

Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul - UFRGS
Instituto de Química - IQ
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT

**Síntese e Caracterização de Poliacrilamidas Hidrossolúveis
Modificadas Hidrofobicamente com Macromônmeros a base de
Oligo(lactídeo)**

Larissa Regina Rabaioli

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre – RS, Janeiro de 2026.

Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul - UFRGS
Instituto de Química - IQ
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT

**Síntese e Caracterização de Poliacrilamidas Hidrossolúveis
Modificadas Hidrofobicamente com Macromônmeros a base de
Oligo(lactídeo)**

Larissa Regina Rabaioli

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e co-orientação da Profa. Dra. Nadya Pesce da Silveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre – RS, Janeiro de 2026.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Dirceu Antonio Rabaioli e Lais Regina dos Santos Rodrigues, e minha irmã, Kelly Regina Rodrigues de Britto, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando-me incondicionalmente, independentemente das minhas escolhas. Vocês são o meu alicerce.

Ao meu marido, amigo e amor, Cezar Alexander Couto, pelo companheirismo, cumplicidade e apoio ao longo destes anos, que não foram fáceis, mas nos quais nunca soltou a minha mão e sempre me incentivou a permanecer nesta trajetória.

Ao professor Dr. Cesar Liberato Petzhold, pela atenção constante e pela disponibilidade em sanar minhas dúvidas. Seus ensinamentos e sua orientação foram fundamentais para a conclusão deste trabalho e para a formação da pesquisadora que sou hoje. Agradeço, ainda, pela confiança depositada em meu trabalho e em mim, mesmo nos momentos em que eu própria tive dificuldades em acreditar.

À Professora Dra. Nádyá Pesce da Silveira, pela coorientação, pela colaboração nas medidas de espalhamento de luz e pelos valiosos ensinamentos relacionados à análise e interpretação dos dados.

Aos colegas do laboratório SINPOL e LAPIS, pelo companheirismo e pela troca de experiências, que contribuíram não apenas para o meu crescimento acadêmico, mas também pessoal.

Aos familiares e amigos que fizeram parte do meu percurso, deixo meu sincero agradecimento, pois, com toda certeza, tiveram papel determinante nesta etapa da minha vida.

À banca examinadora, pelas contribuições, correções e ensinamentos, que permitiram aprimorar este trabalho e meu processo de formação profissional.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, sem a qual a realização deste trabalho seria inviável.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela infraestrutura oferecida.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Parte dos estudos que viabilizaram o emprego das metodologias descrita nesta dissertação foi divulgada nos seguintes trabalhos:

Rabaioli, L. R.; da Silveira, N. P.; Petzhold, C. L. “Síntese de poliacrilamidas solúveis em água modificadas hidrofobicamente com oligo(lactídeo) para aplicação em recuperação aumentada de petróleo”. Apresentação no formato de pôster na 6ª edição do Encontro Franco-Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, Brasil, 2024.

Rabaioli, L. R.; da Silveira, N. P.; Petzhold, C. L. “Uso de β -ciclodextrina para validar os efeitos de macromônômeros hidrofóbicos na viscosidade de poliacrilamidas”. Apresentação no formato oral no 18º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, Brasil, 2025.

Rabaioli, L. R. et al. Hydrophobic Modification of Polyacrylamides with Oligo(Lactide): A Comparative Study in Two Solvent Systems. ACS Omega, 29 dez. 2025. Doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.5c09403> .

RESUMO

Neste estudo, propõe-se uma alternativa para a modificação hidrofóbica da poliacrilamida (PAM) por meio da incorporação de macromônmeros de oligo(lactídeo) via copolimerização radicalar em meio metanol/água (1:1 v/v). Inicialmente, foram sintetizados macromônmeros contendo quatro (C4), oito (C8) e doze (C12) unidades repetitivas, posteriormente incorporados à cadeia da poliacrilamida. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) permitiu determinar o comprimento efetivo dos macromônmeros, bem como o teor incorporado e as conversões dos copolímeros. Com base nos resultados de RMN ^1H e no comportamento reológico, foram selecionadas três estruturas para seguir com a caracterização de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS). As análises de SLS indicaram massas moleculares ponderais médias da ordem de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para PAM-A e C4-A e da ordem de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C8-A. Os resultados de DLS revelaram coeficientes de difusão a diluição infinita da ordem de $10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, atribuídos à formação de agregados por interações hidrofóbicas nos copolímeros e ao entrelaçamento de cadeias na PAM-A, em função das concentrações estudadas. Em soluções aquosas e salinas, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, o copolímero C8 apresentou maior viscosidade dinâmica em relação ao homopolímero PAM e aos demais copolímeros. A adição de β -ciclodextrina resultou em redução significativa da viscosidade do C8, evidenciando que cadeias mais longas de oligo(lactídeo) favorecem a formação de uma rede tridimensional associativa.

Palavras chaves: Poliacrilamida modificada hidrofobicamente; Oligo(lactídeo); Associação hidrofóbica;

ABSTRACT

In this study, an alternative strategy for the hydrophobic modification of polyacrylamide (PAM) is proposed through the incorporation of oligo(lactide) macromonomers via radical copolymerization in a methanol/water medium (1:1 v/v). Initially, macromonomers containing four (C4), eight (C8), and twelve (C12) repeating units were synthesized and subsequently incorporated into the polyacrylamide backbone. Proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy was employed to determine the effective macromonomer chain length, as well as the incorporation content and copolymer conversions. Based on the ^1H NMR results and rheological behavior, three representative structures were selected for further characterization using static (SLS) and dynamic (DLS) light scattering techniques. SLS analyses indicated weight-average molecular masses on the order of $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for PAM-A and C4-A, and on the order of $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for C8-A. DLS results revealed infinite-dilution diffusion coefficients on the order of $10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, which were attributed to aggregate formation driven by hydrophobic interactions in the copolymers and to chain entanglement in PAM-A, depending on the concentration regime investigated. In aqueous and saline solutions at $30 \text{ }^\circ\text{C}$, the C8 copolymer exhibited higher dynamic viscosity than the PAM homopolymer and the other copolymers. The addition of β -cyclodextrin resulted in a significant reduction in the viscosity of the C8 copolymer, demonstrating that longer oligo(lactide) chains promote the formation of an associative three-dimensional network.

Keywords: Hydrophobically modified polyacrylamide; Oligo(lactide); Hydrophobic association;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 PANORAMA ENERGÉTICO GLOBAL	12
3.2 EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO	13
3.2.1 Recuperação Primária de Petróleo	14
3.2.2 Recuperação Secundária de Petróleo.....	16
3.2.3 Recuperação Aumentada de Petróleo	18
3.2.4 Recuperação Aumentada de Petróleo por Métodos Químicos	21
3.2.5 Poliacrilamida modificada hidrofobicamente	24
3.2.6 Componente hidrofóbico: Lactídeo.....	27
4 METODOLOGIA.....	32
4.1 SÍNTESE DOS MACROMONÔMEROS	32
4.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS	33
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	34
4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	34
4.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho	35
4.3.3 Comportamento Reológico.....	35
4.3.4 Espalhamento de Luz.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 SÍNTESE DOS MACROMONÔMEROS	37
6.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS	39
6.3 COMPORTAMENTO CONFORMACIONAL EM SOLUÇÃO AQUOSA	43
6.3.1 Espalhamento de Luz Estático	44
6.3.2 Espalhamento de Luz Dinâmico.....	48
6.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM SOLUÇÃO	56
6.4.1 Meio aquoso.....	57
6.4.2 Meio contendo cloreto de sódio.....	60
6.4.3 Meio contendo β -ciclodextrina.....	64
6.4.4 Aumento de temperatura.....	67
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
ANEXOS	77

1 INTRODUÇÃO

Devido à alta demanda global por energia, a principal fonte energética ainda é baseada em combustíveis fósseis¹. Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias capazes de aumentar a recuperação de petróleo tem ganhado relevância crescente, já que aproximadamente 60% do óleo permanece retido nos reservatórios². Em geral, a extração de petróleo é dividida em três etapas. A etapa primária depende exclusivamente da pressão natural do reservatório, resultando em uma recuperação de cerca de 15%. A etapa secundária envolve a injeção de fluidos imiscíveis, como água ou gás, aumentando a recuperação em 10 a 20%. Por fim, a etapa terciária, também conhecida como recuperação aumentada de petróleo (EOR, do inglês “Enhanced Oil Recovery”), emprega técnicas não convencionais para alterar as características do meio em que o óleo bruto está retido⁴. A EOR pode aumentar a recuperação em mais 10 a 35%⁴. Estima-se que, com o uso apenas de métodos convencionais (primário e secundário), aproximadamente $0,3 \times 10^{12}$ m³ de petróleo convencional e $0,8 \times 10^{12}$ m³ de petróleo pesado possam permanecer não recuperados, representando um desafio econômico significativo para a indústria petrolífera².

