível (Cheaburu *et al.*, 2013). Alguns copolímeros têm sido preparados usando como cadeia principal um polímero natural, tais como carboximetilcelulose, goma guar, goma xantana, quitosana (Bokias *et al.*, 2001; Aubry *et al.*, 2003; Seetapan *et al.*, 2006; Recillas *et al.*, 2009; Tizzotti *et al.*, 2010; Cheaburu *et al.*, 2013) entre outros. Outros artigos tem utilizado polímeros sintéticos como o poli(ácido acrílico) (Durand e Hourdet, 1999; Vasile *et al.*, 2004; Petit, Bouteiller, *et al.*, 2007; Petit, Karakasyan, *et al.*, 2007). Um dos enxertos mais estudados é a poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM) (De Las Heras Alarcón, Pennadam e Alexander, 2005; Dimitrov *et al.*, 2007; Maharjan *et al.*, 2008; Tang *et al.*, 2008; Patrizi *et al.*, 2009; Wei *et al.*, 2009; Medeiros *et al.*, 2011).

Alain Durand e Dominique Hourdet (1999) sintetizaram copolímeros enxertados com poli(*N*-isopropilacrilamida) em cadeia principal de poli(ácido acrílico), variando a concentração dos iniciadores e as proporções molares nas sínteses de copolimerização. Os polímeros precursores foram sintetizados a partir de uma reação radicalar, em seguida, a copolimerização foi realizada por condensação com uso de agente de acoplamento (diciclohexilcarbodiimida). As propriedades dos polímeros e copolímeros foram estudadas. A PNIPAM foi sintetizada com diferentes proporções de iniciadores, persulfato de potássio (KPS) e hidrocloreto de 2-aminoetanotiol (AET.HCl) e viu-se que quanto maior a quantidade de AET.HCl menor é a massa molar do polímero, pois, o AET.HCl é um ótimo agente de transferência de cadeia, impedindo que o polímero cresça muito durante a reação, além de conferir uma terminação amino (-NH₂) que serve para modificação química do poli(ácido acrílico). Além da massa molar, observou-se que as temperaturas de associação também mudam de acordo com a concentração dos reagentes utilizados durante a síntese. Por fim, também foi estudado o comportamento termoassociativo do material por meio de medidas

reológicas, que apresentaram comportamento termoviscosificante em meio aquoso com concentração de 60 g.L^{-1} .

Bokias e colaboradores (2001) sintetizaram um copolímero graftizado baseado em CMC e poli(*N*-isopropilacrilamida). A Figura 7 mostra a representação estrutural deste copolímero. O comportamento termoviscosificante foi estudado a partir de medidas reológicas, chegando à conclusão que em temperaturas altas as soluções poliméricas apresentam uma viscosidade bem mais elevada do que em temperaturas mais baixas. Isso pode ser explicado devido à enxertia da PNIPAM, que possui LCST, na cadeia de CMC. Assim, os grupos hidrofóbicos da PNIPAM em temperaturas mais altas tendem a associarem-se, aumentando o volume hidrodinâmico do polímero, mas sem chegar a precipitar devido à cadeia da CMC impedir que tal fenômeno ocorra.

Figura 7- Representação estrutural do copolímero CMC enxertado com PNIPAM



Fonte: Autor, 2015

Petit e colaboradores (2007) sintetizaram um copolímero enxertado baseado em poli(*N*-isopropilacrilamida) e poli(acrilamida) (PAM). Inicialmente a PNIPAM com terminação amino foi sintetizada usando AET.HCl e KPS. A PAM foi sintetizada via polimerização radicalar, utilizando como agente de transferência de cadeia o ácido 3-mercaptopropionico e como iniciador o 2,2-azobis-(2-metilpropionamida)-dihidrocloro e depois hidrolisada com hidróxido de sódio, formando a poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (HPAM). Em seguida, o copolímero foi sintetizado utilizando a PNIPAM-NH₂ como enxerto e a HPAM como cadeia principal, e o hidróxido de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) como agente de condensação. O material apresentou propriedades termoviscosificantes devido a inserção da PNIPAM na cadeia da poli(acrilamida). Além dos estudos em meio aquoso, foi feito o estudo da influência de íons

nas propriedades reológicas. Foi observado que devido ao aumento da força iônica do meio, a temperatura em que o polímero se associava foi diminuída comparada com a temperatura em água. Isso pode ser explicado devido aos grupos hidrofóbicos serem sensíveis a salinidade, com o aumento da força iônica os grupos tendem se associar para se protegerem do meio de alta polaridade.

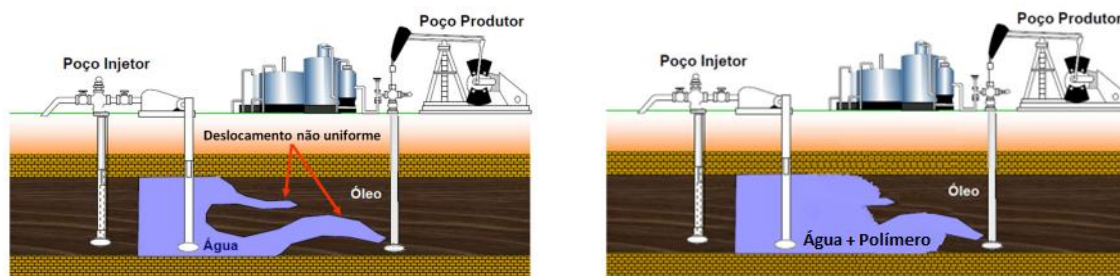
Lu e colaboradores (2011) sintetizaram um copolímero baseado em enxertos de PNIPAM em CMC, visando à liberação controlada de fármacos. Inicialmente foi sintetizado a PNIPAM com terminação amino via polimerização radicalar em meio orgânico (foi utilizado como solvente o metanol), utilizando como agente de transferência de cadeia o AET e AIBN como iniciador. O copolímero foi sintetizado utilizando um agente de condensação, neste caso o EDC.

3.2 RECUPERAÇÃO AUMENTADA DE PETRÓLEO

O comportamento dos reservatórios é ditado por forças viscosas, capilares e gravitacionais. Entre os fatores que influenciam este comportamento estão: as características geológicas, as propriedades rocha-fluido, os mecanismos de escoamento e as facilidades de produção (Thomas, 2004)

A recuperação aumentada de petróleo (do inglês *enhanced oil recovery*, EOR) é uma técnica especial utilizada para aumentar a extração do óleo quando a recuperação primária não é mais eficiente na produção do petróleo (Chen *et al.*, 2013). Na EOR, os polímeros são adicionados à água de injeção, a fim de reduzir a mobilidade da água que empurra o óleo do reservatório até o poço produtor (forma de pistão), promovendo maior eficiência de deslocamento e, assim, maior produção de petróleo. Isto porque, o fluido injetado, em vez de escolher os chamados caminhos preferenciais (*fingers* – zonas de alta permeabilidade no reservatório) e se dirigir rapidamente para poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando a eficiência de varrido. A Figura 8 mostra esse mecanismo de recuperação. Entretanto, esses polímeros diminuem o poder viscosificante e, portanto, a eficiência de recuperação, sob as elevadas temperaturas do reservatório (Thomas, 2004).

Figura 8 - Representação de recuperação aumentada de petróleo usando água, e água com polímero



Fonte: Adaptado http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/17786/17786_2.PDF

Sendo assim, o ideal é que a solução injetada permaneça com a viscosidade baixa a temperatura ambiente durante o bombeio, e que com o aumento da temperatura dentro do reservatório a viscosidade aumente. Esta é uma propriedade inversa à lei de Arrhenius (Giap, 2010), mas que pode ser obtida através do uso de sistemas termoassociativos (Durand e Hourdet, 1999; Aubry *et al.*, 2003; Petit, Karakasyan, *et al.*, 2007; Tizzotti *et al.*, 2010).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

- Carboximetilcelulose (CMC) da Sigma Aldrich;
- *N*-isopropilacrilamida (NIPAM) da Sigma Aldrich;
- Persulfato de potássio (KPS) da Lafan;
- Hidroclorato de 2-aminoetanotiol (AET.HCl) da Sigma Aldrich;
- Hidroclorato de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) da Sigma Aldrich;
- *N*-hidroxisuccinimida (NHS) da Sigma Aldrich;
- Hidróxido de sódio (NaOH) da Synth;
- Ácido clorídrico (HCl) da Cromoline;
- Cloreto de sódio (NaCl) da Synth;
- Cloreto de magnésio (MgCl₂) da Êxodo Científica;
- Sulfato de sódio (Na₂SO₄) da Vetec;
- Cloreto de cálcio (CaCl₂) da Êxodo Científica;
- Nitrato de sódio (NaNO₃) da Isofar.

4.2 SÍNTESE DA PNIPAM

As diferentes PNIPAMs foram preparadas a partir de uma polimerização via radicais livres, usando o par redox KPS/AET como iniciadores, conforme descrito na literatura (Durand e Hourdet, 1999), mas com algumas modificações. Neste caso, as sínteses foram feitas dentro de uma câmara de atmosfera inerte (glove box), sob atmosfera de N_{2(g)}, onde todos os materiais necessários para o procedimento foram inseridos (Figura 9). A NIPAM foi dissolvida em um balão de três bocas contendo 80 mL de água deionizada, sob agitação magnética constante. Através de um oxímetro (Oakton, DO 110), a quantidade de O_{2(g)} na câmara foi monitorada, até que não fosse superior ao valor de 1%. Afim de eliminar os vestígios de O_{2(g)} no meio reacional, foi realizado o borbulhamento de nitrogênio seco até que a quantidade de O_{2(g)} chegasse a 0%. Em seguida, o KPS e o AET.HCl foram dissolvidos separadamente em 10 mL de água deionizada e então adicionados, respectivamente, ao balão. A reação processou-se por 3 horas, a 29 °C (Tabela 1).

Figura 9- Câmara de atmosfera inerte (glove box)

Fonte: Adaptado de <https://www.plas-labs.com/products/glove-boxes/818-series>

Ao final, o meio reacional foi retirado da glove box e o produto foi purificado através de diálise em água deionizada, usando membranas com tamanho de corte $1,2 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich Brasil LTDA), até que a condutividade do meio chegasse a $10 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Por fim, o material foi liofilizado.

Tabela 1- Concentração molar dos reagentes utilizados nas sínteses da PNIPAM-NH₂

Código	NIPAM (mol/L)	KPS (mol/L)	AET.HCl (mol/L)
PNIPAM-NH ₂ 1	0,64	0,0065	0,026
PNIPAM-NH ₂ 2	0,64	0,0065	0,013
PNIPAM-NH ₂ 3	0,64	0,0065	0,0065

Fonte: Autor, 2015

4.3 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

1 g de CMC foi dissolvida em 150 mL de água deionizada, através de agitação magnética por 24 horas. A PNIPAM-NH₂ foi dissolvida em 150 mL de água deionizada durante 30 minutos e, em seguida, adicionada ao sistema. Deixou-se os polímeros homogeneizando durante 40 minutos e corrigiu-se o pH para 5, usando uma solução de HCl com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Logo após, adicionou-se o NHS, esperou-se cerca de 15 minutos e adicionou-se o EDC. A síntese prosseguiu por 24 horas à temperatura ambiente (aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Inicialmente, o produto foi purificado por diálise em solução de NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, para blindar as interações eletrostáticas entre a CMC e o subproduto (Hourdet, L'allouret e Audebert, 1997), com 6 trocas de solução salina. Em seguida, a diálise foi feita em água deionizada até que a condutividade chegasse a $10 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Por fim, o produto foi liofilizado. As sínteses foram feitas seguido a proporção de 1:0,1:2:4 para $[\text{COO}^-]:[\text{NH}_2]:[\text{NHS}]:[\text{EDC}]$.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS E SEUS PRECURSORES

4.4.1 Titulações

A determinação do grau de substituição (DS - *degree of substitution*) da carboximetilcelulose, isto é, o número médio de grupos carboxilato por mero de CMC, foi feita a partir de titulação condutimétrica. Foi preparada uma solução de 500 mL com concentração de polímero de 1 g.L⁻¹ em água deionizada e ajustou-se o pH para 2,3 com adição de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. A solução foi titulada com uma solução de NaOH com concentração de 0,025 mol.L⁻¹ (Capitani, Porro e Segre, 2000).

