



ENCAPSULAMENTO DE AGENTES INIBIDORES DE CORROSÃO PARA
LIBERAÇÃO GRADUAL EM POÇOS DE PETRÓLEO

Diulia Caroline Quites Rodrigues

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

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

Rio de Janeiro
Outubro de 2017

ENCAPSULAMENTO DE AGENTES INIBIDORES DE CORROSÃO PARA
LIBERAÇÃO GRADUAL EM POÇOS DE PETRÓLEO

Diulia Caroline Quites Rodrigues

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

Examinada por:

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

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. Yure Gomes de Carvalho Queiros, D.Sc.

Dr. Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2017

Rodrigues, Diulia Caroline Quites

Encapsulamento de Agentes Inibidores Corrosão para Liberação Gradual em Poços de Petróleo / Diulia Caroline Quites. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVI, 102 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 99 - 104.

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

*“Commit to the Lord whatever you do,
and He will establish your plans.”*

Proverbs 16.3

Agradecimentos

A Deus, pelo constante cuidado e pelas incríveis experiências e oportunidades concedidas.

A meus pais, Maria da Conceição e Nilson, por terem me apoiado e incondicionalmente acreditado em mim, mesmo quando eu mesma não acreditei.

A minha irmã Diuliene e ao meu irmão Ícaro, que sempre me motivaram a seguir os meus sonhos.

A meus orientadores José Carlos e Márcio pelas orientações e conselhos.

Aos companheiros do LMSCP, EngePOL, GRIFT e LADEQ pela convivência descontraída e pela colaboração no desenvolvimento da pesquisa.

A CAPES e a CNPq pelo auxílio financeiro.

A meus amigos pelas legendarias aventuras vividas no Rio de Janeiro, a tão sonhada cidade maravilhosa!

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

ENCAPSULAMENTO DE AGENTES INIBIDORES DE CORROSÃO PARA LIBERAÇÃO GRADUAL EM POÇOS DE PETRÓLEO

Diulia Caroline Quites Rodrigues

Outubro/2017

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Tratamentos químicos com inibidores de corrosão são bastante empregados na indústria petrolífera com o intuito de diminuir os custos e os riscos operacionais relacionados ao processo de corrosão. Entretanto, os métodos convencionais de injeção desses agentes nos poços de petróleo apresentam eficiência comprometida principalmente devido a perdas e à distribuição não homogênea nos dutos e equipamentos. Uma alternativa promissora é o encapsulamento de inibidores de corrosão em matrizes poliméricas para a liberação gradual do ativo. Dentre os componentes ativos usados em inibidores de corrosão destacam-se as imidazolinas oleicas pela alta eficiência anticorrosiva. No presente trabalho foram estudadas as condições de polimerização de metacrilato de metila (MMA) e de estireno (S) na presença das imidazolinas 18OH e 18NH. Por meio de reações de polimerização em suspensão, foram obtidas partículas de MMA carregadas com os agentes em diversas concentrações. Posteriormente, foram realizados testes qualitativos de liberação dos compostos, a fim de avaliar a viabilidade da aplicação real do produto. Os resultados obtidos atestam a liberação gradual das imidazolinas em meio oleoso, encorajando assim o desenvolvimento da aplicação.

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

ENCAPSULATION OF CORROSION INHIBITORS AGENTS FOR GRADUAL
RELEASE IN PETROLEUM WELLS

Diulia Caroline Quites Rodrigues

October/2017

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Chemical treatments with corrosion inhibitors are widely used in the petroleum industry in order to reduce costs and operational risks related to the corrosion process. However, conventional methods used for injection of these agents into oil wells present relatively low efficiency, mainly due to losses and non-homogeneous distribution. A promising alternative for more efficiency use of corrosion inhibitors is its encapsulation in polymer matrices for gradual release. Particularly, oleic imidazolines are among the most active components for corrosion inhibition due to their high efficiency. In the present work, methyl methacrylate (MMA) and styrene (S) polymerizations, were performed in the presence of imidazolines. MMA particles loaded with different concentrations of corrosion inhibitors were prepared by suspension polymerization. Subsequently, release assays were carried out to evaluate the process viability. The obtained results indicate that the encapsulated imidazolines are released in oily media, encouraging the development of the application.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas.....	xvi
Capítulo 1	1
Introdução	1
<i>1.1 Motivação</i>	<i>1</i>
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	4
<i>1.2 Organização do Texto</i>	<i>4</i>
Capítulo 2	6
Revisão da Literatura.....	6
2.1 <i>Corrosão.....</i>	6
2.1.1 Caracterização do Processo de Corrosão nos Poços de Petróleo e Gás	7
2.2 <i>Inibidores de Corrosão.....</i>	10
2.2.1 Inibidores de Corrosão Comerciais	11
2.2.1.1 Imidazolinas Oleicas e Mecanismo de Ação.....	12
2.2.2 Métodos Convencionais de Aplicação de Inibidores de Corrosão	15
2.3 <i>Microencapsulamento de Ativos.....</i>	17
2.3.1 Encapsulamento de Ativos na Indústria Petrolífera	19
2.4 <i>Polímeros e Reações de Polimerização.....</i>	22
2.4.1 Mecanismos de Polimerização	23
2.4.2 Iniciadores e o Tempo de Meia Vida.....	25
2.4.3 Inibidores e Retardadores de Polimerização	27
2.4.4 Mecanismos de Polimerização na Presença de Inibidores	28
2.4.3 <i>Técnicas de Polimerização</i>	29
2.4.3.1 Polimerização em Massa	30

2.4.3.2 Polimerização em Suspensão.....	30
2.5 Comentários Finais	33
Capítulo 3	34
Materiais e Métodos	34
3.1. Reações de Polimerização em Massa.....	34
3.1.1 Materiais	34
3.1.1.2 Unidade Experimental	35
3.1.1.3 Demais Equipamentos	35
3.1.2 Metodologia.....	36
3.2 Testes de Polimerização de Imidazolinias.....	39
3.2.1 Materiais	39
3.2.2 Metodologia.....	39
3.3 Reações de Polimerização em Suspensão	40
3.3.1 Materiais	40
3.3.1.1 Unidade Experimental	40
3.3.1.2 Demais Equipamentos	41
3.3.2 Metodologia.....	42
3.4 Caracterização	44
3.4.1 Reações de Polimerização em Massa	44
3.4.1.1 Análise de Conversão	44
3.4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	44
3.4.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	45
3.4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
3.4.2. Reações de Polimerização em Suspensão	46
3.4.2.1 Microscopia Óptica	46
3.4.2.2 Distribuição de Tamanho de Partículas	46
3.4.2.3 Espectrometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-VIS)	46
Capítulo 4	51
Resultados e Discussões.....	51
4.1 Reações de Polimerização em Massa.....	51
4.1.1 Análises de Conversão.....	51
4.1.1.1 Reações de Polimerização de MMA	51
4.1.1.2 Reações de Polimerização de S	61

4.1.1.3 Diferença de Reatividade entre os Iniciadores BPO e AIBN	64
4.1.2 Estabilidade Térmica	64
4.1.2.1 Imidazolinás	64
4.1.2.2 Amostras Poliméricas	65
4.1.3 Distribuição de Massas Molares	67
4.1.3.1 Imidazolinás	67
4.1.3.2 Amostras Poliméricas	68
4.1.4 Termogramas de DSC	71
4.1.4.1 Produtos da Polimerização de MMA com AIBN a 80°C	72
4.1.4.2 Produtos da Polimerização de MMA iniciada por BPO a 80°C	74
4.1.5 Conclusões Parciais	77
4.2 <i>Polimerização em Suspensão</i>	78
4.2.1 Caracterização por Microscopia Óptica	79
4.2.2 Distribuição de Tamanhos de Partículas	82
4.2.3 Testes de Extração	86
4.2.4 Teste de Liberação	88
4.2.5 Tempo de Vida Útil das Partículas	93
Capítulo 5	95
Conclusões e Sugestões	95
5.1 <i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	96
Capítulo 6	98
Referências Bibliográficas	98

Lista de Figuras

Figura 1: Plataformas Abkatún (a) e Vermillion Oil Rig 380 (b), após acidentes. Adaptado de GEOGRAPHIC (2010) e SUSTAITA (2015).....	2
Figura 2: Área de Bodo, Nigéria, vítima de derramamentos de óleo (AMNESTY INTERNATIONAL, 2011).	2
Figura 3: Poço de produção. Adaptação de ALMEIDA (2006).	7
Figura 4: Classificação de inibidores de corrosão. Adaptações de DARIVA e GALIO (2014).	11
Figura 5: Estrutura molecular típica de uma imidazolina oleica. Adaptado de RAMACHANDRAN <i>et al.</i> (1996).	13
Figura 6: Estruturas moleculares das imidazolinas, (a) 18OH e (b) 18NH. Adaptado de LAKELANLABORATORIES LIMITED (2017).	13
Figura 7: Representação da adsorção de uma molécula de imidazolina em uma superfície metálica.	14
Figura 8: Representação da morfologia das micropartículas carregadas com ativos. Adaptado de GHOSH (2006) e JAMEKHORSHID <i>et al.</i> (2014).	18
Figura 9: Publicações científicas relacionadas às principais técnicas de encapsulamento químico e físico-químico. Adaptado de BOH e FRÉRE (2013).	19
Figura 10: Representação esquemática da estrutura molecular do metacrilato de metila e do poli (metacrilato de metila).....	23
Figura 11: Representação esquemática da estrutura molecular do estireno e do poliestireno	23
Figura 12: Reações de decomposição dos iniciadores BPO e AIBN. Adaptações de CROW, 2017.	25
Figura 13: Tempo de meia vida do BPO e AIBN como função da temperatura. Adaptado de SIGMA-ALDRICH (2017).	27
Figura 14: Esquema ilustrativo de reação de polimerização em massa.	30
Figura 15: Esquema representativo de um típico sistema de polimerização em suspensão.	31
Figura 16: Unidade experimental utilizada nas reações de polimerização em massa. ...	36
Figura 17: Representação esquemática da metodologia utilizada para nas reações de polimerização em massa.	37

Figura 18: Unidade experimental empregada nas reações de polimerização em suspensão.....	41
Figura 19: Representação esquemática da metodologia utilizada nas reações de polimerização em suspensão.	43
Figura 20: Esquema ilustrativo dos testes de liberação de agentes em óleo mineral na temperatura de 70°C.	49
Figura 21: Perfis de conversões do MMA em reações de polimerização iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de agente; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.....	52
Figura 22: Amostras obtidas em reações de polimerização de MMA iniciado com BPO a 80 °C na presença de diversas concentrações de imidazolina, 18OH (a) e 18NH (b), após 120 minutos; 1 - PMMA puro, 2 - 0,1%; 3 - 0,5%; 4 - 1%.....	53
Figura 23: Comparação dos perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH e 18NH; (a) 0,1%; (b) 0,5%; (c) 1%.....	54
Figura 24: Comparação dos perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por BPO a 80, 90 e 100 °C, puro e na presença de agentes: (a) PMMA puro, (b) 1% I18OH, (c) 1% I18NH.	55
Figura 25: Comparação dos efeitos inibitórios das imidazolinias 18OH e 18NH sobre as reações de polimerização de MMA iniciadas por BPO: (a) 90 °C e (b) 100 °C.	55
Figura 26: Perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de agente; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.....	56
Figura 27: Amostras obtidas nas reações de polimerizações de MMA iniciada por AIBN a 80 °C, na presença de diversas concentrações de imidazolina, 18OH (a) e 18NH (b), após 120 minutos: 1- PMMA puro, 2 - 0,1%; 3 - 0,5%; 4 - 1%; 5 - 5%; 6 - 11%; 7 - 20%; 8 - 40%.	57
Figura 28: Comparação dos efeitos das imidazolinias 18OH e 18NH sobre a polimerização de MMA iniciada por AIBN a 80 °C: (a) 0,1% ; (b) 0,5%; (c) 1%; (d) 5%; (e)11%; (f) 20% e (g) 40%.....	59
Figura 29: Comparação dos efeitos das imidazolinias 18OH e 18NH sobre a reação de polimerização de MMA iniciada por AIBN: (a) 70°C e (b) 90°C.	60
Figura 30: Perfil de conversão de estireno em reações de polimerização iniciadas por BPO a 100 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH.	61
Figura 33: Amostras obtidas nas polimerizações de estireno iniciadas por BPO a 100 °C na presença de diversas concentrações de imidazolina 18OH após 180 minutos. 1- PS puro, 2 - 0,1% de agente; 3 - 0,5%; 4 - 1%.	62

Figura 32: Perfil de conversão de estireno em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de 0 e 40% de imidazolina 18OH .	63
Figura 33: Amostras obtidas na polimerização de estireno iniciado por AIBN a 80 °C; 1 – PS puro e 2 - 40% de imidazolina 18OH.	63
Figura 34: Perfis de conversão de estireno puro em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80°C e 100 °C.	64
Figura 35: Termogramas de TGA das imidazolinas 18OH e 18NH sem tratamento e após diferentes tratamentos.	65
Figura 36: Termogramas de TGA dos polímeros obtidos por polimerização em massa de MMA iniciada por BPO na presença de 0, 0,1 e 0,5% de imidazolina 18OH (a) e 18NH (b).	66
Figura 37: Termogramas de TGA dos produtos obtidos por polimerização em massa de MMA iniciados por AIBN na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 20, e 40% de imidazolina 18OH (a) e 18NH (b).	67
Figura 38: Distribuições de massas molares das imidazolinas 18OH (a) e 18NH (b) após diferentes tratamentos.	67
Figura 39: Efeito da concentração de agentes nas distribuições de massas molares de PMMA iniciado por BPO a 80 °C, após 120 minutos de reação. (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.	69
Figura 40: Efeito da concentração de agentes nas distribuições de massas molares de PMMA obtido com AIBN a 80°C, após 120 minutos de reação. (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.	70
Figura 41: Análises de DSC; (a) imidazolina 18OH (b) imidazolina 18NH.	71
Figura 42: Primeira rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polimerizações em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0, 0,1 e 0,5% de agentes. (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.	73
Figura 43: Segunda rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polimerizações em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0, 0,1 e 0,5% de agente. (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.	74
Figura 44: Primeira rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polimerizações em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 10, e 40% de agentes; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.	75
Figura 45: Segunda rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polimerizações em massa de MMA iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 10, e 40% de agentes. (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.	76
Figura 46: Produtos obtidos nas reações 3 e 5de polimerização em suspensão; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.	79

Figura 47: Micrografias obtidas pela técnica de campo escuro e objetiva de 5x das partículas produzidas por polimerização em suspensão, realizada com 30% de FO; (a) PMMA puro; (b) 10% I18OH, (c) 10% I18NH.	80
Figura 48: Micrografias obtidas pela técnica de campo escuro e objetiva de 5x das partículas produzidas por polimerização em suspensão, realizada com 10% de FO; (a) PMMA puro; (b) 10% I18OH; (c) 10% I18NH; (d) 20% I18OH; (e) 20% I18NH; (f) 30% I18OH; (g) 30% I18NH; (h) 40% I18OH; (i) 40% I18NH.	81
Figura 49: Distribuições de tamanhos das partículas obtidas nas reações de polimerização em suspensão realizadas com 30 e 10% de fase orgânica. (a) PMMA puro; (b) 10% I18OH; (c) 10% de I18NH.	82
Figura 50: Distribuição de tamanho das partículas obtidas nas polimerizações em suspensão realizadas com 10% de fase orgânica e diversas proporções de agente; (a) I18OH, (b) I18NH.	84
Figura 51: Distribuições de tamanhos das partículas obtidas nas polimerizações de MMA em suspensão realizadas em proporções equivalentes de imidazolina; (a) 10% de agente em 10% FO, (b) 20% de agente em 10% FO, (c) 30% de agente em 10% FO, (d) 40% de agente em 10% FO, (e) 30% de agente em 30% FO.	85
Figura 52: Curva de calibração em etanol; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.	86
Figura 53: Curvas de calibração de agente em óleo mineral; (a) imidazolina 18OH e (b) imidazolina 18NH.	89
Figura 54: Curvas de liberação de imidazolina em óleo mineral a 25°C; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.	90
Figura 55: Liberação de imidazolinas em óleo mineral a 25 °C, em função do tempo; (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.	91
Figura 56: Curva de liberação de imidazolina em óleo mineral a 70 °C; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.	92
Figura 57: Liberação de imidazolinas em óleo mineral a 70 °C, em função do tempo; (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Porcentagem de perda de peso em cupons de aço macio quando imersos nas respectivas soluções ácidas (10%) contendo imidazolina (0,1%) durante 48 horas. Adaptado de LAKELAND LABORATORIES LIMITED (2017).....	15
Tabela 2: Técnicas de encapsulamento de ativos em matrizes poliméricas. Adaptado de GHOSH (2006), HU <i>et al.</i> (2017) e JYOTHI <i>et al.</i> (2017).....	18
Tabela 3: Composições das misturas reacionais das reações de polimerização em massa.	38
Tabela 4: Composições utilizadas nas reações de polimerização em suspensão.	43
Tabela 5: Condições experimentais utilizadas nos testes de liberação de agentes em óleo mineral.....	50
Tabela 6: Massas molares médias e índice de polidispersão dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C na presença de 0,1 e 0,5% de imidazolina 18OH e 18NH.	69
Tabela 7: Massas molares médias e índice de polidispersão dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em massa de MMA com AIBN a 80 °C na presença de imidazolina 18OH e 18NH.....	71
Tabela 8: Viscosidades típicas das imidazolininas 18OH e 18NH e do MMA (LAKELAND LABORATORIES LIMITED, 2017; VETTA QUÍMICA, 2017).	79
Tabela 9: Porcentagem de agente extraído em etanol das reações realizadas com 30% de fase orgânica, após 30 minutos em um banho de ultrassom.....	87
Tabela 10: Porcentagem de agente extraído em etanol das reações realizadas com 10% de fase orgânica, após 30 minutos em um banho de ultrassom.	87
Tabela 11: Tempo de vida útil das partículas obtidas.	93

Lista de Abreviaturas

AIBN	Azobis(isobutironitrila), p. 4
BPO	Peróxido de Benzoíla, p. 4
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura, p. 5
FA	Fase aquosa, p. 42
FO	Fase orgânica, p. 42
GPC	Cromatografia de permeação em gel, p. 5
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência, p. 35
IP	Índice de polidispersão, p. 68
Mn	Massa molar numérica média p. 68
Mw	Massa molar ponderal média, p. 68
MMA	Metacrilato de metila, p. 4
PMMA	Poli(metacrilato de metila), p. 23
PS	Poliestireno, p. 23
PVA	Poli(álcool vinílico), p. 32
S	Estireno, p. 4
TGA	Análise termogravimétrica, p. 5
THF	Tetrahidrofurano, p. 36
UV-VIS	Ultravioleta – visível, p. 5
rpm	Rotações por minute, p. 42
IP	Índice de polidispersão, p. 68
I18OH	Imidazolina 18OH, p. 12
I18NH	Imidazolina 18NH, p. 12

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A corrosão constitui um dos principais desafios para a indústria (POPOOLA *et al.*, 2013). Um estudo realizado entre 1999 a 2001 pela *CC Technologies Laboratories Inc.*, aponta que o custo direto das perdas associadas à corrosão metálica nos Estados Unidos é de US \$ 276 bilhões por ano, valor que representa 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) do país. O estudo ainda estimou de forma conservadora que o custo indireto das mesmas chega a um total de 552 bilhões, o que corresponde a 8% do PIB do país (NACE INTERNATIONAL, 2002). Para a indústria de exploração de óleo e gás, esse estudo estimou que o custo direto das perdas associadas à corrosão é de 1,4 bilhão de dólares por ano, sendo 0,6 bilhão de dólares atribuídos a problemas de tubulação de superfície e a custos de instalação, 0,5 bilhão associados a problemas em tubulações de fundo de poço, e 0,3 bilhão associados a outras despesas relacionadas à corrosão (NACE INTERNATIONAL, 2002). No Brasil, a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACCO) estima que o custo total da corrosão seja de US \$15 bilhões de dólares por ano, correspondentes a 3% do PIB do país (ABRACCO, 2017).

Além do significativo impacto econômico, a corrosão também se apresenta como uma ameaça à segurança das operações industriais (HEIDERSBACH, 2011). Inúmeros acidentes causados pela corrosão de tubulações e equipamentos são conhecidos na indústria petrolífera. Alguns dos acidentes recentes a serem citados são a explosão na plataforma Abkatún em 2015 (Figura 1 (a)), localizada no Golfo do México, que ocasionou a morte de pelo menos 4 pessoas (SUSTAITA, 2015), e o acidente na plataforma Vermillion Oil Rig 380 (Figura 1(b)), também localizada no Golfo do México, próxima à costa do estado americano de Louisiana, em que felizmente não foram registradas pessoas gravemente feridas (BARAM, 2011; GEOGRAPHIC, 2010). Ambos os acidentes foram ocasionados por problemas em tubulações e equipamentos comprometidos pela corrosão (BARAM, 2011; SUSTAITA, 2015).



(a)



(b)

Figura 1: Plataformas Abkatún (a) e Vermillion Oil Rig 380 (b), após acidentes. Adaptado de GEOGRAPHIC (2010) e SUSTAITA (2015).

A corrosão também pode ser a causa primária de severos danos ambientais (BYARS, 1999; HEIDERSBACH, 2011). Por exemplo, a corrosão é responsável por 50% de todo o derramamento de óleo na Nigéria, um dos maiores problemas ambientais que o país enfrenta, especialmente na zona do delta de Niger (ADELANA e ADEOSUN, 2011). A Figura 2 mostra uma fotografia da região de Bodo após a ocorrência de dois grandes derramamentos de petróleo da Shell em 2008. Uma das principais consequências dos derramamentos é a contaminação e morte de animais e das coberturas vegetais das áreas afetadas (ADELANA e ADEOSUN, 2011).



Figura 2: Área de Bodo, Nigéria, vítima de derramamentos de óleo (AMNESTY INTERNATIONAL, 2011).

Processos de corrosão podem estar presentes em todas as fases de produção de uma indústria de petrolífera; porém, no presente trabalho será dado enfoque ao processo que ocorre no interior dos poços de petróleo, intensamente afetados pelas características agressivas do ambiente, pela baixa resistência do aço carbono comumente utilizados nas construções, e pelas condições operacionais (FOROULIS, 1982).

Embora a corrosão não possa ser completamente erradicada, a mesma pode ser mitigada por meio do uso de métodos de controle (JAVAHERDASHTI, 2000). Um dos métodos comumente empregados para mitigação de processos corrosivos é o tratamento químico com inibidores de corrosão, substâncias capazes de diminuir ou prevenir a reação de um metal com o meio corrosivo (DARIVA e GALIO, 2014; FINŠGAR e JACKSON, 2014; GENTIL, 2007; RAJA e SETHURAMAN, 2008; RAJEEV *et al.*, 2012). Dentre os ativos anticorrosivos mais utilizados pela indústria de petróleo, destacam-se as imidazolinas oleicas pela alta eficiência de prevenção de corrosão.

Os métodos convencionais utilizados para a injeção de inibidores de corrosão, na indústria de petróleo, são principalmente sistemas contínuos e apresentam eficácia comprometida devido a perdas e à distribuição não homogênea nos dutos e equipamentos (GARCIA e SANTOS, 2013). Uma alternativa promissora para o tratamento anticorrosivo é o encapsulamento de inibidores de corrosão em matrizes poliméricas para a liberação controlada dos inibidores de corrosão. As vantagens inerentes à técnica são sobretudo a diminuição dos custos, devido à redução do consumo de ativos e à utilização de equipamentos mais simples; e a maior eficácia de distribuição dos ativos em áreas de difícil acesso, uma vez que o tamanho das partículas pode ser manipulado (CANTU e YOST, 1991).

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver um processo para encapsular as imidazolinas 18OH e 18NH em matrizes poliméricas, visando a posterior liberação gradual em poços de petróleo.

1.1.2 Objetivos Específicos

Pretende-se de forma mais específica:

- avaliar o efeito da presença das imidazolinas 18OH e 18NH nas reações de polimerização de metacrilato de metila (MMA) e de estireno (S);
- avaliar a influência dos iniciadores peróxido de benzoflona (BPO) e Azobisisobutironitrila (AIBN) nas reações de polimerização de MMA e S, na presença das imidazolinas 18OH e 18NH;
- produzir partículas poliméricas carregadas com imidazolinas;
- realizar testes de desempenho de liberação de imidazolina com as partículas poliméricas obtidas.

1.2 Organização do Texto

O presente trabalho é composto por 6 capítulos, incluindo essa breve introdução (Capítulo 1) e a lista de referências bibliográficas (Capítulo 6).

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica que aborda os problemas industriais relacionados ao processo de corrosão metálica, destacando a ocorrência nos poços de petróleo. São apresentados os principais tipos de inibidores de corrosão, dando-se destaque às imidazolinas oleicas 18OH e 18NH, inibidores de alta eficiência. Métodos para encapsulamento de inibidores de corrosão em matrizes poliméricas são apontados como promissores para a substituição dos métodos convencionais de aplicação de inibidores de corrosão em poços de petróleo. Em seguida, são brevemente apresentadas as técnicas utilizadas para encapsulamento de ativos. De modo mais específico, são abordados trabalhos relacionados ao encapsulamento de agentes químicos de interesse da indústria de petróleo e gás em matrizes poliméricas. O capítulo se encerra com uma discussão sobre mecanismos e técnicas de polimerização, enfatizando-se ainda a influência da presença de inibidores e retardadores de polimerização no curso dessas reações.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia experimental empregada em todas as etapas do trabalho, bem como os materiais e as unidades experimentais utilizadas. São apresentadas ainda as técnicas utilizadas para a caracterização dos produtos obtidos: análise de conversão de monômero, análise termogravimétrica (TGA), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica e espectrometria na região do ultravioleta e visível (UV-VIS).

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das reações de polimerização em massa e suspensão, e por meio das caracterizações dos produtos. As conclusões referentes às análises dos resultados são apresentadas no Capítulo 5 assim como propostas para trabalhos futuros.

As atividades referentes ao desenvolvimento do presente trabalho foram realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) e no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (PEQ/COPPE), pertencentes à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), sob orientação dos professores José Carlos Costa da Silva Pinto e Márcio Nele de Souza. Este trabalho foi inicialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e posteriormente pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Corrosão

A corrosão é um fenômeno espontâneo, que em termos gerais pode ser definido como a deterioração de um material (geralmente metálico) e de suas propriedades por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo estar ou não aliada a esforços mecânicos (GENTIL, 2007). A corrosão causa alterações indesejáveis no material, tais como desgaste, redução de massa e espessura, variações químicas, modificações estruturais e deterioração de propriedades mecânicas, como resistência e ductilidade, até que o material se torne inadequado para uso e tenha que ser substituído (GENTIL, 2007; RAJEEV *et al.*, 2012).

Problemas relacionados à corrosão estão presentes nos mais variados setores industriais, tais como na indústria química e petroquímica, automobilística, naval e de construção civil. A corrosão afeta também áreas como as de telecomunicações, odontologia, medicina e a preservação de esculturas e monumentos artísticos (GENTIL, 2007). Na indústria petrolífera, a corrosão pode estar presente em todas as fases de produção, incluindo desde a etapa de extração no fundo do poço até nos equipamentos e instalações de processamento da superfície (FINŠGAR e JACKSON, 2014; FOROULIS, 1982; GENTIL, 2007). No presente trabalho será dado enfoque ao processo de corrosão que ocorre nos poços de petróleo.

Quanto ao mecanismo, a corrosão pode ser classificada genericamente como corrosão química ou corrosão eletroquímica (GENTIL, 2007). A corrosão química ocorre pelo ataque de um agente químico diretamente sobre o material. No caso de um metal ou liga metálica, o processo consiste em uma reação química entre o metal e o meio corrosivo, que resulta em um produto de corrosão sobre a superfície metálica, esse pode permanecer depositado na superfície ou ser removido pelo meio circundante (GENTIL, 2007). Já a corrosão eletroquímica ocorre por transferência de elétrons entre

um material anódico, que é reduzido, e um material catódico, que é oxidado (GENTIL, 2007; POPOOLA *et al.*, 2013; RAJA AND SETHURAMAN, 2008).

2.1.1 Caracterização do Processo de Corrosão nos Poços de Petróleo e Gás

O poço utilizado para produção e recuperação de petróleo pode ser descrito de forma simples como uma tubulação, composta por uma série de juntas parafusadas, que se estende desde a superfície do solo até a formação rochosa de onde o gás e o petróleo são extraídos (FOROULIS, 1982). Os poços podem ser perfurados tanto em terra (*on shore*) quanto no mar (*offshore*) (ALMEIDA, 2006). Quanto à disposição geométrica, trajetória, esses poços podem ser classificados como verticais, direcionais e horizontais (ALMEIDA, 2006). O esboço de um poço de petróleo é apresentado na Figura 3.

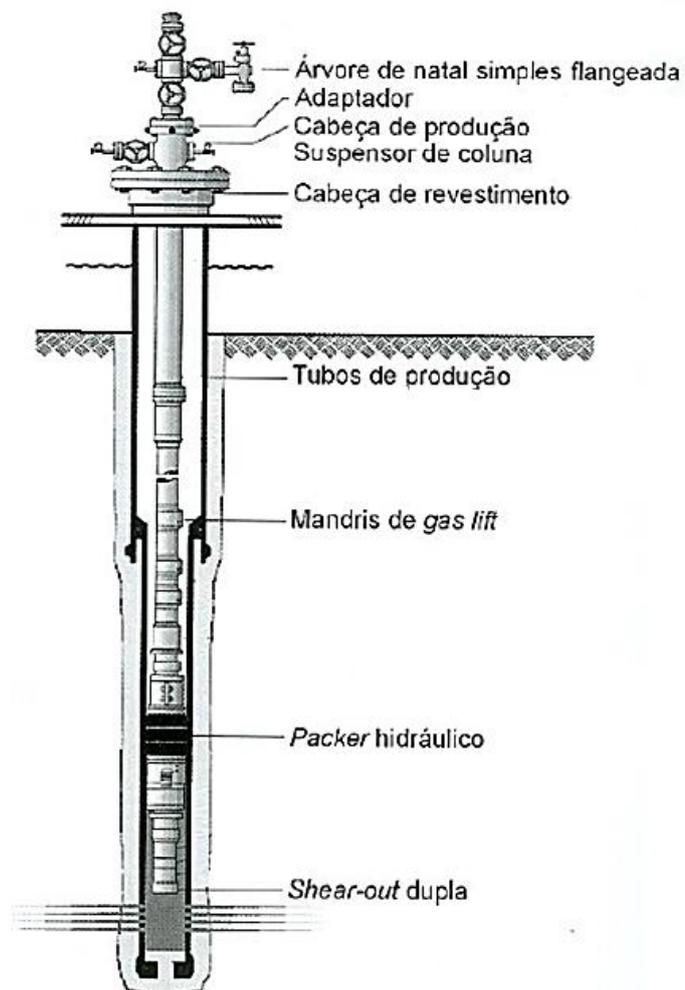


Figura 3: Poço de produção de petróleo e gás. Adaptado de ALMEIDA (2006).

A fim de entender o fenômeno de corrosão presente nos poços de petróleo, faz-se necessário conhecer as características do material metálico, do meio corrosivo e as condições operacionais. O principal material de construção utilizado nos poços, linhas de fluxos e tubulações de transmissão na indústria petrolífera é o aço-carbono (ALSABAGH *et al.*, 2006; FINŠGAR e JACKSON, 2014). Esse aço é composto por cerca de 97% de ferro (Fe), até 2% de carbono (C) e outros elementos remanescentes do processo de fabricação (ABNT, 2000). A desvantagem da utilização do aço-carbono nos sistemas de produção de petróleo e gás é a baixa resistência à corrosão (ALSABAGH *et al.*, 2006). Apesar da existência de ligas mais resistentes à corrosão, o aço-carbono continua sendo o material mais utilizado em construções da indústria petrolífera por ser economicamente mais viável (LÓPEZ *et al.*, 2003).

O meio característico encontrado nos poços de petróleo é bastante complexo, de forma que diversos fatores podem contribuir para a corrosão metálica. A causa primária de corrosão nos poços é a presença da água /salmoura, proveniente das formações geológicas ou da recuperação de óleo (FOROULIS, 1982). A presença de uma fase aquosa torna o ambiente propício à corrosão, uma vez que o meio atua como meio eletrolítico no processo de corrosão. Quanto maior é a razão água/óleo produzida pelo poço, mais susceptível é a ocorrência de corrosão no poço (FOROULIS, 1982).

A salmoura contém altas concentrações de sais inorgânicos, como cloretos, sulfatos, bicarbonato de metais alcalinos e alcalinos terrosos, e de gases ácidos, como dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) (FOROULIS, 1982). O CO₂, quando misturado na fase aquosa, forma o ácido carbônico, que diminui o pH do meio, tornando-o mais corrosivo (FOROULIS, 1982; POPOOLA *et al.*, 2013). De forma semelhante, o H₂S em água é fonte de íons hidroxônio que também contribui para a corrosão (FOROULIS, 1982; POPOOLA *et al.*, 2013). Por ser um forte agente oxidante, o oxigênio (O₂) dissolvido no meio pode aumentar o efeito corrosivo dos gases ácidos (CO₂ e H₂S) (POPOOLA *et al.*, 2013).

O poço tem a acidez intensificada sobretudo pelo processo de estimulação ácida, utilizada para aumentar ou recuperar a produtividade de um poço (FINŠGAR e JACKSON, 2014). A técnica consiste no bombeamento de soluções ácidas, sob alta pressão e temperatura, que percorrem o poço até alcançarem a formação rochosa. O ácido bombeado reage quimicamente com as rochas, dissolvendo parte dos minerais

presentes na composição mineralógica, aumentando a permeabilidade da formação rochosa ao redor do poço e estimulando o fluxo de óleo (FINŠGAR e JACKSON, 2014; RAJEEV *et al.*, 2012). A estimulação ácida pode ser utilizada juntamente com técnicas de fraturamento e técnicas de acidificação de matrizes rochosas para aumentar a produção de óleo (RAJEEV *et al.*, 2012).