Os métodos de recuperação aumentada (EOR) são geralmente classificados em duas categorias principais: processos térmicos e não térmicos⁵⁻⁶. A escolha da técnica mais apropriada depende das características específicas do reservatório e das propriedades do óleo retido. A injeção química é um processo EOR não térmico, tipicamente aplicado após a injeção secundária de água^{2,3,7}. Os materiais utilizados nesse método podem incluir soluções poliméricas, alcalinas ou de tensoativos, sendo a injeção de polímero a abordagem mais comum e amplamente implementada². Nesse processo, uma solução aquosa polimérica é injetada no reservatório para aumentar a viscosidade do fluido de deslocamento, melhorando a eficiência de varrido e reduzindo a formação de canais de fluxo indesejados, comumente chamados de “fingers”⁸.

A injeção de polímeros é geralmente dividida em duas categorias: polímeros sintéticos e biopolímeros. Entre os biopolímeros, a goma xantana, um polissacarídeo, é a mais utilizada devido à sua menor sensibilidade ao

cisalhamento². No entanto, seu aumento de viscosidade é menos eficaz em comparação aos polímeros sintéticos. Além disso, essa classe de materiais é suscetível à biodegradação, o que limita sua aplicabilidade em processos EOR². O polímero sintético mais utilizado é a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), estrutura derivada da poliacrilamida, que possui estrutura linear e é solúvel em água^{3,9}. A HPAM apresenta diversas vantagens, incluindo baixo custo, alta solubilidade em água e boa capacidade de propagação através do reservatório, promovendo o deslocamento uniforme do óleo^{2,3}. Entretanto, a presença de altas concentrações de cátions divalentes, como Ca^{2+} e Mg^{2+} , pode dificultar a utilização da HPAM devido à formação de complexos polímero-metal, que resultam na precipitação do polímero em meios salinos⁸.

Para superar essas limitações, a poliacrilamida modificada hidrofobicamente (HMPAM) surge como uma alternativa promissora. Essa modificação permite que o polímero mantenha suas propriedades favoráveis durante a injeção no reservatório, garantindo desempenho eficaz¹⁰. A HMPAM é composta principalmente por uma cadeia hidrofílica de poliacrilamida, com grupos hidrofóbicos incorporados ao longo da estrutura polimérica. Esses grupos hidrofóbicos aumentam a resistência do polímero ao cisalhamento e a ambientes salinos, além de ampliar seu volume hidrodinâmico em solução^{2,7}.

Gouveia e colaboradores¹¹ demonstraram que tanto o teor de tensoativo quanto a temperatura influenciam significativamente o comportamento reológico de soluções de poliacrilamida contendo diferentes proporções de macromonômero de óxido de polipropileno ($n = 5$). Os resultados sugerem que o comportamento reológico decorre das interações entre os dois componentes do copolímero: acrilamida e a unidade hidrofóbica. De forma semelhante, Al-Sabagh e colaboradores¹² avaliaram o comportamento reológico de poliacrilamidas funcionalizadas com três diferentes grupos laterais. O melhor desempenho foi observado para a amostra contendo 6 mol% de grupos estearato, que apresentou maior resistência a diversos sais e temperaturas elevadas.

No mesmo contexto, Yang e colaboradores¹³ investigaram o mecanismo de espessamento de um terpolímero composto por acrilamida, N-vinilpirrolidona (NVP) e o monômero hidrofóbico de cadeia longa cloreto de cetil dimetil alil amônio, denominado PANC. A 40 °C e salinidade de 116.720 mg.L⁻¹, a viscosidade de uma solução de PANC a 2.000 mg.L⁻¹ aumentou em 479% em

comparação à HPAM na mesma concentração, demonstrando alta tolerância ao sal. O desempenho superior foi atribuído à presença da cadeia hidrofóbica, que confere propriedades espessantes mesmo em condições salinas. De forma análoga, Dutra e colaboradores¹⁴ estudaram a incorporação de baixos teores de estireno na estrutura da poliacrilamida via polimerização em suspensão heterogênea. Os resultados indicaram um aumento na resistência mecânica da solução polimérica, atribuído à maior viscosidade dinâmica resultante da incorporação dos monômeros hidrofóbicos.

Diante desse cenário, é importante destacar que, até o momento, não há relatos na literatura sobre o uso de lactídeo como macromonômero hidrofóbico para aplicação em recuperação aumentada de petróleo (EOR). Em geral, os estudos existentes se concentram em monômeros com longas cadeias alifáticas compostas por átomos de carbono ou grupos aromáticos^{15,16}. Alguns trabalhos também exploram monômeros com grupos éster na cadeia lateral; contudo, na maioria dos casos, as estruturas de poliacrilamida utilizadas são hidrolisadas¹⁷.

Portanto, este estudo investiga a influência do comprimento de cadeia de macromonômeros de oligo(lactídeo), empregados como componente hidrofóbico, na estrutura da poliacrilamida. O trabalho propõe a utilização de estruturas à base de oligo(lactídeo), em virtude de este ser um poliéster alifático derivado de fontes renováveis, que apresenta características favoráveis de biodegradabilidade, biocompatibilidade e processabilidade¹⁸.

Adicionalmente, optou-se pelo uso da poliacrilamida na forma não hidrolisada, de modo a minimizar efeitos de cisalhamento e evitar a precipitação em meios salinos, conferindo maior estabilidade sob condições ambientais adversas. Nesse contexto, macromonômeros de oligo(lactídeo) contendo diferentes comprimentos de cadeia, definidos pelo número de unidades repetitivas, foram sintetizados e posteriormente copolimerizados com acrilamida em meio metanol/água, via polimerização radicalar. Foram avaliados níveis de incorporação de 2 e 5 mol%, bem como duas concentrações distintas do sistema iniciador redox, com o objetivo de investigar tanto as limitações sintéticas quanto a influência do grau de incorporação no comportamento reológico dos copolímeros em solução aquosa e em solução salina, incluindo sua resposta às variações de temperatura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste projeto é a síntese de copolímeros de acrilamida com macromônômeros de oligo(lactídeo), visando sua aplicação em processos de extração aumentada de petróleo. De forma específica, o estudo se concentrará na influência do número de unidades repetitivas de oligo(lactídeo) no macromônômero, bem como na variação do teor de incorporação desse macromônômero na copolimerização com acrilamida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do projeto buscam alcançar os seguintes entendimentos:

- 2.2.1** Sintetizar macromônômeros de oligo(lactídeo) por meio da reação de abertura de anel do lactídeo, utilizando 2-hidroxietil acrilamida como iniciador e octanoato de estanho como catalisador.
- 2.2.2** Realizar a copolimerização radicalar em meio metanol/água (1:1 v/v) dos monômeros acrilamida e oligo(lactídeo) na presença de iniciação redox, visando obter teores de incorporação próximos aos valores teóricos.
- 2.2.3** Avaliar o desempenho das estruturas modificadas hidrofobicamente em função do teor incorporado e do comprimento da cadeia do macromônômero de oligo(lactídeo) via RMN ¹H.
- 2.2.4** Investigar o comportamento conformacional das estruturas hidrofobicamente modificadas em meio aquoso por meio de técnicas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e estático (SLS).
- 2.2.5** Avaliar as propriedades reológicas das poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente frente a variações do meio e a incrementos de temperatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA ENERGÉTICO GLOBAL

O desenvolvimento de materiais poliméricos, popularmente conhecidos como "plásticos", ganhou destaque a partir da década de 1970¹⁹. Esse avanço deve-se à versatilidade desses materiais, que permitem a fabricação de uma ampla gama de produtos essenciais, presentes em diversos setores, como o médico, o automotivo e o de bens de consumo. A inovação nos polímeros está intrinsecamente relacionada à indústria petrolífera, a qual permanece sendo um pilar fundamental para o desenvolvimento econômico global, impulsionada pela crescente demanda por produtos petroquímicos¹⁹.

De acordo com Hamza et al.²⁰, o consumo global de petróleo bruto atingiu cerca de 95 milhões de barris por dia. Esse volume expressivo revela a grande dependência de fontes fósseis, uma vez que a produção doméstica não é suficiente para suprir a demanda energética, especialmente no que se refere às *commodities*.

Embora o petróleo ainda seja amplamente utilizado, é imprescindível adotar uma abordagem responsável na sua exploração, com foco em práticas sustentáveis²¹. Paralelamente ao avanço de fontes de energia renovável, torna-se essencial a implementação de metodologias que maximizem a produtividade dos reservatórios de petróleo. Considerando os elevados investimentos financeiros e tecnológicos envolvidos na perfuração de poços, otimizar a extração é estratégico, sobretudo para recuperar frações mais viscosas do óleo, que não são acessíveis por métodos convencionais de recuperação.