A quantificação dos grupos amino das PNIPAM-NH₂ foi realizada a partir de titulação potenciométrica. Foi adicionado um excesso de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ nas soluções aquosas de PNIPAM, para garantir que todos os grupos amino estivessem em sua forma básica. Em seguida, os sistemas foram titulados com HCl 0,01 mol.L⁻¹ (Durand e Hourdet, 1999).

4.4.2 Viscosimetria

A massa molar viscosimétrica média (M_v) da CMC foi obtida através da técnica de viscosimetria capilar, usando um capilar do tipo Ubbelohde. A análise foi realizada em solução de NaCl 0,2 mol.L⁻¹ a uma temperatura de 25 °C. Foram medidos os tempos de escoamento para as concentrações de polímero de 10, 9, 8, 7, 5 e 4 g.L⁻¹ e a partir da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi calculada a massa molar viscosimétrica média através da Equação 2 (Dimitrov *et al.*, 2007; De Lima *et al.*, 2012), e a concentração crítica (c^*) através da Equação 3 (Teraoka, 2002).

$$[\eta] = 4,3 \times 10^{-2} M_v^{0,74} \quad (2)$$

$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (3)$$

4.4.3 Espectroscopia Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com refletância total atenuada (ATR-FTIR) da Perkin Elmer, modelo Pectina 65. As amostras foram analisadas na faixa de 650 a 4000 cm⁻¹.

4.4.4 Análise térmica

As medidas de análise térmica foram realizadas em um analisador termogravimétrico e calorimétrico simultâneo da TA Instruments, modelo SDTQ600. Foram obtidas curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial. As amostras foram aquecidas de 100 até 700 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL/min, em cadinho de alumina.

4.4.5 Preparação das soluções poliméricas

As soluções de PNIPAM-NH₂ 1, PNIPAM-NH₂ 2 e PNIPAM-NH₂ 3 foram preparadas em água deionizada com concentração de 20 g.L⁻¹. Além disso, para a PNIPAM-NH₂ 3 foi feita uma solução em água deionizada com concentração de 7 g.L⁻¹.

As soluções de CMC foram feitas com concentrações de 3 e 7 g.L⁻¹ em água deionizada, solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ e solução de água do mar sintética (SSW). A água do mar sintética foi feita a partir da norma ASTM D1141-98 levando em consideração apenas os sais com concentração maior que 1 g.L⁻¹ (NaCl 24,53 g.L⁻¹; MgCl₂ 5,20 g.L⁻¹; Na₂SO₄ 4,09g.L⁻¹; CaCl₂ 1,16 g.L⁻¹).

As soluções dos copolímeros foram feitas em água deionizada, solução de NaCl com concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e água do mar sintética, com concentrações de 3 e 7 g.L⁻¹.

4.4.6 Reologia

As medidas reológicas das soluções de PNIPAM-NH₂ 1, PNIPAM-NH₂ 2, PNIPAM-NH₂ 3, CMC e copolímeros foram realizadas em um reômetro Haake Mars da Thermo, com sensor do tipo cilindros coaxiais de modelo DG41Ti e um controlador de temperatura do tipo DC50 acoplado ao equipamento. As medidas foram feitas variando: (i) a taxa de cisalhamento de 10 a 1000 s⁻¹, em diferentes temperaturas e (ii) a temperatura de 25 até 60 °C, a 100 s⁻¹.

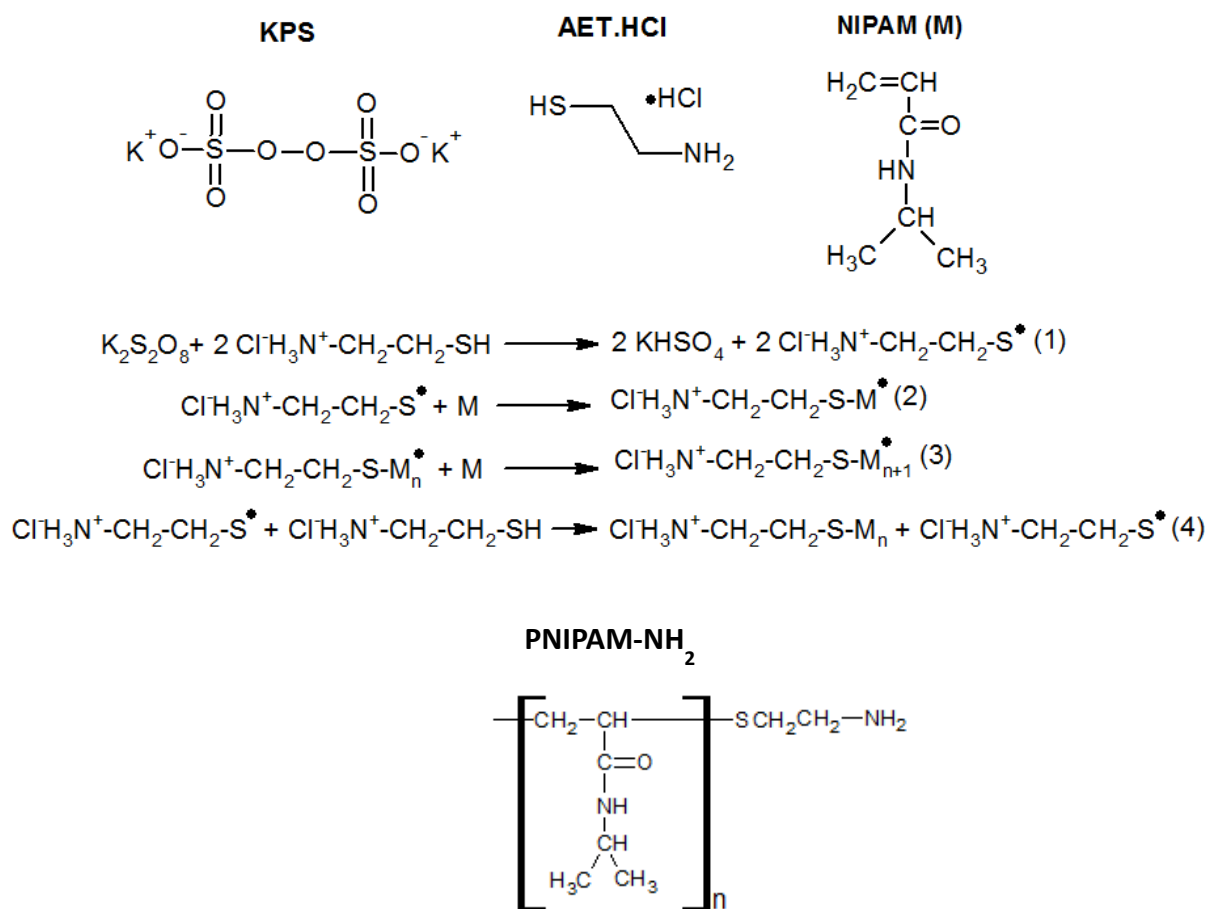
5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PNIPAM

5.1.1 Síntese

Durante a síntese de polímeros via radicais livres é necessária completa ausência de oxigênio no meio reacional, pois ele pode atuar como um inibidor durante a síntese, impedindo completamente a polimerização, combinando-se com os centros ativos assim que se formam, desativando-os (Mano e Mendes, 1999a). Dessa forma, o uso da câmara de atmosfera inerte com controle da atmosfera da reação fez-se de extrema importância, de modo a garantir que nem iniciadores e nem grupos reativos fossem desativados pela presença de $O_{2(g)}$.

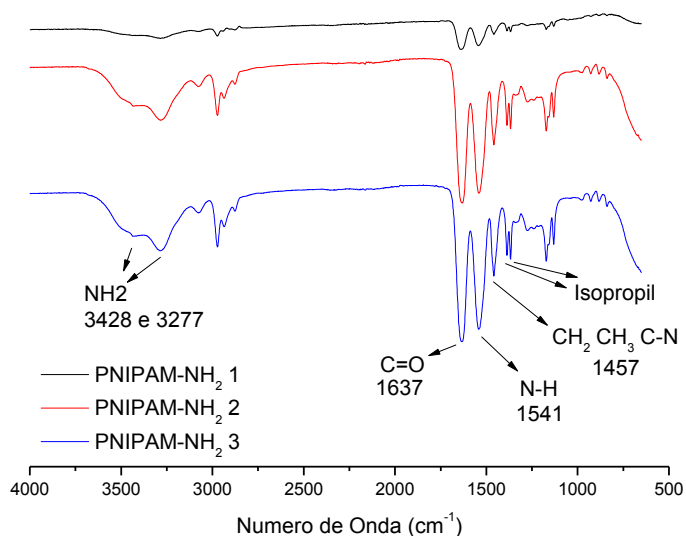
A Figura 10 exibe o esquema de polimerização da *N*-isopropilacrilamida, usando como iniciadores um par redox, em que o agente oxidante é o KPS e o agente redutor o tiol, em meio aquoso. A etapa (1) e (2) ilustra a iniciação da reação pela ativação dos iniciadores, formando centros ativos radicalares, onde na reação (2) é mostrado o ataque ao primeiro monômero. A reação (3) mostra a etapa de propagação, onde o centro ativo ataca a dupla ligação do monômero, ligando-se e formando um radical livre, que irá atacar outro monômero e assim sucessivamente fazendo com que a cadeia polimérica cresça. Por fim, na reação (4) é a etapa de terminação, em que o centro ativo é passado para outra molécula, neste caso para uma molécula de AET.HCl que ainda não tinha reagido, fazendo com que a cadeia polimérica pare de crescer e, terminado a reação. O AET atua como agente de transferência de cadeia, além de fornecer ao polímero a terminação amino. Isso significa que quanto maior a quantidade de agente de transferência de cadeia utilizado, menor o tamanho da cadeia de polímero (Bokias, Durand e Hourdet, 1998; Durand e Hourdet, 1999; Bokias *et al.*, 2001).

Figura 10- Mecanismo de polimerização da PNIPAM-NH₂ e estrutura do polímero

Fonte: Autor, 2015

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 11 mostra o espectro no infravermelho das PNIPAM-NH₂ sintetizadas. Os picos a 3428 cm⁻¹ e 3277 cm⁻¹ correspondem ao estiramento axial simétrico e assimétrico, respectivamente, de amina primária (-NH₂) inserida na ponta da cadeia de PNIPAM, comprovando sua introdução (Lü, Liu e Ni, 2011). A banda em torno de 1635 cm⁻¹ foi atribuída à deformação axial do grupo C=O proveniente da amida (amida I). A absorção em torno de 1540 cm⁻¹ refere-se à deformação angular do grupo N-H (amida II). Ainda, em 1455 cm⁻¹ encontram-se absorção de deformação angular dos grupos CH₂, CH₃ e estiramento axial de C-N de amida, e em torno de 1368 e 1387 cm⁻¹ encontra-se a deformação angular de dimetila geminal (isopropil) da PNIPAM (Do Nascimento Marques *et al.*, 2013).