Diferentes ácidos podem ser empregados no processo de estimulação ácida, a depender das características dos reservatórios e do objetivo de tratamento (MIGAHED e NASSAR, 2008). Dentre os ácidos tipicamente utilizados estão o ácido clorídrico (HCl), o ácido fluorídrico (HF), o ácido acético (CH₃COOH), o ácido fórmico (HCOOH), o ácido sulfâmico (H₂NSO₃H) e o ácido cloroacético (ClCH₂COOH) (FINŠGAR e JACKSON, 2014; MIGAHED e NASSAR, 2008). O ácido clorídrico (HCl) é o mais utilizado para a estimulação de reservatórios à base de carbonatos, como calcário e dolomita, uma vez que este não leva à formação de precipitados e apresenta baixo custo (FINŠGAR e JACKSON, 2014; RAJEEV *et al.*, 2012). Como os ácidos são empregados em altas concentrações, normalmente entre 5 e 28 % em peso de soluções aquosas, o meio se torna altamente corrosivo (FINŠGAR e JACKSON, 2014).

A corrosão no interior das tubulações de gás é também favorecida pela presença de microrganismos, dentre os quais se destacam as bactérias redutoras de sulfato (BRS). Essas bactérias usam energia de compostos orgânicos (hidrocarbonetos leves contidos no gás) e reduzem sulfatos (SO₄²⁻) a sulfetos (S²⁻) ou diretamente a sulfeto de hidrogênio (H₂S). O acúmulo desses produtos metabólicos em dutos pode promover a corrosão do equipamento (TURKIEWICZ *et al.*, 2013).

A temperatura e a pressão dentro dos reservatórios de petróleo variam de acordo com a profundidade do poço, podendo atingir valores superiores a 250 °C e 150 atm, respectivamente (FOROULIS, 1982). Em geral, o aumento da temperatura acelera os processos eletroquímicos e químicos, bem como o transporte de íons em solução, aumentando drasticamente as taxas de corrosão (FOROULIS, 1982). Significativa aceleração da corrosão nos equipamentos de produção pode ocorrer em virtude do estresse mecânico, principalmente em tubos de perfuração, que são sujeitos a esforços de torção (FOROULIS, 1982).

2.2 Inibidores de Corrosão

Embora o processo de corrosão não possa ser erradicado, o processo pode ser mitigado (JAVAHERDASHTI, 2000). Alguns dos métodos usados para o controle de corrosão são a proteção catódica e anódica, o uso de revestimentos protetores, a seleção de materiais, o design apropriado dos equipamentos, o tratamento do ambiente, a execução de manutenções e inspeções regulares, e o uso de inibidores (HEIDERSBACH, 2011; JAVAHERDASHTI, 2000; POPOOLA *et al.*, 2013). No presente trabalho destaca-se o tratamento químico com inibidores de corrosão, método bastante efetivo para controlar a corrosão e que é empregado industrialmente. Vale a pena destacar que a indústria petrolífera é a maior consumidora de agentes inibidores de corrosão (FINŠGAR e JACKSON, 2014).

Inibidores de corrosão são substâncias que mesmo em baixas concentrações são capazes de diminuir ou prevenir a reação de um metal com o meio corrosivo, podendo ser sintéticos ou naturais (DARIVA e GALIO, 2014; FINŠGAR e JACKSON, 2014; GENTIL, 2007; RAJA e SETHURAMAN, 2008; RAJEEV *et al.*, 2012). Dentre as diferentes classificações existentes para inibidores de corrosão destacam-se as que são baseadas na composição (orgânico ou inorgânico) e no mecanismo de ação dos inibidores (anódicos, catódicos e de adsorção) (DARIVA AND GALIO, 2014; GENTIL, 2007) (Figura 4).

Os inibidores inorgânicos podem ser do tipo anódico, quando reprimem ou retardam a reação do ânodo no processo de corrosão, ou catódico, quando reprimem reações catódicas (GENTIL, 2007). Já os inibidores orgânicos, denominados inibidores de adsorção, são substâncias orgânicas que apresentam grupos fortemente polares que adsorvem sobre as superfícies metálicas, formando películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas. São exemplos de inibidores de adsorção os coloides, sabões de metais pesados e compostos orgânicos que apresentam átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, aminas, ureia e tioureia substituídas (GENTIL, 2007). Como destaque dentre os inibidores de adsorção, podem ser citadas as imidazolinias oleicas.

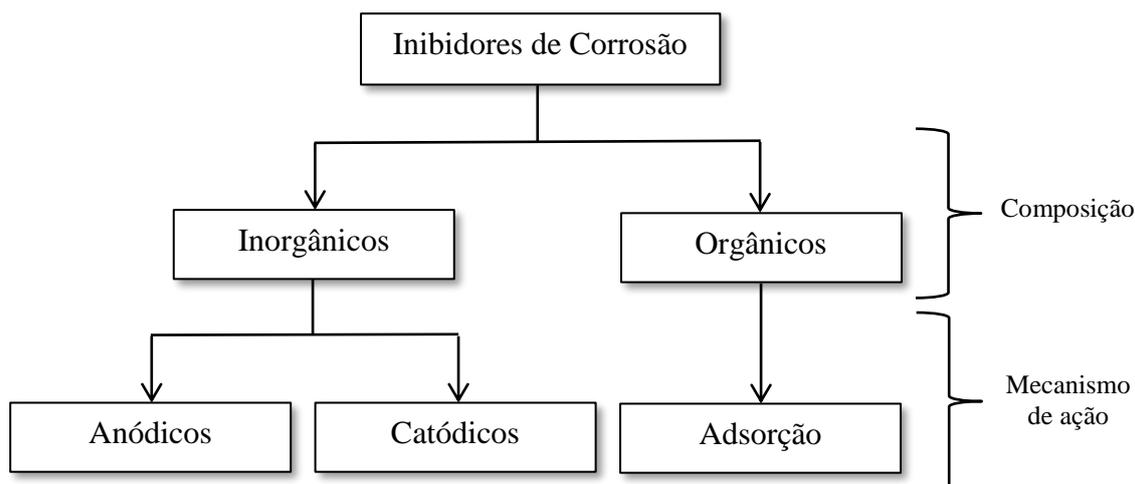


Figura 4: Classificação de inibidores de corrosão. Adaptações de DARIVA e GALIO (2014).

2.2.1 Inibidores de Corrosão Comerciais

O ambiente dos poços de produção de petróleo e gás é altamente variável, o que faz com que a seleção de inibidores constitua um processo complexo (FINŠGAR e JACKSON, 2014). Segundo GENTIL (2007), alguns aspectos que devem ser avaliados para a escolha apropriada de um inibidor de corrosão são a viabilidade econômica de uso do composto, a compatibilidade do composto com o processo e com os materiais metálicos presentes e as condições apropriadas para adição do inibidor no sistema, a fim de evitar efeitos tóxicos, formação de espuma ou desperdício.

Os primeiros inibidores de corrosão ácida empregados na indústria petrolífera eram sais inorgânicos ou ácidos, tais como o arsênio ou o ácido arsênico. Em meados da década de 1970, esses inibidores foram substituídos por moléculas orgânicas (BARMATOV *et al.*, 2012). Além de serem mais eficazes do que os compostos inorgânicos para proteção de materiais metálicos, esses compostos também são menos tóxicos para a saúde humana e para o meio ambiente (RAJEEV *et al.*, 2012; UMOREN e SOLOMON, 2017).

Geralmente os inibidores de corrosão disponíveis no mercado são constituídos por uma mistura de compostos orgânicos com efeitos sinérgicos; ou seja, quando

combinados, esses compostos apresentam um efeito de inibição maior do que a soma dos efeitos individuais de cada um (RAJEEV *et al.*, 2012; UMOREN e SOLOMON, 2017). Vale ressaltar que frequentemente tais formulações constituem segredos industriais relevantes, de forma que a composição exata dos inibidores nem sempre é conhecida (FOROULIS, 1982).

Os componentes ativos de inibidores de corrosão frequentemente encontrados em formulações comerciais são álcoois acetilênicos, alquênil-fenóis, aldeídos aromáticos, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre, sais quaternários de amônio e produtos de condensação de carbonilas e aminas (FOROULIS, 1982; RAJEEV *et al.*, 2012).

Dentre os ativos mais utilizados pela indústria de petróleo, destacam-se as imidazolinias oleicas, devido à alta eficiência anticorrosiva e à baixa toxicidade (BAJPAI e TYAGI, 2006; RAMACHANDRAN *et al.*, 1996).

2.2.1.1 Imidazolinias Oleicas e Mecanismo de Ação

Imidazolinias oleicas são bases orgânicas nitrogenadas termicamente estáveis. Estes compostos são normalmente lipofílicos, sendo assim solúveis em solventes não-polares e óleo mineral e apenas dispersáveis em sistemas aquosos (LAKELAND LABORATORIES LIMITED, 2017). A estrutura das imidazolinias é visualmente composta por três componentes: um anel ou grupo cabeça, uma longa cadeia hidrocarbônica e um grupo lateral pendente, composto de uma cadeia hidrocarbônica pequena e um grupo funcional (EDWARDS *et al.*, 1994) (Figura 5).

Imidazolinias catiônicas apresentam uma carga positiva no núcleo, independentemente do pH em que se encontram (BAJPAI e TYAGI, 2006). Estas imidazolinias são frequentemente de três tipos: hidroxietila, aminoetila e amidoetila (BAJPAI e TYAGI, 2006; LAKELAND LABORATORIES LIMITED, 2017). Dentre as imidazolinias do tipo hidroxietila, encontra-se a imidazolina 18OH (I18OH), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 6 (a). Esse composto apresenta uma cor que pode variar entre marrom claro e marrom escuro, quando no estado líquido (LAKELANLABORATORIES LIMITED, 2017). Como parte do grupo de

imidazolininas do tipo aminoetila pode-se citar a imidazolina 18NH (I18NH), representada na Figura 6 (b). Essa imidazolina apresenta uma coloração marrom escuro quando no estado líquido (LAKELAND LABORATORIES LIMITED, 2017).

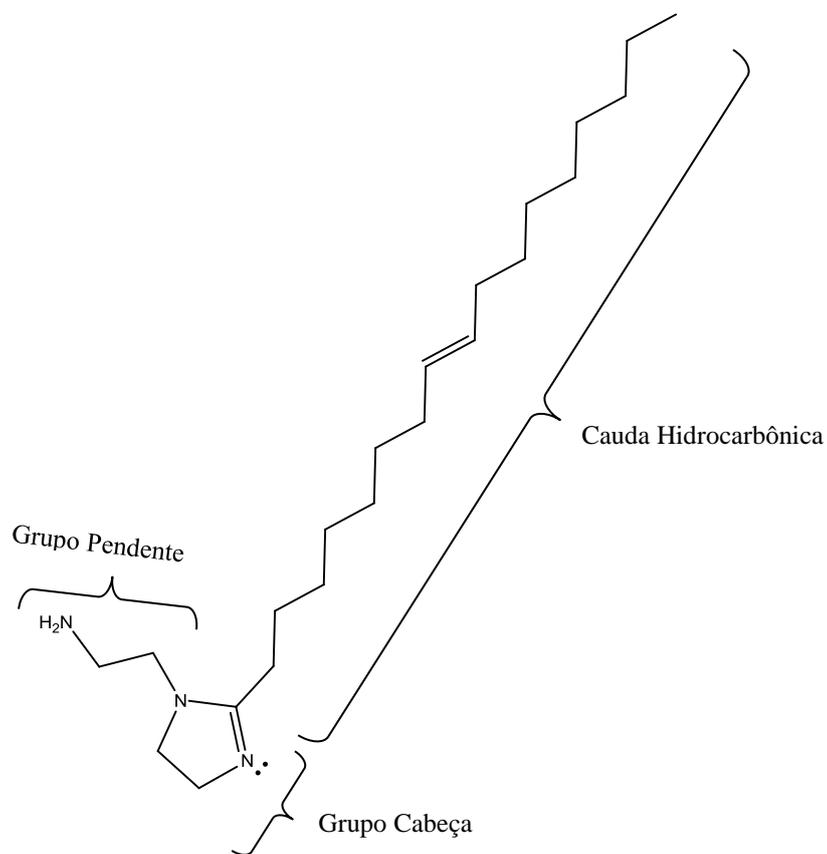


Figura 5: Estrutura molecular típica de uma imidazolina oleica. Adaptado de RAMACHANDRAN *et al.* (1996).

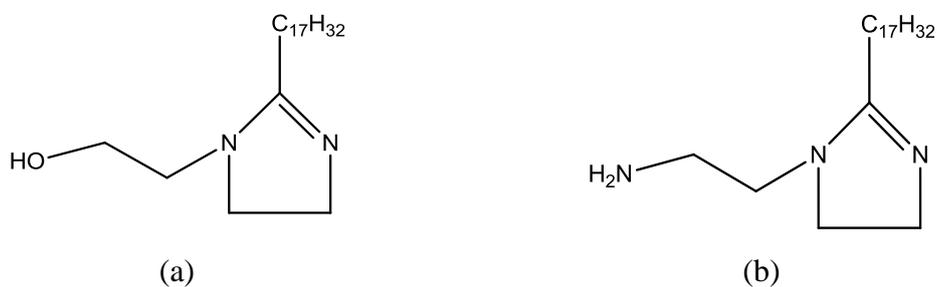


Figura 6: Estruturas moleculares das imidazolininas, (a) I18OH e (b) I18NH. Adaptado de LAKELAND LABORATORIES LIMITED (2017).

Alguns trabalhos relevantes que apresentam como objetivo a compreensão do mecanismo de inibição de corrosão das imidazolininas e a elucidação dos papéis desempenhados pelas partes constituintes da molécula foram publicados por EDWARDS *et al.*, (1994) e RAMACHANDRAN *et al.* (1996). Segundo tais estudos, a imidazolinina se adsorve sobre a superfície metálica em uma monocamada protetora. Essa camada é ordenada pelo formato do grupo cabeça (anel cíclico) presente na molécula, que se liga fortemente aos sítios ácidos presentes na superfície metálica, conforme representado na Figura 7 (EDWARDS *et al.*, 1994; RAMACHANDRAN *et al.*, 1996). A longa cauda hidrocarbônica forma uma densa camada hidrofóbica que impede a passagem de água, oxigênio e elétrons para a superfície metálica (RAMACHANDRAN *et al.*, 1996). A presença da cadeia lateral pendente melhora o desempenho de inibição das moléculas de imidazolinina, embora tenha sido observado que o grupo funcional e o número de carbonos na cadeia não sejam fundamentais para essa função (EDWARDS *et al.*, 1994).

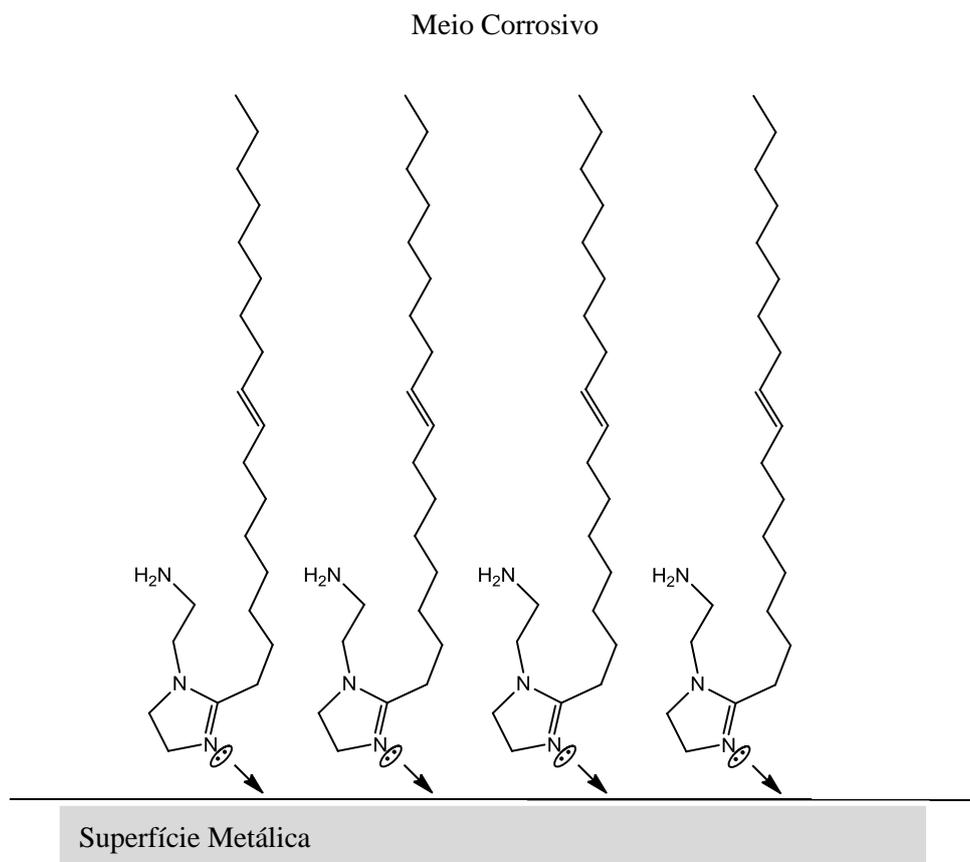


Figura 7: Representação da adsorção de uma molécula de imidazolinina em uma superfície metálica.

Na Tabela 1 são apresentadas as porcentagens de perda de peso em cupons de aço macio, material com baixo teor de carbono, quando imersos em diferentes ácidos na ausência e na presença das imidazolinas 18OH e 18NH (LAKELAND LABORATORIES LIMITED, 2017). Percebe-se que a perda de peso referente à corrosão do aço é consideravelmente atenuada na presença das imidazolinas, o que reforça o papel das imidazolinas como inibidores de corrosão.

Tabela 1: Porcentagem de perda de peso em cupons de aço macio quando imersos nas respectivas soluções ácidas (10%) contendo imidazolina (0,1%) durante 48 horas. Adaptado de LAKELAND LABORATORIES LIMITED (2017).

Composto	Ácido Fosfórico		Ácido clorídrico		Ácido sulfúrico		Ácido acético	
	20°C	80°C	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	80°C
-	1,0	65,0	5,0	48,0	2,0	100,0	2,0	14,0
Imidazolina 18OH	0,6	23	0,1	1,3	0,4	0,4	0,2	1,0
Imidazolina 18NH	0,8	31	0,1	0,8	0,8	3,8	0,2	4,8

2.2.2 Métodos Convencionais de Aplicação de Inibidores de Corrosão

Na indústria petrolífera, a injeção de inibidores é realizada principalmente de forma contínua, por meio de bicos de injeção, tubos capilares e tubos anulares presentes nas instalações industriais (GARCIA e SANTOS, 2013). O controle de dosagem é realizado com o auxílio de bombas dosadoras e por válvulas de controle (GARCIA e SANTOS, 2013). As principais desvantagens desse processo são a necessidade do uso de elevadas concentrações de inibidores e a possível perda de eficiência quando se opera com baixas taxas de injeção (HEIDERSBACH, 2011).

A injeção de inibidores de corrosão por batelada é frequentemente usada em poços de gás. Nesse caso, o inibidor é injetado e em seguida dá-se início à produção, de forma que a turbulência do escoamento do gás é responsável pela distribuição do produto. Se, por um lado, a aplicação pode ser realizada facilmente, por outro lado, a distribuição do produto pode ocorrer de forma não uniforme e não permitir a proteção de superfícies com geometrias complexa, tornando o processo ineficaz (HEIDERSBACH, 2011).

Outro método periódico de tratamento é o *squeeze*. Nesse caso, o inibidor é injetado diretamente no reservatório e adsorvido sobre a superfície dos grãos da formação rochosa, deixando as tubulações do sistema de coleta da produção protegidas por um longo tempo (BYARS, 1999). Essa técnica, no entanto, apresenta alto custo.

Como os métodos convencionais de injeção de inibidores de corrosão utilizados pela indústria de petróleo normalmente apresentam baixa eficiência, torna-se necessário o desenvolvimento e aplicação de técnicas mais apropriadas. A condição ideal desejada é a de que o metal esteja continuamente exposto a uma concentração mínima e suficiente de inibidor para que haja a reposição contínua do filme protetor formado na superfície do material (MONSIER, 1972). Um método promissor para tal é o encapsulamento de inibidores de corrosão em matrizes poliméricas para a liberação gradual do ativo. As vantagens da técnica são (CANTU e YOST, 1991; KOWALSKI *et al.*1999):

- Impedimento de reações prematuras entre inibidores, quando utilizados em conjunto;
- O tamanho das partículas poliméricas pode ser usado de forma a favorecer a injeção de inibidores em áreas de interesse: partículas grandes podem ser direcionadas para locais próximos da superfície ou para poros grandes, enquanto partículas pequenas possibilitam a distribuição efetiva de inibidores nos poros do reservatório;
- Maiores quantidades de inibidores atingem áreas de interesse, devido à diminuição das perdas;
- Prolongamento dos efeitos do tratamento, com conseqüente diminuição da frequência de aplicação do agente;
- Manuseio seguro;
- Requerimento de equipamentos simples;
- Custos minimizados, devido ao controle efetivo e à redução no consumo de inibidores.

2.3 Microencapsulamento de Ativos

A técnica de microencapsulamento consiste em um processo de recobrimento de partículas sólidas, gotículas de líquidos ou gases por uma casca inerte que as isola e protege do ambiente externo (GHOSH, 2006). O microencapsulamento de ativos é bastante comum em diversos setores industriais, tais como na indústria alimentícia, para prevenção de reações degradativas (oxidação, desidratação), na farmacêutica, para mascaramento de odores e sabores, liberação controlada e orientada de droga, imobilização de enzimas e microorganismos, e na indústria química, para melhor processabilidade do produto (solubilidade, dispersibilidade, fluidez), manuseio seguro e conveniente de materiais tóxicos, dentre outras (GHOSH, 2006; KOWALSKI *et al.*, 1999).

A morfologia das partículas obtidas pela técnica de microencapsulamento depende do material, do núcleo e do processo de deposição da casca (GHOSH, 2006). As partículas podem ser classificadas como mononucleares (cápsulas), polinucleares, matrizes, ou multi-parede (JAMEKHORSHID *et al.*, 2014; JYOTHI *et al.*, 2017), conforme ilustrado na Figura 8. As cápsulas mononucleares são constituídas por um núcleo que contém o ativo, recoberto por uma camada polimérica. As cápsulas polinucleares são constituídas por muitos núcleos (GHOSH, 2006). Nas partículas do tipo matriz, o material do núcleo é distribuído uniformemente na camada polimérica, formando uma solução no meio (GHOSH, 2006). Já as micropartículas do tipo multi-parede apresentam um núcleo envolto por várias cascas (GHOSH, 2006; JAMEKHORSHID *et al.*, 2014).

De forma geral as técnicas de microencapsulamento podem ser divididas em processos químicos, físico-químicos e físico-mecânicos (HU *et al.*, 2017). A técnica mais adequada depende das propriedades do agente a ser encapsulado, das propriedades requeridas para as partículas e do custo associado ao processo. Na Tabela 2 são apresentados as principais técnicas utilizados em cada processo citado. Em virtude da extensão do tema, não cabe no presente trabalho uma revisão de todas as técnicas de encapsulamento. Revisões abrangentes sobre o tema estão disponíveis nos trabalhos de JAMEKHORSHID *et al.* (2014) e JYOTHI *et al.* (2008).

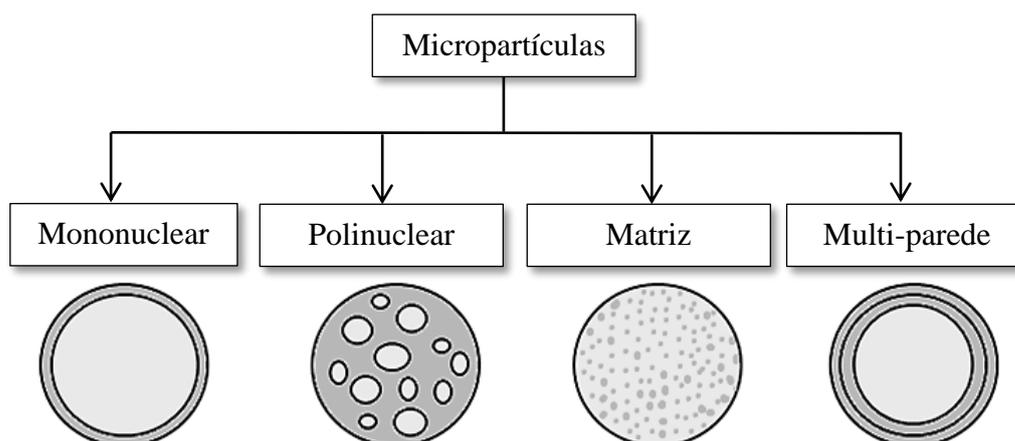


Figura 8: Representação da morfologia das micropartículas carregadas com ativos. Adaptado de GHOSH (2006) e JAMEKHORSHID *et al.* (2014).

Tabela 2: Técnicas de encapsulamento de ativos em matrizes poliméricas. Adaptado de GHOSH (2006), HU *et al.* (2017) e JYOTHI *et al.* (2017).

Processo Químico	Processo Físico	
	Físico-químicos	Físico-mecânicos
<ul style="list-style-type: none"> • <i>In situ</i>: Polimerização em suspensão, dispersão e emulsão; • Policondensação 	<ul style="list-style-type: none"> • Coacervação; • Polimerização Camada a camada (L-B-L); • Encapsulamento sol-gel; • Microencapsulamento com CO₂ supercrítico 	<ul style="list-style-type: none"> • Spray-drying • Pulverização com vários bicos; • Revestimento em leito fluidizado; • Técnicas centrífugas; • Encapsulamento a vácuo; • Encapsulamento eletrostático

A Figura 9 apresenta o número de publicações científicas relacionadas às principais técnicas de encapsulamento químico e físico-químico ao longo dos anos. Percebe-se que a técnica de polimerização *in situ* ganhou cada vez mais atenção científica, destacando-se das outras a partir de meados de 2007. No presente trabalho será dado enfoque ao processo de encapsulamento *in situ* por polimerização em suspensão, que será discutida posteriormente.

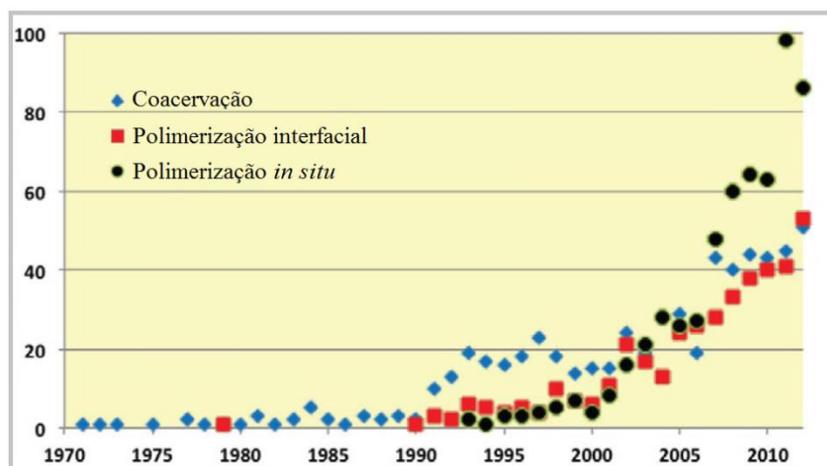


Figura 9: Publicações científicas relacionadas às principais técnicas de encapsulamento químico e físico-químico. Adaptado de BOH e FRÉRE (2013).

2.3.1 Encapsulamento de Ativos na Indústria Petrolífera

Trabalhos que visam ao encapsulamento de agentes químicos de interesse da indústria petroquímica têm sido realizados desde a década de 1970 (MOSIER, 1972). Deve-se destacar que a maioria desses trabalhos é reportada como patentes, o que confirma o interesse industrial no tema. Outro fato a ser destacado é que não foi encontrado na literatura qualquer trabalho que promovesse o encapsulamento de inibidores de corrosão por meio de polimerização em suspensão, técnica utilizada no presente trabalho.

MOSIER (1972) desenvolveu um processo para produção de micropartículas carregadas com agentes químicos líquidos. As partículas foram obtidas por coacervação simples ou complexa. Os agentes eram dispersos em um solvente imiscível em água e a mistura era emulsificada em uma solução aquosa de macrocoloides que se depositavam ao redor das gotas do solvente, promovendo assim o encapsulamento. Os macrocoloides utilizados foram gelatinas, alginato de sódio e alginato de propileno glicol, dentre outros. As partículas obtidas apresentavam de 30 a 40 μm de diâmetro. A fim de aumentar a densidade das partículas, antes da etapa de deposição dos colóides, era feita a incorporação de compostos metálicos em pó nas gotas da fase orgânica.

Um método de aplicação das partículas carregadas com anticorrosivos, proposto por MOSIER (1972), consiste na direta introdução das partículas no poço de petróleo, o

que exige uma parada temporária da produção. Como as partículas são mais densas que a mistura óleo – salmora contidas no meio, após a injeção, as partículas se precipitariam no fundo do poço. Ao retomar a produção, a mistura de óleo-salmora fluiria sobre o topo das partículas depositadas e lentamente dissolveria o material. Assim, o inibidor contido nas partículas se solubilizaria na fase oleosa e seria carregado para toda a superfície interna do poço. O autor verificou, por meio de testes experimentais, que nesse sistema as partículas teriam um tempo de vida útil de 60 a 90 dias.

MOSIER (1972) ainda propôs a utilização das partículas carregadas com agentes bactericidas em tubulações de vapor de água, salmoura, ou em operações de injeções de água durante a recuperação secundária de óleo. As partículas seriam inicialmente depositadas em um contêiner conectado à tubulação. O contêiner deve apresentar a parte superior aberta e exposta ao fluxo, de forma a possibilitar o contato entre o fluido e as partículas que seriam solubilizadas ao longo do tempo, liberando assim os agentes bactericidas.

PINNER (1984) patenteou a produção de micropartículas dopadas com inibidores de hidrato para a injeção em poços produtores de gás. As micropartículas foram produzidas misturando-se uma solução aquosa de etileno glicol (inibidor de hidrato) e acrilato de hidroxietil (monômero solúvel em água) em querosene (meio dispersante), levando assim a formação de coloides hidrofílicos. Com a adição de iniciador de polimerização ao sistema, formavam-se cascas poliméricas na interface coloide/meio dispersante, e assim, ocorria o encapsulamento do etileno glicol. As partículas formadas eram injetadas na formação de gás através do poço, suspensas em querosene. A liberação dos agentes para o meio se dava por difusão ou degradação da casca polimérica. O tempo de liberação era manipulado em função da solubilidade do polímero ao meio e da espessura da casca da cápsula. Quanto mais solúvel e menos espessa era a casca, mais rápida era a liberação dos agentes. A fim de atingir uma taxa de liberação relativamente constante de inibidores de hidratos, introduziam-se no sistema micropartículas com largas distribuições de espessuras da casca. Os autores afirmam que as micropartículas produzidas apresentavam um tempo de vida útil de até 2 anos.

CANTU e YOST (1991) realizaram o microencapsulamento de diversos produtos químicos empregados na indústria do petróleo, dentre eles inibidores de

corrosão. As técnicas utilizadas foram a condensação do ácido glicólico ou a co-condensação do ácido glicólico com outros compostos que continham em sua estrutura hidroxila, carbonila, ou hidroxicarbonila. As quantidades de agente químico incorporado nas micropartículas variavam entre 5 e 80% em peso. As partículas eram introduzidas em poços de óleo ou formações subterrâneas com o auxílio de um fluido de tratamento que podia conter água, óleo, xileno, tolueno, salmoura e outras emulsões. As partículas se dissolviam em função das condições de temperatura e pressão do meio, liberando os produtos químicos.

KOWALSKI *et al.* (1999) propôs um processo de produção de micropartículas de gelatina dopadas com diversos agentes químicos empregados na indústria do petróleo, tais como inibidores de corrosão, agentes biocidas e agentes de remoção de precipitados. A metodologia anteriormente proposta por MOSIER (1972) foi aprimorada com a incorporação de ácido aminopolicarboxílico, agente quelante, ao solvente hidrofóbico ou à solução aquosa, usados para a formação das partículas. O agente quelante conferiu maior estabilidade para a parede das partículas e consequentemente uma taxa de liberação mais lenta.

COLLINS e DUNCUM (2006) desenvolveram o processo de microencapsulamento de soluções aquosas contendo agentes químicos usados na exploração de óleo e gás, tais como inibidores de corrosão, de hidratos, agentes sequestrantes de ácido sulfídrico e agentes para remoção de precipitados. Os autores apontam o amido como o polímero preferido para o encapsulamento dos agentes químicos. As partículas poliméricas foram produzidas em três etapas: dupla emulsão do tipo água-óleo-água ou água-óleo-óleo e ao final, apresentavam diâmetros menores que 10 µm. As partículas eram injetadas no poço suspensas na água de injeção ou em um fluido de arraste. A liberação dos agentes se dava por meio da difusão através da matriz polimérica ou por meio da degradação do polímero.

CHOI *et al.* (2012) propuseram o encapsulamento de trietanolamina, um inibidor orgânico de corrosão de zinco e ferro, em nanopartículas, para uso posterior como revestimentos metálicos. As partículas foram produzidas por polimerizações em emulsão de múltiplos estágios, utilizando-se metacrilato de metila, acrilato de butila, ácido metacrílico e estireno. As partículas apresentavam diâmetro entre 400 e 450 nm.

A liberação da trietanolamina ocorria em virtude da variação no pH do meio, que promove o inchamento das partículas.

PARK *et al.* (2013) propôs a obtenção de partículas poliméricas dopadas com um inibidor orgânico de corrosão e o preparo de um revestimento metálico contendo tais partículas. As partículas foram produzidas por meio de polimerizações contínuas em emulsão a partir de monômeros como o acrilato de butila, o metacrilato de metila, o ácido metacrílico e estireno. As partículas apresentavam diâmetro característico da ordem de nanômetro, tamanho favorável para a adição nos revestimentos. A liberação do inibidor era promovida por mudanças no pH do meio corrosivo, aumentando a resistência à corrosão do metal revestido.