Ainda nesse contexto, é fundamental considerar a atual situação dos reservatórios descobertos em território nacional. No Brasil, a Petrobras revelou, em 2017, a existência de aproximadamente $1,090 \times 10^6$ m³ de reservas comprovadas de petróleo na camada do pré-sal²². Essa descoberta, recente e de grande relevância para o país, possibilitou uma produção diária de cerca de 1,5 milhão de barris de óleo²².

Dessa forma, identifica-se uma oportunidade estratégica, em âmbito nacional, para a adoção de métodos de maximização da produção. Atualmente, predominam os métodos térmicos, os quais, embora eficientes em certos

contextos, podem gerar gases poluentes, como CO₂ e H₂S, em função da complexa composição de hidrocarbonetos presente nos reservatórios²². Esse fator evidencia a necessidade de explorar alternativas mais eficientes e ambientalmente sustentáveis.

Nesse sentido, destaca-se o potencial de tecnologias como a recuperação aumentada por injeção de polímeros (inundação polimérica), especialmente diante dos desafios impostos pelas características dos reservatórios do pré-sal situados a grandes distâncias da costa (200 a 300 km) e submetidos a ambientes com alta salinidade²².

Diante dessa problemática, observa-se uma lacuna significativa quanto ao desenvolvimento de alternativas capazes de ampliar a eficiência da extração de petróleo para além dos métodos convencionais. Nas seções a seguir, serão discutidos em maior profundidade os principais métodos empregados na recuperação de petróleo, bem como os materiais comumente utilizados nesses processos.

3.2 EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

A extração de petróleo envolve diversas etapas complexas²³. Antes de se chegar, de fato, ao processo de extração, é necessário realizar a prospecção dos reservatórios e desenvolver estratégias adequadas de perfuração, levando em conta que esses reservatórios podem estar localizados tanto em terra (*onshore*) quanto no mar (*offshore*)²⁴. Todo esse processo exige uma infraestrutura robusta, o que implica um investimento financeiro considerável. Dessa forma, quando a extração finalmente se inicia, é fundamental garantir que a produção seja suficientemente duradoura para viabilizar o retorno do capital investido. Além disso, é fundamental evitar que os poços sejam desativados prematuramente devido à dificuldade de acesso ao petróleo remanescente, especialmente no caso de óleos mais pesados, cuja extração requer tecnologias específicas e mais sofisticadas.

Nesse contexto, Rosa et al. (2006)²³ identificam cinco fatores-chave que atuam como incentivos à adoção de métodos de extração para além da recuperação primária: i. o preço do petróleo, ii. o custo de exploração, iii. o custo de desenvolvimento da jazida, iv. o custo de produção e v. os avanços

tecnológicos.

O preço do petróleo é influenciado diretamente pela oferta e demanda no mercado internacional, e sua elevação pode estimular investimentos em projetos de recuperação secundária e terciária, tornando viável a extração de volumes adicionais. Os custos de exploração e desenvolvimento estão associados ao grau de dificuldade de acesso ao óleo presente no reservatório, quanto maior a complexidade, maior a necessidade de investimentos. Já o custo de produção inclui despesas operacionais relacionadas ao manuseio, injeção e tratamento de fluidos, o que exige uma avaliação cuidadosa da viabilidade econômica dos projetos de recuperação aumentada, embora estes, em contrapartida, permitam prolongar a vida útil dos poços produtores.

Por fim, os avanços tecnológicos são determinantes, pois métodos mais eficientes e modernos de recuperação tendem a se tornar mais atrativos e economicamente viáveis, mesmo em reservatórios considerados marginais ou de difícil exploração.

Com base nesses fatores, as próximas seções apresentarão, de forma geral, os três principais métodos empregados no processo de extração de petróleo: recuperação primária, recuperação secundária e recuperação terciária (também chamada de recuperação aumentada de petróleo).

3.2.1 Recuperação Primária de Petróleo

O método de recuperação primária baseia-se na utilização da energia natural do reservatório, ou seja, na diferença entre as pressões hidrostática e estática. Essa energia é responsável por impulsionar os hidrocarbonetos em direção aos poços de produção⁵. Para que ocorra o deslocamento dos fluidos no reservatório, dois fatores principais são determinantes: (i) a descompressão, que provoca a expansão dos fluidos presentes e a contração do volume poroso; e (ii) o deslocamento de um fluido por outro, caracterizado pela invasão da zona já produzida por um fluido diferente²⁴.

No entanto, para manter o deslocamento contínuo dos fluidos até o poço produtor, é necessário que alguns mecanismos ajudem a sustentar a energia natural do reservatório de acordo com as suas características. Os principais mecanismos de produção são: gás em solução, capa de gás, influxo de água e

combinado²⁴.

O mecanismo de Gás em Solução é característico de reservatórios que não estão associados a grandes volumes de água ou gás natural livre. Nesse caso, a única presença gasosa resulta da liberação do gás originalmente dissolvido no óleo. Um aspecto relevante desse tipo de reservatório é a ausência de influência de fontes externas, uma vez que toda a energia disponível para a produção se encontra armazenada exclusivamente na zona de óleo. A produção ocorre à medida que a pressão no reservatório diminui, provocando a liberação do gás dissolvido e a conseqüente volatilização dos hidrocarbonetos mais leves presentes na solução. No entanto, um dos principais desafios associados a esse mecanismo ocorre quando o gás começa a fluir precocemente. Nessa situação, o gás adquire maior facilidade de escoamento no meio poroso, enquanto o óleo perde mobilidade, dificultando sua movimentação através da rocha. Como conseqüência, o gás acaba carregando consigo uma parte significativa da energia do reservatório, o que resulta em acentuadas quedas de pressão interna e, conseqüentemente, em baixas eficiências de recuperação final, muitas vezes inferiores a 20% do volume original de óleo²³.

Dependendo das condições de temperatura e pressão no reservatório, uma fração dos hidrocarbonetos presentes no óleo pode se encontrar na fase gasosa, formando uma capa de gás que se acumula nas regiões superiores do meio poroso. É a partir dessa característica que se identifica o mecanismo de capa de gás. Nesse tipo de reservatório, a fase líquida (óleo) é colocada em produção, enquanto a fração gasosa é mantida preservada. A justificativa para a retenção da capa de gás está na sua capacidade de sustentar a pressão do reservatório, favorecendo a mobilidade do óleo até o poço produtor. Embora a pressão do reservatório tenda a cair ao longo do tempo, essa redução ocorre de forma mais gradual do que no mecanismo de gás em solução. Estima-se que, em reservatórios onde é possível a atuação desse mecanismo, as recuperações finais variem entre 20% e 30% do volume original de óleo²³.

O mecanismo de influxo de água é caracterizado pela presença de um aquífero subjacente ou lateralmente conectado ao reservatório. À medida que ocorre a produção de óleo, a conseqüente redução de pressão no reservatório é, após certo tempo, transmitida ao aquífero. Este, por sua vez, responde à queda de pressão por meio da expansão da água e da redução do volume poroso, o que

resulta na invasão da zona de óleo pelo volume excedente de água. Essa invasão auxilia na manutenção da pressão na zona de óleo, promovendo o deslocamento dos fluidos em direção aos poços produtores. Assim como no mecanismo de capa de gás, a pressão do reservatório é sustentada por um período mais prolongado, apresentando apenas quedas graduais ao longo da produção. O mecanismo de influxo de água geralmente permite uma recuperação entre 30% e 40% do volume original de óleo²³.

Com base nos mecanismos descritos, vale ressaltar que um reservatório pode produzir sob a influência simultânea de mais de um deles sem que haja uma predominância clara de um mecanismo sobre os demais. Nesses casos, tem-se o chamado mecanismo combinado, em que o comportamento do reservatório reflete a atuação conjunta de diferentes processos, dificultando sua classificação dentro de um único tipo. Além disso, é importante destacar que, independentemente da natureza predominante do reservatório, quase sempre haverá alguma contribuição do gás proveniente dos hidrocarbonetos mais leves, o que pode levar à formação de uma capa de gás ao longo do tempo²³.

3.2.2 Recuperação Secundária de Petróleo

A dissipação da energia primária ocorre como resultado da descompressão dos fluidos no interior do reservatório, provocada pelas resistências encontradas durante o seu escoamento até o poço produtor, relacionadas, principalmente, às forças viscosas e capilares presentes no meio poroso²³. Esse consumo da energia natural do sistema manifesta-se em uma progressiva queda de pressão ao longo da vida produtiva do reservatório, o que, por sua vez, resulta na redução da produtividade dos poços.