Figura 11 - Espectro na região do infravermelho para a PNIPAM-NH₂ 1, PNIPAM-NH₂ 2 e PNIPAM-NH₂ 3

Fonte: Autor, 2015

5.1.3 Titulação potenciométrica

Através da titulação potenciométrica foi possível determinar o número de mols de grupos amino por grama de polímero, fato importante quando se deseja utilizar o polímero em novas reações com o grupo terminal amino (Tabela 2).

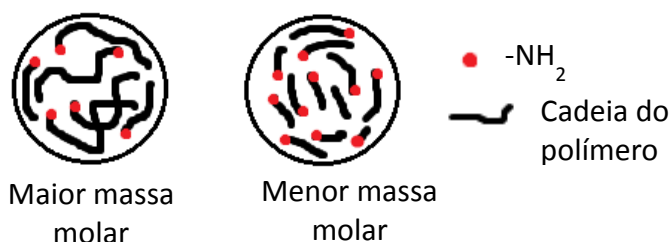
Tabela 2- Relação entre a quantidade de grupos amino por grama de PNIPAM e a quantidade de AET.HCl

Código	AET.HCl (mol.L ⁻¹)	-NH ₂ /g
PNIPAM-NH ₂ 1	0,026	1,0 x 10 ⁻³
PNIPAM-NH ₂ 2	0,013	8,0 x 10 ⁻⁴
PNIPAM-NH ₂ 3	0,0065	6,0 x 10 ⁻⁴

Fonte: Autor, 2015

A quantidade de grupos amino terminais por cada grama de poli(*N*-isopropilacrilamida) foi maior para o polímero sintetizado com maior quantidade de iniciador AET, o que pode ser atribuído ao menor tamanho das cadeias (menor massa molar), pois, em uma mesma quantidade de polímero, quanto menor o tamanho das cadeias, maior vai ser a quantidade de grupos amino presente nesta amostra (Figura 12) (Durand e Hourdet, 1999).

Figura 12- Representação da diferença entre as quantidades de grupos -NH_2

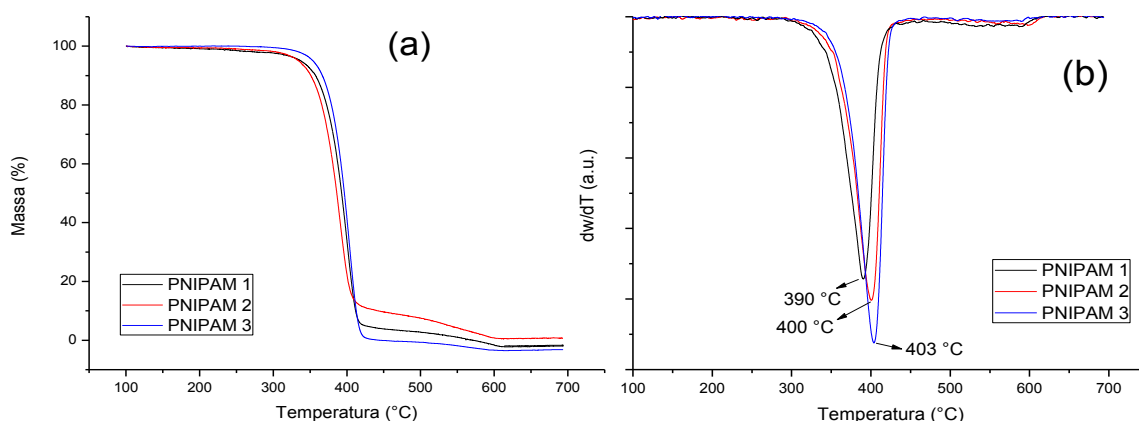


Fonte: Autor, 2015

5.1.4 Termogravimetria

A Figura 13 apresenta as curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a PNIPAM- NH_2 1, PNIPAM- NH_2 2 e PNIPAM- NH_2 3. A degradação térmica da PNIPAM- NH_2 ocorre em apenas um estágio. Onde para a PNIPAM- NH_2 1, ocorreu entre 328,11 e 415,44 °C, com uma perda de massa de 94,76%; para a PNIPAM- NH_2 2, ocorreu entre 333,82 e 417,77 °C, com uma perda de massa de 94,5%, e para a PNIPAM- NH_2 3 ocorreu entre 337,32 e 421,28 °C com uma perda de massa de 90,39% (Bokias *et al.*, 2001; Vasile *et al.*, 2004). Para os picos de termogravimetria diferencial as temperaturas máximas atingidas foram 390, 400 e 403 °C para as PNIPAM- NH_2 1, PNIPAM- NH_2 2 e PNIPAM- NH_2 3, respectivamente, indicando que os polímeros possuem características diferentes entre si. Isso pode ser explicado devido ao diferente tamanho das cadeias, pois para um polímero com uma maior cadeia (consequência de uma menor quantidade de AET durante a síntese) a temperatura necessária para que haja a degradação térmica será maior, sendo mais estável que os demais.

Figura 13 - Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a PNIPAM- NH_2 1, PNIPAM- NH_2 2 e PNIPAM- NH_2 3

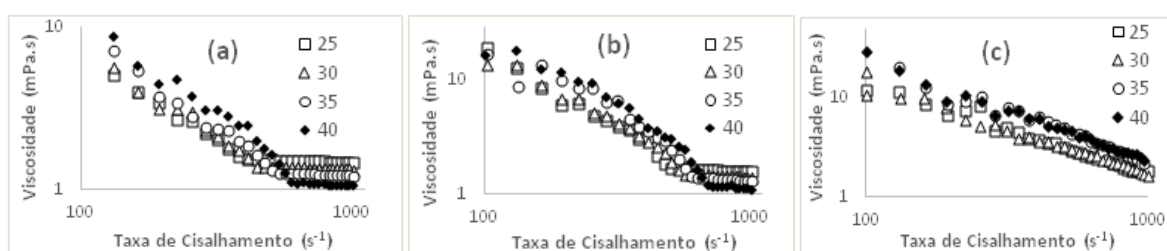


Fonte: Autor, 2015

5.1.5- Reologia

Os resultados do estudo reológico das PNIPAM-NH₂ 1, PNIPAM-NH₂ 2 e PNIPAM-NH₂ 3 são apresentados na Figura 14. PNIPAM-NH₂ 1 e PNIPAM-NH₂ 2 apresentaram comportamento semelhante em todas as temperaturas: (i) a baixas taxas de cisalhamento, quanto maior a temperatura, maior a viscosidade, em função do maior número de interações hidrofóbicas com o aumento da temperatura; (ii) a altas taxas de cisalhamento, entretanto, foi observado efeito inverso, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade, provavelmente devido à ruptura dessas interações com o cisalhamento. No caso da PNIPAM-NH₂ 3, as curvas de viscosidade a 25 e 30 °C são semelhantes, assim como são semelhantes as curvas a 35 e 40 °C, o que pode ter ocorrido em função da temperatura de análise ter sido feita abaixo (25 e 30 °C) e acima (35 e 40 °C) da LCST da PNIPAM-NH₂ 3. Também, pode-se notar que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo um comportamento habitual de fluidos pseudoplásticos, que se alinham na direção do fluxo (Durand e Hourdet, 1999; Bokias *et al.*, 2001). Além disso, a PNIPAM-NH₂ 3, sintetizada com menor quantidade de AET.HCl, foi a única a precipitar macroscopicamente a 40 °C, o que indica uma maior agregação entre os grupos isopropil. Já a PNIPAM-NH₂ 1 e PNIPAM-NH₂ 2 apenas turvaram no meio aquoso, mas sem precipitação macroscópica a 40 °C. Isso pode ser atribuído a uma maior massa molar do polímero, quanto menor a quantidade do agente de transferência de cadeia utilizado na reação (Bokias, Durand e Hourdet, 1998; Durand e Hourdet, 1999). A literatura mostra que quanto maior a massa molar do polímero termossensível, menor a sua LCST, porque quanto maior a massa molar da PNIPAM-NH₂ maior é o seu caráter hidrofóbico (Bajpai *et al.*, 2008).

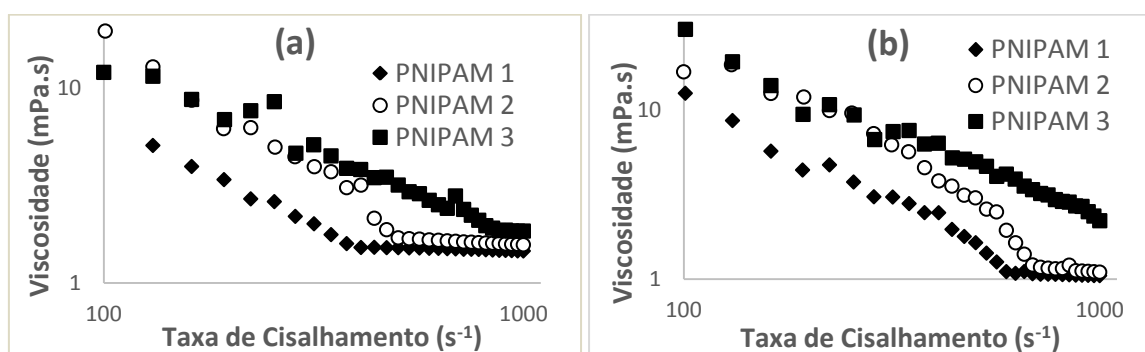
Figura 14 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das PNIPAM-NH₂ 1 (a), PNIPAM-NH₂ 2 (b) e PNIPAM-NH₂ 3 (c) a uma concentração de 20 g/L, e temperaturas 25, 30, 35 e 40 °C



Fonte: Autor, 2015

A Figura 15 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os três polímeros, a 25 (Fig. 15a) e 40 °C (Fig. 15b). Em ambas as temperaturas, quanto menor a quantidade de AET.HCl usado, maior a viscosidade da solução, o que também pode ser atribuído, possivelmente, a uma maior massa molar do polímero quanto menor a quantidade do agente de transferência de cadeia utilizado na reação (Durand e Hourdet, 1999). Ao contrário da PNIPAM-NH₂ 1 e da PNIPAM-NH₂ 2, não foi observado segundo plateau newtoniano para a PNIPAM-NH₂ 3 a 40 °C, sugerindo que as interações hidrofóbicas ainda são superiores à taxa de cisalhamento aplicada.