2.4 Polímeros e Reações de Polimerização

A palavra polímero tem origem no Grego: ‘poli’ (muitas) e ‘mero’ (partes) (MANO, 1999). Conforme sugerido pelo próprio termo, polímeros são macromoléculas constituídas por um grande número de unidades químicas menores, denominadas meros (KIPARISSIDES, 1996; MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). Nos polímeros, os meros são ligados por ligações covalentes e podem ou não se repetir regularmente ao longo da cadeia polimérica (ODIAN, 2004). Às moléculas que originam o polímero dá-se o nome de monômero, enquanto a reação química que resulta na combinação de monômeros, e, conseqüentemente, a formação dos polímeros, é denominada de reação de polimerização (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). No presente trabalho são utilizados dois polímeros: o poli(metacrilato de metila) e o poliestireno.

O poli(metacrilato de metila), ou PMMA, é um polímero termoplástico transparente, quando no estado amorfo, obtido pela polimerização do metacrilato de metila (MMA), como representado esquematicamente na Figura 10. O PMMA apresenta excelentes propriedades ópticas, transparência, brilho, rigidez, estabilidade dimensional, dureza, resistência mecânica, resistência aos raios solares UV e ao envelhecimento ambiental (ODIAN, 2004; RESINEX, 2017). Essas propriedades permitem que o PMMA seja o polímero preferido em diversas aplicações na indústria automobilística, de iluminação, de construção civil, de cosméticos e médica (RESINEX, 2017).

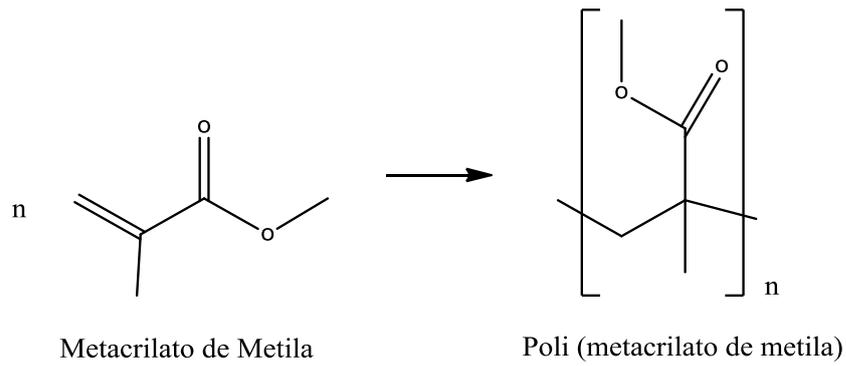


Figura 10: Representação esquemática da estrutura molecular do metacrilato de metila e do poli (metacrilato de metila).

O poliestireno (PS) é um termoplástico duro, amorfo e opaco, obtido pela polimerização do estireno (S), conforme mostrado esquematicamente na Figura 11. O poliestireno é largamente empregado na fabricação de brinquedos, placas de petri, cabides, equipamentos de escritório, talheres descartáveis e copos de café (RESINEX, 2017) devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas.

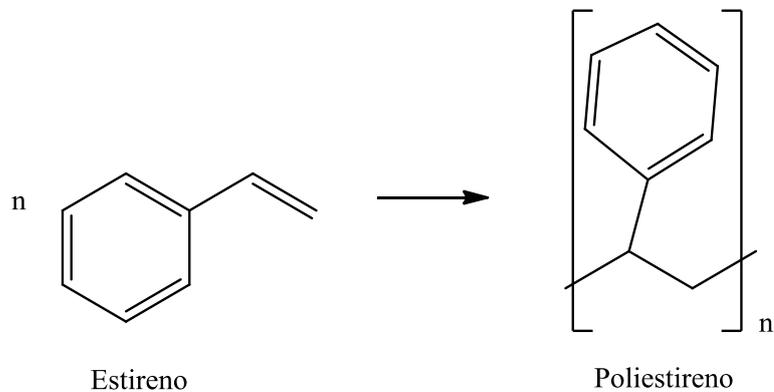


Figura 11: Representação esquemática da estrutura molecular do estireno e do poliestireno

2.4.1 Mecanismos de Polimerização

São dois os principais tipos de mecanismos de polimerização: a policondensação, também conhecida como polimerização em etapas, e a poliadição,

também denominada polimerização em cadeia. Nas reações de policondensação, os polímeros são formados a partir da reação de grupos funcionais (como ácidos carboxílicos e hidroxilas) presentes em moléculas de monômeros, o que usualmente leva à eliminação de subprodutos condensados, moléculas de baixa massa molar, como H₂O, HCl e KCl (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). Nas reações de poliadição, normalmente a dupla ligação de um monômero vinílico ou uma ligação de uma estrutura cíclica é quebrada, levando frequentemente à formação de um radical que dá início a uma reação em cadeia e à formação do polímero (MANO e MENDES, 1999). Contudo, a poliadição pode ocorrer também por meio da ação de iniciadores iônicos e de coordenação (MANO e MENDES, 1999). A poliadição apresenta três etapas reacionais que ocorrem simultaneamente com velocidades distintas: a iniciação, a propagação e a terminação (MANO e MENDES, 1999).

A etapa de iniciação é composta por ao menos duas reações elementares: a geração do radical livre primário, pela presença de um iniciador ou catalisador (Equação 1), e a combinação do radical primário com uma molécula de monômero, que levam à formação da cadeia polimérica primária composta por uma única unidade monomérica (Equação 2) (BOOKS, 2010; KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007).



Onde, I representa a molécula de um iniciador radicalar, M representa a molécula de monômero e R* é um radical livre, no caso de iniciação radicalar.

Durante a etapa de propagação ocorre o crescimento das cadeias poliméricas por meio da sucessiva adição de moléculas de monômero ao centro radicalar, conforme representado na Equação (3).



Na etapa de terminação ocorre a perda da atividade do centro ativo, formando uma cadeia de polímero inativo ou morto. Para tanto, podem ocorrer reações de combinação entre dois centros radicalares (Equação 4) ou de desproporcionamento

(Equação 5), que leva à formação de uma molécula de polímero saturada e de outra molécula insaturada (ODIAN, 2004).



2.4.2 Iniciadores e o Tempo de Meia Vida

Frequentemente são utilizados como iniciadores de polimerização os peróxidos orgânicos e os azocompostos (MACHADO *et al.*, 2007). Dentre os peróxidos orgânicos, destaca-se o peróxido de benzoíla (BPO). O BPO é constituído por dois grupos benzoílas ligados por uma ligação peróxido. Quando sofre a homólise, o BPO forma dois radicais benzoíla, conforme mostra a Figura 12 (a). Dentre os azocompostos, destaca-se o azobis(isobutironitrila) ou 2,2'-azodi (isobutironitrilo), AIBN. Na decomposição do AIBN ocorre a formação de dois radicais 2-cianopropilo e a eliminação de uma molécula de nitrogênio, conforme mostra a Figura 12 (b). As reatividades do BPO e do AIBN dependem do monômero e do solvente (CROW, 2017).

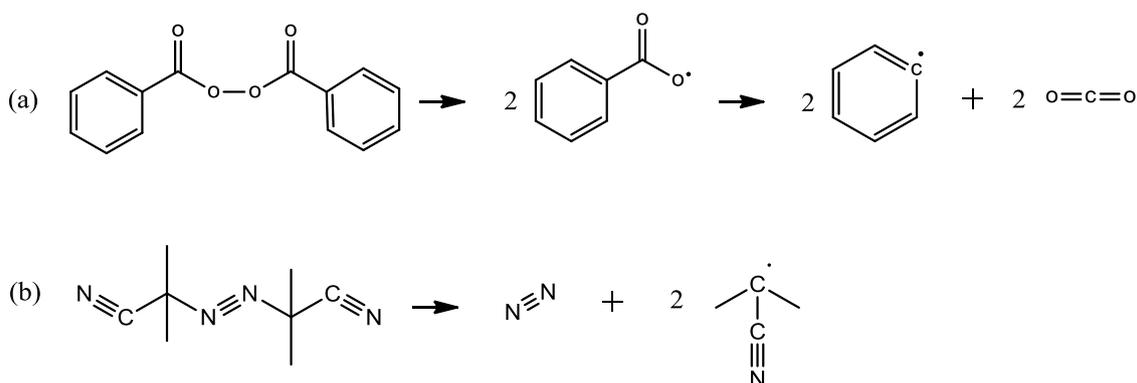


Figura 12: Reações de decomposição dos iniciadores BPO e AIBN. Adaptação de BANSAL (1998), CARRAHER Jr. (2012) e CROW (2017).

A velocidade de decomposição de um iniciador segue uma cinética de primeira ordem, conforme mostra a Equação (7) e a constante de velocidade (K_d) é função da temperatura, de acordo com a Equação de Arrhenius, apresentada na Equação (8).

$$\frac{dI}{dt} = -K_d I \quad (7)$$

$$K_d = A e^{E_a/RT} \quad (8)$$

Na prática nem todos os radicais primários gerados pela decomposição do iniciador levam à formação de radicais poliméricos. Dessa forma, torna-se necessário o uso do parâmetro f , que quantifica a eficiência do iniciador (ODIAN, 2004). A taxa de geração dos radicais poliméricos pode então ser escrita pela Equação (9).

$$R_R = 2fK_d[I] \quad (9)$$

O fato de ser menor do que 1 se deve ao efeito gaiola (*cage effect*), que é o confinamento dos radicais do iniciador pelas moléculas do solvente, do monômero ou do polímero (MACHADO *et al.*, 2007). Como o radical não consegue encontrar um monômero para iniciar a polimerização, o radical pode se recombinar com os outros radicais e se tornar inativo (FERNANDES e LONA, 2004). Quanto maior for a resistência do meio reacional à difusão dos radicais formados, mais propícias são as reações paralelas que não resultam em iniciação (MACHADO *et al.*, 2007). Em processos típicos de polimerização por via radicalar, f se encontra na faixa $0,3 < f < 0,8$ (ODIAN, 2004).

A taxa de decomposição de um iniciador pode ser expressa em termos do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), tempo necessário para que a concentração do iniciador reduza à metade da concentração original, sob determinada temperatura de operação (MACHADO *et al.*, 2007; ODIAN, 2004). O tempo de meia vida pode ser relacionado às constantes cinéticas de degradação por meio da Equação (10).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_d} \quad (10)$$

Os tempos de meia vida do BPO e do AIBN como função da temperatura são apresentados na Figura 13. Observa-se que os tempos de meia-vida do BPO e do AIBN não são muito distintos, a despeito de estrutura diferente dos iniciadores.

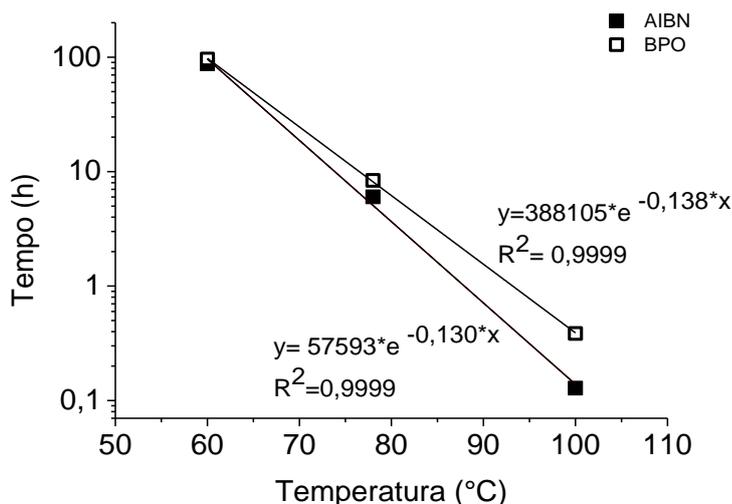


Figura 13: Tempo de meia vida do BPO e AIBN como função da temperatura. Adaptado de SIGMA-ALDRICH (2017).

2.4.3 Inibidores e Retardadores de Polimerização

Algumas substâncias são capazes de impedir a polimerização de monômeros (ODIAN, 2004), dá que reagem com os radicais, transformando-os em espécies não radicalares ou com reatividade muito baixa para a propagação (ODIAN, 2004). Tais supressores de polimerização são classificados, de acordo com a sua eficiência, como inibidores ou retardadores.

Os inibidores desativam eficientemente os radicais de forma que a polimerização é completamente interrompida até que sejam consumidos (ODIAN, 2004). O tempo necessário para consumo dos inibidores, denominado de período de indução, é proporcional à quantidade de inibidor inicialmente presente. A velocidade de consumo do inibidor nesse caso depende somente da velocidade de geração de radicais (MANO e MENDES, 1999). Um inibidor frequentemente empregado para interrupção eficiente de reações de polimerização é a hidroquinona (TÜDOS e FÖLDES-BEREZSNICH, 1989).

Os retardadores apresentam menor eficiência de inibição, quando comparados aos inibidores, reagindo com apenas parte dos radicais da reação (MANO e MENDES, 1999). Neste caso, a polimerização ocorre, porém a velocidade do processo e o comprimento médio das cadeias são reduzidos (BROOKS, 2010; MANO e MENDES,

1999). Assim, retardadores são frequentemente empregados para diminuição ou eliminação da velocidade de reação e regulação da massa molar do polímero (TÜDOS e FÖLDES-BEREZSNICH, 1989).

2.4.4 Mecanismos de Polimerização na Presença de Inibidores

Se um aditivo Z, capaz de participar das reações radicalares, é adicionado ao sistema, o mesmo pode interagir com os radicais de propagação da reação, por meio de reações de adição (Equação 11) ou por mecanismo de transferência de cadeia (Equação 12) (TÜDOS e FÖLDES-BEREZSNICH, 1989).



Independentemente do mecanismo de formação, os radicais secundários (XZ^*) apresentam estruturas eletrônica e química, polaridade e propriedades estequiométricas diferentes dos radicais originais, sendo assim reativamente distintos (TÜDOS e FÖLDES-BEREZSNICH, 1989). A presença desses radicais muda a cinética reacional, já que a reação entre o radical secundário e as moléculas de monômero pode ocorrer conforme mostra a Equação (13) ou (13').



A depender da velocidade das reações representadas nas Equações 13 e 13', dois casos são possíveis (TÜDOS e FÖLDES-BEREZSNICH, 1989):

- 1) Caso a velocidade de reação, representa pela Equação 13 ou 13', seja maior ou aproximadamente igual à velocidade de propagação de cadeias (Equação 3), não são esperadas variações consideráveis na velocidade da reação de polimerização. Dependendo do mecanismo da reação dos aditivos, observa-se uma copolimerização (Equações 11) ou uma reação de transferência de cadeia (Equação 12).

- 2) Caso as velocidades das reações, representadas pela Equação 13 e 13', seja menor do que a formação da cadeia polimérica primária (Equação 2), ou se a Equação 13 e 13' não ocorre, a concentração de radicais intermediários aumentam, aumentando também as taxas de terminação. Os radicais intermediários podem interagir com os radicais poliméricos por duas formas de recombinação, conforme as Equações 14 e 14' ou conforme as Equações 15 e 15'.



A velocidade das reações descritas pelas Equações 15 e 15', é usualmente menor do que a de recombinação descrita pelas Equações 14 e 14', devido a menor reatividade dos radicais secundários, como suposto. Assim, como a presença do agente Z diminui a concentração de radicais, há também a diminuição da velocidade de polimerização, ou seja, trata-se de um efeito inibitório. Dois casos típicos de inibição são então possíveis (TÜDOS e FÖLDES-BEREZSNICH, 1989):

- 1) Se as reações representadas pelas Equações (11) e (12) se processam com velocidades moderadas, ou mais precisamente se $k_{12}/k_{11} < 10$, observa-se um efeito de retardamento;
- 2) Se a razão de velocidade for inversa ($k_{12}/k_{11} > 10$), o efeito de inibição ocorre.

Frequentemente sistemas reais não podem ser classificados entre essas duas classificações, sendo necessário o estudo de casos de transição.

2.4.3 Técnicas de Polimerização

Polímeros sintéticos podem ser obtidos por diversas técnicas de polimerização tais como polimerização em massa, em solução, em suspensão, em emulsão, interfacial,

por precipitação, catalisadas por sólidos e por polimerização no estado sólido (KIPARISSIDES, 1996). No presente trabalho será dado enfoque às técnicas de polimerização em massa e em suspensão.

2.4.3.1 Polimerização em Massa

Na técnica de polimerização em massa (*bulk* ou *mass polymerization*), a reação se processa em um meio homogêneo, composto unicamente por monômero e iniciador (MANO e MENDES, 1999; NESVADBA, 2012). A grande vantagem desta técnica é a qualidade do produto final, que contém menores quantidades de impureza (CANEVAROLO Jr., 2006). Em contrapartida, como a reação de poliadição é fortemente exotérmica e a viscosidade do meio reacional crescem rapidamente com o teor de polímero, observam-se problemas para o controle da temperatura de reação e manutenção da uniformidade das condições da reação (MANO e MENDES, 1999). Na Figura 14 é apresentado um esquema do típico processo de polimerização em massa.

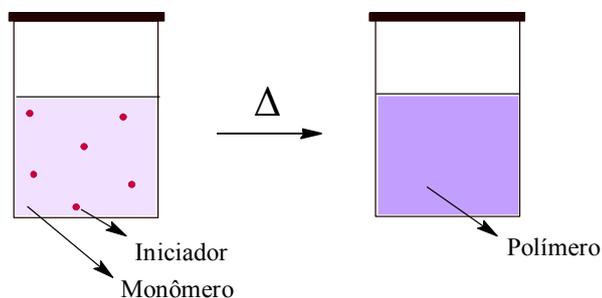


Figura 14: Esquema ilustrativo de reação de polimerização em massa.

2.4.3.2 Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão se caracteriza como um sistema de dispersão heterogêneo do tipo líquido-líquido em que coexistem uma solução aquosa e uma fase orgânica, insolúvel em água. A solução orgânica é tipicamente composta por um ou mais monômeros insolúveis em água e um iniciador, estando dispersa em uma fase aquosa contínua que contém agentes de suspensão (estabilizantes) (MACHADO *et al.*, 2007). Agitação mecânica contínua é utilizada no sistema para manter a fase orgânica

dispersa (MACHADO *et al.*, 2007; MANO, 1999). Usualmente, é utilizada uma relação em peso das quantidades de água e monômero envolvidas de 1:1 a 4:1 (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). A baixa viscosidade da suspensão contribui com a mais fácil remoção de calor e com o melhor controle da temperatura (MACHADO *et al.*, 2007). Na Figura 15 é apresentado um esquema ilustrativo de um típico processo de polimerização em suspensão.

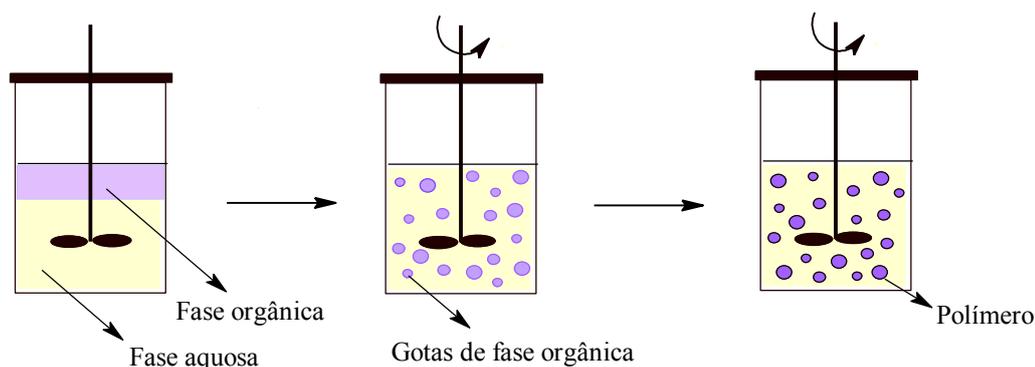


Figura 15: Esquema representativo de um típico sistema de polimerização em suspensão.

A polimerização acontece no interior de cada gotícula de fase orgânica suspensa no meio aquoso de forma similar à polimerização em massa (BROOKS, 2010; MACHADO *et al.*, 2007). As gotículas são lentamente convertidas ao longo da reação de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa (conversão aproximada de 20 a 60%) e, posteriormente, para uma partícula de polímero dura (MACHADO *et al.*, 2007). O produto final é formado por partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos e com níveis de impureza usualmente muito baixos.

As partículas obtidas na polimerização por suspensão estão normalmente na faixa de 20 a 500 μm (KIPARISSIDES, 1996), em formato de pérolas ou contas (MANO e MENDES, 1999), de forma que a separação do produto final pode ser realizada facilmente por sedimentação (MACHADO *et al.*, 2007). O tamanho das partículas obtidas é determinado pela taxa de quebra e coalescência das gotas em suspensão (JAHANZAD *et al.*, 2005a; JAHANZAD *et al.*, 2005b). Estas taxas estão relacionadas com as densidades e viscosidade das fases contínua e dispersa, a tensão

interfacial, o tipo e concentração do agente de suspensão, a quantidade da fase dispersa, a velocidade de agitação, e a velocidade de reação (JAHANZAD *et al.*, 2005b).

Um dos fatores mais influentes nas reações de polimerização em suspensão, para o controle de tamanho de partículas formadas, é a velocidade de agitação. Altas velocidades de agitação contribuem para o aumento da velocidade de quebra das gotas suspensas e conseqüentemente favorecem a formação de partículas menores (JAHANZAD *et al.*, 2005b). Porém, quando velocidades de agitação muito altas são utilizadas, o tamanho das partículas pode aumentar. Em velocidades de agitação muito altas ocorre o aumento da velocidade de coalescência das gotas decorrente da elevada taxa de choque entre as partículas suspensas (JAHANZAD *et al.*, 2005b).

Outro fator crucial é a concentração de estabilizante (JAHANZAD *et al.*, 2005b). Estabilizantes podem ser materiais poliméricos polares e solúveis em água, ou partículas inorgânicas. Os agentes de suspensão se adsorvem na interface monômero/água e aumentam a estabilidade das gotas contra a coalescência. Um dos estabilizantes mais utilizados em reações de polimerizações em suspensão é o poli(álcool vinílico) (PVA) (JAHANZAD *et al.*, 2005b; MACHADO *et al.*, 2007). O aumento da concentração de estabilizantes possibilita a formação de partículas menores por prevenir a coalescências das gotas.

Reações de polimerização em suspensão realizadas com baixas concentrações de iniciador levam à formação de partículas de tamanhos maiores. Em virtude das baixas taxas de polimerização, observadas em baixas concentrações de iniciador, as gotas de monômero/polímero se tornam sujeitas a maior numero de colisões antes do seu ponto de estabilização de tamanho ser alcançado, possibilitando a formação de partículas de tamanhos maiores (JAHANZAD *et al.*, 2005b).

De forma geral, o tamanho de partícula final aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que ocorra uma aceleração pronunciada da taxa de reação e conseqüentemente uma diminuição do tempo de quebra das gotas (JAHANZAD *et al.*, 2005b). Quanto à quantidade de monômero contido no sistema, sabe-se que a diminuição da quantidade de monômero provoca a diminuição da concentração das gotas e a redução das taxas de coalescência, levando a partículas menores (JAHANZAD *et al.*, 2005b).

Em relação à cinética de polimerização, para monômeros que apresentam solubilidade em água negligenciável, como o estireno, a cinética de polimerização em suspensão é correspondente à cinética de polimerização em massa (JAHANZAD *et al.*, 2005b). No entanto, no caso dos monômeros com moderada ou elevada solubilidade em água, parte do monômero pode residir na fase de aquosa e não participar da polimerização (JAHANZAD *et al.*, 2005b). À medida que a polimerização ocorre nas gotas, ocorre transferência de monômero da fase aquosa para o interior das gotas, causando desvios em relação a cinética de polimerização em massa (JAHANZAD *et al.*, 2005b).

A técnica de polimerização em suspensão é muito utilizada industrialmente para a produção de poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), dentre outros (MANO e MENDES, 1999). A polimerização em suspensão é viável para o encapsulamento de agentes para aplicações biotecnológicas e médicas (MACHADO *et al.*, 2007), como por exemplo, partículas com morfologia controlada para uso em embolização vascular (PEIXOTO *et al.*, 2006), como suporte para enzimas (LENZI *et al.*, 2013) ou como cimento ósseo para tratamento de osteoporose e em cirurgias dentárias (LE MOS *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2006).

2.5 Comentários Finais

Conforme discutido, a corrosão metálica é um problema que afeta diversos setores industriais. Na indústria de petróleo e gás, os poços produtores são amplamente afetados em virtude do meio e das condições operacionais, ambos propícios ao processo de corrosão. Uma técnica bastante empregada industrialmente para a mitigação da corrosão é o tratamento químico com inibidores de corrosão. Porém, os métodos convencionais de injeção de inibidores de corrosão normalmente apresentam baixa eficiência, devido perdas e distribuição não homogênea dos agentes nos dutos e equipamentos. Uma alternativa promissora é o encapsulamento de inibidores de corrosão em matrizes poliméricas para a liberação gradual nos poços de petróleo, cujas principais vantagens são a diminuição de custos e maior eficácia de distribuição dos ativos. Diante do exposto, o presente trabalho visa o encapsulamento das imidazolinas 18OH e 18NH, ativos inibidores de corrosão, em matrizes poliméricas para possível aplicação industrial.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Reações de Polimerização em Massa

3.1.1 Materiais

Os insumos químicos utilizados para a realização e caracterização das reações de polimerização em massa são apresentados a seguir.

- Monômeros:
 - Metacrilato de metila (MMA) com pureza mínima de 99,5%, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil), estabilizado;
 - Estireno destilado, fornecido por doação pela empresa Lanxess (Duque de Caxias, Brasil) com grau de pureza mínimo de 99,5%, estabilizado com hidroquinona.
- Iniciadores de polimerização:
 - Peróxido de Benzoíla P.S. (BPO) com 99,5% de pureza, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil);
 - Azobisisobutironitrila (AIBN) com pureza mínima de 98%; fornecido pela Petrobras (Rio de Janeiro, Brasil).
- Agentes inibidores de Corrosão:
 - Imidazolina 18 OH, fornecido pela Lakeland Chemicals Ltd (Maharahstra, Índia), com grau de pureza mínimo de 99,5%;
 - Imidazolina 18 NH, fornecido pela Lakeland Chemicals Ltd (Maharahstra, Índia), com grau de pureza mínimo de 99,5%.
- Inibidor de reações de polimerização:
 - Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99%.
- Demais Insumos:

- Água destilada para o preparo da solução de hidroquinona;
- Etilenoglicol usado como fluido do banho de aquecimento, fornecido pela Global Bio-Chem (Cincinnati, Estados Unidos);
- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro com pureza mínima de 99,8%, fornecido pela Tedia Brazil. (Rio de Janeiro, Brasil) usado para solubilizar as amostras e como fase móvel na análise de GPC.

3.1.1.2 Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada para a realização das reações de polimerização em massa é apresentada na Figura 16. Os componentes da unidade são:

- 1- Banho de etilenoglicol, usado como meio de troca térmica;
- 2- Placa de aquecimento e agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Wilmington, Estados Unidos), empregada para o aquecimento e para a agitação do banho de etilenoglicol;
- 3- Agitador magnético, empregado para aumento da eficiência de troca térmica do banho de etilenoglicol;
- 4- Termopar (IKA, modelo ETS-D5, Wilmington, Estados Unidos), utilizado para o controle da temperatura do banho de etilenoglicol;
- 5- Grade de apoio para tubos de ensaio;
- 6- Tubos de ensaio de vidro.

3.1.1.3 Demais Equipamentos

Para o preparo das misturas reacionais, secagem e caracterização foram utilizadas:

- Balança (BEL Engineering, modelo M214A, Piracicaba, Brasil) com pesagem máxima de 210 g e precisão de 0,0001 g, usada para pesagem dos reagentes e amostras;
- Estufa de circulação a temperatura de 50°C (Quimis, modelo Q314 M-122, Diadema, Brasil), usada para a secagem das amostras.

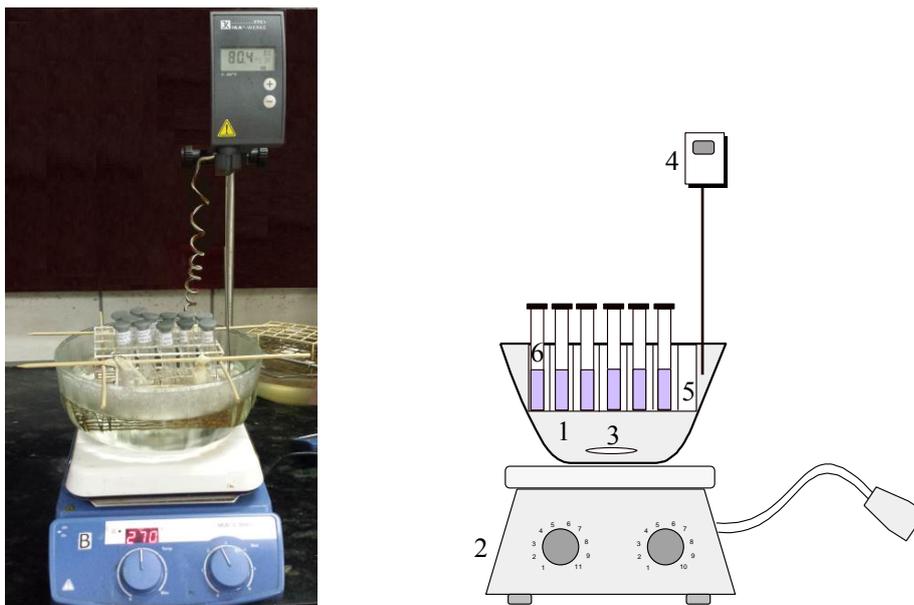


Figura 16: Unidade experimental utilizada nas reações de polimerização em massa.

3.1.2 Metodologia

Reações de polimerização em massa de metacrilato de metila (MMA) e de estireno (S) foram realizadas a fim de estudar o efeito da presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH e 18NH e da atuação dos iniciadores AIBN e BPO sobre a cinética de reação e as distribuições de massas molares dos polímeros formados. A temperatura e o tempo de reação foram determinados de acordo com as características dos monômeros e dos iniciadores utilizados. As reações de polimerização de MMA foram conduzidas por 2 horas nas temperaturas 80, 90 e 100 °C, utilizando o BPO, e nas temperaturas 70, 80 e 90 °C, utilizando-se o AIBN como iniciador. Já as reações de polimerização de estireno foram conduzidas por 3 horas na temperatura de 80 °C, utilizando o BPO, e nas temperaturas 80 °C e 100 °C, utilizando como iniciador o AIBN. A quantidade de iniciador utilizada em todas as reações foi de 1% p/p de monômero.

Todas as reações de polimerização em massa foram realizadas conforme a mesma metodologia. Inicialmente, ligava-se a placa de aquecimento do sistema e definia-se a temperatura de reação. Enquanto o banho de aquecimento atingia a temperatura estabelecida, preparava-se uma solução de hidroquinona 1% (p/p) e a

mistura reacional que continha o monômero, iniciador e o agente (imidazolina 18OH ou imidazolina 18NH). Posteriormente, dividia-se igualmente a mistura reacional em tubos de ensaios, que eram vedados para que não houvesse evaporação de monômero durante o processo. Os tubos eram então imersos no banho de troca térmica, dando-se início à reação de polimerização. Cada tubo correspondia a uma amostra retirada a determinado tempo de reação, pré-determinado. Após a retirada de cada tubo, adicionavam-se 5 gotas da solução de hidroquinona, para que houvesse a interrupção da reação de polimerização. Após a retirada de todos os tubos, esses eram levados à estufa de circulação, na temperatura de 50 °C, para que o monômero não polimerizado e ainda contido nas alíquotas fosse evaporado. As amostras obtidas eram pesadas periodicamente, até que não houvesse mais variação expressiva de massa entre as pesagens. A massa seca final era utilizada para o cálculo da conversão de polimerização e o material obtido era caracterizado pelas técnicas de TGA, GPC e DSC. A metodologia é apresentada de forma simplificada na Figura 17 e a composição das misturas reacionais são apresentadas na Tabela 3.

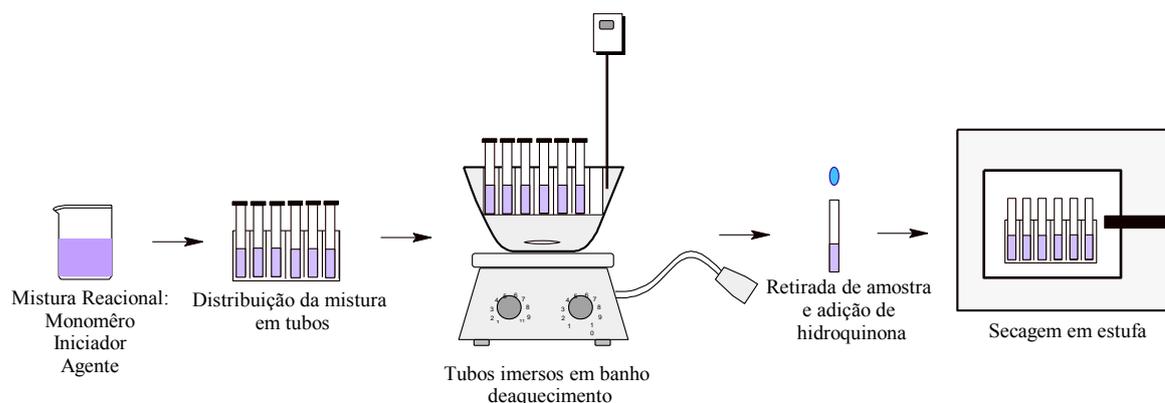


Figura 17: Representação esquemática da metodologia utilizada nas reações de polimerização em massa.

Tabela 3: Composições das misturas reacionais das reações de polimerização em massa.