De modo geral, diante desse cenário, duas estratégias são comumente adotadas: i. a suplementação de energia ao reservatório por meio da injeção de fluidos (como água ou gás), caracterizando os métodos de recuperação secundária; ii. a redução das resistências viscosas e/ou capilares por meio de técnicas de aumento da recuperação de óleo, as quais serão abordadas na Seção **3.2.3**²³.

De acordo com a Seção **3.2.1**, denomina-se recuperação primária a produção de óleo obtida unicamente por meio das forças naturais do próprio

reservatório, como a expansão do gás dissolvido, a capa de gás ou o influxo de água. Por outro lado, a quantidade adicional de óleo extraída por meio da suplementação da energia primária, geralmente através da injeção de fluidos, é classificada como recuperação secundária.

O principal objetivo da recuperação secundária é aumentar a eficiência de recuperação do reservatório e acelerar a produção de óleo, compensando a perda de pressão e mantendo o fluxo dos fluidos em direção aos poços produtores. Para isso, recorre-se à injeção de fluidos nativos do ambiente do reservatório, como a água, que pode ser obtida de diversas fontes, incluindo água do mar (se o poço for *offshore*), de rios, lagos, da subsuperfície ou até mesmo água produzida (obtida na produção dos hidrocarbonetos), ou a injeção de gás^{23,24}.

Quando se utiliza gás imiscível em relação ao óleo como fluido de injeção, o mecanismo de deslocamento apresenta semelhanças com o da injeção de água. Nesse caso, forma-se uma capa de gás que promove o deslocamento do óleo em direção ao poço produtor. No entanto, algumas particularidades devem ser consideradas para a aplicação eficiente dessa técnica, como a localização adequada do gás, que deve estar próximo ao ponto de injeção, e a exigência de que o gás esteja isento de umidade, a fim de evitar problemas operacionais^{5,23,24}.

A finalidade dessa metodologia, de maneira geral, é promover o deslocamento do óleo de forma puramente mecânica, ou seja, sem envolvimento de interações químicas ou termodinâmicas entre os fluidos^{23,24}. No entanto, esse processo apresenta limitações, especialmente quando o óleo a ser extraído é composto por frações mais pesadas de hidrocarbonetos. Nesses casos, especificamente no uso da água como fluido injetado, sua viscosidade é significativamente menor do que a do óleo presente no reservatório. Como consequência, a água tende a fluir com mais facilidade pelo meio poroso, seguindo caminhos preferenciais e formando os chamados *fingers* (Figura 1)¹⁰.

Figura 1. Comparação entre injeção de água e injeção de solução aquosa de polímero, onde: (a) a injeção de água forma *fingers* (b) a injeção de solução de polímero padroniza o fluxo.



Fonte: Adaptado de Aguiar et al (2021)¹⁰.

Esse fenômeno resulta em uma varredura ineficiente do reservatório, reduzindo o volume de óleo deslocado e, portanto, comprometendo a eficácia da recuperação secundária para óleos mais viscosos. Em tais situações, outras técnicas mais aprimoradas podem ser necessárias para melhorar a eficiência de deslocamento¹⁰.

De modo geral, a eficiência de recuperação secundária situa-se entre 30% e 50% do volume original de óleo, considerando o volume adicional extraído após o esgotamento da energia primária do reservatório²³.

3.2.3 Recuperação Aumentada de Petróleo

Na recuperação aumentada de petróleo, existem duas abordagens principais. A primeira é a recuperação melhorada de petróleo (IOR – *Improved Oil Recovery*), um termo abrangente que engloba diversas estratégias operacionais voltadas para o aumento da eficiência da recuperação, como a perfuração de poços horizontais e complementares, além da otimização das condições de operação do campo. A segunda abordagem é a extração aumentada de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*), que envolve técnicas específicas para reduzir a saturação de óleo remanescente no reservatório, atuando diretamente sobre o

óleo residual⁵. Considerando que cerca de 60% do óleo original é deixado para trás quando se utiliza somente métodos primários e secundários, os métodos EOR geralmente surgem como uma alternativa para aumentar este percentual de óleo recuperado para o poço de petróleo.

Segundo Thomas (2008)⁵, o deslocamento do óleo residual é influenciado por dois fatores principais: o número capilar (Nc) e a razão de mobilidade (M). O número capilar é definido pela equação:

$$Nc = v\mu/\sigma$$

em que: v é a velocidade de Darcy (m/s), μ é a viscosidade do fluido deslocante (Pa·s) e σ é a tensão interfacial (N.m⁻¹).

Assim, uma forma eficaz de aumentar o valor de Nc é por meio da redução da tensão interfacial (σ), o que pode ser obtido através da injeção de surfactantes ou da aplicação de métodos térmicos.

A razão de mobilidade (M), por sua vez, é definida como:

$$M = \lambda_1 d / \lambda_2 r$$

onde: $\lambda_1 d$ representa a mobilidade do fluido deslocante (por exemplo, água ou solução polimérica), $\lambda_2 r$ é a mobilidade do fluido deslocado (óleo).

A mobilidade (λ) é calculada pela expressão:

$$\lambda = k/\mu$$

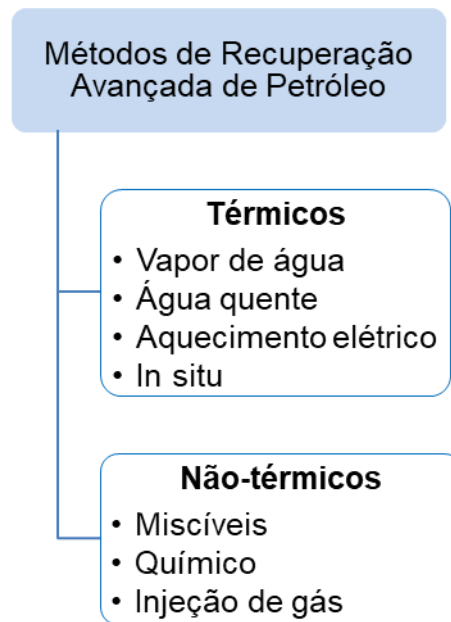
sendo k a permeabilidade da rocha (m²) e μ a viscosidade (Pa·s) do fluido correspondente.

Esse parâmetro, de mobilidade (λ), influencia tanto a eficiência de deslocamento microscópico (em escala de poros) quanto a eficiência macroscópica (varrimento areal e vertical). Quando M é maior que 1, a mobilidade é considerada desfavorável, pois indica que o fluido deslocante escoou com mais facilidade do que o fluido deslocado, no caso, o óleo. Isso favorece o surgimento de um deslocamento não uniforme, ou como mencionado anteriormente, o

fenômeno conhecido como *fingers* ⁵.

Com base nesses conceitos e considerando os diferentes tipos de poços existentes ao redor do mundo, diversas estratégias EOR foram desenvolvidas para maximizar a extração de óleo. De modo geral, essas técnicas são classificadas em dois grupos: métodos térmicos e métodos não-térmicos. A Figura 2 ilustra essa divisão, apresentando os diferentes processos associados a cada categoria.

Figura 2. Fluxograma geral dos métodos de recuperação aumentada de petróleo.



Fonte: Adaptado de Thomas (2008)⁵.

Os métodos térmicos estão entre os mais empregados desde a década de 1950⁵, sendo particularmente indicados para a recuperação de óleos pesados e areias betuminosas. Esses métodos consistem no aquecimento do reservatório, promovendo a vaporização de uma fração dos hidrocarbonetos, o que resulta na redução da viscosidade do óleo e, conseqüentemente, na melhora de sua mobilidade.

No entanto, uma das principais limitações dessa abordagem é a formação de gases tóxicos e corrosivos durante o processo, como frequentemente ocorre na combustão *in situ*. Essa condição pode comprometer a integridade dos equipamentos, além de elevar significativamente os custos operacionais⁵.

Em função dessas limitações, surgem os chamados métodos não-térmicos, os quais representam uma alternativa viável, especialmente para óleos leves a

moderadamente viscosos (com viscosidade menor que 2000 cP), que não são adequados para o emprego de métodos térmicos⁵. Conforme destacado no início desta seção, a redução da tensão interfacial e a melhoria da razão de mobilidade entre os fluidos são aspectos fundamentais para promover uma recuperação significativa de óleo. Assim, as técnicas não-térmicas têm tais objetivos como suas diretrizes principais.

Dentro dessa categoria, diversas metodologias podem ser adotadas, conforme ilustrado na Figura 2. No entanto, não é objetivo desta pesquisa detalhar individualmente cada uma das técnicas utilizadas na recuperação aumentada de petróleo, uma vez que sua aplicação depende de características específicas dos reservatórios, como a viscosidade do óleo (variando do mais leve ao mais viscoso) e a profundidade geológica (do mais raso ao mais profundo). Ainda assim, é relevante destacar que há uma ampla variedade de abordagens tecnológicas disponíveis, as quais desempenham um papel fundamental no aumento da eficiência da recuperação de petróleo. Diante disso, a partir deste ponto, a ênfase será direcionada especificamente aos métodos químicos de recuperação, em concordância com os objetivos centrais desta pesquisa.