Figura 15 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das PNIPAM-NH₂ 1, PNIPAM-NH₂ 2 e PNIPAM-NH₂ 3 a uma concentração de 20 g/L, a 25 (a) e 40 °C (b)

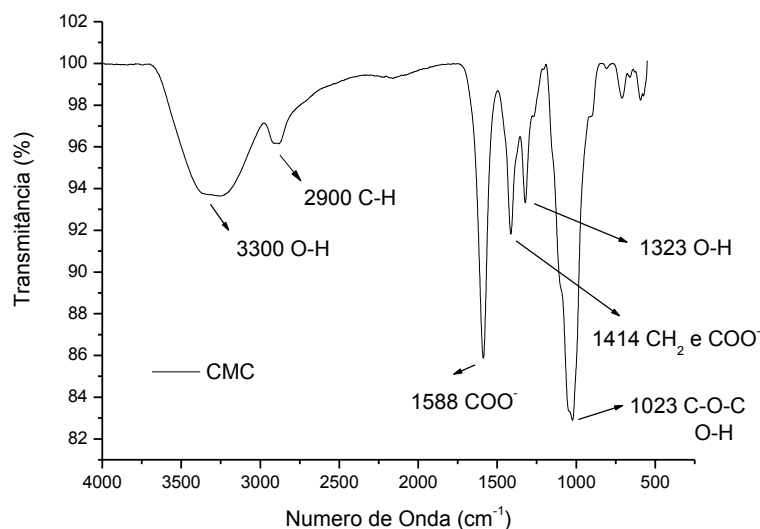


Fonte: Autor, 2015

5.2 CMC

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

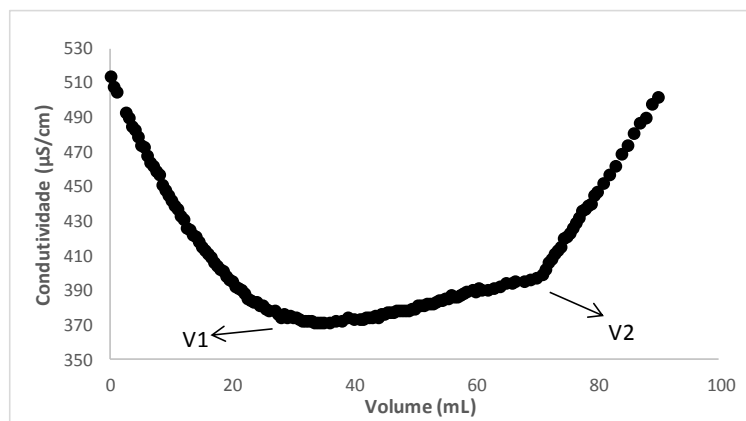
A Figura 16 exibe o espectro na região do infravermelho da CMC. A banda referente a 3300 cm⁻¹ corresponde ao estiramento axial da ligação O-H. A banda em 2900 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento dos grupos C-H. A banda em 1588 cm⁻¹ refere-se ao estiramento assimétrico dos grupos carboxilatos. Ainda em 1414 cm⁻¹ pode-se atribuir a deformação angular dos grupos -CH₂ e ao estiramento simétrico dos grupos carboxilatos. A absorção em 1323 cm⁻¹ corresponde aos grupos OH. E a intensa absorção na banda 1023 cm⁻¹ corresponde às ligações do tipo éter do polissacarídeo e aos grupos OH (Oliveira *et al.*, 2011; Chai e Isa, 2013).

Figura 16 - Espectro na região do Infravermelho para a CMC

Fonte: Autor, 2015

5.2.2 Titulação condutimétrica

A Figura 17 exibe a curva de titulação condutimétrica da CMC. Para realizar a titulação inicialmente o pH do meio aquoso foi ajustado para 2,5 para se ter a certeza que todos os grupos carboxilato estariam em sua forma ácida. Assim, primeiro ponto de equivalência (V1) é referente ao ácido clorídrico que estava em excesso. Com a continuação da adição da base, os grupos carboxilato vão sendo neutralizados, chegando ao segundo ponto de equivalência (V2), em que todos os grupos COO⁻ foram neutralizados. O aumento da condutividade após V2 corresponde ao excesso de base no meio aquoso (Capitani, Porro e Segre, 2000).

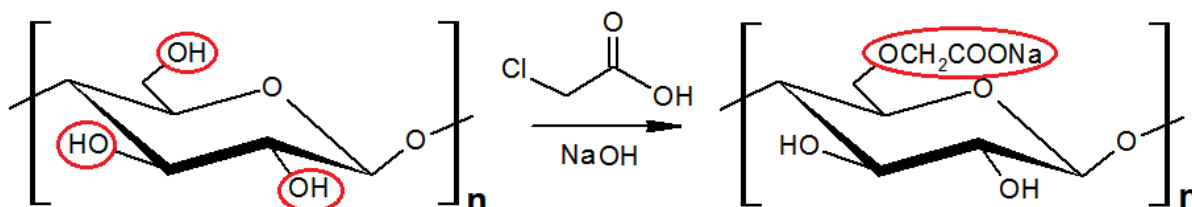
Figura 17 - Curva de titulação condutimétrica para a CMC

Fonte: Autor, 2015

O número médio de grupos carboxilato por mero de CMC (DS) pode ser então calculado usando os volumes de base V1 e V2, através da Equação 4, onde P corresponde a massa de CMC utilizada em gramas e E corresponde ao número de equivalentes de base utilizada em litros. Sendo assim, o grau de substituição da CMC pode ser calculado, resultando em 1 (Caraschi e Campana Filho, 1999). Logo, aproximadamente a cada mero da celulose, uma das hidroxilas foi substituída por um grupo carboximetil. A Figura 18 mostra esta relação.

$$DS = \frac{162E}{P-80E} \quad (4)$$

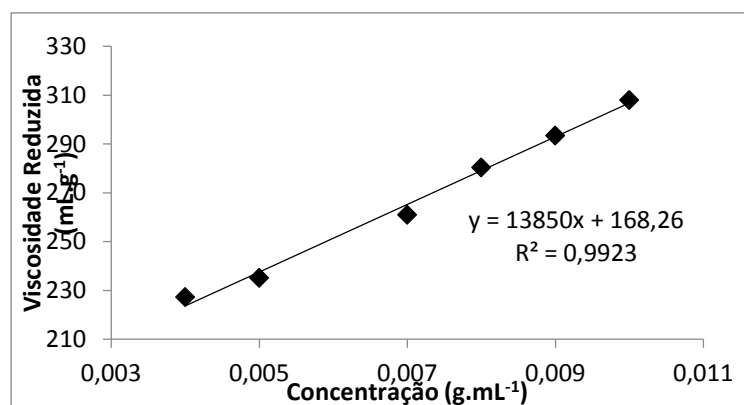
Figura 18 - Representação da modificação química da celulose na produção da carboximetilcelulose



Fonte: Autor, 2015

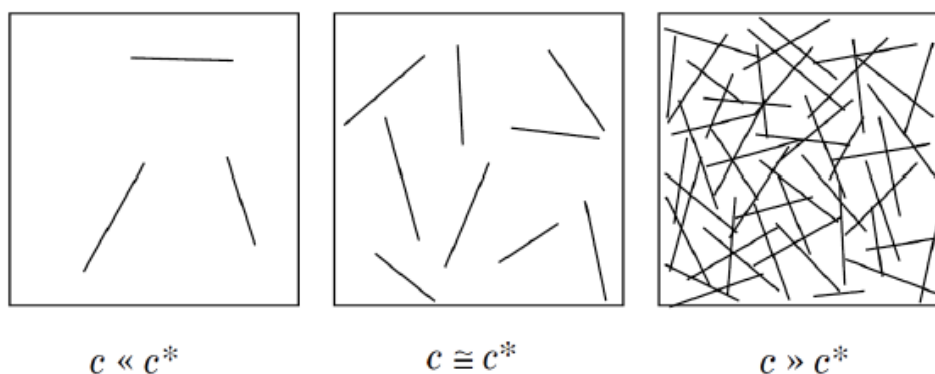
5.2.3 Viscosimetria

Uma das propriedades mais importantes dos polímeros é sua massa molar média, pois ela determina muitas de suas propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e solubilidade. A partir dos tempos de escoamento, pode-se construir um gráfico de viscosidade reduzida (mL.g^{-1}) em função da concentração (g.mL^{-1}), que é apresentado na Figura 19. Sendo assim, a partir da extrapolação gráfica à concentração zero pode-se achar a viscosidade intrínseca, que foi igual a $168,26 \text{ mg.L}^{-1}$, e, utilizando a Equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 2) (Dimitrov *et al.*, 2007; De Lima *et al.*, 2012), a massa molar viscosimétrica média foi de $7,1 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Figura 19 - Curva de viscosidade reduzida em função da concentração para a CMC

Fonte: Autor, 2015

A partir da viscosidade intrínseca pôde-se calcular a concentração crítica, que foi igual a $5,95 \text{ g.L}^{-1}$. Isso quer dizer que abaixo desse valor de concentração as cadeias estão separadas entre si, fazendo com que se comportem mais ou menos de maneira independente e as interações entre polímero e solvente sejam favorecidas, chamando-se de regime diluído. Quando a concentração é acima da concentração crítica, as cadeias de polímero estão próximas umas das outras, favorecendo as interações intermoleculares, neste caso chama-se de regime semidiluído, onde a mobilidade das moléculas é bastante reduzida em comparação ao regime diluído. A uma concentração muito maior que a concentração crítica, a solução entra num regime chamado concentrado, onde os segmentos da cadeia do polímero não possuirão grande mobilidade comparado aos outros regimes (Teraoka, 2002). A Figura 20 mostra as soluções em regime diluído, semidiluído e concentrado.

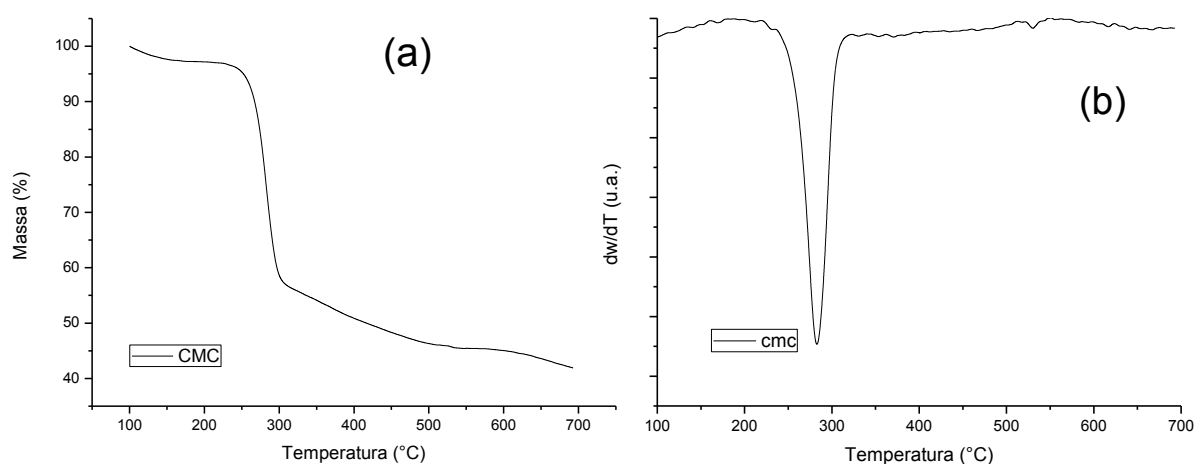
Figura 20- Soluções de polímero em forma de bastão (cadeia rígida): solução diluída ($c \ll c^*$), solução a concentração crítica ($c \cong c^*$) e solução concentrada ($c \gg c^*$)

Fonte: Teraoka, 2002

5.2.4 Termogravimetria

A Figura 21 apresenta as curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a CMC. A degradação térmica da CMC ocorre em apenas um estágio, na faixa de 235,35 a 303,08 °C com uma perda de massa de 42,43% (Bokias *et al.*, 2001; Vasile *et al.*, 2004) e um pico de DTG a 282,95 °C, que corresponde à região de degradação de polissacarídeos.