Reação	Monômero	Iniciador	Agente	Teor de agente (% p/p monômero)	Temperatura (°C)
1	MMA	BPO	-	0	80
2	MMA	BPO	Imidazolina 18OH	0,1	80
3	MMA	BPO	Imidazolina 18OH	0,5	80
4	MMA	BPO	Imidazolina 18OH	1	80
5	MMA	BPO	Imidazolina 18NH	0,1	80
6	MMA	BPO	Imidazolina 18NH	0,5	80
7	MMA	BPO	Imidazolina 18NH	1	80
8	MMA	BPO	-	0	90
9	MMA	BPO	Imidazolina 18OH	1	90
10	MMA	BPO	Imidazolina 18NH	1	90
11	MMA	BPO	-	0	100
12	MMA	BPO	Imidazolina 18OH	1	100
13	MMA	BPO	Imidazolina 18NH	1	100
14	MMA	AIBN	-	0	80
15	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	0,1	80
16	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	0,5	80
17	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	1	80
18	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	11	80
19	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	20	80
20	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	40	80
21	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	0,1	80
22	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	0,5	80
23	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	1	80
24	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	11	80
25	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	20	80
26	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	40	80
27	MMA	AIBN	-	0	70
28	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	40	70
29	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	40	70
30	MMA	AIBN	-	0	90
31	MMA	AIBN	Imidazolina 18OH	40	90
32	MMA	AIBN	Imidazolina 18NH	40	90
33	S	BPO	-	0	80
34	S	BPO	Imidazolina 18OH	0,1	80
35	S	BPO	Imidazolina 18OH	0,5	80
36	S	BPO	Imidazolina 18OH	1	80
37	S	AIBN	-	0	80
38	S	AIBN	Imidazolina 18OH	40	80
39	S	AIBN	-	0	100

3.2 Testes de Polimerização de Imidazolinias

As imidazolinias 18OH e 18NH foram submetidas a diferentes tratamentos, a fim de verificar a possibilidade de polimerização desses agentes, dado que a polimerização poderia influenciar em suas propriedades como inibidores de corrosão.

3.2.1 Materiais

Os insumos químicos utilizados para a realização dos testes de polimerização das imidazolinias foram os mesmos iniciadores de polimerização, agentes inibidores de corrosão e inibidor de reações de polimerização, descritos no item 3.1.1.

3.2.2 Metodologia

Foram propostos 3 diferentes tratamentos para os testes de polimerização das imidazolinias, como apresentados abaixo. Amostras das imidazolinias sem tratamento e após os três tratamentos propostos foram analisadas pela técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Tratamento 1: Adicionaram-se 2 mL de imidazolina em um tubo de ensaio de vidro, que foi então vedado e imerso em um banho térmico a 80 °C por 2 horas;

Tratamento 2: Adicionaram-se 2 mL de imidazolina e de BPO (1% p/p de imidazolina) em um tubo de ensaio de vidro, que foi então vedado e imerso em um banho térmico a 80 °C por 2 horas;

Tratamento 3: Adicionaram-se 2 mL de imidazolina e AIBN (1% p/p de imidazolina) em um tubo de ensaio de vidro, que foi então vedado e imerso em um banho térmico a 80 °C por 2 horas.

3.3 Reações de Polimerização em Suspensão

3.3.1 Materiais

Os insumos químicos utilizados para a realização das reações de polimerização em suspensão foram os mesmos monômeros, iniciadores de polimerização e agentes inibidores de corrosão usados nas reações de polimerização em massa, descritos no item 3.1.1. Foi ainda utilizado nas reações de polimerização em suspensão, um estabilizante, descrito a seguir.

- Estabilizante:
 - Poli(álcool vinílico) P.S., fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 95% de pureza, grau de hidrólise de 86,5 a 89,5% e massa molar média de 86 g/mol, usado como agente de suspensão.

3.3.1.1 Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada para a realização das reações de polimerização em suspensão consiste em um reator automatizado (Mettler Toledo Indústria e Comércio Ltda, modelo EasyMax 102, Barueri, Brasil), com vaso de 100 mL e controle de temperatura por peltier. A unidade experimental, representada na Figura 18, é composta por:

- 1- Compartimento de controle de temperatura, envolto por uma camisa de aquecimento;
- 2- Reator de vidro com capacidade de 100 mL e tampa de vidro com seis aberturas;
- 3- Haste metálica com impelidor de seis pás dispostas verticalmente;
- 4- Condensador de refluxo do tipo serpentina, usado para a recuperação de monômero;
- 5- Termopar (Mettler-Toledo Ind. e Com. Ltda., modelo Pt 100 Easy Max, Barueri, Brasil), utilizado para medir a temperatura do sistema;
- 6- Cinta metálica, utilizada para fixar a tampa ao reator;

- 7- Banho de aquecimento com recirculação e com controle de temperatura (Julabo, modelo F25, Buenos Aires, Argentina), conectado ao compartimento de controle de temperatura do reator. O fluido de circulação usado foi uma mistura de água destilada e etilenoglicol na proporção de 1:1 em volume.
- 8- Banho de resfriamento com recirculação e com controle de temperatura (Julabo, modelo F25, Buenos Aires, Argentina), conectado ao condensador de refluxo. O fluido de refrigeração usado foi uma mistura de água destilada e etilenoglicol na proporção de 1:1 em volume.

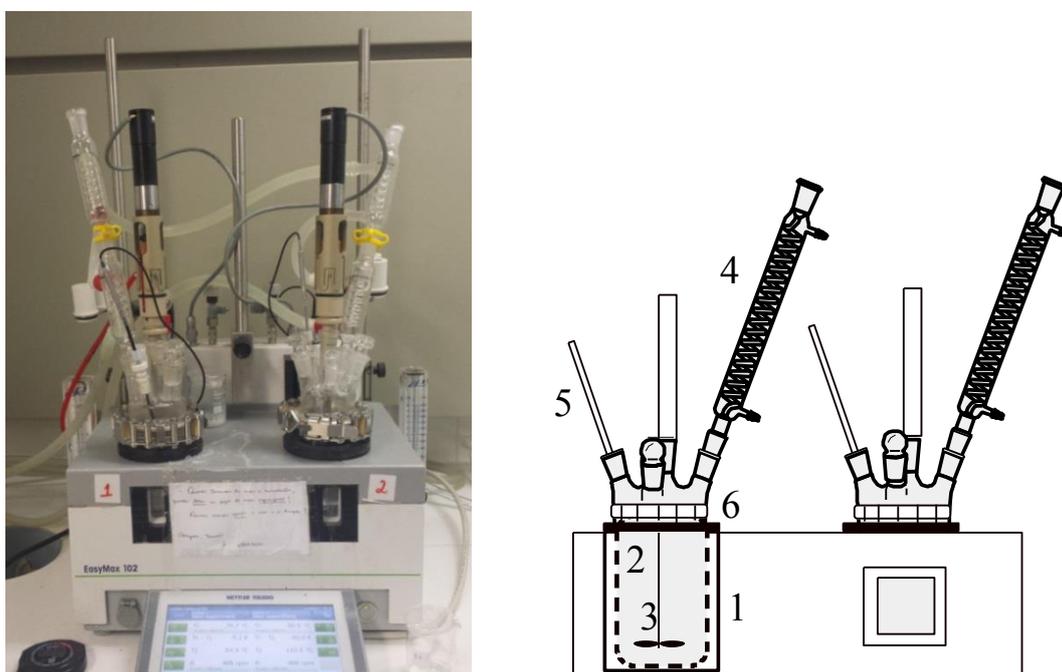


Figura 18: Unidade experimental empregada nas reações de polimerização em suspensão.

3.3.1.2 Demais Equipamentos

Para o preparo das misturas reacionais, secagem e caracterização das amostras foram utilizadas:

- Balança (BEL Engineering, modelo M214A, Piracicaba, Brasil) com pesagem máxima de 210 g e precisão de 0,0001 g), usada para pesagem dos reagentes e amostras;
- Papeis de filtros para filtragem dos produtos;

- Bomba de vácuo (Quimis, modelo Q355D2, Diadema, Brasil), usada na filtração dos produtos;
- Estufa de circulação na temperatura de 50 °C (Quimis, modelo Q314 M-122, Diadema, Brasil), usada para a secagem das amostras.

3.3.2 Metodologia

Os perfis de conversão obtidos para as reações de polimerização em massa indicaram que a polimerização de MMA com AIBN é possível, mesmo na presença de elevadas concentrações de imidazolina 18OH e 18NH, como mostrado nos próximos capítulos. Dessa forma, optou-se pela realização de ensaios de polimerização de MMA com AIBN em suspensão, a fim de testar a possibilidade de encapsulamento dos agentes. Optou-se por conduzir as reações na temperatura de 80 °C, uma vez que, nas reações de polimerização em massa realizadas a essa temperatura, foram observadas velocidades de reação relativamente brandas, o que favorece a formação das partículas.

Inicialmente era preparada a fase aquosa (FA) do sistema, composta por uma solução de 0,5 g/L de PVA. O PVA era pesado e depois solubilizado em água destilada, com a ajuda de uma placa de aquecimento e agitação. Em seguida, ligava-se o reator e os banhos para que se estabilizassem, enquanto a fase orgânica (FO) do sistema, composta por monômero (MMA), iniciador AIBN (1% p/p de monômero) e agente de corrosão (imidazolina 18OH ou imidazolina 18NH), era preparada.

Estabelecida à temperatura de reação (80 °C) e a velocidade de agitação (500 rpm) no equipamento, vertia-se a fase aquosa do sistema no reator. Quando a temperatura de reação estabelecida era alcançada, vertia-se a fase orgânica no reator e acionava-se o cronômetro, dando início à reação de polimerização em suspensão. O processo era interrompido ao se completarem 2 horas de reação. A metodologia é apresentada de forma simplificada na Figura 19.

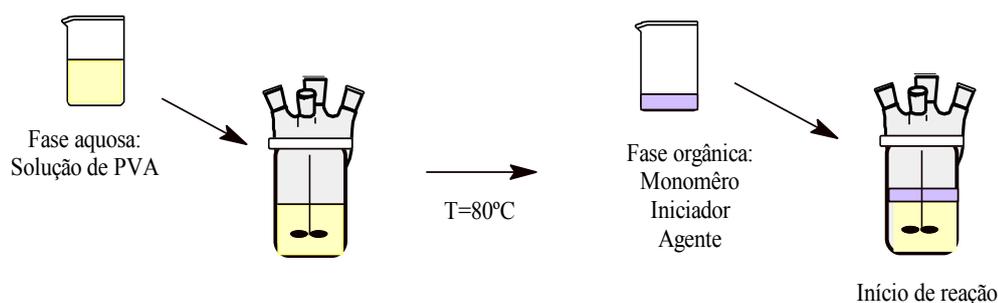


Figura 19: Representação esquemática da metodologia utilizada nas reações de polimerização em suspensão.

As reações foram realizadas inicialmente com 30% em massa de fase orgânica (FO) e 70% em massa de fase aquosa (FA); porém, tais proporções não possibilitaram a obtenção de produtos com concentrações maiores do que 10% (p/p de monômero) de imidazolina na fase orgânica. Posteriormente, foram conduzidas reações com 10% de fase orgânica e 90% de fase aquosa, quando foi possível obter partículas com concentrações de até 40% (p/p de monômero) de imidazolina na fase orgânica. As composições das misturas reacionais utilizadas nas reações são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composições utilizadas nas reações de polimerização em suspensão.

Reação	% Fase orgânica (FO)	% Fase aquosa (FA)	Agente	Teor de agente (% p/p de monômero)
1	30	70	-	0
2	30	70	Imidazolina 18OH	10
3	30	70	Imidazolina 18OH	20
4	30	70	Imidazolina 18NH	10
5	30	70	Imidazolina 18NH	20
6	10	90	-	0
7	10	90	Imidazolina 18OH	10
8	10	90	Imidazolina 18OH	20
9	10	90	Imidazolina 18OH	30
10	10	90	Imidazolina 18OH	40
11	10	90	Imidazolina 18NH	10
12	10	90	Imidazolina 18NH	20
13	10	90	Imidazolina 18NH	30
14	10	90	Imidazolina 18NH	40

3.4 Caracterização

3.4.1 Reações de Polimerização em Massa

3.4.1.1 Análise de Conversão

As análises de conversão das reações de polimerização em massa foram realizadas por meio do método gravimétrico, conforme descrito na seção 3.1.2. A Equação 11 foi utilizada para o cálculo da conversão em cada amostra retirada.

$$\text{Conversão} = \frac{m_{seca} - m_{hid} - m_{iniciador} - (m_{úmida} \times \%agente)}{m_{úmida} \times \%monômero} \quad (16)$$

Onde, m_{seca} é a massa de amostra após a secagem, m_{hid} é a massa de hidroquinona, $m_{iniciador}$ é a massa do iniciador, $m_{úmida}$ é a massa da amostra antes da reação, $\%agente$ representa a porcentagem de agente em relação à fase orgânica e $\%monômero$ representa a porcentagem de monômero inicial.

3.4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de determinar a temperatura de degradação característica das imidazolininas 18OH e 18NH antes e após os tratamentos anteriormente propostos (Seção 3.2.2). Foram ainda analisadas as temperaturas características de degradação dos produtos obtidos nas polimerizações em massa de MMA iniciadas por BPO e por AIBN, na presença de diferentes concentrações das imidazolininas. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 10 mg em um analisador termogravimétrico (Perkin Elmer, modelo STA-6000, São Paulo, Brasil), na faixa de 0 a 700 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Durante as análises, foi utilizado nitrogênio com vazão de 10 mL/min para criar e manter atmosfera inerte no sistema.

3.4.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O equipamento utilizado para conduzir as análises de GPC foi o cromatógrafo da Viscotek (modelo GPC Max VE2001, Malvern, Reino Unido), equipado com duas colunas lineares da Shodex (modelos KF-804L e KF-805L, Tóquio, Japão), e um detector refratométrico da Viscotek (modelo VE3580, Malvern, Reino Unido). A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno de massas molares entre 2340 e $1,8 \times 10^6$ Da. A fase móvel empregada nas análises foi o tetrahidrofurano (THF) e a temperatura utilizada foi de 40 °C.

Foram analisadas amostras obtidas nas reações de polimerização em massa de MMA iniciadas por BPO e por AIBN, puras e na presença de imidazolininas. Convencionou-se utilizar nas análises as amostras referentes a 120 minutos de reação. Foram ainda analisadas amostras das imidazolininas 18OH e 18NH, antes e após os 3 tratamentos anteriormente propostos (Seção 3.2.2). Embora a o equipamento utilizado não estivesse calibrado para a análise das imidazolininas, os testes foram realizados para análises qualitativos.

Para a condução das análises, foram preparadas soluções poliméricas com concentração de 6 mg/mL, pesando-se 6 mg de amostra e adicionando 1 mL de solvente. Posteriormente, as soluções foram filtradas com auxílio de uma membrana com tamanho de poro de 0,45 µm.

3.4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

No presente trabalho foram analisadas por DSC, amostras obtidas nas reações de polimerização em massa de MMA iniciadas por BPO e por AIBN, puras e na presença das imidazolininas 18OH e 18NH. Foram ainda analisadas as imidazolininas puras. As análises foram realizadas no equipamento de marca Perkin Elmer (modelo 8500, São Paulo, Brasil) com amostrador automático. Para tanto, as amostras foram pesadas em um pequeno recipiente de alumínio com tampa, contendo aproximadamente 5 mg de amostra. A temperatura das análises variou entre 0 e 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio. Por não serem amostras poliméricas, as análises de imidazolinina foram realizadas somente por meio de uma

corrida de aquecimento da amostra. Já as amostras de polímeros foram submetidas a duas rampas de aquecimento.

3.4.2. Reações de Polimerização em Suspensão

3.4.2.1 Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica foi empregada com o intuito de analisar a morfologia das partículas obtidas nas reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN, em suspensão. As micrografias foram obtidas no Microscópio Axiovert 40 MAT da Carl Zeiss (Oberkochen, Alemanha), utilizando-se a técnica de campo escuro e objetiva de 5x.

3.4.2.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

A fim de determinar a distribuição de tamanhos das partículas obtidas por meio da polimerização em suspensão de MMA iniciadas por AIBN, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH e 18NH, foi utilizada uma mesa vibratória para peneiras tamis (Bertel, modelo BT-001, Caieiras, Brasil), equipada com peneiras de abertura de 1,4, 0,6, 0,3 e 0,2 mm. As peneiras foram utilizadas em ordem decrescente de abertura, a partir do topo do equipamento. A distribuição de tamanhos foi calculada como a função da porcentagem de massa de amostra retirada em cada peneira.

3.4.2.3 Espectrometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

Análises de espectrofotometria no UV-VIS foram utilizadas para a quantificação dos agentes extraídos das matrizes poliméricas em álcool (teste de extração) e para a avaliação da liberação dos agentes em óleo mineral (teste de liberação). Ambos os testes foram realizados somente para os produtos obtidos nas reações de número 9 e 13 (Tabela 4), em virtude da limitação de reagentes. Tais produtos foram escolhidos por apresentarem características representativas dos produtos obtidos e teores compatíveis com o eventual uso comercial. O equipamento utilizado para as análises foi o UV- VIS da marca Perkin- Elmer, modelo Lambda 35 (São Paulo, Brasil).

- **Testes de Extração**

Os testes de extração foram realizados com o intuito de avaliar a quantidade de imidazolina contida nas matrizes poliméricas e possível de ser retirada. Ou seja, a quantidade de imidazolina dispersa na matriz polimérica e não ligada quimicamente às cadeias. Optou-se por utilizar o etanol como meio de extração devido à alta afinidade com as imidazolinas 18OH e 18NH e à baixa afinidade com o PMMA (LAKELANLABORATORIES LIMITED, 2017; SHIMIZU *et al*, 1999).

Inicialmente foi construída uma curva de calibração para cada uma das imidazolinas. As curvas foram construídas a partir de soluções dos agentes em etanol, na concentração de 4 g/L. Para a imidazolina 18OH foram feitas diluições da solução padrão para a obtenção de soluções nas concentrações de 0,00; 0,036; 0,031; 0,02; 0,01 e 0,005 g/L. Para a imidazolina 18NH, foram preparadas soluções com concentrações de 0,00; 0,03; 0,025; 0,020; 0,015; 0,005 g/L.

Essas soluções foram então analisadas quanto à absorbância no espectrômetro UV-VIS, no pico máximo de absorção correspondente aos agentes. Tais picos foram definidos por meio da varredura da solução padrão de cada um dos agentes na faixa de 190-900 nm (faixa máxima de leitura do equipamento utilizado). O pico máximo de absorção do ativo para a imidazolina 18OH foi o de 232 nm, enquanto para a imidazolina 18NH foi de o 233 nm. Os resultados foram similares porque as imidazolinas analisadas apresentam estruturas químicas muito similares, somente se diferenciam pela função 18OH ou 18NH.

Foram realizados testes de extração em duplicata de todos os produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão. A amostra seca era pesada em um erlenmeyer, adicionava-se etanol e vedava-se o sistema. O peso das amostras e a quantidade de álcool utilizado nos testes eram calculados para que a concentração máxima de imidazolina contida em cada erlenmeyer fosse aproximadamente igual a 0,03g/L de etanol, admitindo-se que os produtos apresentam a mesma proporção de imidazolina que a fase orgânica utilizada na preparação dos mesmos. Após o preparo, os sistemas eram mantidos por 30 minutos no banho de ultrassom para facilitar a liberação dos agentes no meio. A fim de confirmar que a medida da absorbância nos comprimentos de onda utilizados nas análises eram referentes somente aos ativos

estudados, foram também analisadas as partículas de PMMA preparadas sem a presença de imidazolina (PMMA puro).

Por meio das curvas de calibração construídas anteriormente, foram feitas correspondências entre as absorvâncias referentes aos líquidos de extração e a concentração de imidazolina contida no sistema.

- ***Testes de Liberação***

Os testes de liberação foram realizados para avaliar e quantificar a liberação das imidazolinas contidas nas matrizes poliméricas. O meio escolhido para simular o petróleo, contido nos poços, foi o óleo vegetal. O óleo vegetal apresenta pouca afinidade com o PMMA e alta afinidade com as imidazolinas (EVCHUK *et al*, 2005; LAKELANLABORATORIES LIMITED, 2017). Os testes de liberação não foram realizados em duplicata devido à limitação de produto.

Inicialmente foi construída uma curva de calibração para cada imidazolina. As soluções foram preparadas a partir das respectivas soluções padrão dos agentes em óleo mineral, ambas com a concentração de 4 g/L. Para a imidazolina 18OH foram feitas diluições da solução padrão para a obtenção de soluções nas concentrações de 0,00; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01; 0,012 e 0,014 g/L. Para a imidazolina 18NH, foram preparadas soluções com concentrações de 0,00; 0,01; 0,021; 0,031; 0,041; 0,072 e 0,083 g/L. Essas soluções foram então analisadas quanto à absorvância no espectrômetro UV- VIS, no pico máximo de absorção correspondente aos agentes. Tais picos foram definidos por meio da varredura da solução padrão de cada um dos agentes na faixa de 190-900 nm (faixa máxima de leitura do equipamento utilizado). O pico máximo de absorção ativo para a imidazolina 18OH foi de 243 nm, enquanto para a imidazolina 18NH foi de 244 nm. Como já mencionado, os resultados foram similares porque as imidazolinas analisadas apresentam estruturas químicas muito similares, somente se diferenciam pela função 18OH ou 18NH.

A fim de verificar a liberação dos agentes em óleo mineral a temperatura ambiente, adotou-se a metodologia descrita a seguir. Para cada amostra foram pesados 0,01 g de partículas secas, em 4 recipientes. Adicionaram-se 20 mL de óleo mineral em cada recipiente, que foram então lacrados. Tal procedimento foi feito para análise dos

produtos das duas reações estudadas, reações 9 e 13 (Tabela 4). Cada recipiente foi analisado quanto ao conteúdo de agente com auxílio do espectrômetro UV-VIS, na faixa de 190-900 nm em intervalos de tempo especificados (1, 5, 15 e 34 dias).

A fim de verificar a liberação dos agentes em óleo mineral em uma temperatura mais característica dos poços de petróleo, foi realizado um teste de liberação na temperatura de 70 °C. Para cada amostra foram pesados 0,01g de partículas secas em 4 recipientes. Adicionavam-se 20 mL de óleo mineral em cada recipiente, que então foi lacrado. Em seguida, os recipientes (1) foram imersos em um banho de etilenoglicol (2), aquecido por uma placa de aquecimento (3), com temperatura controlada por um termopar (4) (Figura 20). Cada recipiente foi analisado quanto ao conteúdo de agente com o auxílio do espectrômetro UV-VIS, na faixa de 190 - 900 nm, com intervalo de 1 hora. As condições experimentais e o tempo de contato dos testes de liberação realizados são resumidamente apresentados na Tabela 5.

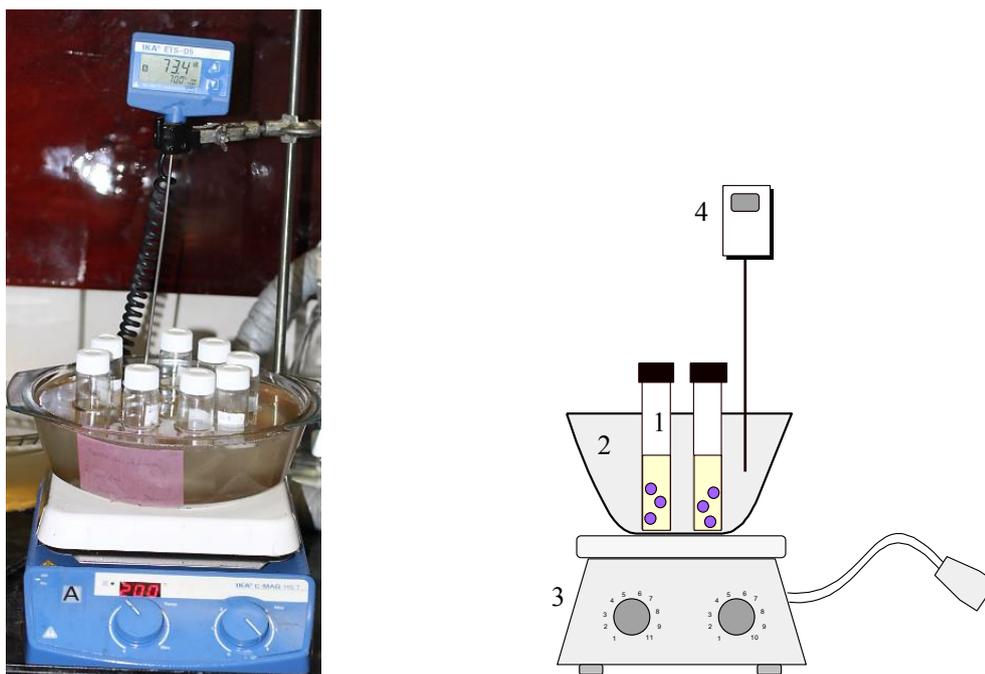


Figura 20: Esquema ilustrativo dos testes de liberação de agentes em óleo mineral na temperatura de 70°C.

Tabela 5: Condições experimentais utilizadas nos testes de liberação de agentes em óleo mineral.

Teste	Temperatura (°C)	Agente	Tempo de Contato
1	25	Imidazolina 18OH	1 dia
2	25	Imidazolina 18OH	5 dias
3	25	Imidazolina 18OH	15 dias
4	25	Imidazolina 18OH	34 dias
5	70	Imidazolina 18OH	1 hora
6	70	Imidazolina 18OH	2 horas
7	70	Imidazolina 18OH	3 horas
8	70	Imidazolina 18OH	4 horas
9	25	Imidazolina 18NH	1 dia
10	25	Imidazolina 18NH	5 dias
11	25	Imidazolina 18NH	15 dias
12	25	Imidazolina 18NH	34 dias
13	70	Imidazolina 18NH	1 hora
14	70	Imidazolina 18NH	2 horas
15	70	Imidazolina 18NH	3 horas
16	70	Imidazolina 18NH	4 horas

- **Tempo de Vida Útil das Partículas**

Para a estimacão do tempo de vida útil das partículas dopadas com os agentes, admitiu-se uma velocidade constante de liberao do produto ao longo do tempo e utilizou-se a Equaco 17:

$$T = \frac{Q_{m\acute{a}x} \times t_{contato}}{Q_{liberada}} \quad (17)$$

Onde, $Q_{m\acute{a}x}$  a quantidade de agente total extraída no teste de extrao, $t_{contato}$  o tempo de contato das partículas com o meio e $Q_{liberada}$  a quantidade de agente liberada no intervalo de tempo.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Reações de Polimerização em Massa

A fim de avaliar a influência das imidazolinias 18OH e 18NH e dos iniciadores AIBN e BPO na reação de polimerização de metacrilato de metila (MMA), foi feita a análise do comportamento cinético das reações em diferentes temperaturas e na presença de diferentes concentrações de agentes.

4.1.1 Análises de Conversão

4.1.1.1 Reações de Polimerização de MMA

- *Polimerização iniciada por BPO*

São apresentados na Figura 21 os perfis de conversão do MMA em reações de polimerização iniciadas com BPO conduzidas a 80 °C, na presença de diferentes porcentagens de imidazolina 18OH e 18NH.

Os perfis de conversão obtidos sugerem que as imidazolinias 18OH e 18NH causam efeitos significativos de retardo nas reações de polimerização do MMA iniciadas por BPO, quando presentes nas concentrações de 0,1 e 0,5 %. Nestes casos, percebe-se que o aumento da concentração de agente intensifica o efeito de retardo da reação; ou seja, é necessário um intervalo de tempo maior para que a conversão seja completa (~100%). Para a concentração de 1% de agente, a polimerização foi severamente afetada em ambos os casos. Acredita-se que os efeitos observados se devam à interação das imidazolinias com os radicais formados pelo BPO, como mostrado adiante. Quando presentes na concentração de 0,1 e 0,5%, as moléculas de imidazolina parecem interagir com os radicais formados pelo iniciador até serem

totalmente consumidas, possibilitando ainda o desenvolvimento da reação após esse tempo de indução. Porém, quando presentes em maior concentração, como na reação realizada com 1% de agente, as moléculas de imidazolina conseguem consumir a totalidade dos radicais gerados, de forma que a polimerização praticamente não ocorre. Os dados obtidos são compatíveis com as composições de imidazolina e iniciador utilizados nas reações e com a natureza multifuncional das imidazolinas. As amostras obtidas no tempo de 120 minutos de reação são apresentadas na Figura 22.

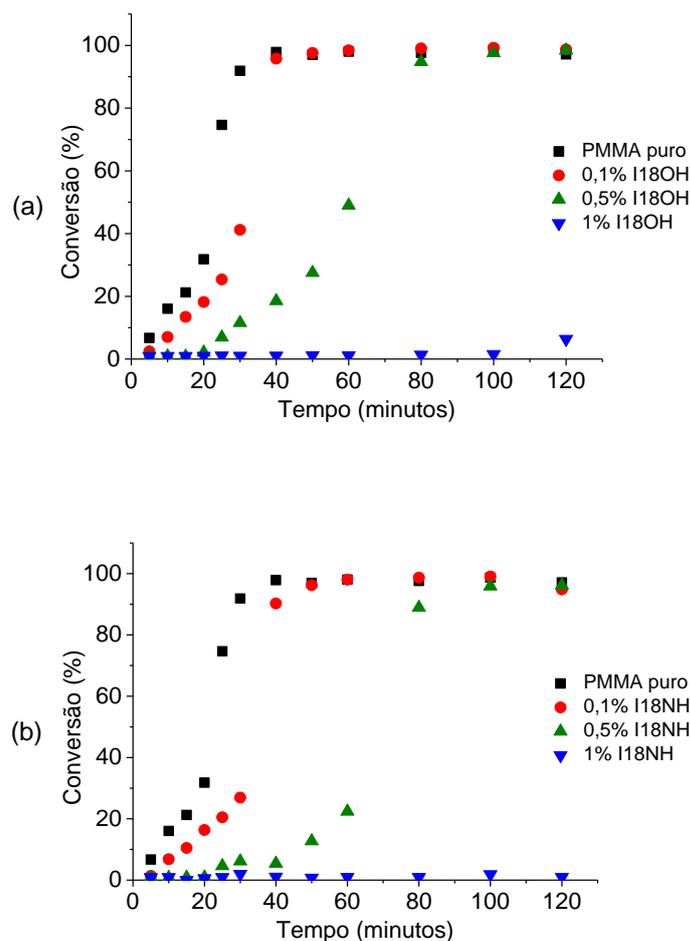


Figura 21: Perfis de conversões do MMA em reações de polimerização iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de agente; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.

A fim de comparar o efeito de atuação das imidazolinas 18OH e 18NH nas reações de polimerização a 80 °C, são apresentados na Figura 23 os perfis de conversão obtidos para sistemas com diferentes porcentagens de agentes. Percebe-se que em todas as concentrações avaliadas, as imidazolinas 18OH e a 18NH apresentam efeitos de

retardo muito semelhantes nas reações de polimerização de MMA, o que sugere que os grupos funcionais que diferenciam as imidazolininas não exercem grande influência nas reações de polimerização realizadas na temperatura estudada.

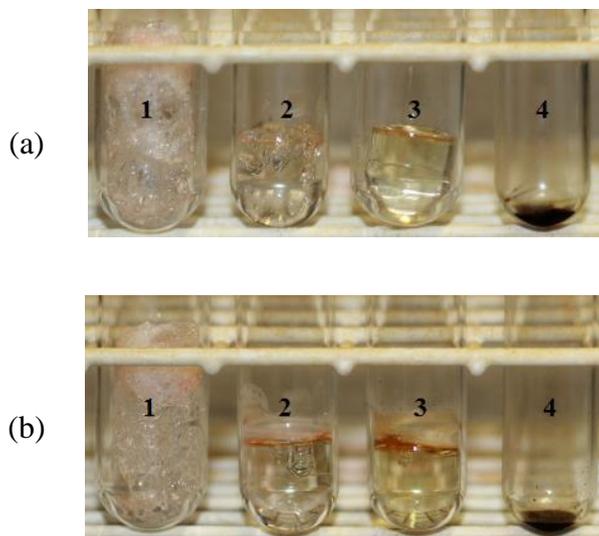


Figura 22: Amostras obtidas em reações de polimerização de MMA iniciadas com BPO a 80 °C na presença de diversas concentrações de imidazolinina, 18OH (a) e 18NH (b), após 120 minutos; 1 - PMMA puro, 2 - 0,1%; 3 - 0,5%; 4 - 1%.

Com o intuito de avaliar o efeito da temperatura nas reações de polimerização de MMA iniciadas por BPO, na presença de imidazolininas, são apresentadas na Figura 24 as conversões obtidas nas temperaturas de 80, 90 e 100 °C para 0 e 1% de agente. Conforme esperado para a faixa de temperatura estudada, quanto maior é a temperatura, mais rápida é a velocidade de reação. Percebe-se, porém, que as reações de polimerização de MMA iniciadas por BPO foram retardadas ou inibidas pela presença das imidazolininas 18OH e 18NH, mesmo a altas temperaturas (100°C), o que sugere que o encapsulamento de grande quantidade desses ativos, nas condições avaliadas, não parece ser viável. Os dados também mostram que o efeito de inibição é afetado pela temperatura, de forma que há competição pelo consumo dos radicais formados pelas reações de polimerização e de inibição.

A fim de comparar o efeito de atuação das imidazolininas 18OH e 18NH nas reações de polimerização de MMA iniciadas por BPO nas temperaturas de 90 e 100 °C, são apresentados na Figura 25 os perfis de conversão obtidos para 1% de agente na fase orgânica. Para ambas as temperaturas, os sistemas dopados com a imidazolinina 18OH apresentaram maiores conversões e maiores velocidades de reação, quando comparados

aos sistemas dopados com a imidazolina 18NH, o que sugere que os grupos funcionais que as diferem, afetam diferencialmente as taxas de reação de polimerização nas temperaturas de 90 e 100 °C.