3.2.4 Recuperação Aumentada de Petróleo por Métodos Químicos

A Recuperação Aumentada de Petróleo por Métodos Químicos (CEOR) surgiu em meados da década de 1950, quando foi demonstrado que o aumento da viscosidade da água presente no meio poderia favorecer um deslocamento mais uniforme do óleo, resultando em uma varredura macroscópica do reservatório²⁵. Esse método engloba um conjunto de estratégias que utilizam diferentes substâncias, como álcalis, polímeros, surfactantes ou combinações destes, para aumentar a retirada de petróleo²⁶, especialmente no caso de hidrocarbonetos mais pesados, para os quais os métodos anteriormente descritos não são suficientemente eficazes para promover o deslocamento.

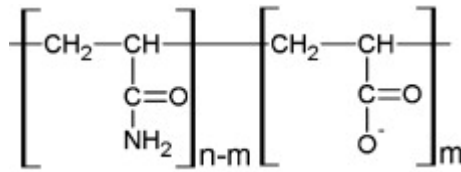
A escolha da substância a ser utilizada depende principalmente da composição do reservatório (carbonático, arenítico ou turbidítico), bem como de sua localização (*offshore* ou *onshore*)²⁷. Especificamente, a injeção de solução polimérica é descrita na literatura como uma técnica já empregada nas diferentes situações mencionadas; contudo, em campos carbonáticos, seu desempenho não

superou o da combinação surfactante-polímero²⁷. A explicação para esse comportamento será apresentada nas seções seguintes. De todo modo, a inundação de solução polimérica visa uma recuperação incremental de 15 a 20% do óleo presente no reservatório²⁶. Por esse motivo, essa técnica tem se mostrado atrativa, sendo já utilizada, ou em fase de implementação, em reservatórios localizados na China, Estados Unidos e Europa²⁷.

As estruturas utilizadas na inundação de solução polimérica dividem-se em polímeros de origem sintética e biopolímeros¹⁰. Entre estes, a goma xantana é o exemplo mais conhecido e aplicado como biopolímero¹⁰. Trata-se de um polissacarídeo produzido por meio da fermentação de glicose ou frutose por diferentes bactérias^{9,28}. Sua estrutura química, mais especificamente sua unidade repetitiva, é composta por duas unidades de glicose, duas unidades de manose e uma unidade de ácido glucurônico²⁸. A goma xantana exhibe comportamento de polieletrólito devido à presença de cadeias laterais carregadas, característica que faz com que a viscosidade da solução polimérica não seja significativamente influenciada pela adição de sal²⁸. Além disso, apresenta peso molecular entre 2 e $50 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que lhe confere elevada capacidade espessante e maior rigidez das cadeias poliméricas^{10,28}. Entretanto, uma desvantagem de sua utilização é a suscetibilidade à degradação bacteriana, que pode resultar na perda de viscosidade da solução polimérica^{9,10,28}.

Outra estrutura amplamente reconhecida é a poliacrilamida (PAM), um polímero linear e solúvel em água, sendo o primeiro polímero sintético utilizado como agente espessante em soluções aquosas. A PAM é capaz de atingir massas molares superiores a $1 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁸, sua estrutura molecular e propriedades podem ser facilmente ajustadas, além de possuir baixo custo⁹. A forma mais amplamente utilizada da PAM é a sua versão hidrolisada. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), representada na Figura 3, onde há a conversão parcial de grupos amida em grupos carboxila, é um copolímero formado por PAM e Poli (ácido acrílico) (PAA), podendo ser obtido por meio da hidrólise parcial da PAM ou pela copolimerização de acrilato de sódio com acrilamida (AM)²⁸.

Figura 3. Estrutura química da Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada (HPAM).



Fonte: Adaptado de Wever (2011)²⁸.

Além de proporcionar bom controle de mobilidade e aumentos de viscosidade decorrentes do comportamento típico de um polieletrólito, a HPAM também se destaca por seu baixo custo e elevada solubilidade em água, características essenciais para sua aplicação em ambientes de exploração petrolífera². No âmbito do comportamento em solução, a presença de cargas eletrostáticas ao longo da cadeia polimérica promove o alongamento estrutural do polímero, em razão das forças de repulsão entre os grupos carregados. Em meio aquoso, esse alongamento resulta em um aumento significativo da viscosidade da solução²⁸. No entanto, tal aumento é sensível à concentração salina do meio. Em soluções com elevado teor de sais, ocorre o chamado efeito de blindagem eletrostática, que reduz as forças de repulsão entre as cargas, limitando a expansão da cadeia polimérica e, conseqüentemente, tornando o incremento de viscosidade menos expressivo quando comparado a soluções com baixa salinidade^{9,28}.

Além da menor expansão da cadeia polimérica, a HPAM também apresenta floculação macroscópica na presença de altas concentrações de cloreto de sódio. Adicionalmente, em condições combinadas de elevada salinidade e temperatura, o polímero torna-se mais suscetível ao cisalhamento nos estágios iniciais da inundação do reservatório, o que compromete sua estabilidade e desempenho reológico². Apesar dessas limitações, a HPAM continua sendo o polímero sintético mais amplamente utilizado em poços de petróleo que empregam a tecnologia CEOR, devido ao seu baixo custo de produção, resistência ao ataque bacteriano e boa tolerância às elevadas forças mecânicas presentes durante a operação de inundação do reservatório quando comparado as demais estruturas disponíveis para esta aplicação²⁸.

Portanto, considerando que as condições nos reservatórios de petróleo podem ser extremamente severas e diversas, com temperaturas que podem

alcançar até 232 °C e a presença de diferentes tipos de sais, tanto monovalentes quanto multivalentes, torna-se necessário o aprimoramento das propriedades destas estruturas de poliacrilamida⁹.

Tal aprimoramento pode ser alcançado por meio de processos como diferentes graus de hidrólise, pela inserção de diferentes grupos funcionais ao longo da cadeia polimérica, ou ainda pela combinação dessas abordagens⁹.

Nesse contexto, a Poliacrilamida Modificada Hidrofobicamente (HMPAM) surge como uma alternativa promissora para superar as limitações da PAM convencional, especialmente em condições de elevada salinidade e temperatura. Essa classe de copolímeros permite ampliar a aplicação da PAM como agente espessante ao incorporar monômeros funcionalizados capazes de promover associações hidrofóbicas e reforçar a estabilidade das cadeias poliméricas.

3.2.5 Poliacrilamida modificada hidrofobicamente

A poliacrilamida modificada hidrofobicamente (HMPAM), também conhecida como polímero associativo⁸, tem recebido crescente atenção na área de CEOR em função de sua capacidade de formar diferentes arquiteturas estruturais, as quais conferem maior resistência mecânica e melhor compatibilidade com as condições severas encontradas em reservatórios de petróleo¹⁰.

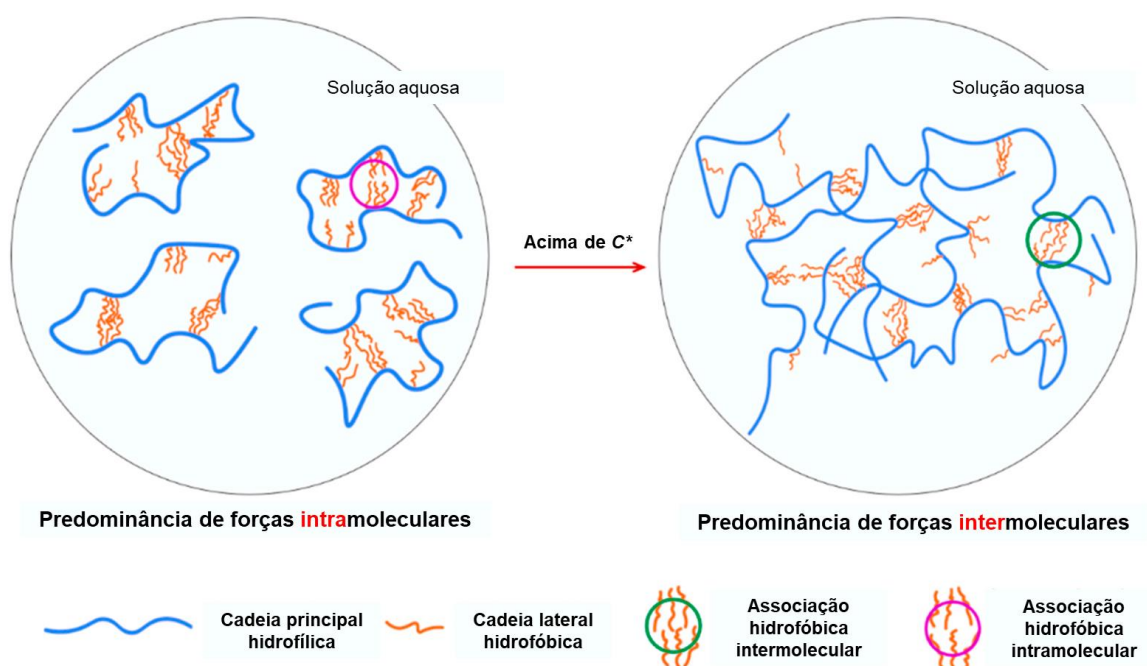
De modo geral, quando o estudo engloba HMPAM trata-se de macromoléculas sintéticas que apresentam uma matriz hidrofílica derivada da acrilamida, à qual são incorporadas pequenas frações de unidades hidrofóbicas ao longo da cadeia principal por meio de diferentes técnicas de síntese, como polimerização micelar, homogênea ou heterogênea, sendo possível distribuir as unidades hidrofóbicas de forma aleatória ou em blocos ao longo da cadeia polimérica⁸.