Figura 21- Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a CMC



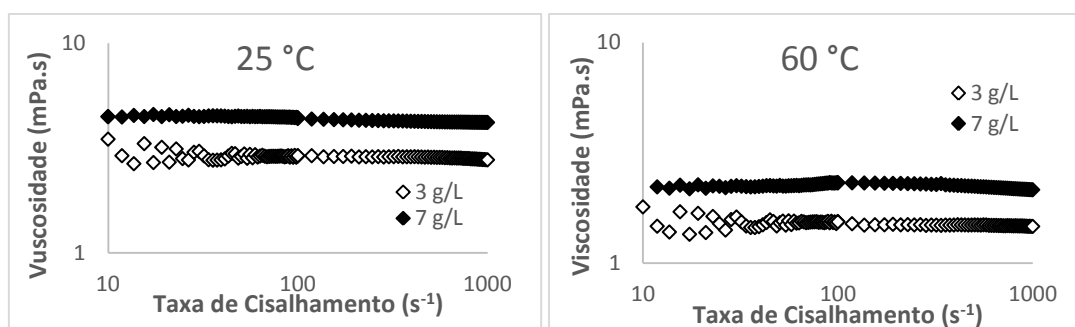
Fonte: Autor, 2015

5.2.5 Reologia

5.2.5.1 Influência da concentração e da temperatura

A partir do valor de c^* obtido por viscosimetria ($5,95 \text{ g.L}^{-1}$), foram escolhidas duas concentrações de polímero, 3 e 7 g.L^{-1} , que são abaixo e acima, respectivamente, da concentração crítica da CMC. A Figura 22 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a CMC, nas concentrações de 3 e 7 g.L^{-1} e temperaturas de 25 e 60 °C. Pode-se perceber que quanto maior a concentração de polímero maior a viscosidade da solução, em ambas as temperaturas. Isso pode ser explicado em função do aumento da quantidade de moléculas no meio.

Figura 22- Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da CMC a 25 e 60 °C



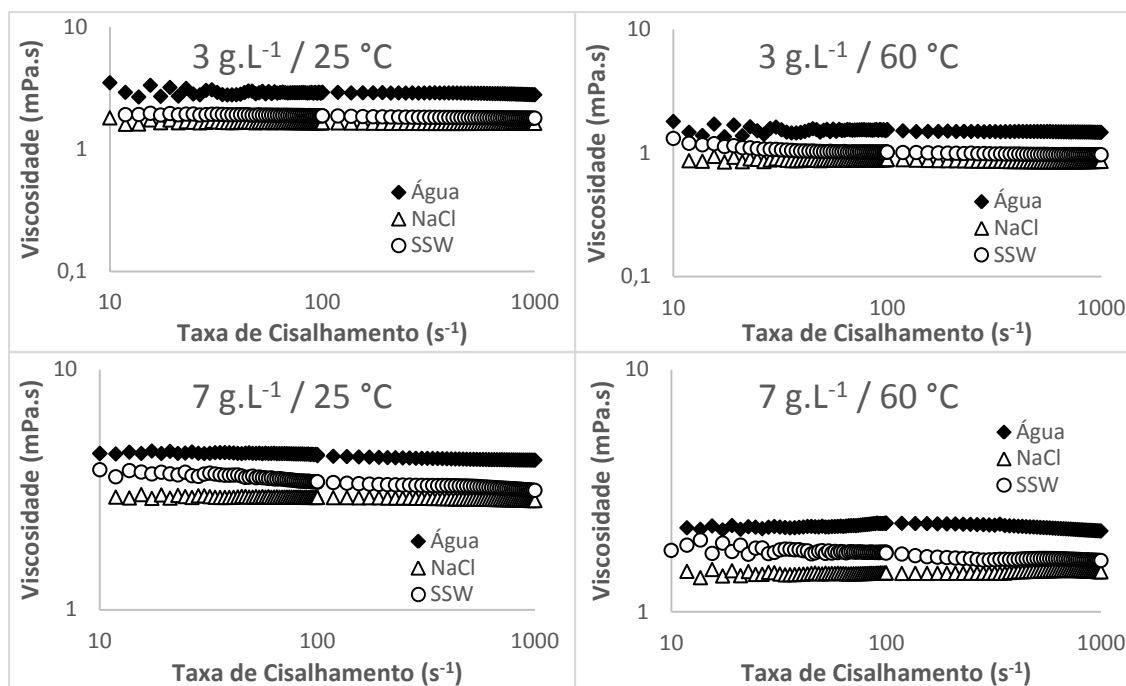
Fonte: Autor, 2015

Com o aumento na temperatura, ocorre uma diminuição na viscosidade, para as duas concentrações avaliadas. Este comportamento pode ser atribuído pelo aumento dos movimentos brownianos das moléculas, em função do acréscimo em energia cinética provocado pelo incremento da temperatura (Giap, 2010).

5.2.5.1 Influência da adição de sais monovalentes e divalentes

A Figura 23 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a CMC, com concentrações de 3 e 7 g.L⁻¹; 25 e 60 °C; e em água deioizada, NaCl 0,5 mol.L⁻¹ e água do mar sintética (SSW). Pode-se notar que a viscosidade em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ é menor do que a viscosidade em água, para ambas as concentrações, pois a presença de sais faz com que os grupos carboxilato da CMC sejam blindados, diminuindo a repulsão eletrostática, fazendo com que o volume hidrodinâmico da molécula seja menor, causando, assim, um decréscimo na viscosidade. Entretanto, comparando as curvas em NaCl e em SSW, percebe-se que a viscosidade é maior na solução de SSW, embora ela tenha uma maior força iônica. Nesse caso, a presença de cátions bivalentes pode estar atuando como ponte entre os grupos carboxilato de diferentes cadeias de CMC, promovendo a interação intermolecular e, assim, aumentando a viscosidade da solução polimérica (Wever, Picchioni e Broekhuis, 2011).

Figura 23 - Curvas de viscosidade da CMC em 3 g.L⁻¹ a 25 e 60 °C, e em 7 g.L⁻¹ a 25 e 60 °C



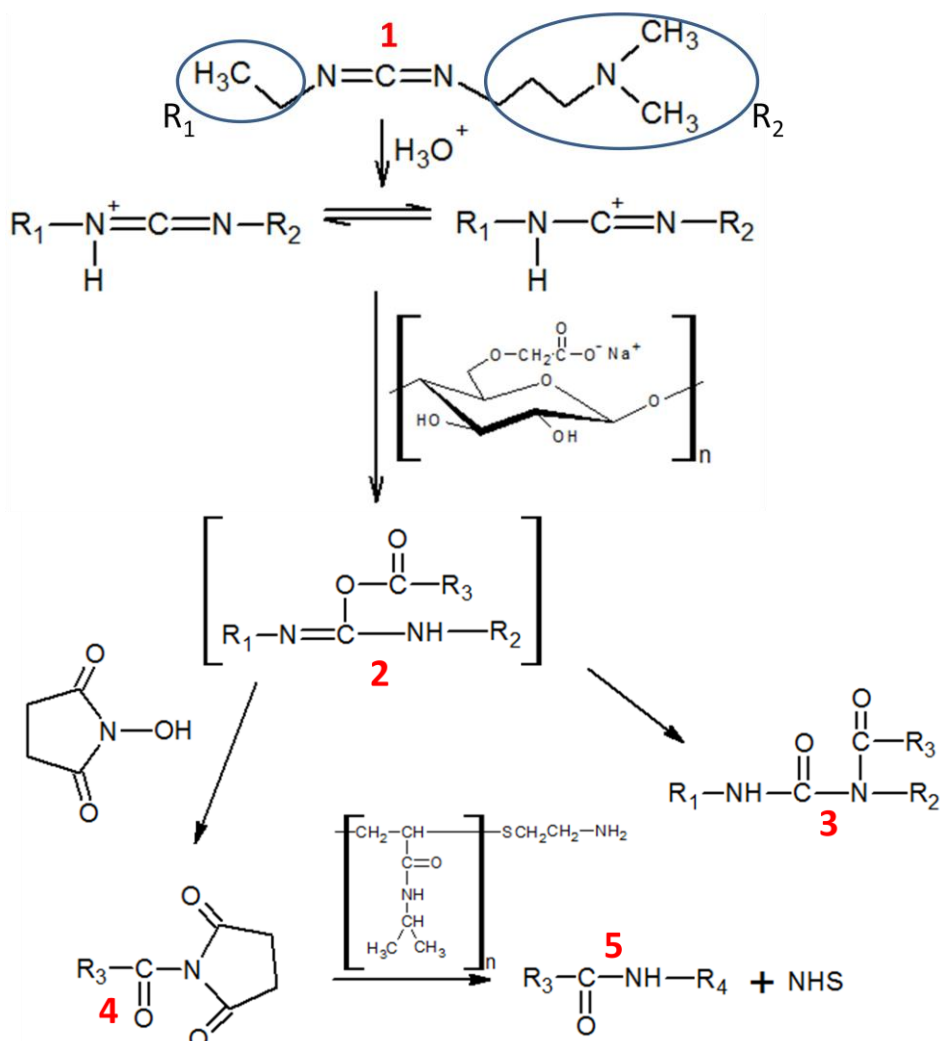
Fonte: Autor, 2015

5.3 CMC-g-PNIPAM

5.3.1 Síntese

A Figura 24 mostra o mecanismo da enxertia de cadeias de PNIPAM-NH₂ na CMC. O iniciador EDC (1) em meio aquoso ácido é protonado, ficando em equilíbrio. Sendo que, o intermediário em que o carbono está protonado irá reagir com o grupo carboxilato da CMC, formando o intermediário (2). O intermediário (2) é muito instável, e rapidamente se rearranja no intermediário (3), que é muito estável e não irá reagir. Sendo assim, a presença do NHS é de extrema importância, pois, irá reagir com o intermediário (2), formando o intermediário (4), que é mais estável que o (2), mas ainda passível de reação. Assim, o intermediário (4) irá reagir com o grupo amino da PNIPAM-NH₂, formando o copolímero, com a formação de uma amida (De Vos *et al.*, 1994).

Figura 24 - Mecanismo de formação da CMC-g-PNIPAM

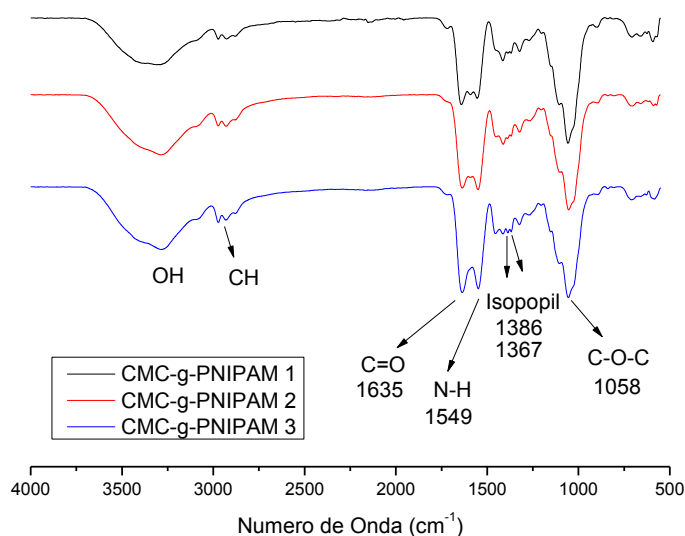


Fonte: Autor, 2015

5.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 25 apresenta o espectro no infravermelho dos três copolímeros CMC-g-PNIPAM. Os picos característicos da PNIPAM podem ser observados, como em torno de 1635 cm⁻¹, onde se encontra a deformação axial do grupo C=O proveniente da amida (amida I); em torno de 1549 cm⁻¹ encontra-se a absorção referente à deformação angular do grupo N-H (amida II). Ainda, em torno de 1455 cm⁻¹ encontram-se absorção de deformação angular dos grupos CH₂, CH₃ e estiramento axial de C-N de amida, e em torno de 1387 cm⁻¹ encontra-se a deformação angular de dimetil geminal (isopropil) da PNIPAM (Do Nascimento Marques *et al.*, 2013). Também, podem ser observadas as bandas características da CMC, como uma larga banda em torno de 3300 cm⁻¹ referente ao estiramento axial dos grupos hidroxila e em torno de 1055 cm⁻¹ encontra-se a ligação C-O (éter) (Lü, Liu e Ni, 2011).