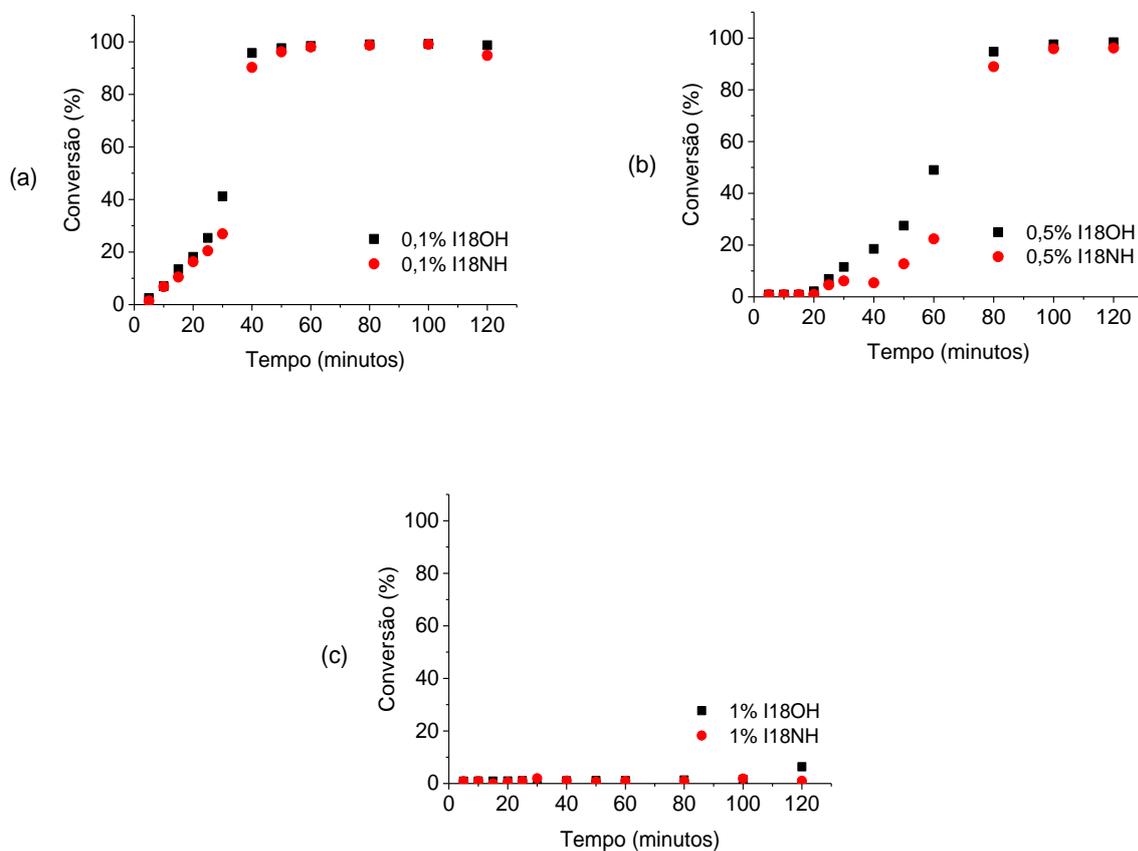


Figura 23: Comparação dos perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH e 18NH; (a) 0,1%; (b) 0,5%; (c) 1%.

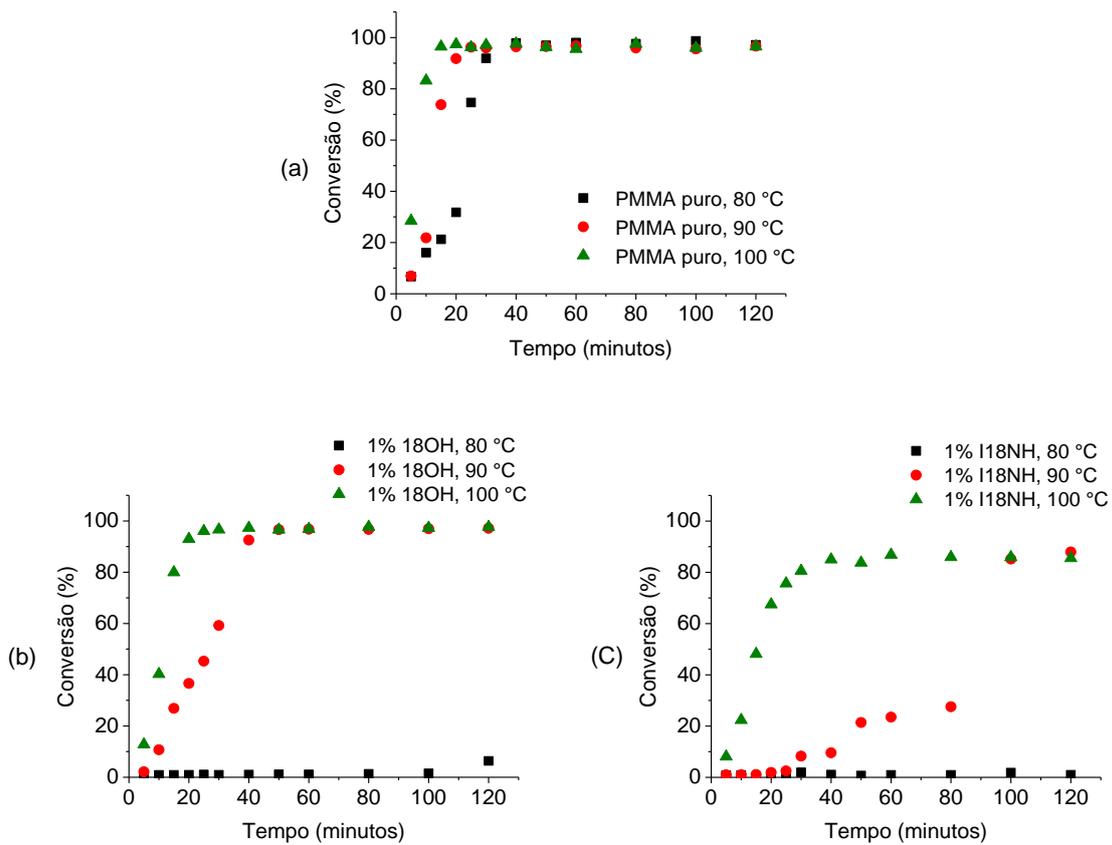


Figura 24: Comparação dos perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por BPO a 80, 90 e 100 °C, puro e na presença de agentes: (a) PMMA puro, (b) 1% I18OH, (c) 1% I18NH.

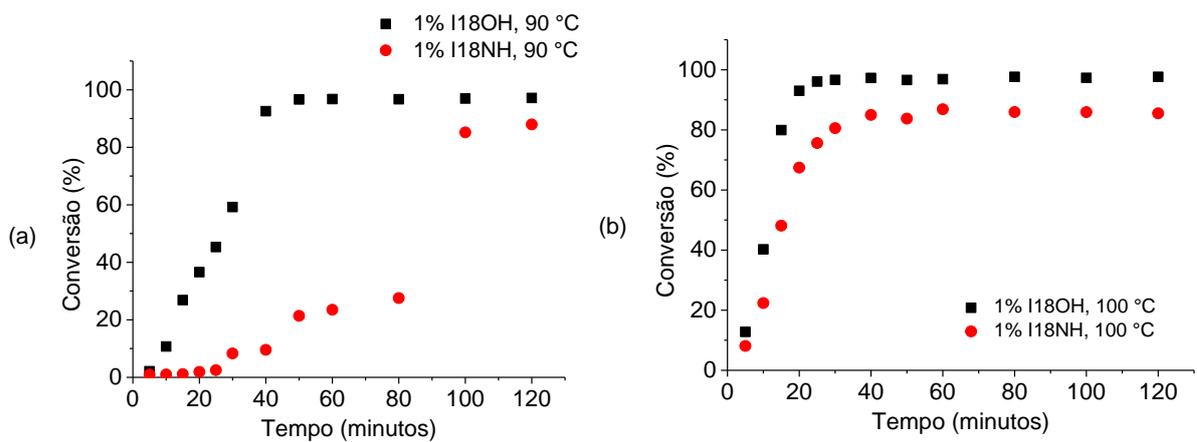


Figura 25: Comparação dos efeitos inibitórios das imidazolinas 18OH e 18NH sobre as reações de polimerização de MMA iniciadas por BPO: (a) 90 °C e (b) 100 °C.

- **Polimerização iniciada por AIBN**

São apresentados na Figura 26 os perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH e imidazolina 18NH.

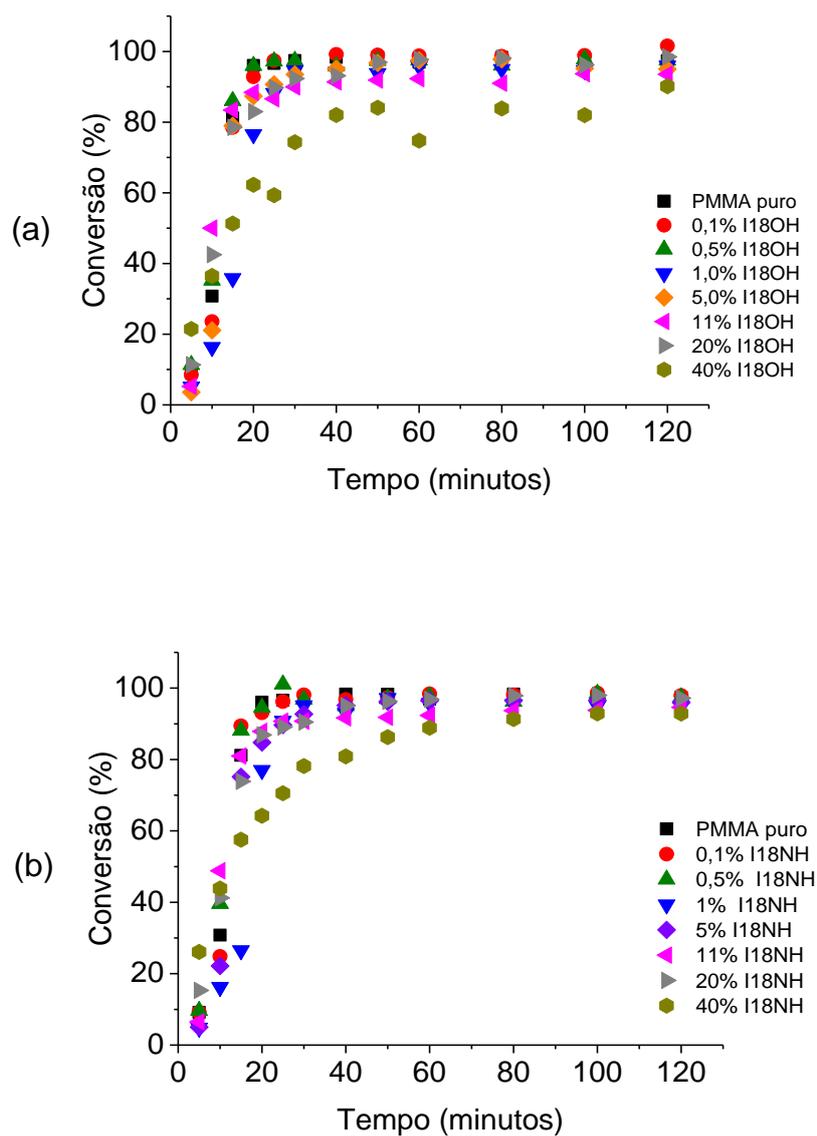


Figura 26: Perfis de conversão de MMA em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de agente; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.

Os perfis obtidos sugerem que nas reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN, as imidazolinias 18OH e 18NH em concentrações de (0,1 a 20%) não apresentam efeitos expressivos de retardo da reação. As curvas de conversão obtidas para as polimerizações com essas concentrações de agentes são muito semelhantes à curva obtida para a polimerização realizada sem a presença de agentes (PMMA puro), mostrando que as imidazolinias parecem atuar nos sistemas apenas como um meio diluente inerte.

Foi possível realizar a polimerização do MMA mesmo na presença de 40% de imidazolina na solução. Embora pareça haver uma sutil redução na velocidade de reação, nas polimerizações realizadas com 40% de imidazolina, não houve redução da conversão final atingida. Nesse caso, porém, foi observada a presença de duas fases nas amostras secas obtidas, uma fase sólida (polímero formado) e uma fase oleosa (imidazolina livre) (Figura 27). Portanto, não parece conveniente atingir esses patamares de concentração de agente ativo no meio.

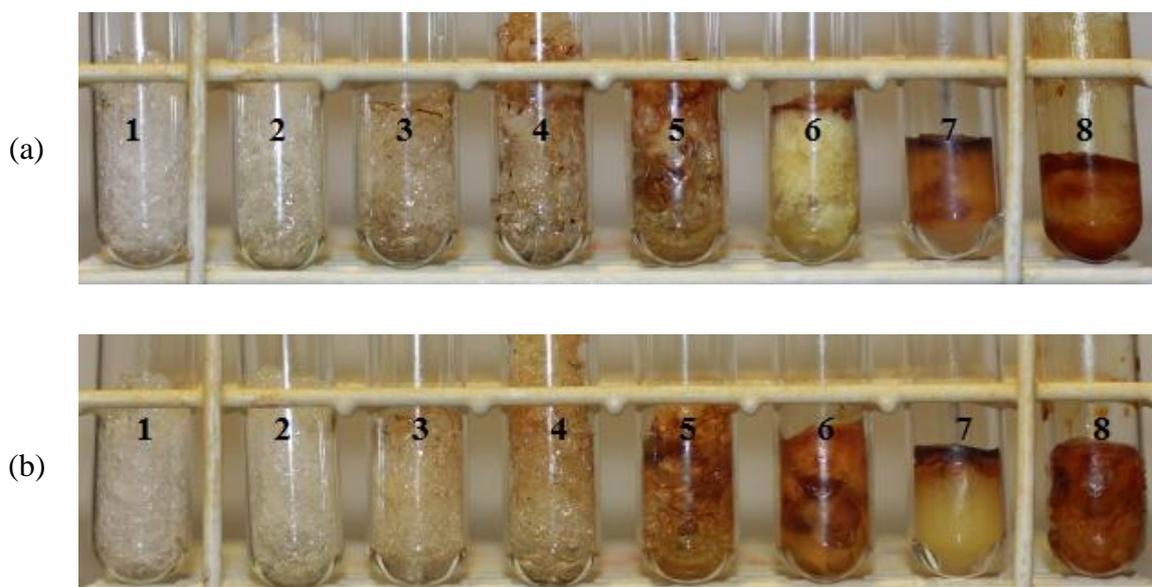


Figura 27: Amostras obtidas nas reações de polimerizações de MMA iniciada por AIBN a 80 °C, na presença de diversas concentrações de imidazolina, 18OH (a) e 18NH (b), após 120 minutos: 1- PMMA puro, 2 - 0,1%; 3 - 0,5%; 4 - 1%; 5 - 5%; 6 - 11%; 7 - 20%; 8 - 40%.

A inexistência de severos efeitos de retardo nas reações de polimerização realizadas com AIBN, na presença das imidazolinias, indica que as imidazolinias não

desativam os radicais resultantes da degradação de AIBN. Esse efeito não parece ter sido descrito previamente em literatura.

A fim de comparar o efeito de atuação das imidazolinias 18OH e 18NH nas reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN a 80 °C, são apresentados na Figura 28 os perfis de conversão obtidos para as diferentes concentrações de agentes empregados. Percebe-se que as curvas obtidas na presença da imidazolina 18OH e 18NH são muito similares, o que sugere que os grupos funcionais que as diferenciam não exercem grande influência nas reações de polimerização realizadas na temperatura estudada.

Com o intuito de avaliar o efeito da temperatura nas reações de polimerização de MMA iniciada por AIBN, na presença das imidazolinias, são apresentadas na Figura 29 as conversões obtidas a temperatura de 70, 80 e 90 °C para 0 e 40% de agente. De forma geral, conforme esperado, quanto maior é a temperatura de reação, mais rápida é a velocidade de reação. Destaca-se ainda que as reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN não foram suprimidas em quaisquer das temperaturas estudadas, a despeito da presença das imidazolinias. Contudo, é patente o efeito de temperatura sobre a atuação inibitória das imidazolinias, sendo possível observar uma vez mais que as baixas temperaturas tendem a acentuar o efeito de inibição, indicando a existência de mecanismos competitivos de consumo dos radicais formados pela composição do iniciador. Nas temperaturas mais baixas, devido as menores velocidades de polimerização e menores concentrações de radicais, os efeitos inibitórios resultantes das interações entre as imidazolinias e os radicais formados se tornam mais evidentes.

A fim de comparar a atuação das imidazolinias 18OH e 18NH nas reações de polimerização de MMA iniciada por AIBN as temperaturas de 70 e 90 °C, são apresentados na Figura 30 os perfis de conversão obtidos para 40% de agente em fase orgânica. Para a temperatura de 70 °C, o sistema dopado com imidazolina 18NH apresentou maiores taxas de reação, quando comparado ao sistema dopado com a imidazolina 18OH. Já para na temperatura de 90 °C, as taxas de reação foram muito similares. Logo, os grupos funcionais que diferem as imidazolinias parecem afetar a conversão de reações realizadas a 70 °C, quando os efeitos inibitórios são mais evidentes.

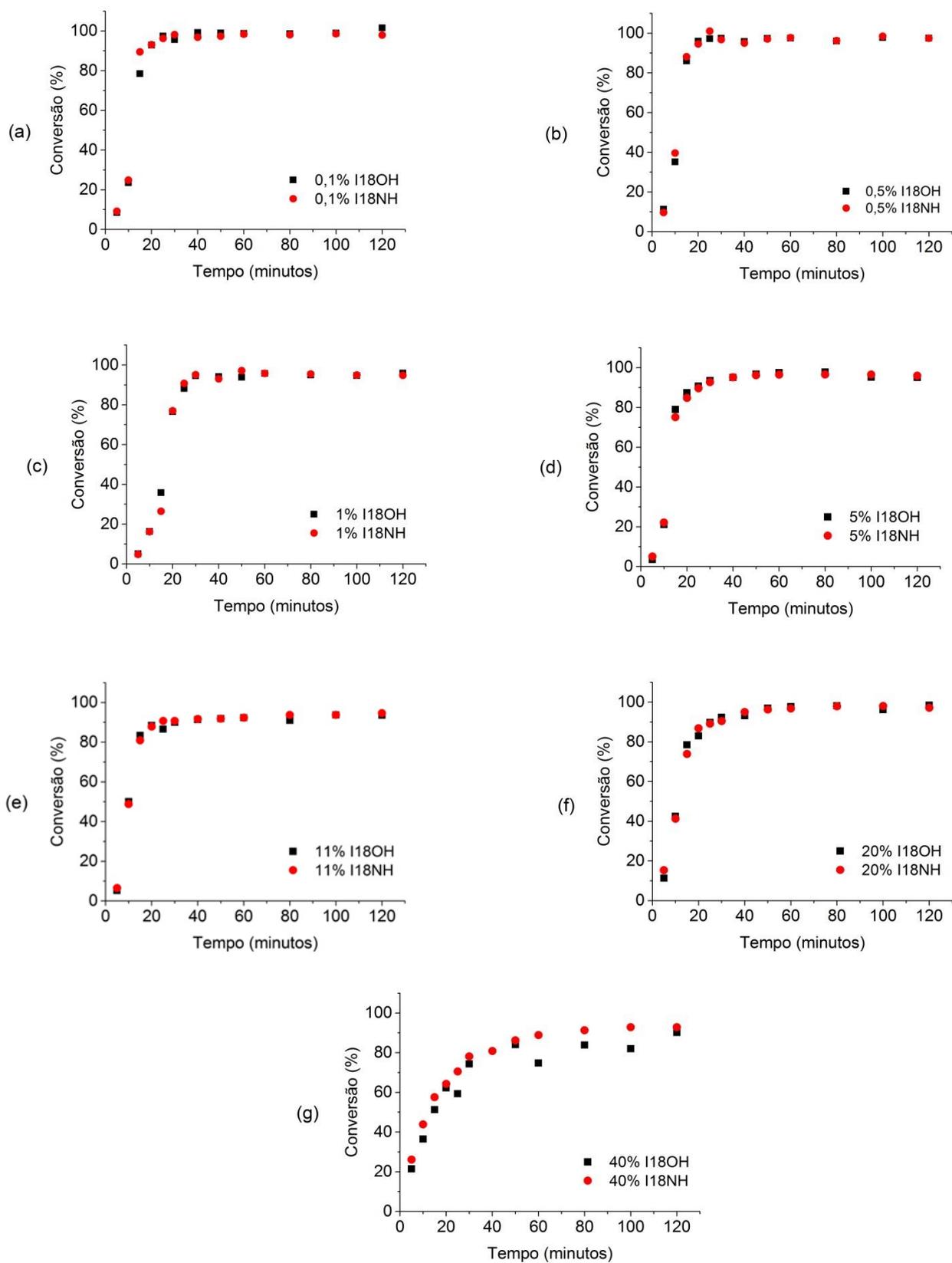


Figura 28: Comparação dos efeitos das imidazolinas 18OH e 18NH sobre a polimerização de MMA iniciada por AIBN a 80 °C: (a) 0,1% ; (b) 0,5%; (c) 1%; (d) 5%; (e)11%; (f) 20% e (g) 40%.

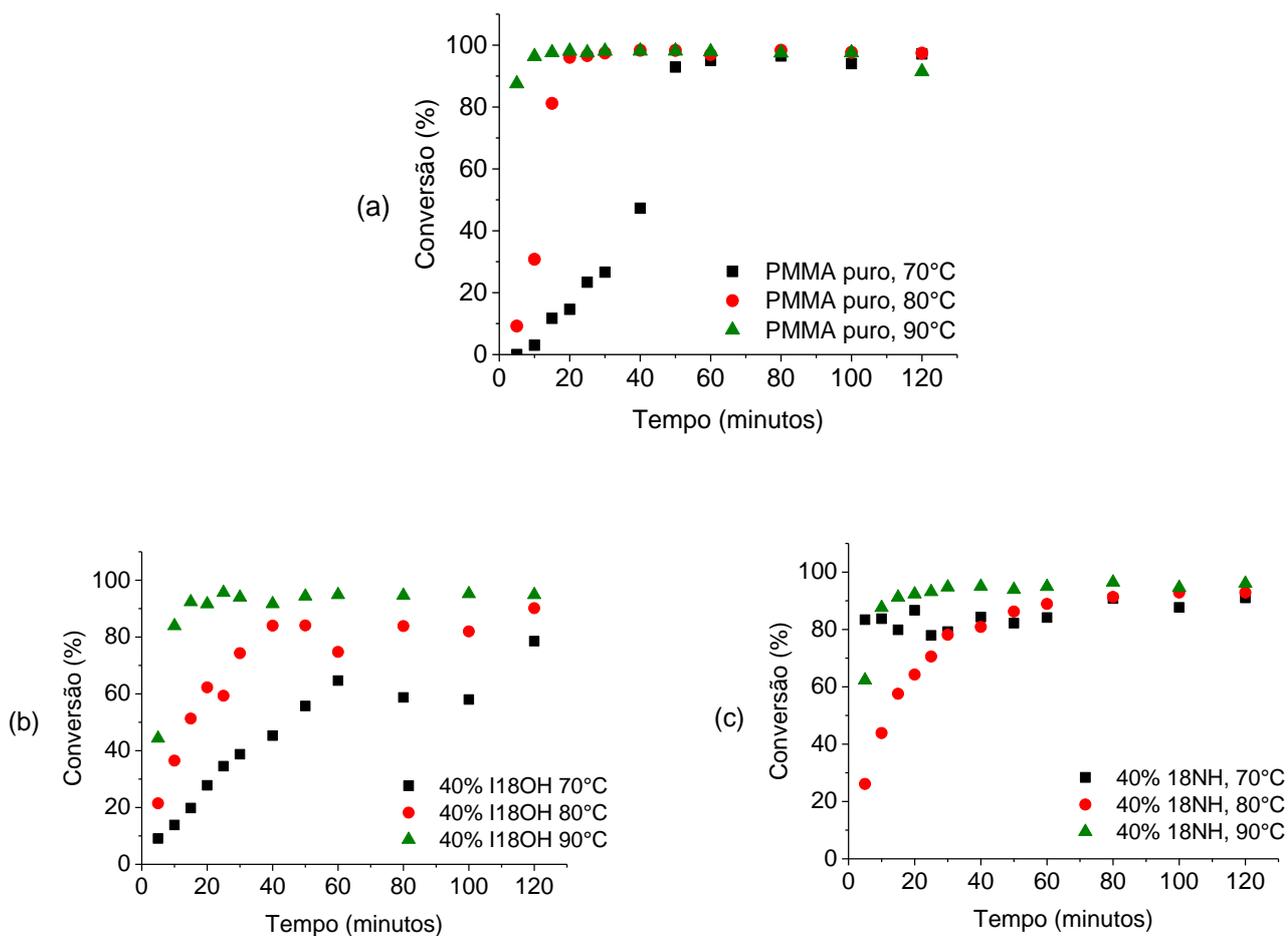


Figura 29: Perfis de conversões de MMA em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 70, 80 e 90 °C, na presença de diferentes porcentagens de agente: (a) PMMA puro; (b) 40% I18OH; (c) 40% I18NH.

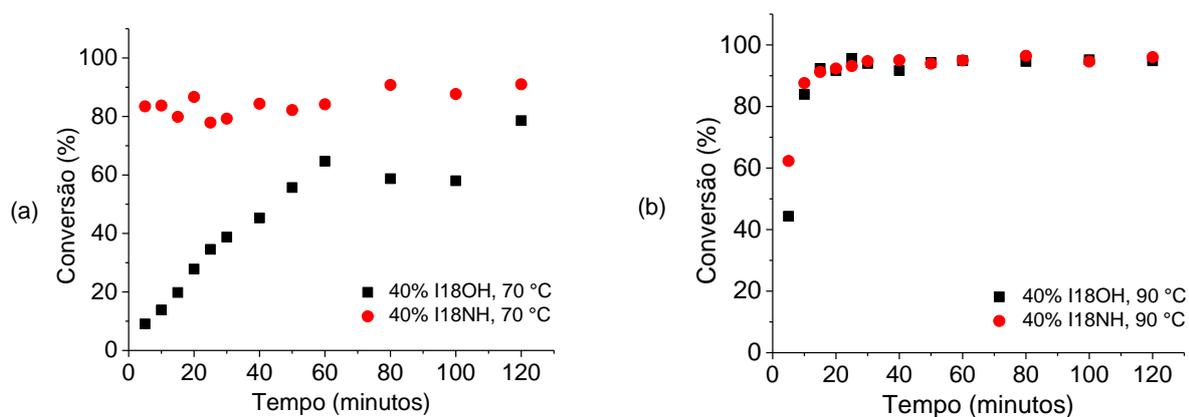


Figura 30: Comparação dos efeitos das imidazolinis 18OH e 18NH sobre a reação de polimerização de MMA iniciada por AIBN: (a) 70°C e (b) 90°C.

4.1.1.2 Reações de Polimerização de S

- *Polimerização iniciada por BPO*

Na Figura 31 são apresentados os perfis de conversão de estireno em reações de polimerização iniciadas por BPO a 100 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH.

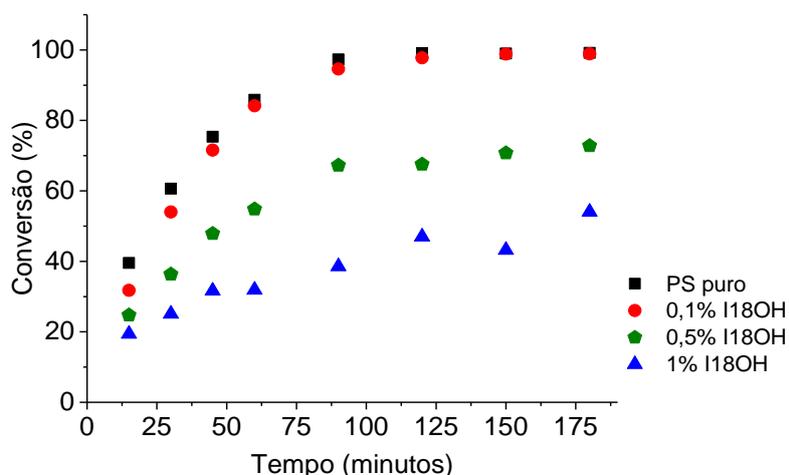


Figura 31: Perfil de conversão de estireno em reações de polimerização iniciadas por BPO a 100 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolina 18OH.

Os perfis de conversão obtidos sugerem que a imidazolina 18OH retarda a reação de polimerização de estireno iniciada por BPO, semelhantemente ao efeito observado anteriormente para a polimerização de MMA. Percebe-se que o aumento da concentração de agente causa o aumento do efeito de retardo da reação, de tal forma que, para as concentrações de 0,5 e 1% de agente, as conversões nem mesmo alcançam a estabilidade para o tempo de reação estabelecido. Como observado anteriormente, os efeitos de retardo podem ser devido à interação da imidazolina com os radicais formados pela degradação do BPO. As imidazolinas podem interagir com os radicais, suprimindo em parte a reatividade dos mesmos, provocando assim o retardo nas reações. As amostras obtidas no tempo de 180 minutos de reação de polimerização de estireno iniciado por BPO são apresentadas na Figura 32. Os resultados sugerem que o

encapsulamento de grande quantidade de imidazolina 18OH em estireno, nestas condições, não parece ser viável.



Figura 32: Amostras obtidas nas polymerizações de estireno iniciadas por BPO a 100 °C na presença de diversas concentrações de imidazolina 18OH após 180 minutos. 1- PS puro, 2 - 0,1% de agente; 3 - 0,5%; 4 - 1%.

Comparando a Figura 31 com a Figura 21 (a), observa-se que o efeito de retardo parece ser mais significativo para a reação de estireno do que para a reação de MMA. Como o MMA é mais reativo que o estireno nessa faixa de temperatura considerada, isso reforça a interpretação de que o efeito inibitório é em grande parte resultante de competição pelo consumo dos radicais formados pelo monômero e pelo agente anticorrosivo.

- ***Polimerização iniciada por AIBN***

São apresentados na Figura 33 os perfis de conversão de estireno em reações de polymerização iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de 0 e 40% de imidazolina 18OH. Os perfis obtidos sugerem que a presença de 40% de imidazolina 18OH na reação de polymerização de estireno iniciado por AIBN, não resulta em efeitos significativos de retardo da reação. As amostras obtidas no tempo de 180 minutos de reação são apresentadas na Figura 34. Os resultados sugerem que a o encapsulamento de imidazolina 18OH em altas proporções constitui um processo viável, desde que o iniciador utilizado seja o AIBN.

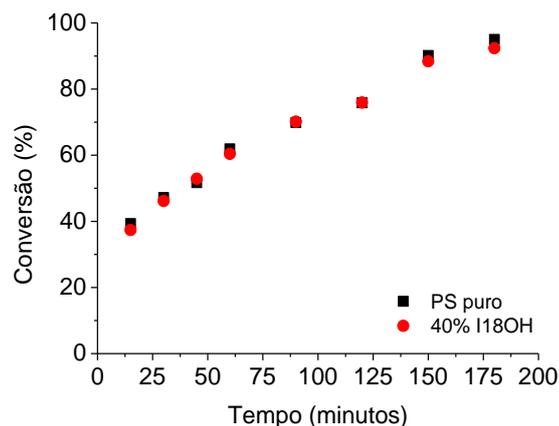


Figura 33: Perfil de conversão de estireno em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de 0 e 40% de imidazolina 18OH .

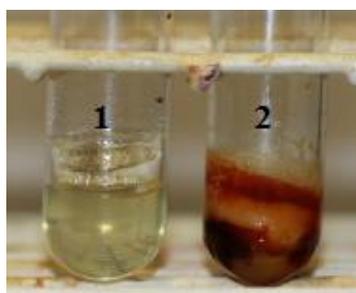


Figura 34: Amostras obtidas por meio da polimerização de estireno iniciada por AIBN a 80 °C; 1 – PS puro e 2 - 40% de imidazolina 18OH.

A fim de avaliar o efeito da temperatura nas reações de polimerização de estireno iniciadas por AIBN, são apresentadas na Figura 35 as conversões obtidas nas temperaturas de 80 e 100 °C para o estireno puro (PS puro). Inicialmente a reação conduzida a 100 °C apresenta uma taxa de reação mais elevada do que a conduzida a 80 °C, em virtude da súbita produção de radicais livres pelo iniciador; porém, a reação de polimerização não se completa totalmente, uma vez que os radicais são prontamente consumidos no início do processo. Em contrapartida, a taxa de produção de radicais na polimerização conduzida a 80 °C acontece de forma mais gradual, possibilitando que a reação atinja maiores de conversões.

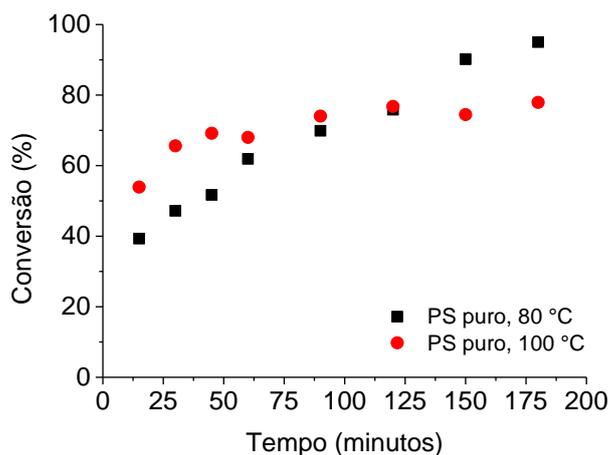


Figura 35: Perfis de conversão de estireno puro em reações de polimerização iniciadas por AIBN a 80°C e 100 °C.

4.1.1.3 Diferença de Reatividade entre os Iniciadores BPO e AIBN

Foram observados sinais de inibição nas reações de polimerização em massa realizadas com BPO, devido à presença das imidazolininas, porém, nas reações realizadas com AIBN não foram observados indícios severos de inibição. A diferença de atuação entre os iniciadores pode ser devido à estrutura dos radicais gerados. Por apresentar uma estrutura aromática, os radicais de BPO parecem apresentar maior facilidade de receber elétrons do que os radicais de AIBN (Figura 12). As imidazolininas 18OH e 18NH são possíveis fontes de elétrons, presentes nas funções OH e NH₂, tornando os radicais de BPO menos reativos e promovendo o retardo da reação de polimerização. Por sua vez, os radicais gerados pela iniciação do AIBN parecem ser mais reativos e menos sensíveis aos elétrons disponíveis nas moléculas de imidazolinina, de forma que assim, a reação de polimerização ocorre sem o efeito de inibição.

4.1.2 Estabilidade Térmica

4.1.2.1 Imidazolininas

São apresentadas na Figura 36, as curvas de perda de massa das imidazolininas 18OH e 18NH sem tratamento e após os 3 tratamentos propostos na Seção 3.2. Em

todos os casos, a temperatura inicial de degradação da amostra foi superior a 200 °C, ou seja, as imidazolininas podem ser utilizadas até essa temperatura sem que haja o risco de degradação térmica dos agentes.