As porções hidrofóbicas podem apresentar distintas naturezas químicas, tais como cadeias aromáticas¹⁵, alifáticas¹⁶, grupos sulfonados²⁹ ou ésteres¹⁷. O objetivo principal da introdução dessas unidades é a criação de domínios hidrofóbicos discretos e distribuídos ao longo da cadeia principal, capazes de promover associações intermoleculares em meio aquoso. Essas interações resultam no aumento do volume hidrodinâmico do polímero em solução e,

consequentemente, no incremento da viscosidade do sistema. Porém, é necessário considerar incorporações entre 2 a 5 mol%, de modo a garantir a solubilidade em água do copolímero^{9,10}.

O principal motivo de utilização de estruturas sintéticas no formato HMPAM está na viabilidade de transição, em solução aquosa, de associações hidrofóbicas intramoleculares para associações intermoleculares quando a concentração supera a concentração crítica (c^*). Acima desse limiar, forma-se uma rede de reticulação física dinâmica, a qual, diferentemente da reticulação química, é reversível⁹ (Figura 4). A formação dessas associações intermoleculares promove um aumento expressivo da viscosidade, pois a rede resultante eleva o volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução. A predominância dessas interações de associação depende da concentração do polímero e impacta diretamente a viscosidade da solução polimérica⁸.

Figura 4. Diagrama esquemático do mecanismo de espessamento de polímeros com associação hidrofóbica antes e após a concentração crítica (c^*).

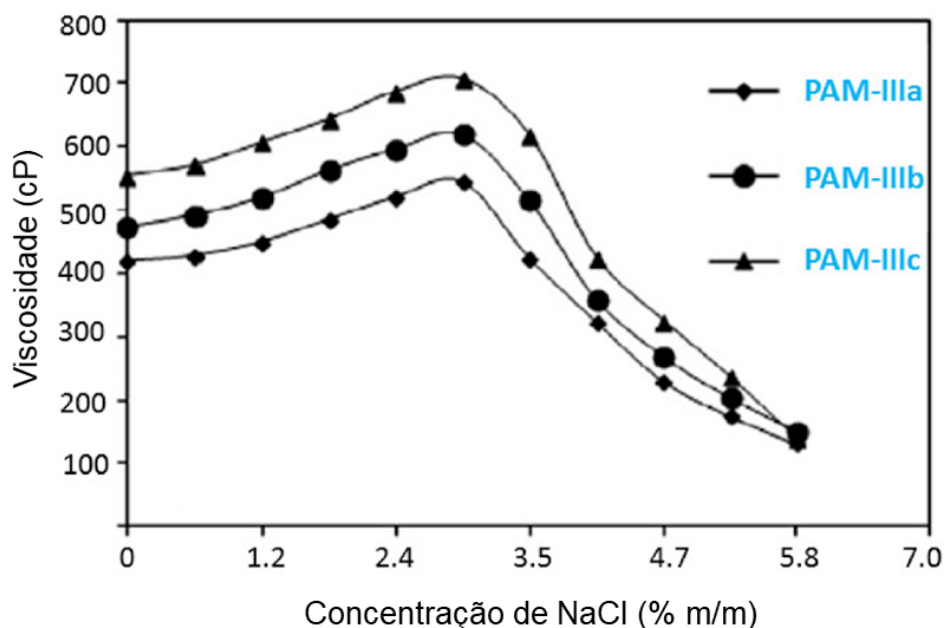


Embora as frações hidrofóbicas sejam responsáveis pelo aumento de volume em solução, fatores como a resistência à salinidade e à temperatura devem ser considerados, de modo a assegurar que as interações de associação

hidrofóbica permaneçam efetivas em meios que apresentam tais condições.

Segundo a literatura¹⁰, poliácridamidas modificadas hidrofobicamente podem apresentar, na presença de cloreto de sódio (NaCl), tanto efeitos de espessamento salino (*salt thickening*) quanto de afinamento salino (*salt thinning*). Ou seja, em função da concentração de NaCl, podem ser observados aumentos ou reduções da viscosidade da solução. Esse comportamento é ilustrado na Figura 5, que apresenta o estudo realizado por Yegane et al. (2022)⁸ com poliácridamidas modificadas hidrofobicamente contendo *surfmers* não iônicos derivados de anidrido alquenilsuccínico. Nesse estudo, evidencia-se claramente a variação da viscosidade do polímero modificado hidrofobicamente à medida que a concentração de NaCl no meio é incrementada, corroborando a coexistência dos regimes de *salt thickening* e *salt thinning* descritos na literatura.

Figura 5. Efeitos da concentração de NaCl na viscosidade de poliácridamidas modificadas hidrofobicamente a 30 °C.



Fonte: Adaptado de Yegane et al (2022)⁸.

Esse comportamento é atribuído à formação de agregados e ao fortalecimento da rede polimérica por meio de associações hidrofóbicas, favorecidas pelo aumento da polaridade do meio e pelo bloqueio das cargas elétricas ao longo das cadeias poliméricas ocasionado pelos sais¹⁰. Esse critério também é válido para poliácridamidas modificadas hidrofobicamente. Conforme descrito na literatura³⁰, terpolímeros à base de acrilamida com arquitetura em

forma de pente, em meio com salinidades inferiores a 9% em massa, promovem aumento de viscosidade.

Outro aspecto relevante a ser considerado é a influência da temperatura sobre o comportamento reológico da solução polimérica. O aumento da temperatura tende a melhorar a qualidade do solvente para os segmentos hidrofílicos da HMPAM, promovendo a expansão das cadeias poliméricas com o consequente aumento do raio hidrodinâmico. Em contrapartida, para os segmentos hidrofóbicos, a elevação da temperatura pode reduzir a qualidade do solvente, intensificando as interações hidrofóbicas e favorecendo a formação de redes associativas mais estáveis, o que também contribui para o aumento da viscosidade da solução polimérica⁸.

De modo geral, as poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente apresentam desempenho reológico bastante promissor sob condições de elevada salinidade e temperatura. Esse desempenho é fortemente dependente da natureza do comonômero hidrofóbico selecionado, bem como da forma como a fração hidrofílica se encontra no polímero, isto é, se está na forma não hidrolisada ou parcialmente hidrolisada, o que influencia diretamente as interações polímero-solvente e os mecanismos de associação hidrofóbica. Nesse contexto, destaca-se que aspectos relacionados à mobilidade e à porosidade não foram abordados de forma explícita nesta seção; contudo, reconhece-se a relevância desses fatores para o desempenho adequado do material na aplicação final.

3.2.6 Componente hidrofóbico: Lactídeo

Embora não constitua o foco principal deste estudo, é fundamental considerar que a escolha do monômero para a copolimerização exerce influência direta tanto na relação custo-benefício quanto na resistência térmica do material final⁹. Sob essa perspectiva, torna-se pertinente considerar a crescente demanda pelo uso de fontes renováveis, e a incorporação de oligômeros derivados do lactídeo está alinhada a essa tendência. Ainda que o objetivo final seja a substituição de materiais oriundos de fontes não renováveis, o emprego dessas estruturas representa um avanço consistente em direção ao desenvolvimento de formulações sintéticas mais sustentáveis.