Figura 25 - Espectro na região do infravermelho para a CMC-g-PNIPAM 1, CMC-g-PNIPAM 2 e CMC-g-PNIPAM 3



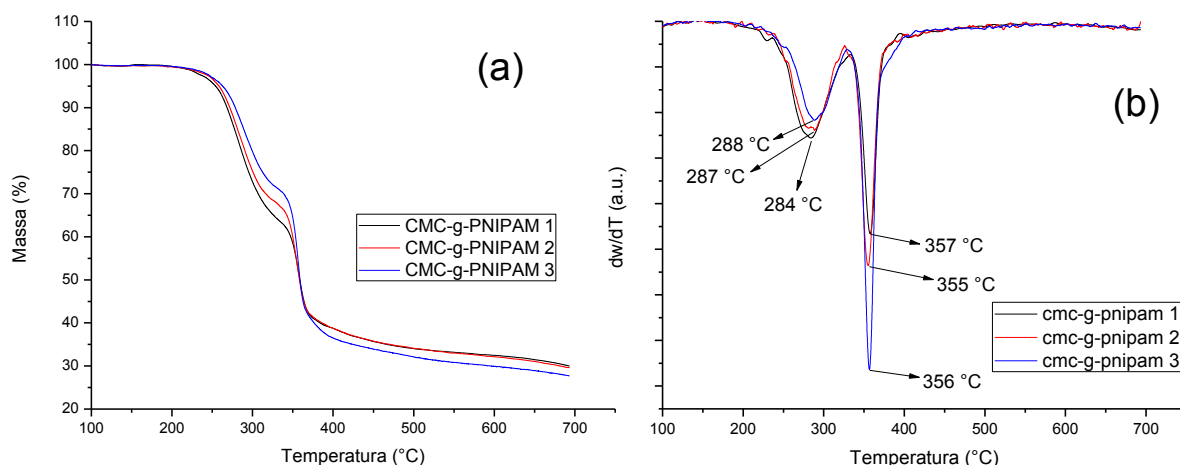
Fonte: Autor, 2015

5.3.3 Termogravimetria

A Figura 26 apresenta as curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para os copolímeros CMC-g-PNIPAM 1, CMC-g-PNIPAM 2 e CMC-g-PNIPAM 3. A degradação térmica dos copolímeros ocorreu em dois estágios, em que a primeira perda de massa se refere à degradação da cadeia principal de CMC e a segunda perda de massa refere-se aos enxertos de PNIPAM (Bokias *et al.*, 2001; Vasile *et al.*, 2004). Para a CMC-g-PNIPAM 1, a primeira perda de massa foi de 31,19% e ocorreu entre 242,60 e 320,83 °C; já a segunda perda de massa foi de 22,69% e ocorreu entre 342,01 e 370,13 °C. Para a CMC-g-PNIPAM 2 a primeira perda de massa foi de 29,19% e ocorreu entre 240,29 e 311,73 °C; o segundo decaimento ocorreu entre 342,1 e 368,63 °C com uma perda de massa de 22,92%. A CMC-g-PNIPAM 3 apresentou perda de massa de 25,95% entre 249,39 e 316,21 °C; a segunda perda foi de 28,29% e ocorreu entre 340,52 e 369,45 °C. Para os picos de termogravimetria diferencial, as temperaturas máximas atingidas para o primeiro decaimento foram de 284, 287 e 288 °C e para o segundo decaimento foram de 357, 355 e 356 °C para os copolímeros CMC-g-PNIPAM 1, CMC-g-PNIPAM 2 e CMC-g-PNIPAM 3, respectivamente. Percebe-se que os valores são bem próximos, o que pode ser atribuído a um grau de enxertia parecido para todos os copolímeros. Mesmo com enxertos de tamanhos diferentes, o pico referente às cadeias de PNIPAM não apresentaram diferença significativa

de temperatura, pois a quantidade de PNIPAM utilizada na síntese é muito pequena comparada com a quantidade de CMC.

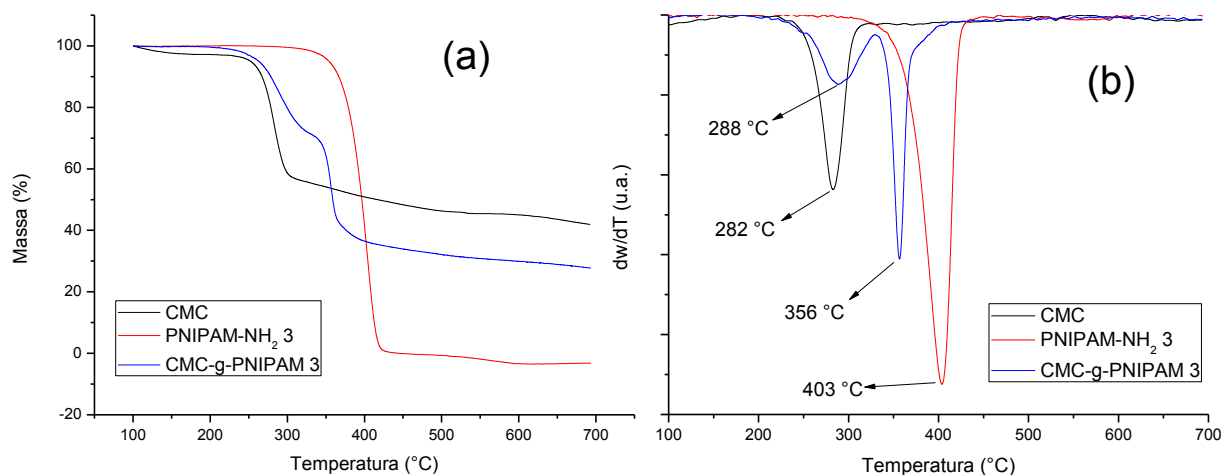
Figura 26 - Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para CMC-g-PNIPAM 1, CMC-g-PNIPAM 2 e CMC-g-PNIPAM 3



Fonte: Autor, 2015

Com o intuito de evidenciar as diferenças no comportamento de degradação térmica no estado sólido dos copolímeros em relação aos seus precursores, a Figura 27 exibe os gráficos de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a PNIPAM-NH₂ 3, a CMC e CMC-g-PNIPAM 3. A degradação térmica para o copolímero ocorreu em dois estágios, enquanto que ocorreu em apenas um estágio para a CMC e para a PNIPAM-NH₂ 3. Para as curvas de termogravimetria diferencial do copolímero, o primeiro pico foi deslocado para temperaturas mais elevadas quando comparado com a CMC, enquanto que o segundo pico foi deslocado para temperaturas mais baixas comparadas com a PNIPAM-NH₂, sugerindo que a decomposição da cadeia principal e dos enxertos não ocorre independentemente (Bokias *et al.*, 2001; Vasile *et al.*, 2004).

Figura 27 - Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria diferencial (b) para a CMC, PNIPAM-NH₂ 3 e CMC-g-PNIPAM 3

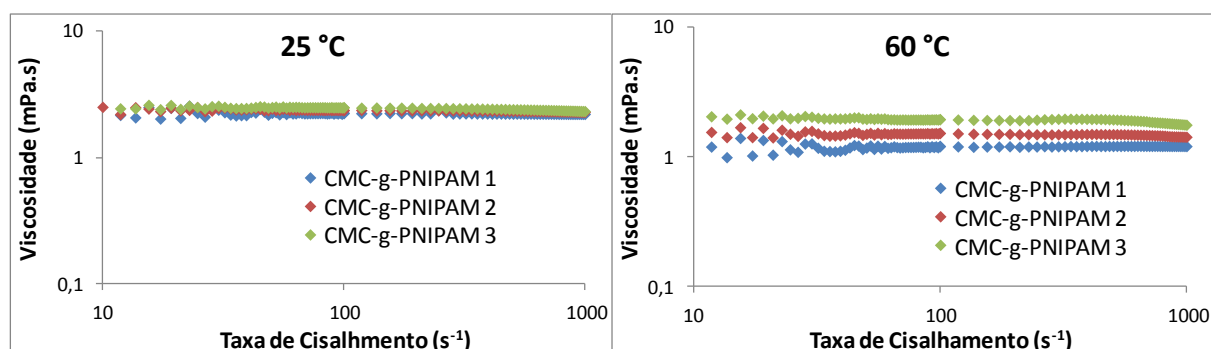


Fonte: Autor, 2015

5.3.8- Reologia

A Figura 28 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os copolímeros, a uma temperatura de 25 e 60 °C com concentração de 3 g.L⁻¹. Pode-se perceber que o copolímero com maior viscosidade entre os três foi a CMC-g-PNIPAM 3, pois, das três PNIPAMs utilizadas nas copolimerizações a PNIPAM 3 apresentou a maior viscosidade por ter possivelmente uma maior massa molar. Assim, com uma cadeia maior o volume hidrodinâmico que as moléculas irão alcançar em solução será maior, possuindo, portanto, uma maior viscosidade.

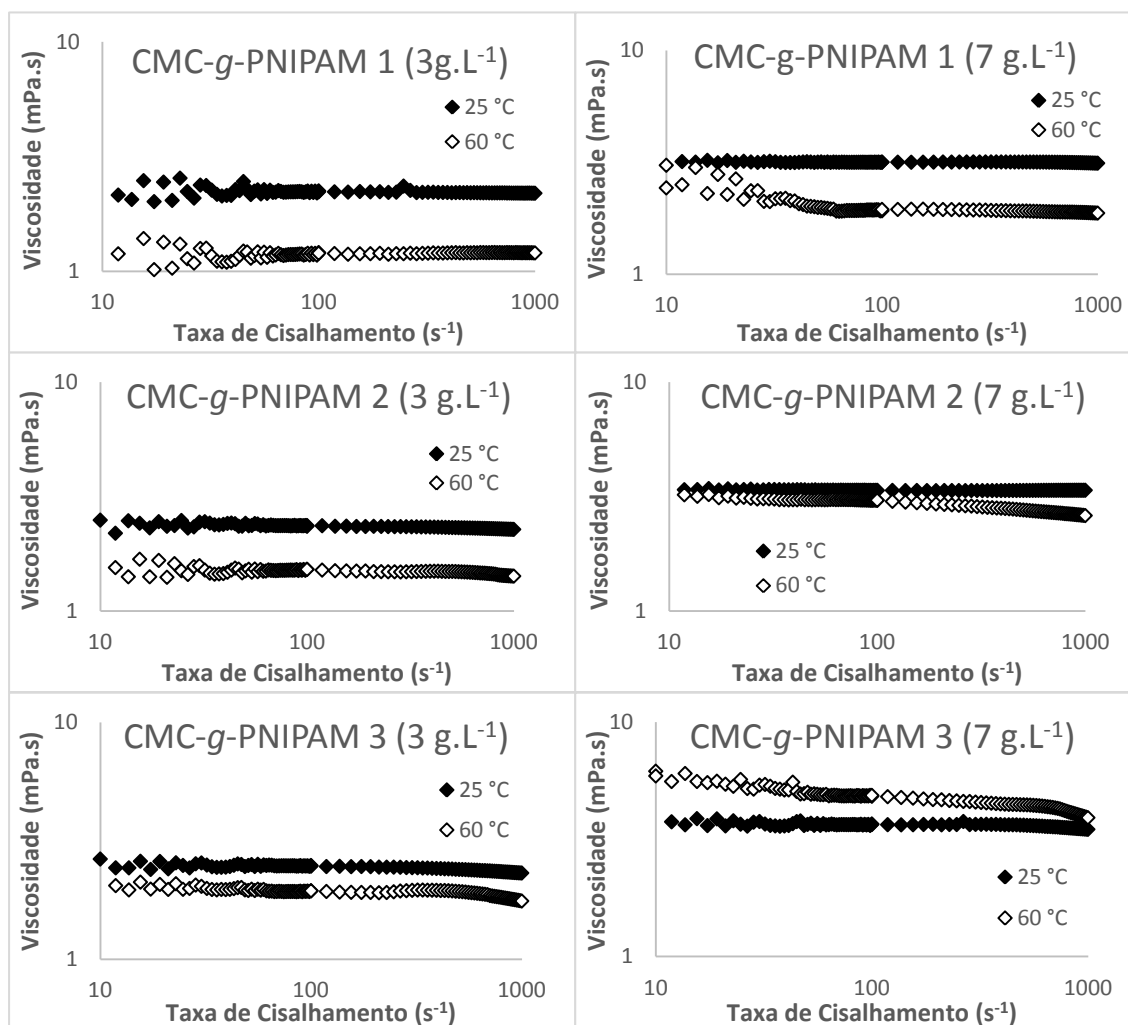
Figura 28- Viscosidade em função da temperatura para os três copolímeros, a 25 e 60 °C e 3 g.L⁻¹