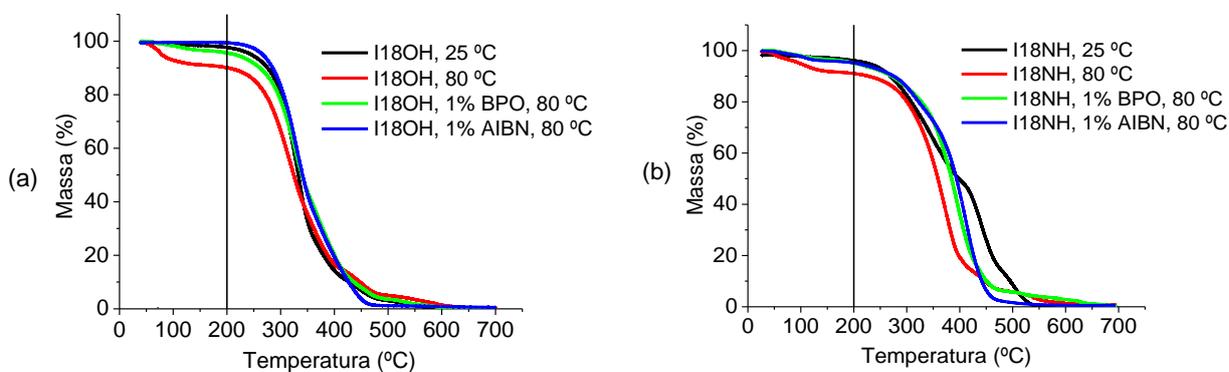


Figura 36: Termogramas de TGA das imidazolininas 18OH e 18NH sem tratamento e após diferentes tratamentos.

A pequena perda de massa observada na temperatura de 100 °C das curvas referentes às amostras de imidazolina 18OH e 18NH submetidas ao Tratamento 1 (aquecimento a 80 °C), é possivelmente oriunda de perda de água, absorvida do ambiente. As curvas de perda de massa obtidas para as amostras de imidazolina 18OH apresentam perfis muito semelhantes entre si (Figura 36 (a)). Já a curva obtida para a imidazolina 18NH sem tratamento, apresenta um perfil diferenciado em relação às curvas obtidas após os tratamentos, o que pode ser um indício de que os tratamentos provocaram mudanças químicas na imidazolina 18NH (Figura 36 (b)).

4.1.2.2 Amostras Poliméricas

- *Produtos da Polimerização de MMA iniciadas por BPO a 80°C*

Na Figura 37, são apresentadas as curvas de perda de massa dos produtos obtidos nas polimerizações em massa iniciadas com BPO na presença de 0, 0,1 e 0,5% de imidazolina. Não foi possível a realização de análises dos produtos obtidos com 1% de agente em virtude do pouco material produzido. A estabilidade do polímero parece não ser alterada significativamente com o aumento da concentração de imidazolina,

quando comparados com a estabilidade do polímero puro. Tal fato pode ser devido às baixas concentrações de imidazolina presentes nos materiais. A temperatura inicial de degradação, em todas as amostras, se encontra em torno de 150 °C e a de máxima degradação em torno de 350 °C. Isso parece indicar que o efeito das imidazolinas nas reações de polimerização iniciadas por BPO afeta principalmente a etapa de iniciação, por conta do consumo preferencial dos radicais gerados, mas a estabilidade térmica do polímero não é afetada.

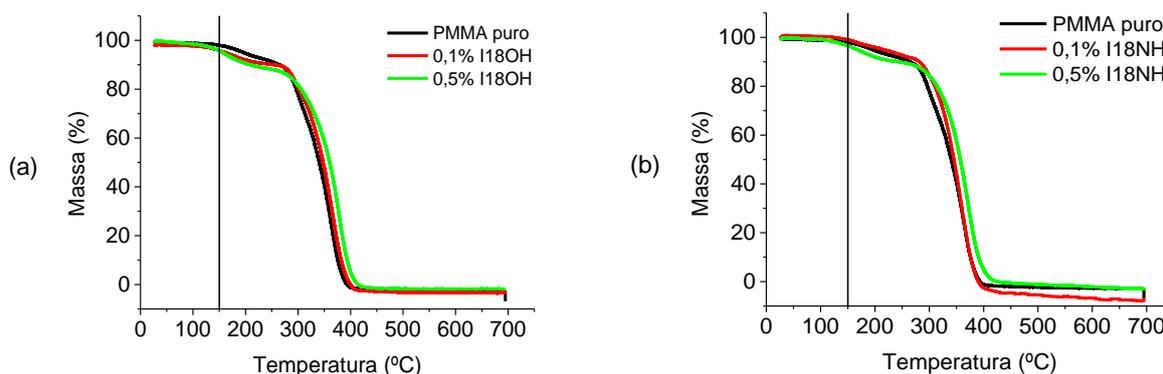


Figura 37: Termogramas de TGA dos polímeros obtidos por polimerização em massa de MMA iniciada por BPO na presença de 0, 0,1 e 0,5% de imidazolina 18OH (a) e 18NH (b).

- **Produtos da Polimerização de MMA iniciadas por AIBN a 80°C**

Na Figura 38, são apresentadas as curvas de perda de massa dos produtos obtidos nas polimerizações em massa iniciadas por AIBN, na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 20, e 40% de imidazolina. Percebe-se que a estabilidade dos polímeros é alterada em função da quantidade de imidazolina presente no sistema. De forma geral, a estabilidade dos polímeros tende a aumentar com o aumento da porcentagem de imidazolina no sistema. A temperatura de degradação dos materiais aumentou de 200 °C (PMMA puro), para cerca de 250°C quando dopado com 20% e 40% de agente, para ambas as imidazolinas. Isso parece indicar que as imidazolinas afetam a qualidade do polímero e talvez se comportem como comonômero, participando da reação de polimerização.

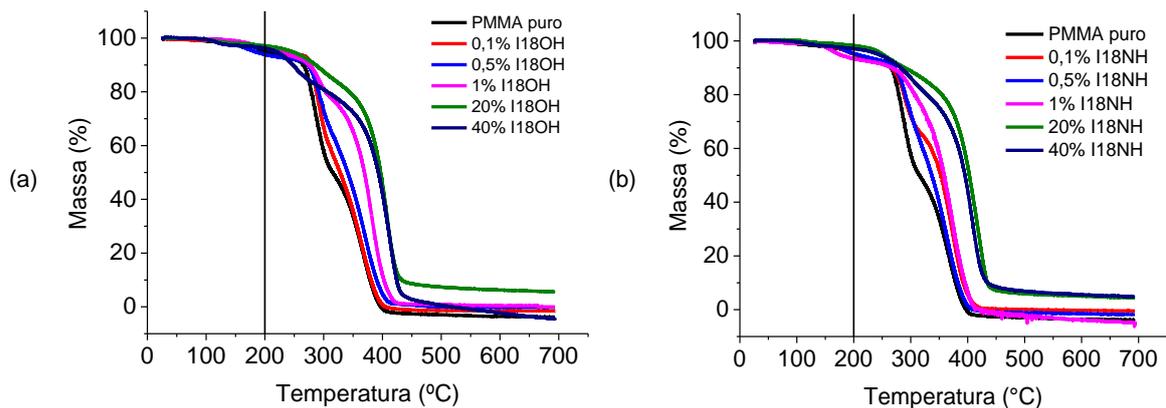


Figura 38: Termogramas de TGA dos produtos obtidos por polimerização em massa de MMA iniciados por AIBN na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 20, e 40% de imidazolina 18OH (a) e 18NH (b).

4.1.3 Distribuição de Massas Molares

4.1.3.1 Imidazolininas

As distribuições das massas molares das imidazolininas 18OH e 18NH sem tratamento e após os 3 tratamentos propostos na Seção 3.2 são apresentadas na Figura 39.

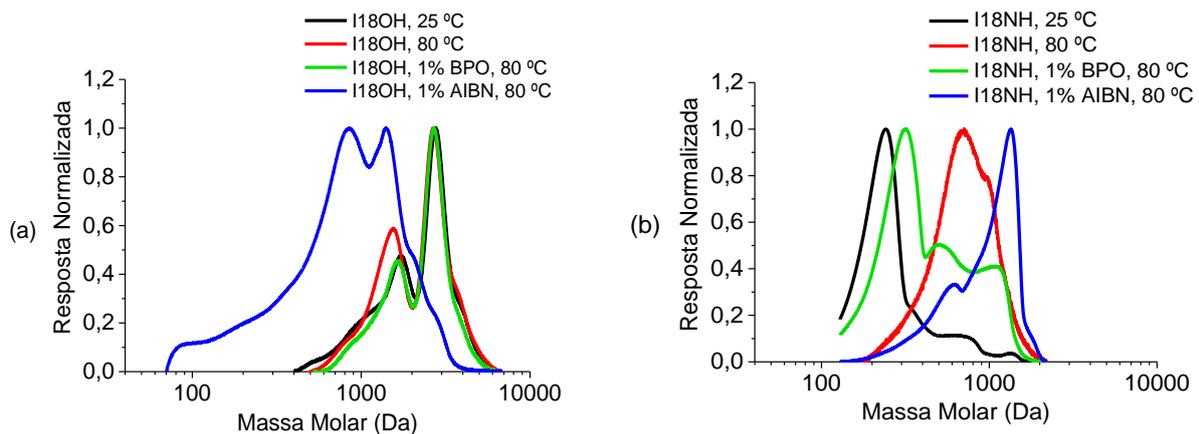


Figura 39: Distribuições de massas molares das imidazolininas 18OH (a) e 18NH (b) após diferentes tratamentos.

Verifica-se que a distribuição de massas molares da imidazolinina 18OH sem tratamento é muito similar às distribuições obtidas para as imidazolininas submetidas ao Tratamento 1 (térmico) e ao Tratamento 2 (térmico e na presença de BPO), ou seja, os

Tratamentos 1 e 2 parecem não modificar significativamente a estrutura original da imidazolina. Em contrapartida, a distribuição de massas molares referente à amostra de imidazolina 18OH submetida ao Tratamento 3 (térmico e na presença de AIBN) é significativamente mais larga que as demais e se encontra deslocada para a esquerda, o que indica a presença de moléculas de maior variedade de tamanhos, inclusive menores do que as existentes nas outras amostras. Tal perfil sugere que o Tratamento 3 modificou a estrutura original das moléculas de imidazolina 18OH. Neste caso, o AIBN presente na amostra pode ter atuado de forma a quebrar as moléculas de imidazolina em frações menores. Tais modificações podem eventualmente influenciar nas propriedades anticorrosivas da imidazolina 18OH.

As distribuições de massas molares obtidas para as amostras de imidazolina 18NH se caracterizam pelo aumento da massa molar em todos os 3 tratamentos propostos, quando comparados com a distribuição de massas molares obtida para a imidazolina 18NH sem tratamento. Tais perfis sugerem que pode ocorrer a polimerização das moléculas de imidazolina. A mudança mais significativa de distribuição de massas molares é verificada na amostra submetida ao Tratamento 3 (térmico e na presença de AIBN). A polimerização das moléculas de imidazolina 18NH pode também influenciar as propriedades anticorrosivas da mesma.

Os resultados aqui apresentados sugerem que as propriedades moleculares das imidazolinas podem mudar nas condições de polimerização e na presença dos iniciadores, o que deve ser considerado em estudos posteriores de desempenho.

4.1.3.2 Amostras Poliméricas

- ***Produtos da polimerização de MMA iniciadas por BPO a 80°C***

As distribuições das massas molares de amostras de PMMA obtidas das reações de polimerização em massa iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0,1 e 0,5% de agente, são apresentadas na Figura 40. São apresentados ainda na Tabela 6, os valores de massa molar média ponderal (Mw), massa molar numérica média (Mn) e os índices de polidispersão (IP) dos polímeros obtidos. Não foi possível a realização das análises

para as polimerizações realizadas com 1% de agente devido à pouca quantidade de produto obtido.

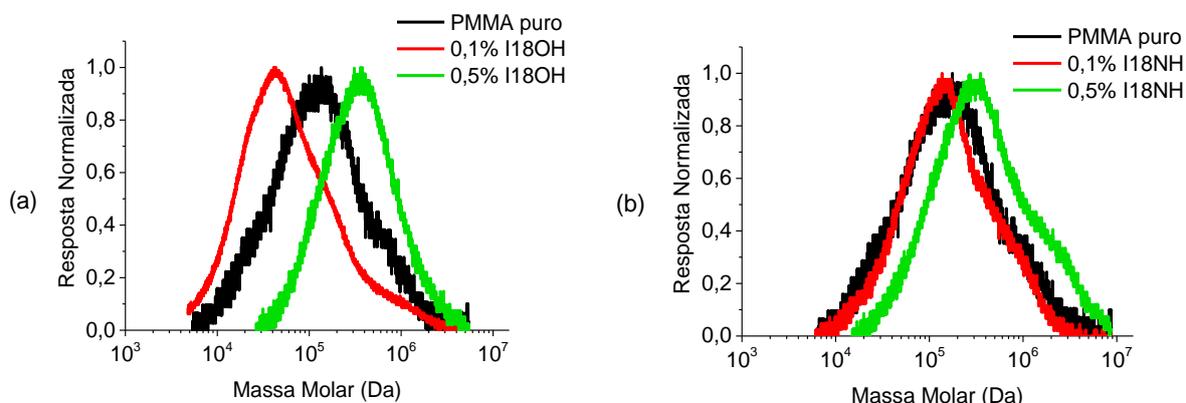


Figura 40: Efeito da concentração de agentes nas distribuições de massas molares de PMMA iniciado por BPO a 80 °C, após 120 minutos de reação. (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.

Tabela 6: Massas molares médias e índice de polidispersão dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C na presença de 0,1 e 0,5% de imidazolina 18OH e 18NH.

Agente	% ([p]/[p monômero])	Mw (Da)	Mn (Da)	IP (Mw/ Mn)
-	0	232,4	44,9	5,1
Imidazolina 18OH	0,1	160,8	34,2	4,7
	0,5	271,3	114,9	2,4
Imidazolina 18NH	0,1	489,2	96,3	5,1
	0,5	398,3	104,8	3,8

A presença dos agentes alterou a distribuição de massas molares do PMMA. De forma geral, observou-se aumento expressivo das massas molares médias (Mw) dos produtos dopados com as imidazolininas 18OH e 18NH. Percebe-se ainda que o índice de polidispersão (IP) dos produtos diminuiu com a presença dos agentes, o que sugere maior uniformidade no tamanho das cadeias poliméricas. O aumento das massas molares médias e a diminuição do índice de polidispersão das amostras podem estar associados ao efeito de inibição que ambas as imidazolininas exercem nas reações de polimerização com BPO. Como as imidazolininas interagem com parte dos radicais gerados pelo peróxido, tem-se uma menor disponibilidade de radicais no meio reacional, em comparação com a polimerização realizada sem imidazolininas.

Conseqüentemente, as cadeias poliméricas formadas tendem a se tornar maiores e com tamanhos mais uniformes.

O aumento das massas molares em reações de polimerização pode ainda estar associado à reticulação das cadeias poliméricas CHARLESBY (1990). Por apresentarem estruturas moleculares multifuncionais, as imidazolinias podem atuar como agentes reticulantes, o que deve ser analisado com maior profundidade.

- **Produtos da Polimerização de MMA com AIBN a 80°C**

As distribuições das massas molares de amostras de PMMA obtidas por reações de polimerização em massa iniciada por AIBN a 80 °C, na presença de diferentes concentrações de imidazolinias, são apresentadas na Figura 41. São apresentados ainda na Tabela 7, os valores de massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica (M_n) e os valores dos índices de polidispersão (IP) dos polímeros obtidos.

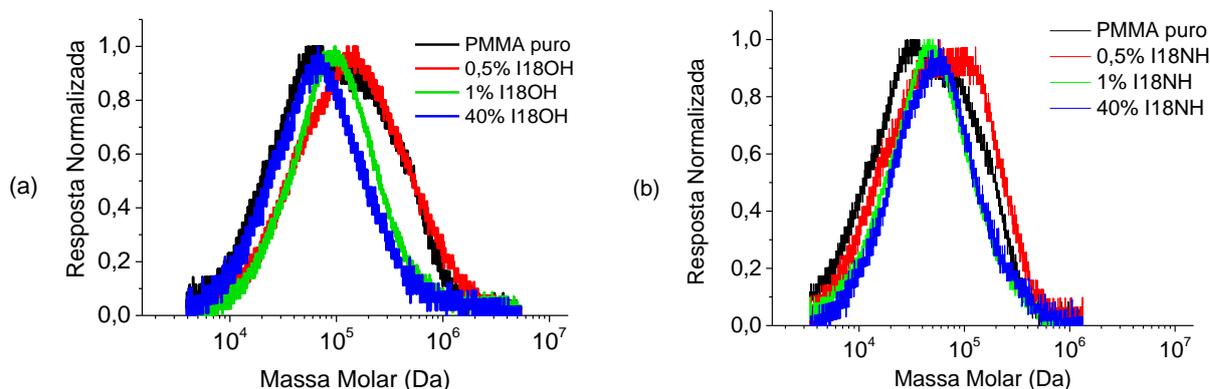


Figura 41: Efeito da concentração de agentes nas distribuições de massas molares de PMMA obtido com AIBN a 80°C, após 120 minutos de reação. (a) imidazolinia 18OH; (b) imidazolinia 18NH.

A presença dos agentes alterou de forma expressiva as distribuições de massas molares do PMMA. Houve uma diminuição das massas molares médias (M_w) dos produtos dopados com as imidazolinias 18OH e 18NH. Percebe-se ainda que, no geral, houve também diminuição nos índices de polidispersão (IP), o que sugere maior uniformidade no tamanho das cadeias poliméricas. Nestes sistemas, as imidazolinias podem estar agindo como agentes de transferência de cadeia. Terminam o crescimento da cadeia polimérica de forma prematura, gerando assim polímeros com massa molar

média e índice de dispersão menor do que os característicos do PMMA puro. Esse resultado parece reforçar a interpretação de que o aumento da massa molar observado na presença de BPO é devido à redução de concentração efetiva de iniciador no meio e não a um possível efeito reticulante. O efeito de transferência de cadeia é compatível com a estrutura multifuncional das imidazolininas.

Tabela 7: Massas molares médias e índice de polidispersão dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em massa de MMA com AIBN a 80 °C na presença de imidazolina 18OH e 18NH

Agente	% Agente ([p]/[p monômero])	Mw (Da)	Mn (Da)	IP
-	0	233,0	51,8	4,5
Imidazolina 18OH	0,5	91,7	28,5	3,2
	1	122,2	42,5	2,9
	40	97,6	42,1	2,3
Imidazolina 18NH	0,5	179,0	38,5	4,7
	1	139,6	38,5	3,6
	40	69,3	28,8	2,4

4.1.4 Termogramas de DSC

Na Figura 42 são apresentados os termogramas de DSC obtidos para as imidazolininas 18OH e 18NH.

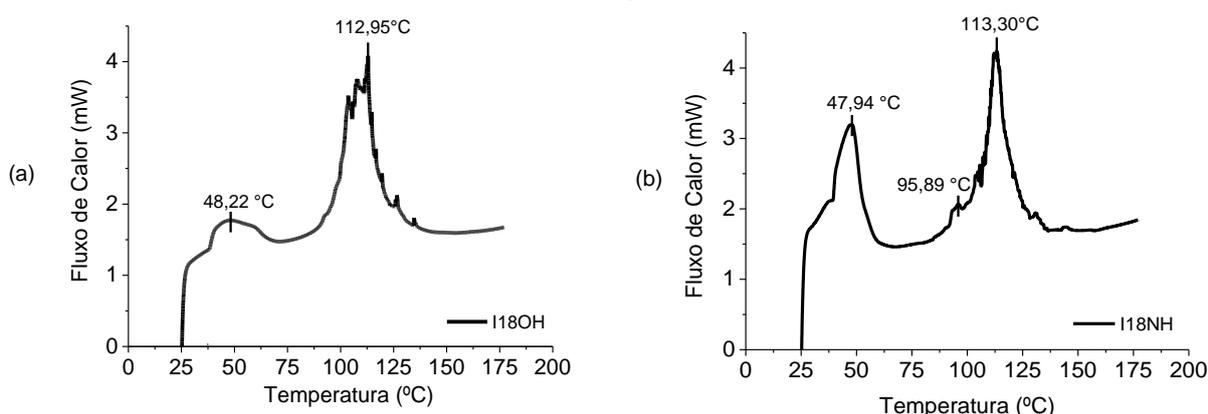


Figura 42: Análises de DSC; (a) imidazolina 18OH (b) imidazolina 18NH.

As análises dos perfis de DSC das amostras poliméricas foram feitas com base na primeira e segunda rampa de aquecimento. A primeira rampa de aquecimento foi

utilizada para a identificação de picos de temperatura que fossem característicos das amostras de imidazolina, constituindo indício da presença de imidazolina livre na massa polimérica. A segunda rampa de aquecimento foi utilizada para análise das mudanças de temperatura de transição vítrea dos polímeros, em função da quantidade de imidazolina presente na fase orgânica da reação de polimerização.

4.1.4.1 Produtos da Polimerização de MMA com AIBN a 80°C

São apresentados na Figura 43, os perfis de DSC obtidos por meio da primeira rampa de aquecimento das amostras dos produtos obtidos nas polimerizações em massa de MMA iniciadas por BPO, a 80 °C na presença de 0, 0,1 e 0,5% de agente. Os perfis referentes à segunda rampa de aquecimento das amostras são apresentados na Figura 44. Os picos de temperatura relevantes foram assinalados em todos os gráficos.

Não é possível detectar picos característicos das imidazolinas na primeira rampa de aquecimento das amostras (Figura 43), o que sugere que não há imidazolinas livres nas amostras ou essas estão presentes em concentrações não detectáveis. Percebe-se na segunda rampa de aquecimento das amostras (Figura 44) que a presença de ambas as imidazolinas provocou aumento sutil nas temperaturas de transição vítrea dos polímeros dopados, quando comparadas à do polímero puro. Tal aumento pode estar relacionado ao aumento da massa molar média, verificado na Seção 4.1.5.2, com auxílio das análises de GPC. As unidades de caborno das extremidades das cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade que as unidades do meio da cadeia, em virtude do menor número de ligações covalentes existentes. Quando há aumento da concentração de cadeias poliméricas maiores, a mobilidade média das unidades é diminuída, resultando em um acréscimo da T_g (MARK *et al.*, 2003).

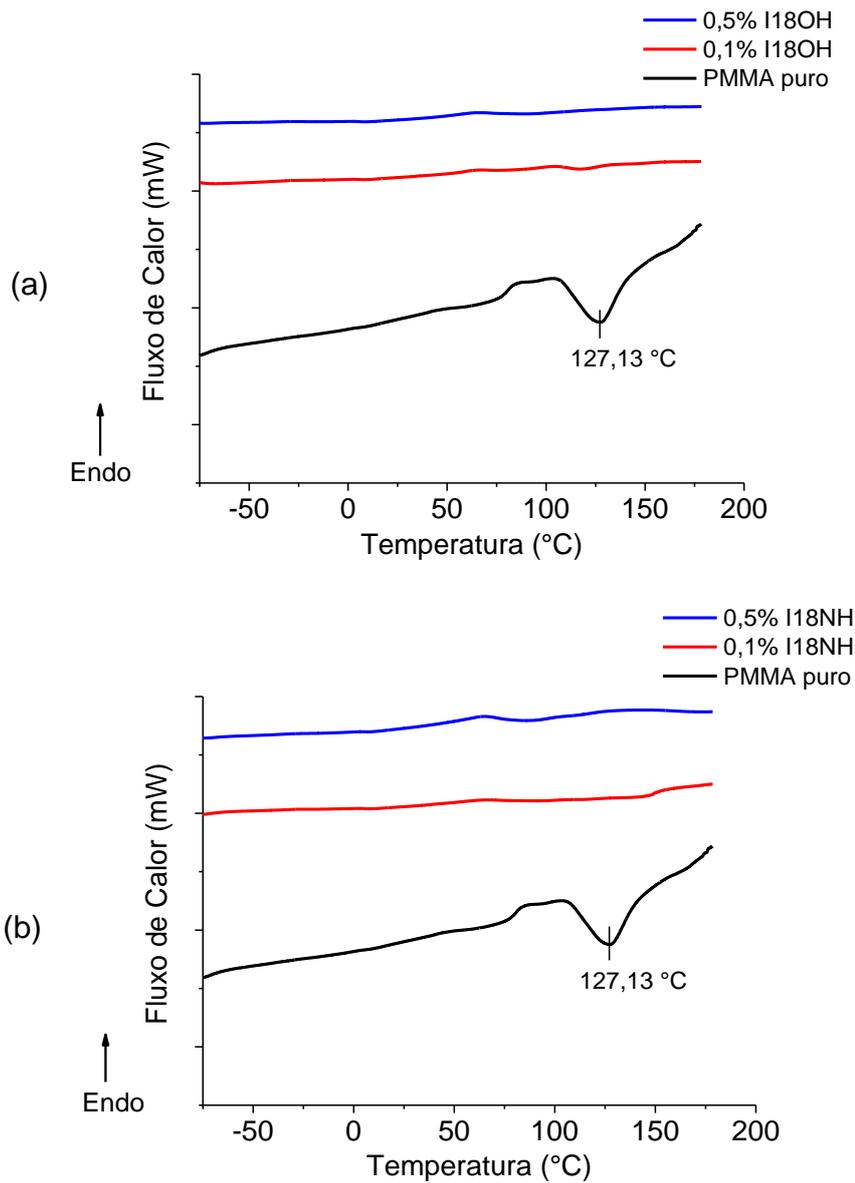


Figura 43: Primeira rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polymerizações em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0, 0,1 e 0,5% de agentes. (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.

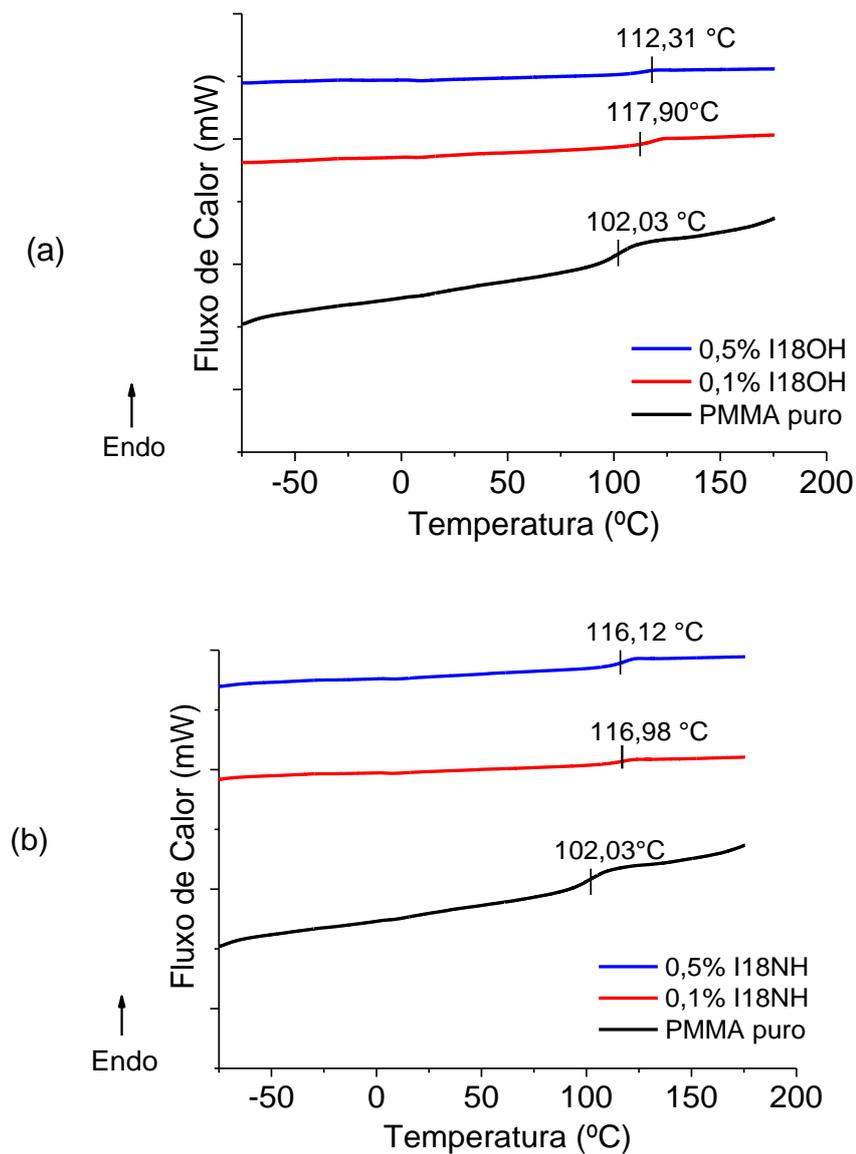


Figura 44: Segunda rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polymerizações em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0, 0,1 e 0,5% de agente. (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.

4.1.4.2 Produtos da Polimerização de MMA iniciada por BPO a 80 °C

São apresentados na Figura 45, os perfis de DSC obtidos por meio do primeiro aquecimento das amostras dos produtos obtidos nas polymerizações em massa de MMA iniciada por AIBN, a 80 °C na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 20 e 40% de agente. Os perfis referentes à segunda rampa de aquecimento das amostras são apresentados na Figura 46. Os picos de temperatura relevantes foram assinalados.

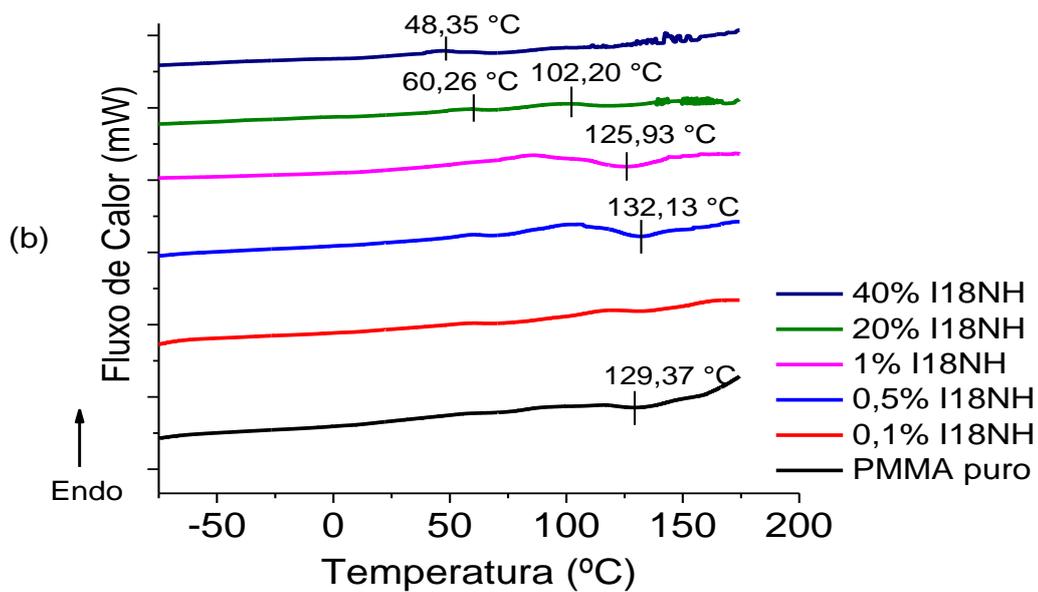
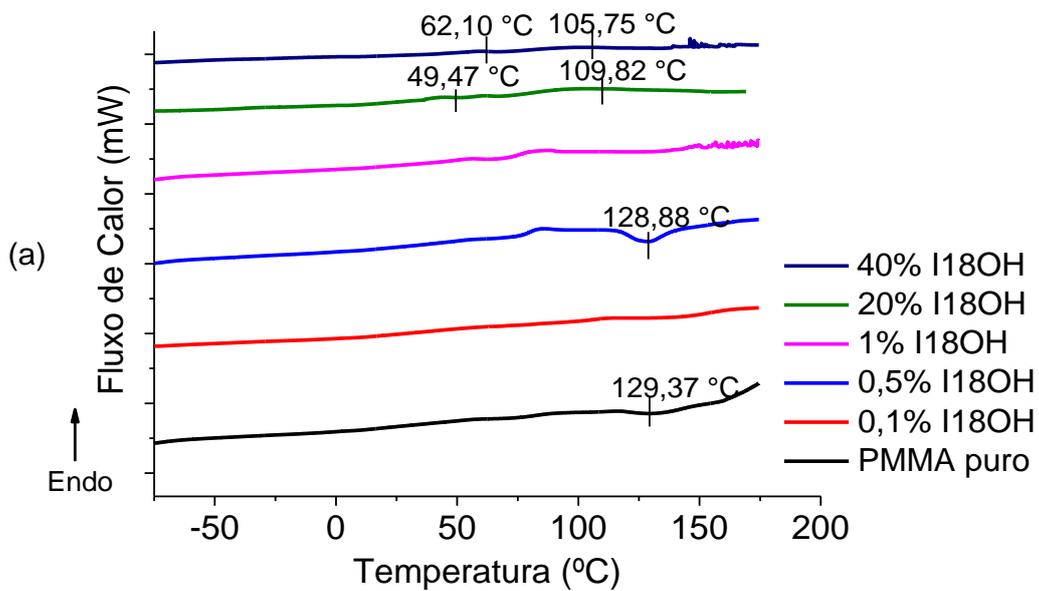


Figura 45: Primeira rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polymerizações em massa de MMA iniciadas por BPO a 80 °C, na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 10, e 40% de agentes; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.