Quando o escopo se restringe às poliacrilamidas modificadas

hidrofobicamente (HMPAM), observa-se que, majoritariamente, as arquiteturas moleculares e rotas sintéticas propostas na literatura utilizam insumos de origem não renovável, sem considerar de forma sistemática alternativas baseadas em fontes renováveis. Além disso, grande parte dos trabalhos reportados envolve a obtenção de terpolímeros, os quais demandam múltiplas etapas de síntese e purificação, aumentando a complexidade do processo. A seguir, são apresentados alguns referenciais da literatura que exemplificam essas arquiteturas poliméricas e que demonstram desempenho reológico satisfatório.

Farhadi et al. (2025)³¹ apresentaram um estudo envolvendo poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente com estireno, contendo diferentes graus de hidrólise e até 2,5 mol% de estireno, as quais se mantiveram solúveis em água. Os autores demonstraram que as poliacrilamidas hidrolisadas com estireno incorporado exibiram, em diferentes temperaturas (25, 60 e 80 °C), valores de viscosidade mais elevados e propriedades viscoelásticas significativamente aprimoradas. Nesse mesmo contexto, ensaios de envelhecimento indicaram que, após 40 dias a 80 °C, a redução de viscosidade da poliacrilamida modificada com estireno foi de 77%, enquanto a estrutura de referência apresentou uma redução mais acentuada, da ordem de 94%.

Yang et al. (2024)³² relataram a síntese de um terpolímero à base de acrilamida, cloreto de cetildimetilalilamônio e N-vinilpirrolidona. A estrutura obtida apresentou, sob temperatura de 40 °C e salinidade de 116.720 mg·L⁻¹, um aumento de 479% na viscosidade de uma solução a 2.000 mg·L⁻¹ quando comparada à poliacrilamida hidrolisada de referência na mesma concentração. O terpolímero também demonstrou excepcional tolerância à salinidade, mantendo uma viscosidade de 42,7 mPa·s nessas condições.

Wang et al. (2024)³³ investigaram o comportamento de adsorção de diferentes monômeros anfifílicos na superfície do óleo bruto e avaliaram os efeitos desse fenômeno na interação entre poliacrilamidas hidrolisadas modificadas hidrofobicamente e o petróleo bruto. O estudo demonstrou que o monômero anfifílico não iônico apresentou uma capacidade de adsorção significativamente superior à dos demais monômeros avaliados, evidenciando um aspecto favorável, pois intensifica as interações óleo-polímero, contribuindo para a redução da tensão interfacial e melhor deslocamento do óleo bruto.

Al-Sabagh et al. (2025)¹² estudaram as propriedades de copolímeros à

base de acrilamida nos quais o componente hidrofóbico consistia em monoésteres de sorbitano, denominados *spans* polimerizáveis. Os autores demonstraram que tanto o teor quanto o comprimento da cadeia lipofílica desses *spans* incorporados influenciam de forma significativa as propriedades finais dos copolímeros. O aumento de ambos os parâmetros promoveu uma intensificação da atividade superficial e da capacidade de espessamento das soluções poliméricas.

Gouveia et al. (2009)¹¹ sintetizaram poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente empregando poli(metacrilato de monometacrilato de propilenoglicol) como monômero hidrofóbico. Os autores observaram que as soluções desses copolímeros apresentaram redução de viscosidade com o aumento da temperatura. Entretanto, na presença do surfactante dodecil sulfato de sódio, verificou-se um discreto comportamento de espessamento térmico. Esses resultados evidenciam que as propriedades das soluções aquosas das poliacrilamidas modificadas, em função da temperatura, decorrem da resposta reológica combinada dos diferentes segmentos da cadeia polimérica, isto é, das sequências hidrofílicas de acrilamida e das sequências laterais hidrofóbicas associativas.

Li et al. (2025)³⁴ destacam que os principais candidatos nas pesquisas para conferir resistência à temperatura e à salinidade são monômeros polimerizáveis contendo grupos de ácido sulfônico fortemente hidratáveis, como o p-estirenosulfonato de sódio, o ácido vinilsulfônico e o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico. Segundo os autores, a presença desses grupos mitiga o efeito de desidratação promovido por cátions metálicos e reduz a blindagem de cargas ao longo da cadeia polimérica, resultando em maior tolerância à salinidade.

Como evidenciado na literatura, a maioria dos estudos concentra-se em metodologias que combinam a modificação hidrofóbica da poliacrilamida com uma etapa subsequente de hidrólise. Nos trabalhos que não adotam essa abordagem, observa-se, em geral, o emprego de poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente com monômeros de fonte fóssil de difícil obtenção^{35,36}.

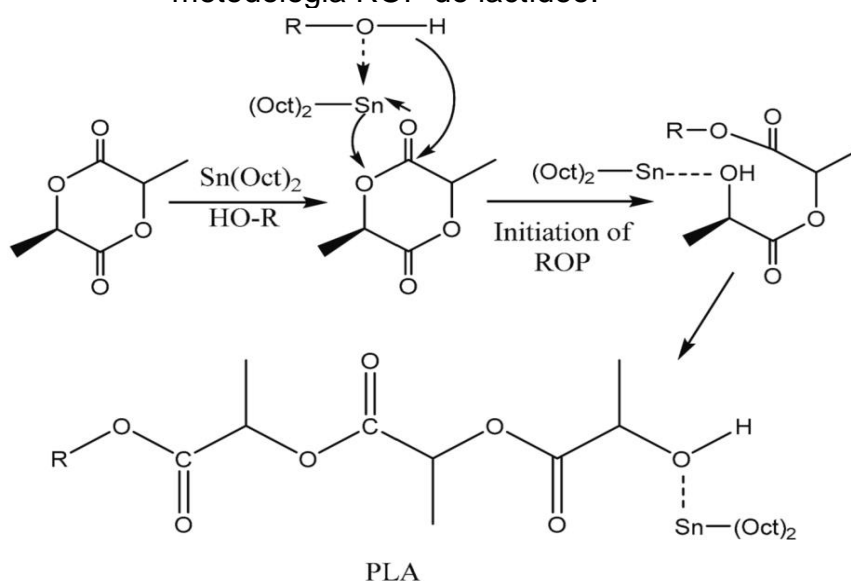
Diante desse cenário, o presente estudo propõe o desenvolvimento de uma poliacrilamida modificada hidrofobicamente contendo oligo(lactídeo), por meio de uma abordagem sintética simplificada. Essa estratégia se justifica pelo fato de o poli(ácido láctico) (PLA) ser um dos polímeros termoplásticos biodegradáveis mais amplamente utilizados, além de ser prontamente obtido a partir de recursos

renováveis³⁷. Esta estratégia pode conferir ao sistema proposto um caráter mais sustentável e alinhado às tendências atuais de desenvolvimento de materiais poliméricos.

O poli(ácido lático) (PLA) foi descoberto em 1932 por Carothers e consiste em um poliéster alifático obtido por síntese química a partir de monômeros de origem biológica³⁸. Atualmente, suas aplicações concentram-se em áreas como formulações farmacêuticas, sistemas de liberação de fármacos, suturas, compósitos, têxteis e embalagens, o que evidencia a ampla versatilidade desse material. Tal diversidade de aplicações decorre de propriedades favoráveis, incluindo boas propriedades físicas e químicas, biocompatibilidade, elevada resistência mecânica, baixa toxicidade e adequadas propriedades de barreira³⁸. Nesse contexto, a polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo destaca-se como um método consolidado e amplamente empregado para a obtenção controlada de oligômeros e polímeros de lactídeo, sendo, inclusive, a metodologia adotada neste estudo. A principal vantagem da ROP reside no fato de não haver formação de água como subproduto da reação, o que possibilita a obtenção de estruturas com maior massa molar e melhor controle estrutural³⁹.

De modo geral, o mecanismo de ROP emprega complexos metálicos como catalisadores, sendo o 2-etilhexanoato de estanho (II) $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ um dos mais utilizados, em razão de sua elevada atividade catalítica frente a ésteres cíclicos. Além disso, o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ apresenta boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e nos monômeros de lactídeo fundidos³⁹. Conforme ilustrado na Figura 6 e descrito por Jiamig et al. (2023)³⁹, o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ reage inicialmente com o grupo alcoólico do composto hidroxilado, formando uma ligação alcóxido de estanho. Simultaneamente, um grupo carbonila do lactídeo interage temporariamente com o átomo de estanho, aumentando a nucleofilicidade do alcóxido e a eletrofilicidade do grupo carbonila. Essa coordenação facilita a abertura da estrutura cíclica do lactídeo. Em decorrência da formação de um novo grupo hidroxila, o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ pode continuar reagindo com sucessivos monômeros de lactídeo, promovendo o crescimento progressivo das cadeias de PLA.

Figura 6. Mecanismo de reação do $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ utilizado como catalisador na metodologia ROP do lactídeo.



Fonte: Jiamig et al (2023)³⁹.