Fonte: Autor, 2015

Em seguida, observou-se o efeito da temperatura nos parâmetros reológicos dos copolímeros em solução. A Figura 29 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os três copolímeros em água deionizada, a 25 e 60 °C e concentrações de 3 e 7 g.L⁻¹. No regime diluído (3 g.L⁻¹), a viscosidade de todos os copolímeros em 25 °C foi maior que em 60 °C. Isso pode ser explicado pelo fato que os movimentos brownianos das moléculas aumentam por causa do aumento da energia cinética provocado pela mudança de temperatura. Por sua vez, no regime semidiluído (7 g.L⁻¹), para os copolímeros CMC-g-PNIPAM 1 e CMC-g-PNIPAM 2 a viscosidade em 25 °C foi maior que a viscosidade em 60 °C., entretanto, para o copolímero CMC-g-PNIPAM 3 a viscosidade foi maior em 60 °C do que em 25 °C. Provavelmente, a PNIPAM enxertada (PNIPAM 3) possui uma maior cadeia (devido ao uso da menor quantidade de AET.HCl), resultando em um maior caráter hidrofóbico. Assim, como no regime semidiluído as interações polímero/polímero são favorecidas e o copolímero CMC-g-PNIPAM 3 apresenta um maior caráter hidrofóbico, com o aumento da temperatura o volume hidrodinâmico das moléculas será maior em temperaturas maiores, acarretando um incremento na viscosidade em relação a temperaturas mais baixas. Portanto, o copolímero escolhido para um futuro teste em meio poroso visando avaliar a recuperação de petróleo foi o copolímero CMC-g-PNIPAM 3. Além disso, comparando os três copolímeros, à medida que se aumenta a concentração a curva de 60 °C acaba se aproximando da curva de 25 °C, devido a maior quantidade de moléculas presente no meio, aumentando o caráter hidrofóbico, gerando um incremento na viscosidade; e na medida em que se aumenta a cadeia da PNIPAM enxertada, as curvas também vão se aproximando, e no caso do copolímero com PNIPAM 3, a curva de 60 °C acaba ultrapassando a de 25 °C, pois a PNIPAM 3 é a que possui o maior caráter hidrofóbico. Assim, com o aumento da temperatura, a agregação dos grupos isopropil será mais acentuada, ocasionando uma viscosidade a 60 °C superior que a 25 °C, em 7 g.L⁻¹.

Figura 29- Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os três copolímeros, com concentrações de 3 e 7 g.L⁻¹ e temperaturas de 25 e 60 °C



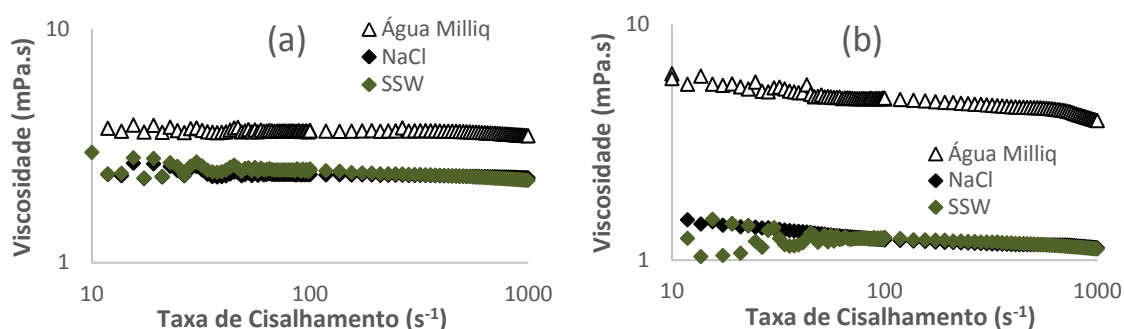
Fonte: Autor, 2015

5.3.8.1 Análise reológica para o copolímero CMC-g-PNIPAM 3

O copolímero CMC-g-PNIPAM 3 foi o escolhido para futuros testes de recuperação avançada de petróleo. Sendo assim, foram feitos os estudos reológicos em solventes com presença de sais e uma varredura de temperatura para avaliar melhor seus parâmetros reológicos. A Figura 30 mostra o efeito da força iônica sobre o polímero. Pode-se perceber que quanto maior a força iônica do meio menor será a viscosidade, e quanto maior a temperatura em que isso ocorre, a viscosidade será muito menor. Em presença de sal, as cargas presentes na CMC serão blindadas, diminuindo a repulsão eletrostática que irá diminuir o volume hidrodinâmico da molécula, provocando um decréscimo da viscosidade. Além disso, os grupos hidrofóbicos presentes na PNIPAM tendem a se agregar muito mais,

protegendo-se do sal, diminuindo também seu volume hidrodinâmico. O aumento da temperatura favorece mais ainda esse comportamento.

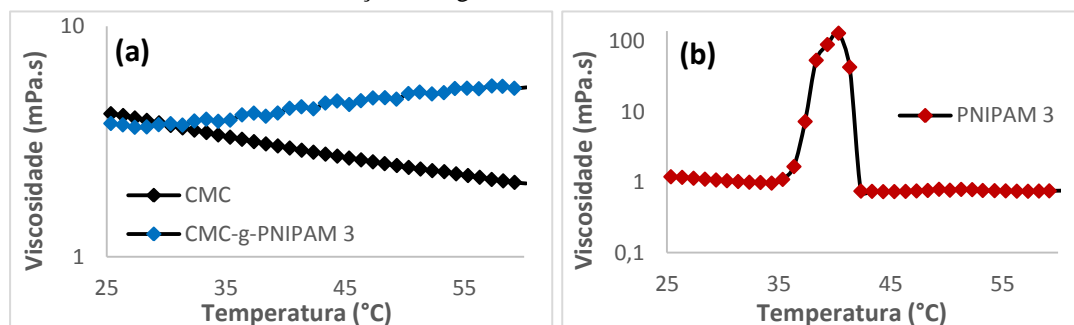
Figura 30- Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a CMC-g-PNIPAM 3 com concentração de 7 g.L^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) e em água deionizada, solução de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução de água do mar sintética (SSW)



Fonte: Autor, 2015

A Figura 31 (a) e (b) mostra uma varredura de temperatura para a CMC, PNIPAM 3 e CMC-g-PNIPAM 3. Pode-se perceber que para a CMC, quanto maior temperatura menor a viscosidade, isso ocorre pois quanto maior a temperatura mais a moléculas estarão separadas devido ao um incremento na energia cinética, assim, a viscosidade diminui (Giap, 2010). A PNIPAM 3 a medida em que se aumenta a temperatura, a viscosidade aumenta devido a agregação dos grupos hidrofóbicos presentes na cadeia, aumentando o volume hidrodinâmico da cadeia e consequentemente aumentando a viscosidade. Entretanto, quanto mais se aumenta a temperatura, os grupos hidrofóbicos irão se agregar de uma maneira tão forte, que o polímero precipita, deixando de conferir viscosidade ao meio (De Lima *et al.*, 2012). Para o copolímero CMC-g-PNIPAM 3 a medida em que se aumenta temperatura, a viscosidade também vai crescendo, porém, diferentemente da PNIPAM 3, o copolímero não precipita devido a cadeia de CMC impedir que isso ocorra (Bokias *et al.*, 2001).

Figura 31- Varredura de temperatura para CMC, PNIPAM 3 e CMC-g-PNIPAM 3 em água deionizada, com concentração de 7 g.L^{-1} e taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}



Fonte: Autor, 2015

CONCLUSÕES

A partir dos resultados mostrados nesse trabalho pode-se concluir que as poli(*N*-isopropilacrilamida)s com terminação amino sintetizadas apresentam propriedades diferentes entre si, devido à concentração de agente de transferência de cadeia utilizado durante a polimerização. Por meio dos espectros no infravermelho, foi possível observar a presença das bandas características da PNIPAM-NH₂. Pelas análises de termogravimetria, as temperaturas de degradação para as três PNIPAMs foram diferentes entre si, evidenciando que os polímeros possivelmente apresentam tamanhos de cadeias diferentes. O número de grupos amino terminais por grama de PNIPAM foi maior para o polímero sintetizado com maior quantidade de iniciador, o que pode ser atribuído ao menor tamanho das cadeias (menor massa molar), pois, em uma mesma quantidade de polímero, quanto menor o tamanho das cadeias, maior será a quantidade de grupos amino presentes nesta amostra. O comportamento reológico também foi influenciado pela quantidade de agente de transferência de cadeia usado, sendo que quanto menor a quantidade de AET.HCl utilizado, maior a viscosidade da solução. Além disso, o polímero sintetizado com a menor quantidade de AET.HCl (PNIPAM 3) apresentou precipitação macroscópica a 40 °C, enquanto os outros dois apenas turvaram, indicando uma maior massa molar da PNIPAM 3 em relação à PNIPAM 2 e PNIPAM 1.

A CMC utilizada para a enxertia dos copolímeros apresentou as propriedades esperadas. A partir do espectro no infravermelho foi possível observar as bandas características. Pela titulação condutimétrica foi possível calcular o grau de substituição, sendo um parâmetro importante para se calcular as proporções a serem utilizadas nas sínteses de copolimerização. A partir dos valores de tempos de escoamento obtidos através da viscosimetria capilar, foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média e a concentração crítica, que é muito importante para os estudos reológicos. O comportamento reológico foi influenciado pela concentração e temperatura, quanto maior a concentração maior a viscosidade e quanto maior a temperatura menor a viscosidade. Além disso, a viscosidade também foi influenciada pela força iônica, onde, na presença de íons monovalentes a viscosidade foi menor em comparação com a água, e em presença de íons bivalentes a viscosidade foi maior em comparação com os íons monovalentes.

Os copolímeros sintetizados apresentaram propriedades diferentes entre si devido ao tamanho de PNIPAM enxertada. Pelos espectros no infravermelho, foi possível observar a presença das bandas características da CMC e PNIPAM. As análises de termogravimetria mostraram que ao contrário dos precursores que tem uma etapa de degradação térmica, os

copolímeros possuem duas etapas de degradação térmica, sendo valores acima e abaixo em relação à CMC e à PNIPAM, indicando que as etapas de degradação da cadeia principal e do enxerto são interdependentes. O comportamento reológico também foi influenciado pelo tamanho do enxerto, sendo que quanto maior a cadeia de PNIPAM utilizada maior a viscosidade da solução. Além disso, o copolímero CMC-g-PNIPAM 3 foi escolhido para futuros testes de recuperação aumentada de petróleo, já que foi o único a apresentar uma viscosidade em 60 °C maior do que a 25 °C em regime semidiluído e em altas taxas de cisalhamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUBRY, T. et al. Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer. **Journal of Rheology**, v. 47, n. 2, p. 577-587, 2003. ISSN 01486055 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0038342111&partnerID=40&md5=e2368910132bbf7a700ad128f15cf352> >.