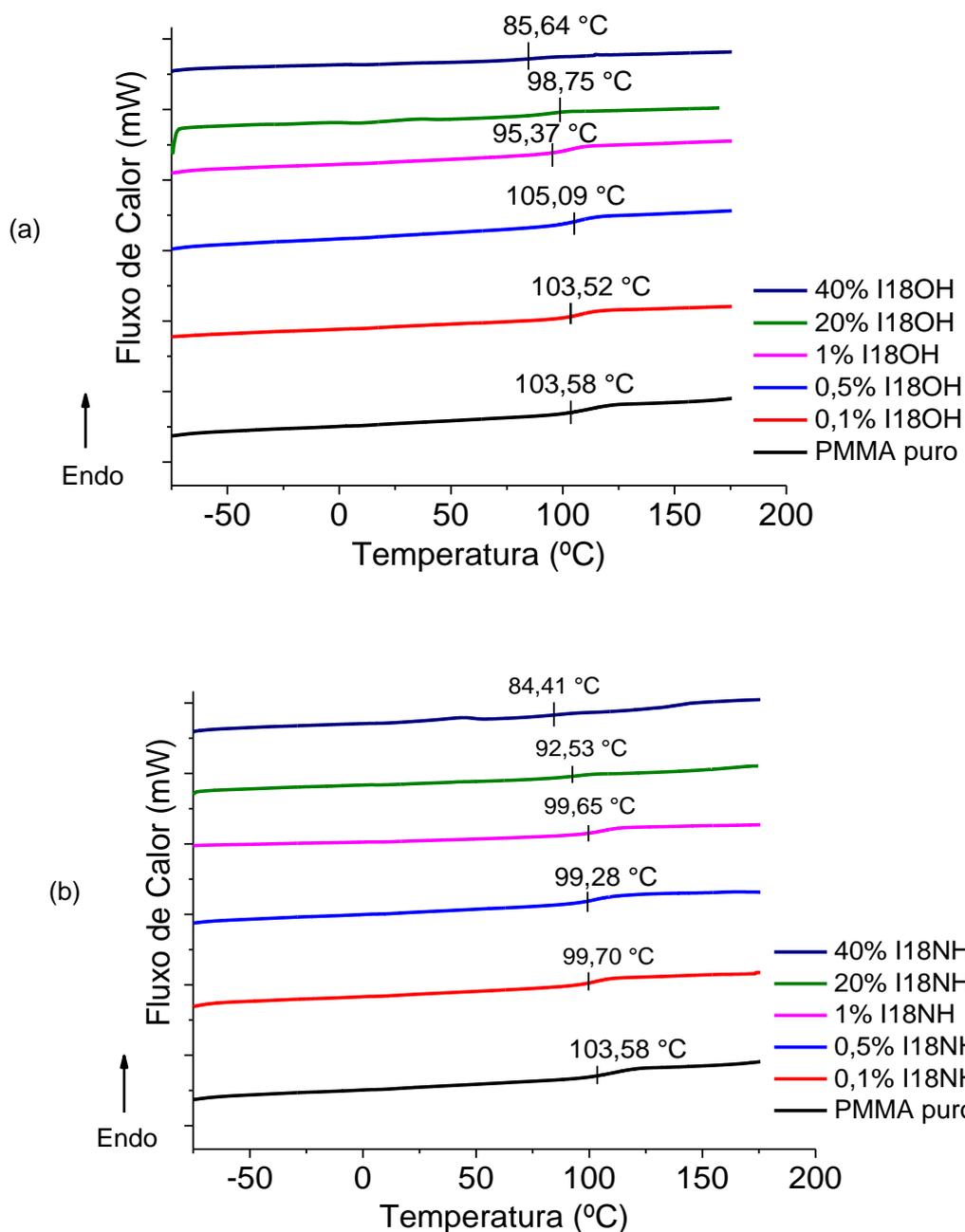


Figura 46: Segunda rampa de aquecimento por DSC dos produtos obtidos nas polymerizações em massa de MMA iniciadas por AIBN a 80 °C, na presença de 0, 0,1, 0,5, 1, 10, e 40% de agentes. (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18 NH.

Na primeira rampa de aquecimento das amostras obtidas na presença de 20 e 40% de imidazolina 18OH, apresentados na Figura 45 (a), observa-se a presença de picos que, em virtude da temperatura de ocorrência, podem ser atribuídos à presença das imidazolina livre (Figura 42). O mesmo não foi verificado para os polímeros obtidos na

presença de menores concentrações de imidazolina, o que pode ser um indício de que nesses casos a imidazolina está dispersa na matriz polimérica, havendo a formação de uma segunda fase de imidazolina em concentrações elevadas, como observado na Figura 27.

É possível a identificação de picos diferenciados, em relação ao PMMA puro, no primeiro aquecimento das amostras obtidas na presença de 20 e 40% de imidazolina 18NH (Figura 45 (b)). Porém não se pode afirmar com exatidão que a temperatura de ocorrência dos mesmos se deve à presença de imidazolina livre, uma vez que há variações em relação a esta temperatura (Figura 42). Para os polímeros obtidos na presença de menores concentrações de imidazolina, também não foram verificados indícios da presença de imidazolina livre; ou seja, as imidazolinas parecem estar dispersas na fase polimérica.

Verifica-se por meio da segunda rampa de aquecimento das amostras (Figura 46), para ambas as imidazolinas, que a presença dos agentes provocou uma diminuição sutil nas temperaturas de transição vítrea dos polímeros dopados, quando comparadas à do polímero puro. Tais diminuições podem estar associadas a diminuição da massa molecular média das moléculas, verificado na Seção 4.1.5 por meio das análises de GPC, o que possibilita o aumento da mobilidade média das cadeias. Pode também estar associado ao efeito plastificante provocado pela dispersão das imidazolinas na matriz polimérica.

4.1.5 Conclusões Parciais

As imidazolinas 18OH e 18NH exercem severos efeitos de retardo na reação de polimerização de MMA iniciada por BPO, de forma que a obtenção de partículas poliméricas carregadas com as imidazolinas não se mostrou viável nesse caso. Verificou-se, porém, que as reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN não apresentaram sinais severos de inibição, mesmo na presença de 40% de imidazolina em solução. Os mesmos efeitos foram observados nas reações de polimerização de estireno. As imidazolinas 18OH inibem as reações de estireno iniciadas por BPO e não inibem as iniciadas por AIBN, acredita-se que seja devido à diferença de reatividade existente entre os radicais gerados pela decomposição desses iniciadores.

As análises termográficas indicaram que a presença das imidazolininas 18OH e 18NH aumenta a temperatura de degradação dos polímeros, em função da concentração. Essas podem estar atuando como comonômeros. Indícios da possibilidade de polimerização das imidazolininas foram também encontrados nas distribuições das massas molares de amostras de imidazolina submetidas a tratamentos térmicos e tratamentos na presença de iniciadores.

Verificou-se ainda que as imidazolininas provocam aumento da massa molar e da temperatura de transição vítrea dos polímeros obtidos pelas polimerizações iniciadas por BPO. Porém, nos polímeros obtidos por meio das polimerizações iniciadas por AIBN, as imidazolininas provocam diminuição da massa molar e da temperatura de transição vítrea.

Diante dos resultados obtidos, optou-se por encapsular as imidazolininas 18OH e 18NH em matrizes poliméricas de MMA, por meio de reações de polimerização em suspensão iniciadas por AIBN a temperatura de 80°C, condição mais favorável observada nas reações de polimerização em massa.

4.2 Polimerização em Suspensão

Foram inicialmente realizadas reações de polimerização em suspensão de MMA com AIBN, com 30% de fase orgânica no sistema (reações 1, 2, 3, 4 e 5, Tabela 4). Contudo, nessa proporção só foi possível obter partículas com até 10% de agente contido na fase orgânica. Os produtos das reações conduzidas com 20% de agente, reação 3 e 5 (Tabela 4), se aglomeraram na hélice do reator, e a formação das partículas não foi possível (Figura 47). A aglomeração ocorreu em virtude da alta viscosidade característica das imidazolininas (Tabela 8) e da proporção de fase orgânica no sistema, que prejudicaram a dispersão da fase dispersa e a formação das partículas. Para garantir a dispersão seria necessário o uso de taxas de cisalhamento mais altas e otimização de receita, o que não foi perseguido no presente trabalho.



(a)



(b)

Figura 47: Produtos obtidos nas reações 3 e 5 de polimerização em suspensão; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.

Tabela 8: Viscosidades típicas das imidazolinas 18OH e 18NH e do MMA (LAKELAND LABORATORIES LIMITED, 2017; VETTA QUÍMICA, 2017).

Composto	Viscosidade cP (20 °C)
Imidazolina 18OH	450
Imidazolina 18NH	200
MMA	0,6

A fim de se tentar encapsular maiores quantidades de agente em partículas poliméricas, optou-se por diminuir a proporção de fase orgânica no sistema para 10%. As reações de polimerização em suspensão realizadas com 10% de fase orgânica (reações 6 a 14, Tabela 4) possibilitaram a obtenção de partículas com 10, 20, 30 e 40% de imidazolina em fase orgânica.

4.2.1 Caracterização por Microscopia Óptica

As micrografias dos produtos obtidos nas reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN, realizadas com 30% de fase orgânica, na temperatura de 80 °C (reações 1, 2 e 3, Tabela 4), são apresentadas na Figura 48.

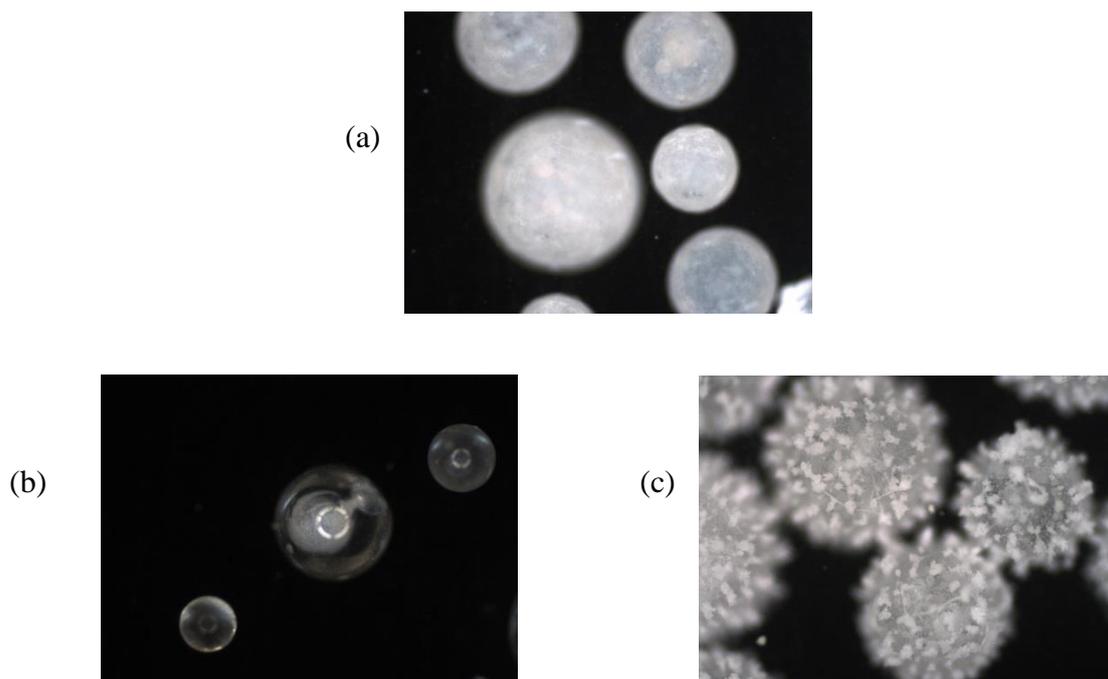


Figura 48: Micrografias obtidas pela técnica de campo escuro e objetiva de 5x das partículas produzidas por polimerização em suspensão, realizada com 30% de FO; (a) PMMA puro; (b) 10% I18OH, (c) 10% I18NH.

Percebe-se significativa diferença visual entre as partículas de polímero puro e as partículas dopadas, o que pode ser um indicativo de que a imidazolina tenha realmente formado uma matriz polimérica com o PMMA. As diferenças entre as partículas obtidas com imidazolina 18OH e 18NH provavelmente se devem a diferenças entre as funções químicas presentes nas moléculas

As micrografias dos produtos obtidos nas reações de polimerização de MMA iniciadas por AIBN, realizadas com 10% de fase orgânica, na temperatura de 80 °C (reações 6 a 14, Tabela 4), são apresentadas na Figura 49. Por serem esféricas e apresentarem dimensões milimétricas, não foi possível o ajuste do foco para toda a superfície das partículas no equipamento utilizado.

A quantidade de imidazolina empregada parece influenciar de forma significativa a aparência e o tamanho das partículas obtidas. À medida que o teor de agente aumenta, a partícula adquire uma aparência de gel, indicando uma solubilização dos agentes na matriz polimérica, mesmo que parcial. A distribuição de tamanhos de partículas obtidas nas polimerizações em suspensão realizadas é analisada na seção seguinte.

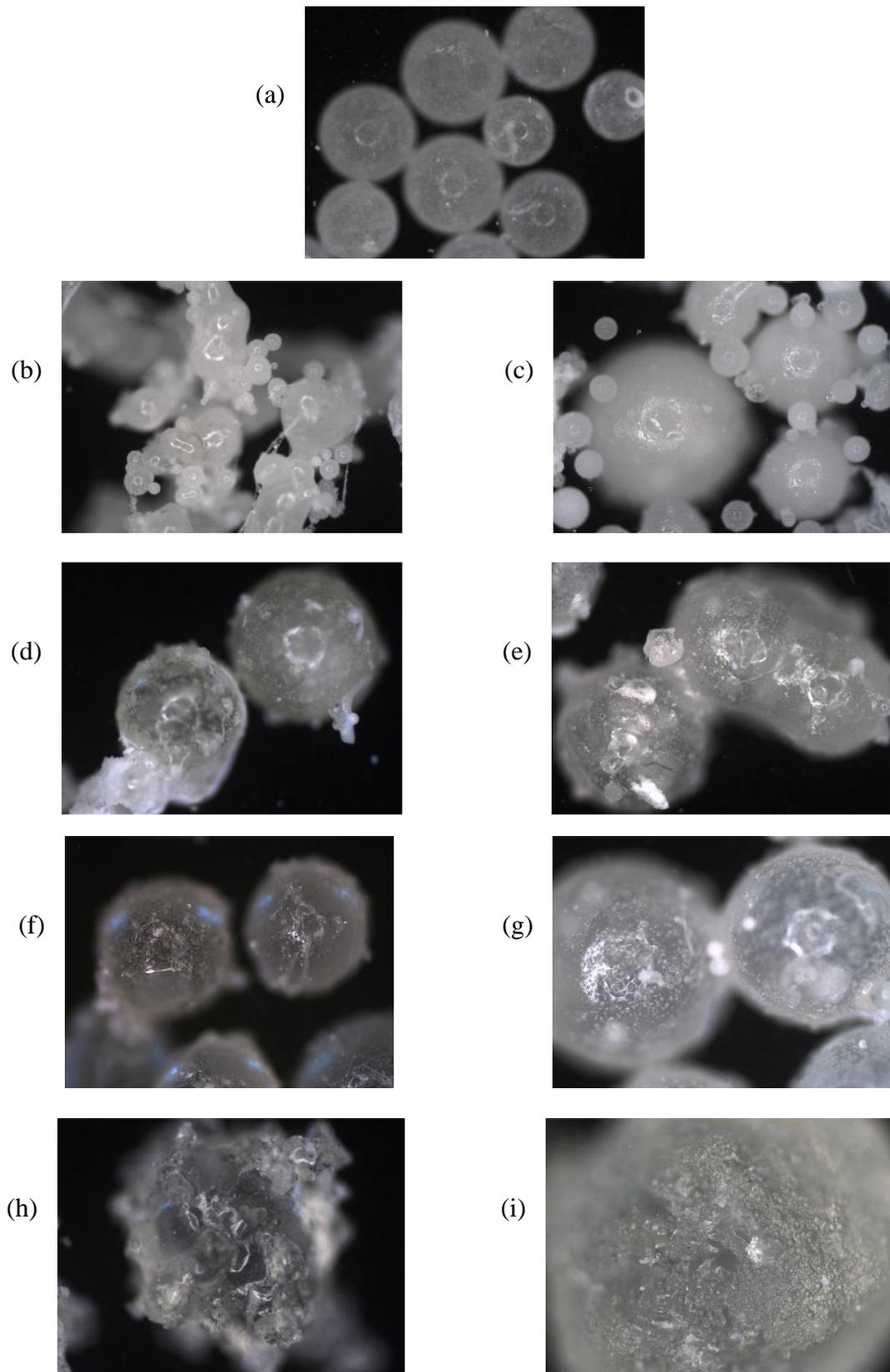


Figura 49: Micrografias obtidas pela técnica decampo escuro e objetiva de 5x das partículas produzidas por polimerização em suspensão , realizada com 10% de FO; (a) PMMA puro; (b) 10% I18OH; (c) 10% I18NH; (d) 20% I18OH; (e) 20% I18NH; (f) 30% I18OH; (g) 30% I18NH; (h) 40% I18OH; (i) 40% I18NH.

4.2.2 Distribuição de Tamanhos de Partículas

Na Figura 50 são feitas comparações entre as distribuições de tamanhos de partículas obtidas nas polimerizações em suspensão realizadas com 30 e 10% de fase orgânica. Na Figura 50 (a), faz-se a comparação das partículas de PMMA puro, obtidas com 30% de fase orgânica (reação 1 da Tabela 4) com as partículas obtidas com 10% de fase orgânica (reação 6, Tabela 4). São ainda comparados na Figura 50 (b) e (c) os produtos obtidos na presença de 10% de imidazolina 18OH (reação 2, Tabela 4) e 10% de imidazolina 18NH (reação 4, Tabela 4), respectivamente.

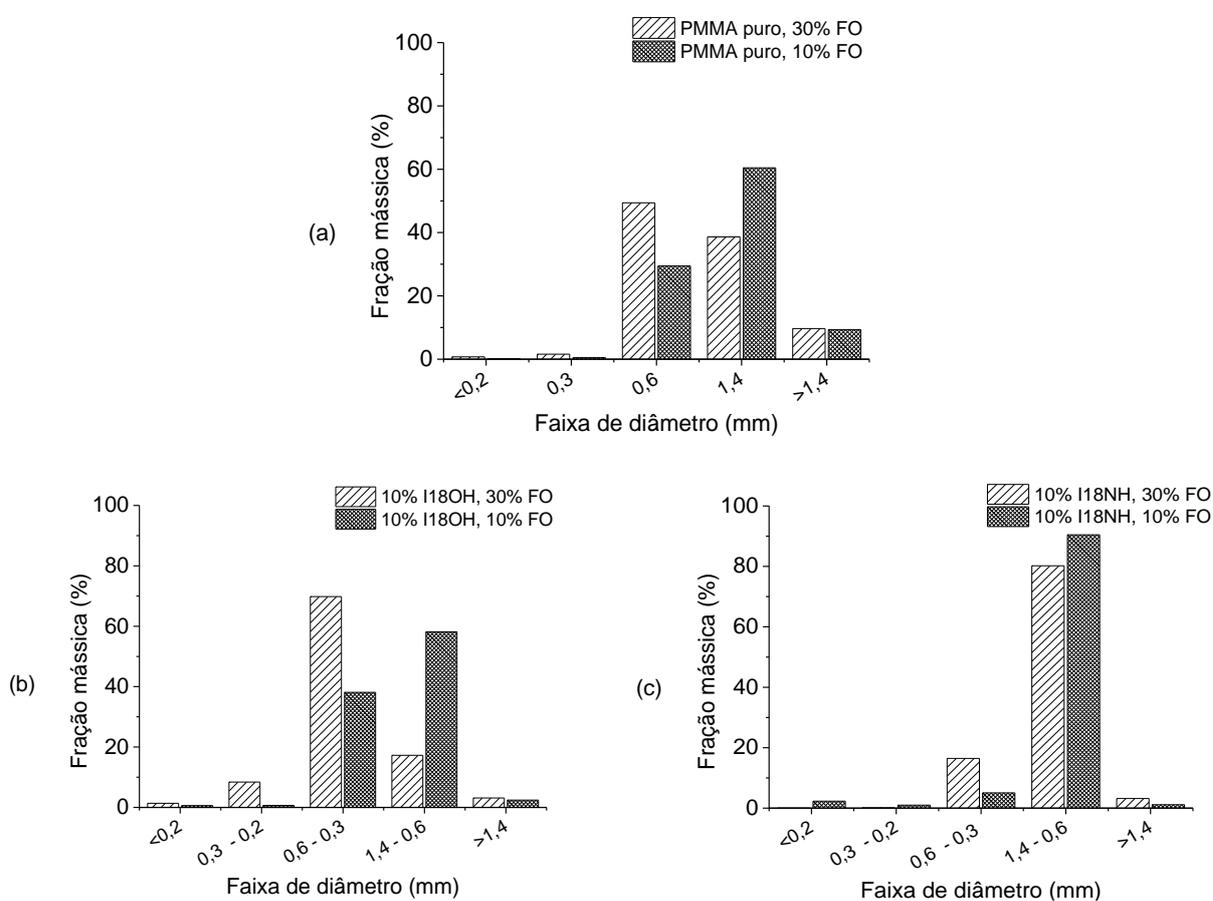


Figura 50: Distribuições de tamanhos das partículas obtidas nas reações de polimerização em suspensão realizadas com 30 e 10% de fase orgânica. (a) PMMA puro; (b) 10% I18OH; (c) 10% de I18NH.

A maioria das partículas apresenta tamanho entre 1,4 e 0,3 mm. Percebe-se ainda que, o aumento da porcentagem de fase orgânica empregada na reação de polimerização em suspensão de 10 para 30%, favorece a formação de partículas menores. Esse

comportamento não é muito usual e pode estar relacionado à geometria particular do sistema de reação estudado.

Na Figura 51 são apresentadas as distribuições de tamanho das partículas obtidas nas reações de polimerização realizadas na presença de diversas porcentagens de imidazolina 18OH, reações 6, 7, 8, 9 e 10 (Tabela 4) e imidazolina 18NH, reações 6, 11, 12, 13 e 14 (Tabela 4). De forma geral, o aumento da concentração de imidazolina presente no sistema causa um aumento progressivo no diâmetro das partículas, devido a maior viscosidade do meio reacional. Uma vez que as imidazolinas podem atuar como surfactantes, pode também ocorrer redução de tensão interfacial entre a fase orgânica e a fase aquosa do sistema, possibilitando a formação de partículas poliméricas de diâmetros menores. No entanto, o efeito da viscosidade parece ser mais relevante.

Na Figura 52 são comparadas as distribuições de tamanho de partículas obtidas nas polimerizações realizadas em proporções equivalentes de imidazolina 18OH e 18NH. Em todos os casos, os produtos obtidos pelas polimerizações realizadas na presença de imidazolina 18OH apresentam partículas com diâmetros maiores do que as obtidas na presença de imidazolina 18NH. Tal fato não se deve somente à diferença de viscosidade existente entre as imidazolinas (Tabela 8), já que a menor viscosidade da imidazolina 18NH possibilita a formação de partículas poliméricas menores, com maior taxa de quebra. Portanto, é possível que a atividade superficial das imidazolinas seja determinante nas diferenças observadas entre os dois sistemas.

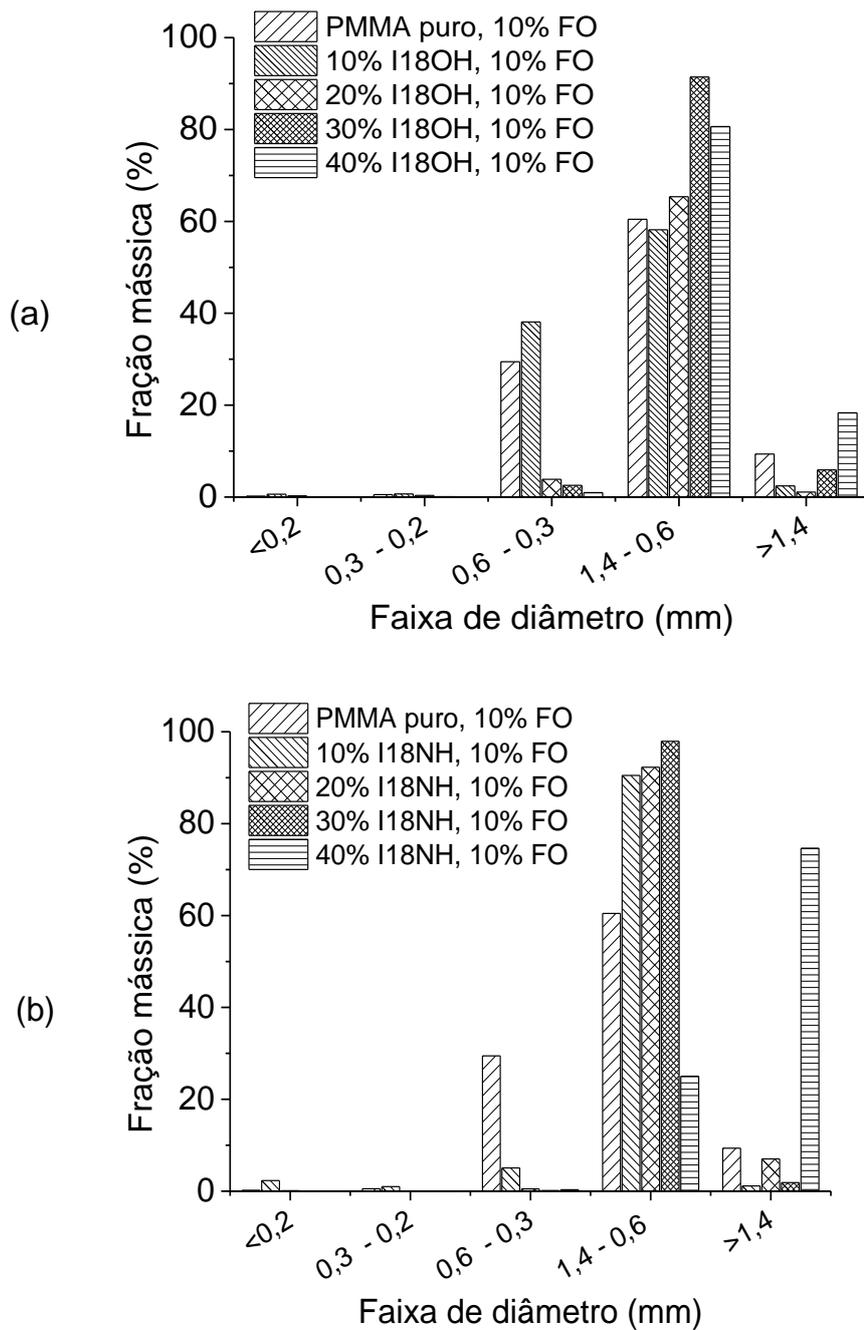


Figura 51: Distribuição de tamanho das partículas obtidas nas polymerizações em suspensão realizadas com 10% de fase orgânica e diversas proporções de agente; (a) I18OH, (b) I18NH.

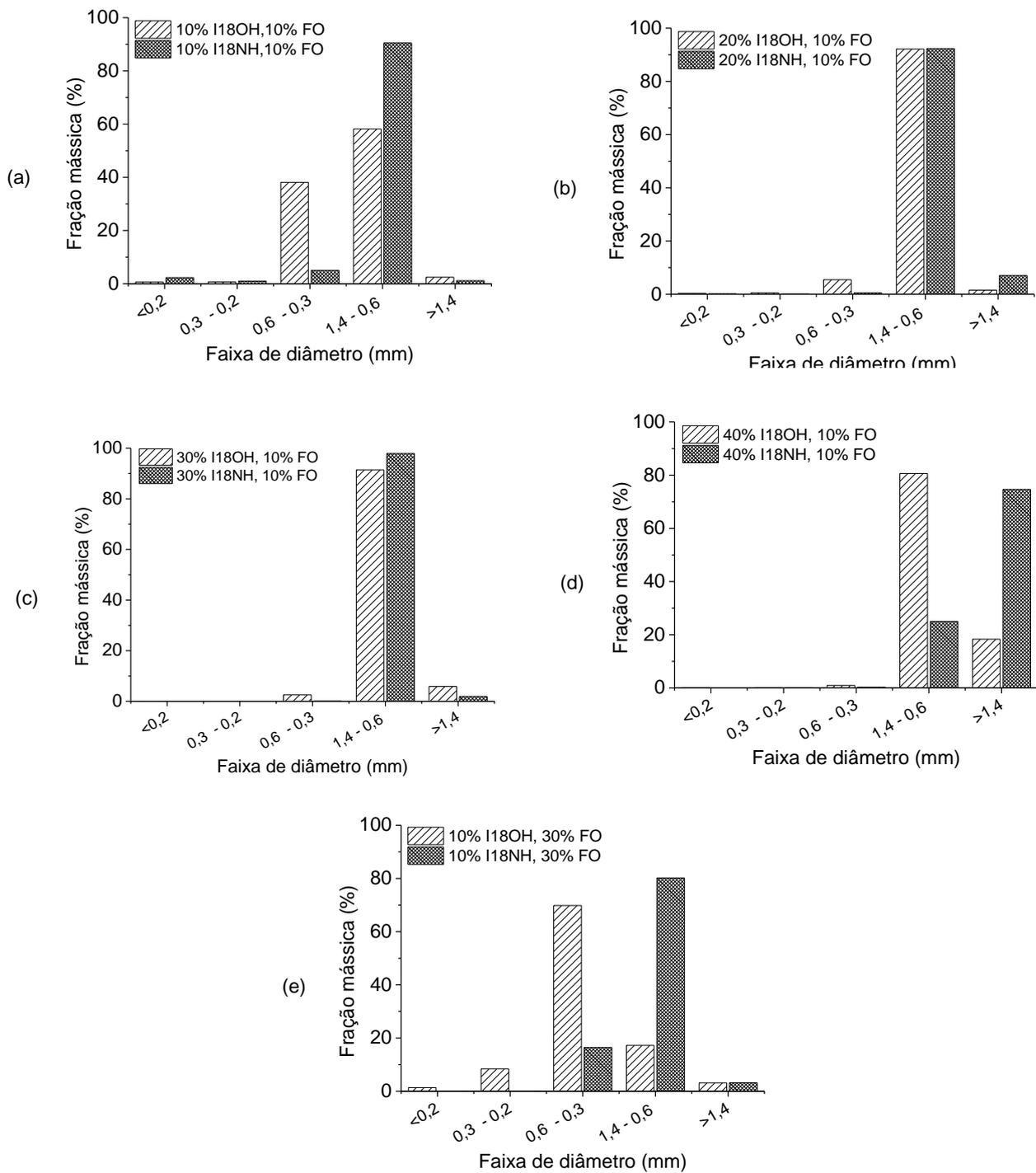


Figura 52: Distribuições de tamanhos das partículas obtidas nas polymerizações de MMA em suspensão realizadas em proporções equivalentes de imidazolina; (a) 10% de agente em 10% FO, (b) 20% de agente em 10% FO, (c) 30% de agente em 10% FO, (d) 40% de agente em 10% FO, (e) 30% de agente em 30% FO.

4.2.3 Testes de Extração

As curvas de calibração construídas para as soluções de imidazolina 18OH e imidazolina 18NH em etanol são apresentadas nas Figuras 53 (a) e (b), respectivamente. Ambas as curvas apresentam comportamento linear e coeficientes de correlação relativamente elevados, superiores a 0,996, o que caracteriza um ajuste adequado entre os pontos medidos e a equação da reta, assim como também uma forte correlação entre as variáveis. As equações de reta das curvas de calibração foram utilizadas para o cálculo da quantidade de imidazolina 18OH e 18NH extraída das partículas em etanol.

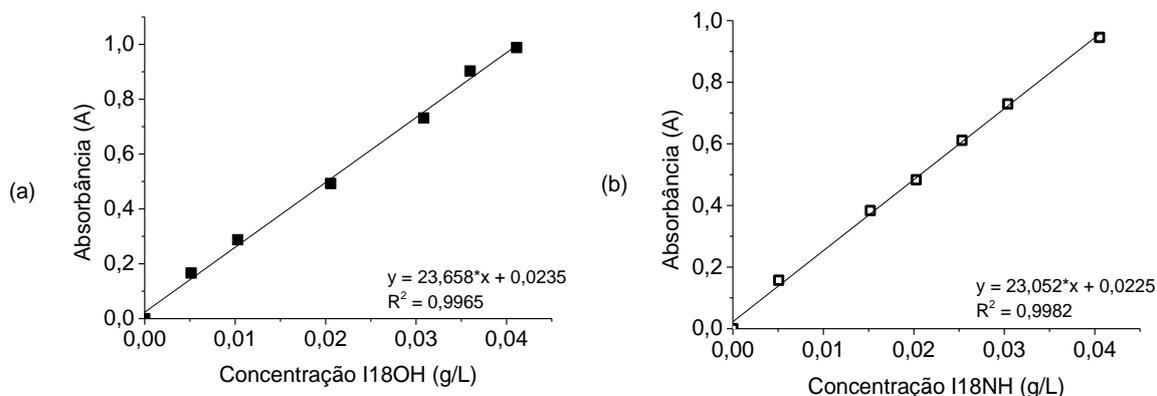


Figura 53: Curva de calibração em etanol; (a) imidazolina18OH, (b) imidazolina 18NH.

As porcentagens de agentes extraídos dos produtos das reações de polimerização em suspensão realizadas com 30% de fase orgânica (reação 3 e 4, Tabela 4) são apresentadas na Tabela 9. Não foi detectada absorbância significativa para as soluções de extração das partículas obtidas sem a presença de agentes (reação 1, Tabela 4), o que confirma que a absorbância medida nas outras análises estava relacionada apenas às imidazolininas, não sendo influenciada pela interposição de outro componente. Os resultados apresentaram valores relativamente altos de desvio padrão, o que pode ser devido a não homogeneidade das partículas. Percebe-se que a quantidade de agente extraído dos produtos dopados com imidazolina 18OH é consideravelmente maior do que a quantidade extraída dos produtos dopados com imidazolina 18NH.

Tabela 9: Porcentagem de agente extraído em etanol das reações realizadas com 30% de fase orgânica, após 30 minutos em um banho de ultrassom.

Reação	Composição teorica da Amostra	Agente Extraído (%)
2	10% I18OH	106 ± 24
4	10% I18NH	67 ± 34

A porcentagem de agente extraído em etanol dos produtos das reações de polimerização em suspensão realizadas com 10% de fase orgânica (reações 7 a 14, Tabela 4) é apresentada na Tabela 10. Novamente não foi detectada absorvância significativa para as soluções de extração das partículas obtidas sem a presença de agentes (reação 6, Tabela 4). As quantidades relativas de produtos extraídos das partículas dopadas com imidazolina 18OH diminuem com o aumento da concentração de agente inicialmente utilizado. Em contrapartida, não há um padrão aparente entre as quantidades de agente extraídos das partículas dopadas com imidazolina 18NH. A maior quantidade extraída foi verificada nas partículas obtidas com 30% de agente e a menor nas partículas obtidas com 20%. No entanto, é patente uma vez mais as menores quantidades extraídas de imidazolina 18NH.

Tabela 10: Porcentagem de agente extraído em etanol das reações realizadas com 10% de fase orgânica, após 30 minutos em um banho de ultrassom.

Reação	Composição da Amostra	Agente Extraído (%)
7	10% I18OH	55 ± 6
8	20% I18OH	32 ± 1
9	30% I18OH	29 ± 3
10	40% I18OH	17 ± 1
11	10% I18NH	11 ± 3
12	20% I18NH	5 ± 3
13	30% I18NH	22 ± 6
14	40% I18NH	13 ± 2

Como mencionado anteriormente, as imidazolinas são compostos insolúveis em fase aquosa e solúveis em fase orgânica. Logo espera-se que toda a imidazolina contida no sistema permaneça na fase orgânica do mesmo, ou seja, nas partículas poliméricas. Assim, os resultados dos testes de extração sugerem que grande parte da imidazolina contida nas partículas não foi extraída. Talvez fosse necessário um maior tempo de contato entre as partículas e o etanol para que houvesse a extração total. Contudo, os resultados sugerem que se estabelece um equilíbrio termodinâmico que leva à saturação relativa da fase etanólica, o que explica a redução do percentual extraído com o aumento do teor de imidazolina nas partículas. Esses resultados indicam grande afinidade dos agentes pela fase polimérica.

As partículas submetidas aos testes de extração em álcool parecem não apresentar erosão superficial, ou seja, conforme o esperado o polímero não foi degradado durante os testes.

4.2.4 Teste de Liberação

As curvas de calibração construídas para as soluções de imidazolina 18OH e imidazolina 18NH em óleo mineral são apresentadas nas Figuras 54 (a) e (b), respectivamente. Ambas as curvas apresentam comportamento linear e coeficientes de correlação relativamente elevados, superiores a 0,996, o que caracteriza um ajuste adequado entre os pontos medidos e a equação da reta, assim como também uma forte correlação entre as variáveis. As equações de reta das curvas de calibração foram utilizadas para o cálculo da quantidade de imidazolina 18OH e 18NH liberada das partículas em óleo.

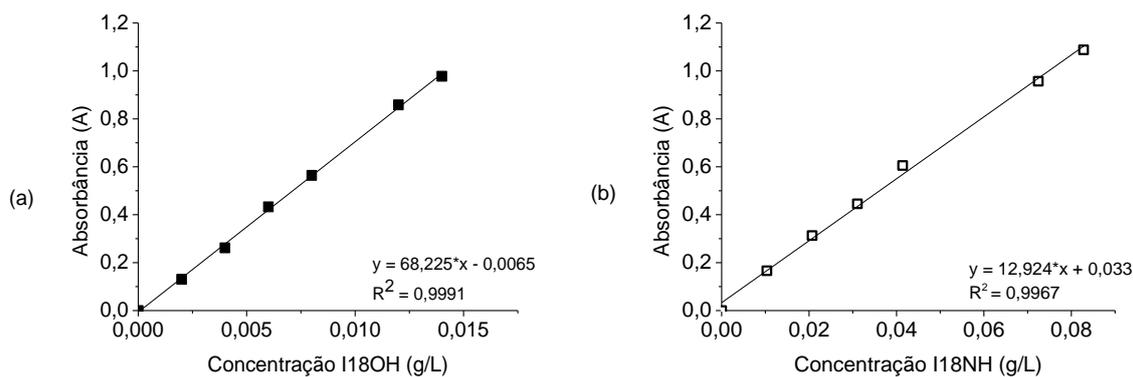


Figura 54: Curvas de calibração de agente em óleo mineral; (a) imidazolina 18OH e (b) imidazolina 18NH.

São apresentadas na Figura 55 as curvas de liberação dos agentes, obtidas para os diferentes tempos de contato das amostras com o óleo mineral nos testes de liberação a 25°C (Tabela 5). Em cada gráfico foi ainda inserida a curva de absorbância da solução de maior concentração da respectiva imidazolina, empregada anteriormente na curva de calibração, para servir de comparação com as demais. Percebe-se que a absorbância da solução aumenta com o aumento do tempo de contato, indicando a liberação de agente no meio.

Para o cálculo das porcentagens de imidazolina 18OH e 18NH liberadas das partículas na presença de óleo mineral, foram utilizadas as equações de reta das curvas de calibração referentes a cada agente (Figura 54). Os dados de liberação das imidazolinas são apresentados na Figura 56. A porcentagem de imidazolina presente no meio aumenta com o aumento do tempo de contato das partículas dopadas, com o óleo mineral. Foram propostos ajustes lineares para a liberação dos agentes, verificando-se que em ambos os casos foram obtidos coeficientes de correlação maiores que 0,966, o que caracteriza um ajuste aceitável entre os pontos medidos e a equação da reta e uma boa correlação entre as variáveis. Percebe-se que a liberação de agente acontece mais rapidamente nas partículas carregadas com imidazolina 18NH do que nas carregadas com 18OH.

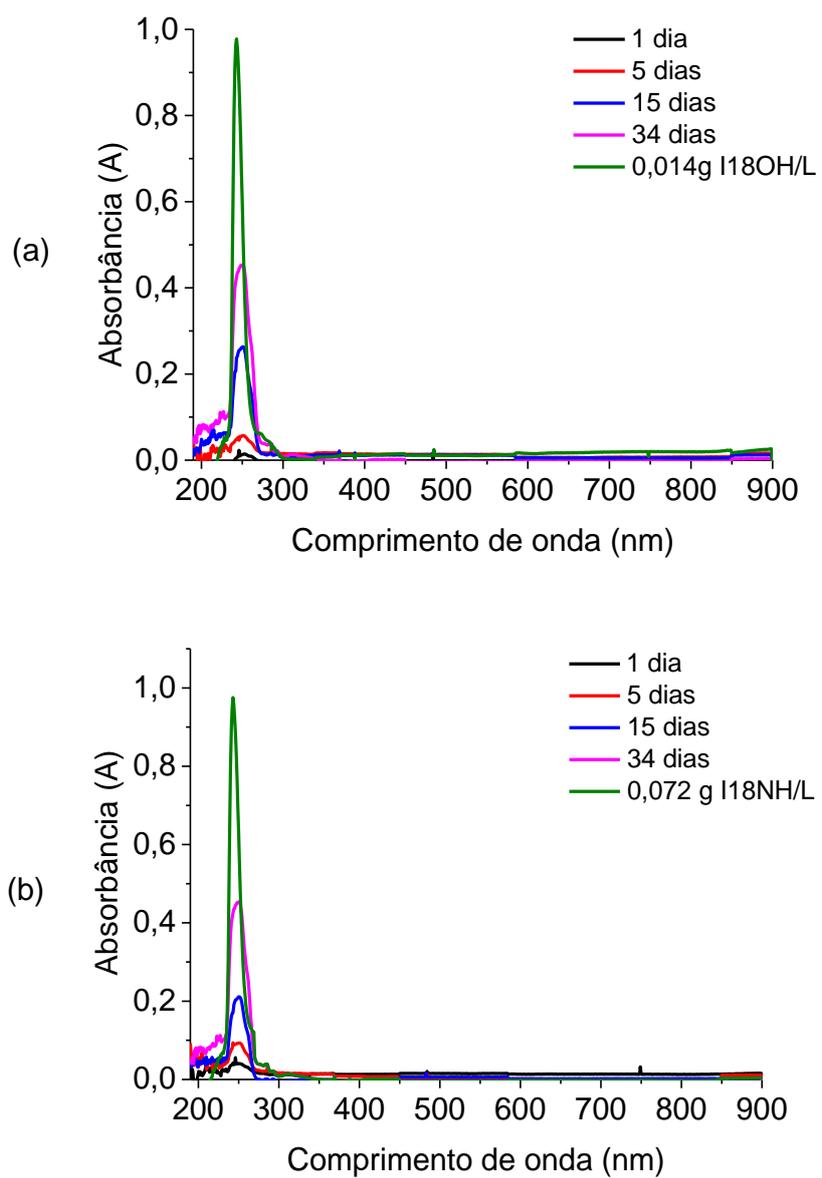


Figura 55: Curvas de liberação de imidazolina em óleo mineral a 25°C; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.

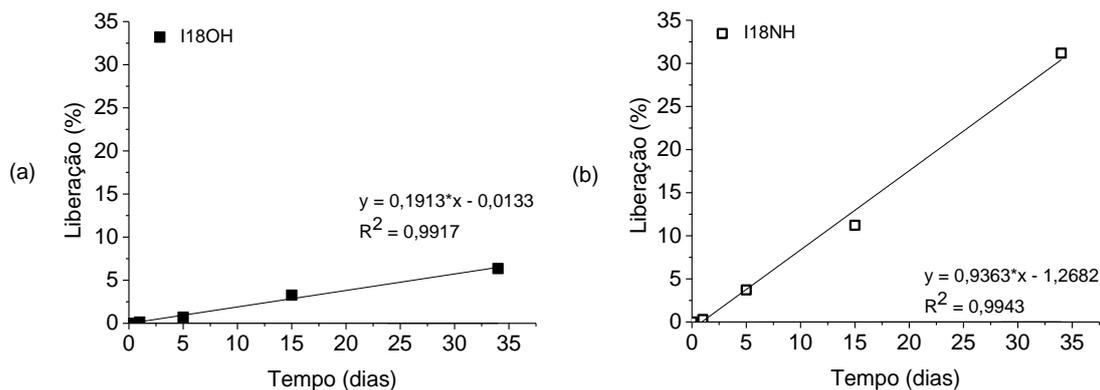


Figura 56: Liberação de imidazolinas em óleo mineral a 25 °C, em função do tempo; (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.

São apresentadas na Figuras 57 as curvas de liberação dos agentes, obtidas para os diferentes tempos de contato das amostras com o óleo mineral, a 70 °C (Tabela 5). Em cada gráfico foi ainda inserida a curva de absorvância da solução de maior concentração da respectiva imidazolina, empregada anteriormente na curva de calibração, para servir de comparação com as demais. Para o cálculo das porcentagens de imidazolina 18OH e 18NH liberadas das partículas na presença de óleo mineral a 70 °C, foram utilizadas as equações de reta das curvas de calibração referentes a cada agente (Figura 54). Os dados de porcentagem de liberação das imidazolinas em óleo são apresentados na Figura 58.

Na Figura 57 (a), o tempo de contato parece afetar pouco a absorvância do meio, o que sugere pouca liberação de imidazolina 18OH. Tal hipótese é confirmada na Figura 58 (a). Percebe-se que a porcentagem de imidazolina 18OH liberada no meio se mostrou baixa e praticamente constante para o intervalo de tempo de 2h a 4h de contato com o meio.

Por meio da Figura 57 (b), verifica-se que há um aumento de absorvância em função do tempo de contato das partículas com o meio, sugerindo o aumento da concentração de imidazolina 18NH, o que é confirmado pela Figura 58 (b). Nos dois casos analisados, a 25 °C e a 70 °C, verifica-se que as taxas de liberação da imidazolina 18NH foram maiores que a da imidazolina 18OH, contrariando os resultados obtidos nos teste de extração e sugerindo uma vez mais a relevância dos aspectos termodinâmicos para o sistema.

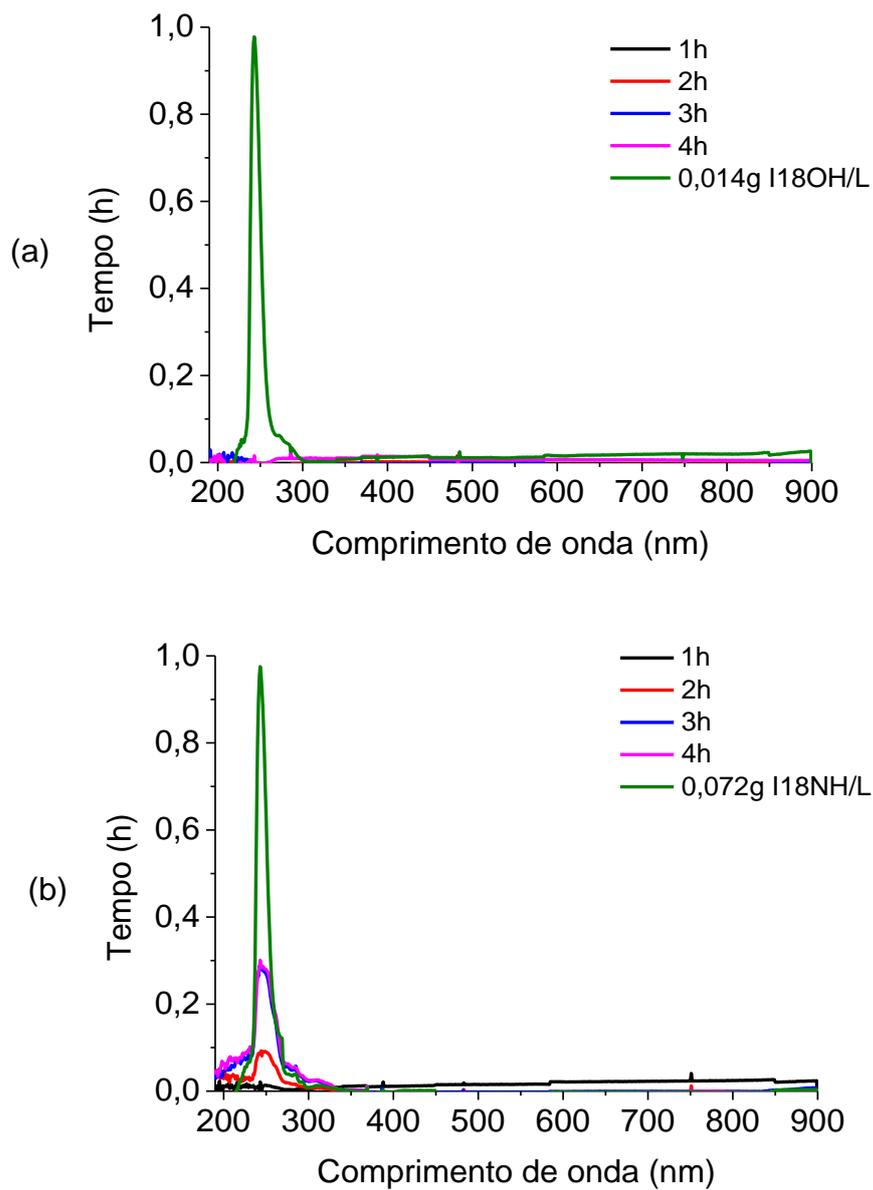


Figura 57: Curva de liberação de imidazolina em óleo mineral a 70 °C; (a) imidazolina 18OH, (b) imidazolina 18NH.

As partículas submetidas aos testes de liberação parecem não apresentar erosão superficial, ou seja, o polímero não foi degradado durante os testes, e estas parecem estar mais dilatadas, o que seria mais um indício de que há a permeação de óleo mineral na matriz polimérica.

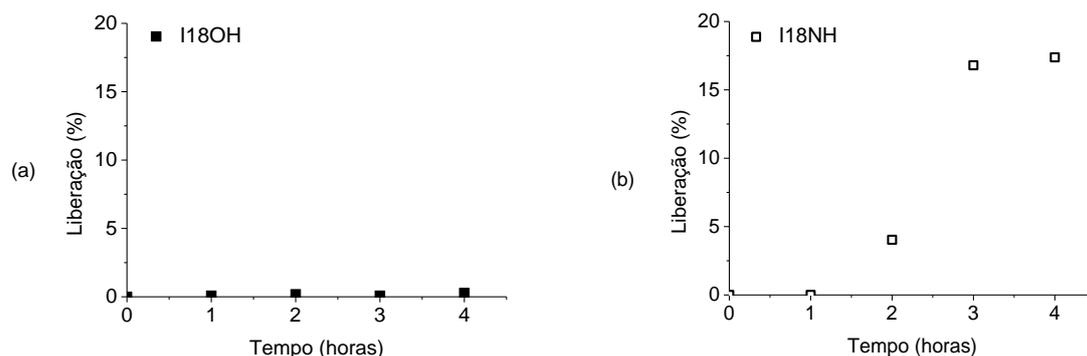


Figura 58: Liberação de imidazolinias em óleo mineral a 70 °C, em função do tempo; (a) imidazolina 18OH; (b) imidazolina 18NH.

4.2.5 Tempo de Vida Útil das Partículas

O tempo de vida útil das partículas dopadas com imidazolinias foi estimado com o intuito de definir a aplicabilidade do produto obtido. Para tanto, foram avaliados os testes 4, 8, 12 e 16 (Tabela 5), fazendo-se uso da equação apresentada na Seção 3.4.2.3. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Tempo de vida útil das partículas obtidas.

Agente Encapsulado	Teste	Temperatura (°C)	Tempo de Contato	Produto Liberado (%)	Tempo de vida útil (dias)
Imidazolina 18OH	4	25	34 dias	6,3	535
	8	70	4h	0,28	59 dias
Imidazolina 18NH	12	25	34 dias	31,2	109
	16	70	4h	17,4	1

As partículas dopadas com imidazolina 18OH apresentaram o tempo de vida útil de 535 dias, no teste realizado a 25 °C, e de 59 dias no teste realizado a 70 °C. Já as partículas dopadas com imidazolina 18NH apresentaram um tempo útil de 109 dias, quando a 25 °C e 1 dias, quando a 70 °C. Tais resultados indicam que mudanças na temperatura afetam de forma significativa a velocidade de liberação dos agentes em óleo mineral, nas temperaturas estudadas. O aumento da temperatura parece contribuir

para que o agente seja liberado de forma mais rápida no meio oleoso. Esse efeito já poderia ser esperado em virtude do aumento de solubilidade e do coeficiente de difusão dos agentes com o aumento da temperatura, que favorecem o sistema de liberação.

O tempo de liberação dos ativos pode ainda ser manipulado para melhor atender as necessidades industriais, por meio de ajustes na receita de obtenção dos produtos. Por exemplo, a adição de agentes reticulantes poderia modificar as propriedades e morfologia das partículas, tornando a liberação do agente ainda mais lenta.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

O presente trabalho foi realizado visando o encapsulamento de agentes anticorrosivos, imidazolinas 18OH e 18NH, em matrizes poliméricas para a liberação gradual em poços de petróleo. Por meio dos testes de polimerização em massa de MMA iniciados por BPO, na presença das imidazolinas, concluiu-se que ambas as imidazolinas estudadas exercem significativo efeito de retardo na reação, de forma que a obtenção de partículas carregadas com altas concentrações desses agentes não se mostrou viável. Porém, nos testes de polimerização em massa de MMA iniciados por AIBN na presença de ambas as imidazolinas, não foram observados efeitos significativos de inibição da reação, mesmo em concentrações de 40% (p/p de monômero) de imidazolina, concluindo-se assim que a obtenção de partículas carregadas com tais agentes constitui uma técnica promissora. Os mesmos efeitos foram observados nos testes de polimerização em massa de estireno conduzidos na presença de imidazolina 18OH, as reações iniciadas por BPO sofreram forte inibição, o que não foi observado nas reações iniciadas por AIBN. Logo, verificou-se que os iniciadores BPO e AIBN apresentam reatividades muito distintas quando na presença das imidazolinas, sendo o AIBN mais reativo, o que pode ser devido à diferença de reatividade existente entre os radicais gerados pela decomposição desses iniciadores.

Os resultados de caracterização das amostras de PMMA obtidas por meio das reações de polimerização em massa, na presença de diversas concentrações de imidazolina, sugerem que nas reações iniciadas por BPO as imidazolinas interagem com os radicais resultantes da iniciação, tornando-os inativos ou com pouca reatividade, provocando assim a formação de produtos de elevada massa molar e com maiores temperaturas de transição vítrea. Em contrapartida, nas reações realizadas com AIBN, as imidazolinas parecem atuar como agentes de transferência de cadeia, diminuindo a massa molar e a temperatura de transição vítrea do polímero.

Análises termográficas dos polímeros obtidos em reações de polimerização em massa iniciadas por AIBN indicaram que a presença das imidazolinias 18OH e 18NH aumenta a temperatura de degradação dos polímeros em função da concentração de agente. As imidazolinias podem estar também atuando como comonômeros nas reações. Indícios da possibilidade de polimerização das imidazolinias foram também encontrados nas distribuições das massas molares de amostras de imidazolina submetidas a tratamentos térmicos e tratamentos na presença de iniciadores. A polimerização das moléculas de imidazolina pode influenciar as propriedades anticorrosivas da mesma, logo tais aspectos devem ser melhor estudados.

Partindo-se das melhores condições de reação observadas nas polimerizações em massa, foram realizadas reações de polimerização em suspensão de MMA iniciadas por AIBN para a obtenção de partículas carregadas com as imidazolinias 18OH e 18NH. Foi possível a obtenção de partículas poliméricas com concentrações de até 40% (p/p de monômero) de imidazolina em fase orgânica. Tais partículas foram submetidas a testes de extração em etanol nos quais verificou-se que parte da quantidade de imidazolina contida nas partículas não era extraída, o que pode estar relacionado ao estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico que leva a saturação da fase etanólica nos sistemas utilizados. Por meio dos testes de liberação conduzidos em óleo mineral, meio escolhido para simular o petróleo, foram estimados os tempos de vida útil das partículas. Conforme o esperado verificou-se que o aumento da temperatura favorece a liberação dos agentes. As partículas dopadas com imidazolina 18OH apresentaram tempo de vida útil de 535 dias sob temperatura de 25 °C e 59 dias sob temperatura de 70 °C. Já as partículas dopadas com imidazolina 18NH apresentaram tempos de vida útil de 109 dias sob temperatura de 25 °C e 1 dia sob temperatura de 70 °C. O tempo de liberação dos agentes pode ainda ser ajustado por meio de modificações morfológicas nas partículas a fim de melhor atender a necessidade industrial. Assim, as partículas obtidas se mostram promissoras para aplicações industriais.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se que em trabalhos futuros sejam feitas reações de polimerização em suspensão de estireno iniciadas por AIBN na presença das imidazolinias 18OH e 18NH a

fim de comprovar a possibilidade de utilização do estireno para encapsulamento desses agentes, uma vez que o estireno é economicamente mais viável para processos industriais do que o MMA.

Propõe-se que seja feita a otimização da receita de polimerização em suspensão utilizada no presente trabalho, em função do tamanho da partícula desejável e da carga de agente requerida. Recomenda-se ainda que sejam realizados estudos de possíveis modificações morfológicas do polímero dopado com as imidazolininas para manipulação do tempo de liberação dos agentes.

Finalmente, sugere-se que sejam realizados testes de corrosão em peças metálicas na presença das partículas carregadas com as imidazolininas a fim de verificar se houve modificações na capacidade anticorrosiva dos agentes em virtude do encapsulamento nas matrizes.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química**. ABNT NBR NM 87, São Paulo, 2000.
- ABRACCO - Associação Brasileira de Corrosão. Disponível em: <http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm>. Acesso em: 05/10/2017.
- ADELANA, S., ADEOSUN, T. "Environmental pollution and remediation: challenges and management of oil Spillage in the Nigerian coastal areas", **American Journal of Scientific and Industrial Research** v. 2, n. 6, pp. 834–845, 2011.
- ALMEIDA, J. **Introdução à Indústria do Petróleo**, FURG – CTI. Rio Grande, 2006.
- ALSABAGH, A. M., MIGAHED, M. A., AWAD, H. S. "Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water)", **Corrosion Science** v. 48, n. 4, pp. 813–828, 2006.
- AMNESTY INTERNATIONAL, 2008. Disponível em <https://www.amnesty.org/en/latest/campaigns/2015/04/nigeria-shell-oil-compensation/>. Acesso em: 25 de Nov. de 2016.
- BAJPAI, D., TYAGI, V. K. "Fatty Imidazolines : Chemistry , Synthesis , Properties and their industrial applications", **Journal of Oleo Science** v. 55, n. 7, pp. 319–329, 2006.
- BANSAL, R. K. **Organic Reaction Mechanisms**, Tata McGraw-Hill Education, pp. 611, 1998.
- BARAM, M., **Mariner Energy's Oil Rig Fire In Gulf Due To Corroded Equipment, Generator Failure**. 2011. Disponível em: http://www.huffingtonpost.com/2011/05/31/mariner-energy-oil-rig-fire_n_869053.html. Acesso em: 11 Fev. 2017.
- BARMATOV, E, GEDDES, J. HUGHES, T., *et al.* "Research on Corrosion Inhibitors for Acid Stimulation Evgeny". **Corrosion 2012 Conference and expo**. NACE International, 2012.
- BROOKS, B. "Suspension polymerization processes", **Chemical Engineering and Technology** v. 33, n. 11, pp. 1737–1744, 2010.
- BYARS, H. G., 1999, **Corrosion Control in Petroleum Production**. 2 ed. Houston, Forbes Custom Publishing, 1999.

- BOH, B., FRÉRE, Y., 2013, "Microencapsulation by chemical methods: A solution for the past or future", **Bioencapsulation Innovations**, pp.1, 2013.
- CANEVAROLO Jr., S. V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo, Artliber, 2006.
- CANTU, L. A., YOST, M. E. "**Composition and Placement Process for Oil Field Chemicals**". US Patente 4986354, 14 jun. 1988, 22 maio 1991.
- CARRAHER Jr., C. E., **Introduction to Polymer Chemistry**, 3ª ed, CRC Press, pp. 554, 2012.
- CHARLESBY, A., "Molecular Weight Changes and Network Formation by Scission and Crosslinking". In: Güven, O. (Ed.), **Crosslinking and Scission in Polymers**, Kluwer Academic Publishers, p. 253, 1990.
- CHOI, H., SONG, Y. K., KIM, K. Y., *et al.*, "Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets", **Surface & Coatings Technology** v. 206, n. 8-9, pp. 2354-2362, 2012.
- CROW, **Polymer Properties Database**. Disponível em <http://polymerdatabase.com/index.html>. Acesso em 23 de fev. 2017.
- COLLINS, I. R., DUNCUM, S. N. "**Method of Preparing Microparticles**". US Patente 2006/0166838 A1, 15 Maio 2003, 27 jul. 2006.
- DARIVA, C. G., GALIO, A. F. "Corrosion Inhibitors - principles mechanisms and applications", **Developments in Corrosion Protection** pp. 16, 2014.
- EVCHUK, I. YU; MUSII, R. I.; MAKITRA, R. G. *et al.* 'Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents. Russian', *Journal of Applied Chemistry*, v. 78, No. 10, pp. 1576-1580, 2005.
- EDWARDS, A., OSBORNE, C., WEBSTER, S., *et al.* "Mechanistic Studies of the Corrosion Inhiitor Oleic Imidazoline", **Corrosion Science** v. 36, n 2, pp. 315-325, 1994.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Introdução à modelagem de sistemas de polimerização. São Carlos, SP: Booklink, pp. 140, 2004.
- FINŠGAR, M., JACKSON, J. "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry": A review, **Corrosion Science** v. 86, pp. 17–41, 2014.
- FOROULIS, Z. A. "Corrosion and Corrosion Inhibition in the Petroleum-Industry",. **Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion** v. 33, pp. 121–131, 1982.
- GARCIA, L. P., SANTOS, A. R. "Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás Application of corrosion inhibitors in oil and gas industry", **Unisanta Science and Tecnology**, v. 2, pp. 19–23, 2013.

- GENTIL, V. **Corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro, LTC. 2007.
- GEOGRAPHIC, N., 2010. "Oil Rig Explosion Photos: Mariner Energy Platform Burns". Disponível em: <<http://news.nationalgeographic.com/news/2010/09/photogalleries/100902-oil-rigexplosion-mariner-energy-fire-nation-pictures/>> Acesso em 15 Mar. 2017.
- GHOSH, S. K. "**Functional coatings and microencapsulation: A general perspective**", Ch 1. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Green BK. 1960. US Patent Re 24:899.
- HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**. Editora: John Wiley & Sons, 2011.
- HU, M., Guo, J., Yu, Y., *et al.* "Research Advances of Microencapsulation and Its Prospects in the Petroleum Industry", **Materials** v. 10, n. 369, pp. 1–19, 2017.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W. "Comparative Study of Particle Size in Suspension Polymerization and Corresponding Monomer - Water Dispersion", **Industrial & Engineering Chemistry Research** pp. 4112–4119, 2005a.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W. "Characteristic intervals in suspension polymerisation reactors: An experimental and modelling study", **Chemical Engineering Science** v. 60, pp. 5574–5589, 2005b.
- JAMEKHORSHID, A., SADRAMELI, S. M., FARID, M. "A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium", **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 31, pp. 531–542, 2014.
- JAVAHERDASHTI, R. "How corrosion affects industry and life", **Anti-Corrosion Methods and Materials** v. 47, n. 1, pp. 30–34, 2000.
- JYOTHI, N. V. N., PRASANNA, P. M., SAKARKAR, S. N., *et al.* "Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency", **Journal of Microencapsulation** v. 27, n. 3, pp. 187–197, 2010.
- KIPARISSIDES, C. "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions Classification by the Molecular Structure of Polymers Step-Growth Polymerization", **Chemical Engineering Science** v. 51, n. 10, pp. 1637-1659, 1996.
- KOWALSKI, T. C., PIKE, R. W. "Microencapsulated Oil Field Chemicals". US Patente 5922652, 5 Maio 1992, 13 jul. 1999.
- LAKELAND LABORATORIES LIMITED. Imidazolines. Ref: Lakeland Imid (2), 4/99. Disponível em http://surchem.pl/pl/kosmetyki/pdf/Lieferprogramm_Imidazolines.pdf. Acesso em 03 Fev. 2017.

- LEMOS, L.; NELE, M.; MELO, P. & PINTO, J. C., Modeling Methyl Methacrylate (MMA) Polymerization for Bone Cement Production, **Macromolecular Symposia** v.243, pp.13-23, 2006.
- LENZI, M. K.; MACHADO, F.; LIMA, E. L. *et al*, Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes, **Journal of Applied Polymer Science** v.89, pp.3021, 2003.
- LÓPEZ, D. A., PÉREZ, T., SIMISON, S. N. "The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion, **Materials & Design** v. 24, n. 8, pp. 561–575, 2003.
- MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C. "Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 17, n. 2, pp. 166-179, 2007.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C; **Introdução a polímeros**, 2ª ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.
- MARK, JAMES, NGAI, KIA; GRAESSLEY, WILLIAM, *et al.*, **Physical Properties of Polymers**. Cambridge University, Inglaterra Press, 3 edição, 2003.
- MIGAHEED, M. A., NASSAR, I. F. "Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells", **Electrochimica Acta** v. 53, n.6, pp. 2877–2882, 2008.
- MOSIER, B. **Production of Weighted Microcapsular Materials**. US Patente 3676363, 4 set. 1969, 11 jul. 1972.
- NACE INTERNATIONAL. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. Publicação No. FHWA-RD-01-156. 2002.
- NESVADBA, P. "Radical Polymerization in Industry", **Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials**, John Wiley & Sons, Ltd. 2012.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. John Wiley & Sons, Inc. 2004.
- PARK, J. H., LEE, J. R., CHOI, C. H., *et al*. "Organic Corrosion Inhibitor- Embedded Polymer Capsule, Preparation Method Thereof, Composition Containing Same, and Surface Treated Steel Sheet Using Same". US Patente 2013/0196173 A1 2013, 1 Aug. 2013.
- PEIXOTO, L. S.; MACHADO, F.; NIEMEYER, M. A. L., *et al*, Synthesis of Poly (Vinyl Alcohol) and/or Poly (Vinyl Acetate) Particles with Spherical Morphology and Core-Shell Structure and its Use in Vascular Embolization. **Macromolecular Symposia** v.243, pp.190, 2006.
- PINNER JR, F. R. \Process for Inhibiting Hydrate Formation in Producing Gas Wells". US 4456067, 18 out. 1982, 26 jun. 1984.
- POPOOLA, L. T., GREMA, A. S., LATINWO, G. K. *et al*. "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation". **International Journal of Industrial**

- Chemistry** v. 4, n. 35 pp. 1–15, 2013.
- RAJA, P. B., SETHURAMAN, M. G. "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review", **Materials Letters** v. 62, n. 1, pp. 113–116, 2008.
- RAJEEV, P., SURENDRANATHAN, A. O., MURTHY, C. S. N. "Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review", **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, n. 5, pp. 856–869, 2012.
- RAMACHANDRAN, S., Tsai, B., Blanco, M. *et al.* "Self-Assembled Monolayer Mechanism for Corrosion Inhibition of Iron by Imidazolines", **Langmuir** v. 12, n. 26, pp. 6419, 1996.
- RESINEX. PMMA – Polimetilmetacrilato. Disponível em <http://www.resinex.pt/tipos-de-polimeros/pmma.html>. Acesso em 04 Mar. 2017.
- SANTOS, J. G. F.; PEIXOTO, L. S.; NELE, M. *et al.* Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA Based Bone Cement. **Macromolecular Symposia** v.243, pp.1, 2006.
- SIGMA-ALDRICH. Applications: Free radical Initiators. Disponível em http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.pdf. Acesso em 23 Fev. 2017.
- SHIMIZU, S., AIKI, Y., *et al.* ‘Small-angle X-ray scattering from poly(methylmethacrylate) in aqueous solutions of t-butyl alcohol’, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics** v. 37: pp. 2195–2199, 1999.
- SUSTAITA, M. **Cause of deadly Pemex Abkatun fire determined**. 2015. Disponível em: <<http://www.oedigital.com/energy/oil/item/10636-cause-of-deadly-pemex-abkatun-fire-found>>. Acesso em 15 Mar. 2017.
- TÜDOS, F., FÖLDES-BEREZSNICH, T. Free-Radical Polymerization: Inhibition and Retardation, **Progress in Polymer Science** v. 14, 717-761, 1989.
- TURKIEWICZ, A., BRZESZCZ, J., KAPUSTA, P. "The application of biocides in the oil and gas industry". **Nafta-Gaz**, pp. 103–111, 2013.
- UMOREN, S. A., SOLOMON, M. M. "Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review", **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 5, n. 1, pp. 246–273, 2017.
- VETTA QUÍMICA. Ficha de informações de segurança de produto químico. Disponível em <http://www.vettaquimica.com.br/wp-content/uploads/2012/02/MMA.pdf>. Acesso em 04/05/2017.