BAJPAI, A. K. et al. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 11, p. 1088-1118, 2008. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-55849090299&partnerID=40&md5=42c3c262dc300963e8f02b114cb9441d> >.

BOKIAS, G.; DURAND, A.; HOURDET, D. Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 199, n. 7, p. 1387-1392, 1998. ISSN 10221352 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000732135&partnerID=40&md5=1635f18aa2658a0cc04de54f909ce85f> >.

BOKIAS, G. et al. Synthesis and aqueous solution properties of novel thermoresponsive graft copolymers based on a carboxymethylcellulose backbone. **Macromolecules**, v. 34, n. 14, p. 4958-4964, 2001. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035800297&partnerID=40&md5=164339df278fca07746aa26953dc7756> >.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda 2002.

CAPITANI, D.; PORRO, F.; SEGRE, A. L. High field NMR analysis of the degree of substitution in carboxymethyl cellulose sodium salt. **Carbohydrate Polymers**, Exeter, United Kingdom, v. 42, n. 3, p. 283-286, 2000. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033872858&partnerID=40&md5=e07338a97501648e8ce4c0441e949656> >.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros**, v. 9, p. 70-77, 1999. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281999000200015&nrm=iso >.

CHAI, M. N.; ISA, M. I. N. **The Oleic Acid Composition Effect on the Carboxymethyl Cellulose Based Biopolymer Electrolyte**. Journal of Crystallization Process and Technology. 3: 1-4 p. 2013.

CHEABURU, C. N. et al. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III. Solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3340-3348, 2013. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870566511&partnerID=40&md5=700b38e2542de1b3640a1fd7ff1d6810> >.

CHEN, Q. et al. Thermoviscosifying polymer used for enhanced oil recovery: Rheological behaviors and core flooding test. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 391-401, 2013. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878519946&partnerID=40&md5=47d16d685c0b81803c8d35b658337c1b> >.

DE LAS HERAS ALARCÓN, C.; PENNADAM, S.; ALEXANDER, C. Stimuli responsive polymers for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 3, p. 276-285, 2005. ISSN 03060012 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-15944417455&partnerID=40&md5=26807bbe6a3bd475c3962fae6d22c7e8> >.

DE LIMA, B. V. et al. Temperature-induced thickening of sodium carboxymethylcellulose and poly(N-isopropylacrylamide) physical blends in aqueous solution. **Polymer Bulletin**, v. 69, n. 9, p. 1093-1101, 2012. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870052950&partnerID=40&md5=ade18f02d7102d5752a7043d58a9f6c1> >.

DE VOS, S. et al. Synthesis and characterization of poly(acrylamide)-graft-poly(ethylene oxide-co-propylene oxide). **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2644-2650, 1994. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0006285293&partnerID=40&md5=89a1731cee3e7077b1b6d9a778e3d09e> >.

DIMITROV, I. et al. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 11, p. 1275-1343, 2007. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34848813257&partnerID=40&md5=e9f3d3eaf06accb17ed3239e4c341321> >.

DO NASCIMENTO MARQUES, N. et al. Temperature and pH effects on the stability and rheological behavior of the aqueous suspensions of smart polymers based on N-isopropylacrylamide, chitosan, and acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 1, p. 334-345, 2013. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876297172&partnerID=40&md5=a6c8f81fc02889ec81f63445bb4f6ef4> >.

DURAND, A.; HOURDET, D. Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains. **Polymer**, Exeter, United Kingdom, v. 40, n. 17, p. 4941-4951, 1999. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032805815&partnerID=40&md5=26389d6c96dc353536d79ff78a2e8b28> >.

FILHO, J. F. D. S. **Estudo dos Parâmetros de Síntese do Gel Poli(N-isopropilacrilamida)** Belo Horizonte. 2005

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. M. et al. FTIR quantitative characterization of chemically modified polypropylenes containing succinic grafted groups. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, NY, United States, v. 73, n. 14, p. 2837-2847, 1999. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0343496829&partnerID=40&md5=74d27c8bb065f4f08b0c20ad2afba54f> >.

GIAP, S. G. E. **The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature.** *Journal of Physical Science*. 21: 29-39 p. 2010.

GIL, E. S.; HUDSON, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 29, n. 12, p. 1173-1222, 2004. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-9544254878&partnerID=40&md5=49ce46f25b418bdcc225488585b9422c> >.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions. **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2624-2630, 1994. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001178393&partnerID=40&md5=5a908fab30f85ca3d2bc20d04ef21f28> >.

_____. Synthesis of thermoassociative copolymers. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2535-2547, 1997. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031143301&partnerID=40&md5=115ca75ff77b8c90fb401a6d81f81cf7> >.

HUGHES, T. L.; JONES, T. G. J.; HOUWEN, O. H. Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss. **SPE Drilling and Completion**, v. 8, n. 3, p. 157-164, 1993. ISSN 10646671 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0027657921&partnerID=40&md5=55ed014d7f908e3b797180e7b883ab50> >.

LIU, R.; FRAYLICH, M.; SAUNDERS, B. R. Thermoresponsive copolymers: From fundamental studies to applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 6, p. 627-643, 2009. ISSN 0303402X (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67349103752&partnerID=40&md5=e446760756186881783de0fb05e5d679> >.

LÜ, S.; LIU, M.; NI, B. Degradable, injectable poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with low gelation concentrations for protein delivery application. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 241-250, 2011. ISSN 13858947 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81155160935&partnerID=40&md5=b6ab2da880e2ad77b6e3c0899a87340c> >.

MAHARJAN, P. et al. Novel chromatographic separation - The potential of smart polymers. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, n. 2, p. 232-242, 2008. ISSN 14668564 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-38949120467&partnerID=40&md5=79edfa35957aefe37298637a2d6bc8c3> >.

MAIA, A. M. S. et al. **DERIVADOS DE CARBOXIMETILCELULOSE COM POLI (N-ISOPROPILACRILAMIDA): EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS.** *12º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Florianópolis 2013.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª edição revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999a.

_____. **Introdução a Polímeros**. 2ª. EDITORA EDGARD BLÜCHER LTDA, 1999b.

MEDEIROS, S. F. et al. Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 403, n. 1-2, p. 139-161, 2011. ISSN 03785173 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78650178600&partnerID=40&md5=91ed038f29c4d242928a336fb0455205> >.

OLIVEIRA, A. F. et al. Potassium ions release from polysaccharide films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 2, p. 211-216, 2011. ISSN 01035053 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79751489894&partnerID=40&md5=19889aad8b65d957b6235630a9c99395> >.

PATRIZI, M. L. et al. ATRP synthesis and association properties of temperature responsive dextran copolymers grafted with poly(N-isopropylacrylamide). **European Polymer Journal**, v. 45, n. 10, p. 2779-2787, 2009. ISSN 00143057 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70249123154&partnerID=40&md5=22a11bb6c6e78d03c007aa0d5fb262bd> >.

PETIT, L. et al. Responsive hybrid self-assemblies in aqueous media. **Langmuir**, v. 23, n. 1, p. 147-158, 2007. ISSN 07437463 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33846373310&partnerID=40&md5=b05c0167f8e3935b58ee67bb696397f9> >.

_____. Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media. **Polymer**, v. 48, n. 24, p. 7098-7112, 2007. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-35748946361&partnerID=40&md5=2cb417c715d6f9a064e127b39460693e> >.

PRABAHARAN, M.; MANO, J. F. A novel pH and thermo-sensitive N,O-carboxymethyl chitosan-graft-poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel for controlled drug delivery. **E-Polymers**, p. 1-14, 2007. ISSN 16187229 (ISSN).

RECILLAS, M. et al. Thermoresponsive behavior of chitosan-g-N-isopropylacrylamide copolymer solutions. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1633-1641, 2009. ISSN 15257797 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67049132623&partnerID=40&md5=a9d16cf6b2a08ae2a506d4bdcf74b27d> >.

SCHILD, H. G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. **Progress in Polymer Science**, v. 17, n. 2, p. 163-249, 1992. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0004991063&partnerID=40&md5=a6c73a0436f7767dd1ee352abeb0c995> >.

SEETAPAN, N. et al. Linear viscoelasticity of thermoassociative chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer. **Rheologica Acta**, v. 45, n. 6, p. 1011-1018, 2006. ISSN 00354511 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33747517562&partnerID=40&md5=fea693943e388d59d11a3eadfdb28ab> >.

SHI, H. Y. et al. Synthesis and characterization of water-soluble cellulose derivatives with thermo- and pH-sensitive functional groups. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 1109-1113, 2007. ISSN 10601325 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34547959021&partnerID=40&md5=5014d09b851a4132a7d63a1da51b798e> >.

SILVA, F. C. D. **Reologia do suco de acerola: efeito da concentração e da temperatura**. 2000. (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, G. B. **Química Orgânica**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

SUN, S. et al. Chain collapse and revival thermodynamics of poly(N - isopropylacrylamide) hydrogel. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 30, p. 9761-9770, 2010. ISSN 15206106 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955454238&partnerID=40&md5=62fa6c67675dca946e95949fa0472bd5> >.

TAM, K. C.; WU, X. Y.; PELTON, R. H. Viscometry-a useful tool for studying conformational changes of poly(N-isopropylacrylamide) in solutions. **Polymer**, v. 33, n. 2, p. 436-438, 1992. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026678872&partnerID=40&md5=39a6e20d10022cd73a937ba555e27294> >.

TANG, J. et al. Synthesis and properties of temperature-responsive chitosan by controlled free radical polymerization with chitosan-RAFT agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, n. 4, p. 383-389, 2008. ISSN 01418130 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-52949145621&partnerID=40&md5=9f56f1339126c75455e3da5145db60ba> >.

TERAOKA, I. **Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties**. Nova York: John Wiley & Sons, 2002. 332 ISBN 0-471-22451-0.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência 2004.

TIZZOTTI, M. et al. Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6843-6852, 2010. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955726039&partnerID=40&md5=0e52fc87d186eb486e8d30ef179450bd> >.

VASILE, C. et al. Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N- isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 6, p. 1209-1215, 2004. ISSN 00143057 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2342659750&partnerID=40&md5=dbd4992d1686beca632e22eed15f6cf0> >.

VIRTANEN, O. L. J.; ALA-MUTKA, H. M.; RICHTERING, W. Can the Reaction Mechanism of Radical Solution Polymerization Explain the Microgel Final Particle Volume in Precipitation Polymerization of N-Isopropylacrylamide? **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 216, n. 13, p. 1431-1440, 2015. ISSN 10221352 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84934440552&partnerID=40&md5=5302cce78c2ce38be5a3034b10f36c78> >.

WEI, H. et al. Thermo-sensitive polymeric micelles based on poly(N-isopropylacrylamide) as drug carriers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 893-910, 2009. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-69249211344&partnerID=40&md5=3ee097925f4cdf3883538f7594e37e05> >.

WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 11, p. 1558-1628, 2011. ISSN 00796700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79960565981&partnerID=40&md5=703d619bcd17c212c404a1f3753b1a81> >.

WU, X. Y. et al. Poly(N-isopropylacrylamide). I. Interactions with sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 957-962, 1993. ISSN 0887624X (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0027557822&partnerID=40&md5=a6b33054f481c4d0181c0ae405ce559d> >.

YOHANNES, G. et al. Characterisation of poly(N-isopropylacrylamide) by asymmetrical flow field-flow fractionation, dynamic light scattering, and size exclusion chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 5, p. 435-442, 2005. ISSN 16159306 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-17344363903&partnerID=40&md5=849ab312c44822464c2d269312d26506> >.