Entretanto, por se tratar de um poliéster alifático, o PLA apresenta caráter hidrofóbico, mas também maior suscetibilidade a processos de hidrólise e degradação térmica. Esse comportamento está diretamente associado à presença das ligações ésteres ao longo da cadeia polimérica, as quais tendem a se degradar durante o processamento térmico ou sob condições hidrolíticas³⁸. Diante dessas limitações, estratégias de copolimerização têm sido amplamente empregadas com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do PLA.

Na literatura, são reportados monômeros baseados em oligo(lactídeo) obtidos por polimerização por abertura de anel (ROP), utilizando a 2-hidroxietil acrilamida como co-iniciador, bem como outros tipos de co-iniciadores capazes de conduzir à formação do monômero desejado por essa metodologia^{40,41}. Contudo, apesar do avanço dessas abordagens sintéticas, a aplicação desses monômeros como agentes hidrofóbicos incorporados em poli(acrilamidas), especificamente voltados à aplicação em processos de recuperação aumentada de petróleo, ainda não é reportada, evidenciando uma lacuna relevante na literatura.

4 METODOLOGIA

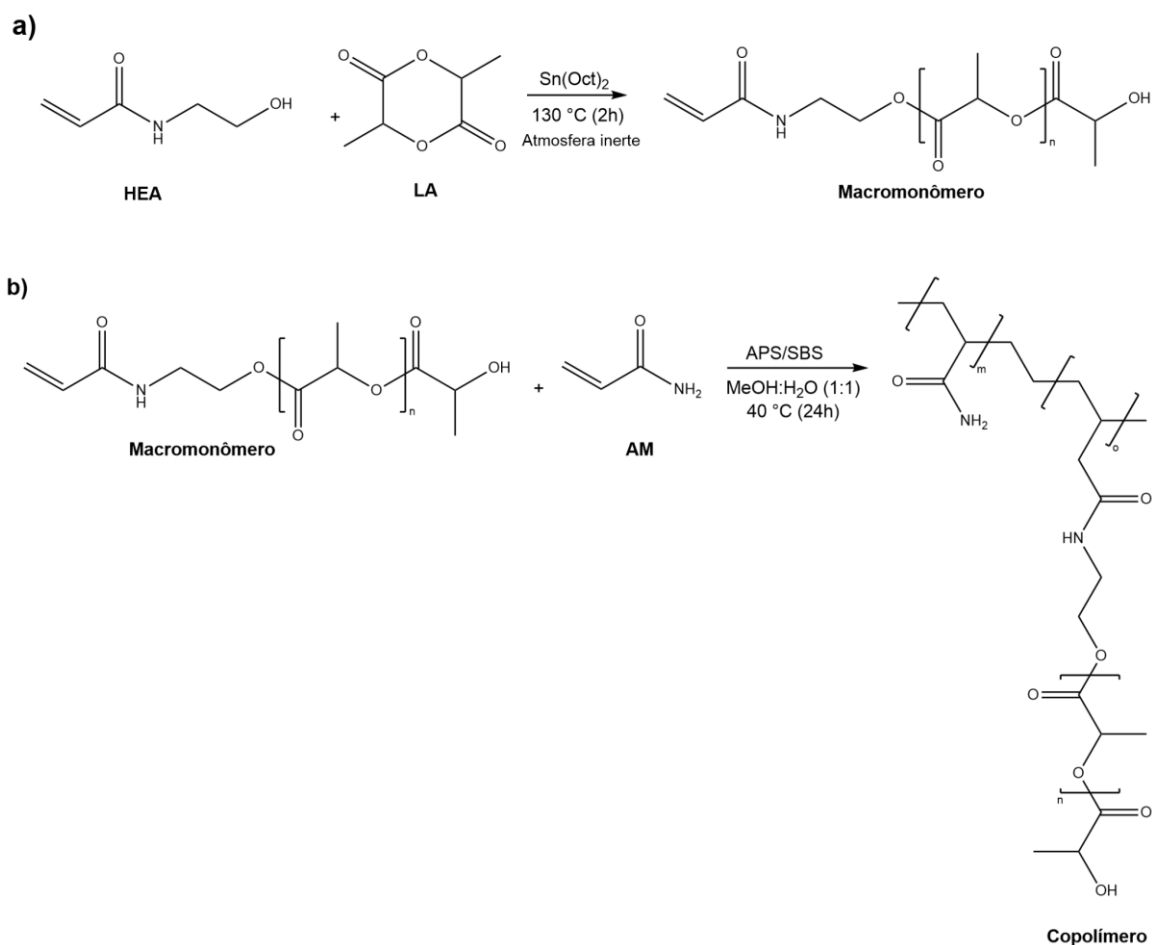
4.1 SÍNTESE DOS MACROMONÔMEROS

Os macromonômeros de oligo(lactídeo) (M4, M8 e M12), contendo quatro, oito e doze unidades repetitivas (n), foram sintetizados por polimerização por abertura de anel do D-lactídeo (LA), utilizando a 2-hidroxietilacrilamida (HEA) como iniciador (Figura 7 (a)), conforme procedimento previamente descrito, com algumas modificações⁴². Para minimizar a hidrólise do D-lactídeo, este foi previamente recristalizado em tolueno, assegurando a completa remoção de umidade do reagente³⁹⁻⁴².

O D-lactídeo foi pesado em um balão de fundo redondo (50 mL), purgado com atmosfera inerte, e posteriormente aquecido a 130 °C. Paralelamente, o iniciador 2-hidroxietilacrilamida foi purificado em coluna contendo removedor de hidroquinona, a fim de eliminar o inibidor de polimerização e, posteriormente pesado em frasco juntamente com o catalisador octanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). A mistura HEA/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ foi mantida sob atmosfera inerte à temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos e, em seguida, injetada com seringa no balão contendo o LA fundido, permanecendo em reação a 130 °C por 2 horas.

O produto obtido ao final da reação foi armazenado, em sua forma bruta, sob refrigeração até o uso posterior. As proporções molares para a obtenção dos monômeros foram mantidas em HEA:LA: $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ na razão de 1:2,5:2,5 $\times 10^{-3}$, com ajustes realizados de acordo com o número de unidades desejadas em cada monômero.

Figura 7. Esquema geral da síntese dos macromônômeros (a) e dos copolímeros (b).



4.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

Uma quantidade específica do respectivo macromônômero foi pesada em um béquer e dissolvida em metanol (MeOH). Em outro frasco, a acrilamida (AM) foi pesada e dissolvida em água deionizada (H₂O). Em seguida, as duas soluções foram misturadas, obtendo-se uma solução MeOH: H₂O na proporção 1:1 (v/v), com concentração total de monômeros de 10% (m/v). Essa solução permaneceu sob atmosfera inerte por 1 hora. Após esse período, adicionou-se o sistema de iniciação redox, composto por persulfato de amônio (APS) e bissulfito de sódio (SBS).

A reação foi conduzida a 40 °C, durante 24 horas, sob agitação magnética. Para remover os monômeros não reagidos, o produto obtido ao final da polimerização, com aspecto gelatinoso, foi solubilizado em água deionizada e

posteriormente precipitado em acetona P.A. O copolímero resultante foi seco em estufa a 60 °C por 48 horas, originando um sólido branco. O esquema da reação encontra-se representado na (Figura 7 (b)).

Para fins de comparação, também foi sintetizado um homopolímero de AM, sob as mesmas condições reacionais, denominado PAM. Ainda nesse sentido, vale ressaltar que os copolímeros foram preparados de acordo com três diferentes metodologias, a fim de atender aos objetivos específicos, descritos a seguir:

- Metodologia A: incorporação teórica de 2,5% em mol de macromonômero e concentração de iniciador SBS/APS de 0,025%;
- Metodologia B: incorporação teórica de 2,5% em mol de macromonômero e concentração de iniciador SBS/APS de 0,05%;
- Metodologia C: incorporação teórica de 5% em mol de macromonômero e concentração de iniciador SBS/APS de 0,025%.

De modo geral, a metodologia empregada para a síntese dos copolímeros manteve-se essencialmente a mesma em todos os casos, havendo apenas ajustes pontuais na concentração dos reagentes, conforme o objetivo de cada estudo: avaliar o efeito do tamanho do macromonômero (Metodologia A), investigar o impacto de uma maior concentração do sistema redox de iniciação (Metodologia B) e analisar o efeito do aumento no teor de macromonômero incorporado (Metodologia C).

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

A quantidade de unidades repetitivas (n) e a conversão obtida para os copolímeros foram determinadas por meio da técnica de RMN ¹H. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Bruker, modelo Avance III, operando a 400 MHz. Aproximadamente 11 mg do produto bruto de cada reação (M4, M8 e M12) foram dissolvidos em 0,75 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃). Para os copolímeros, o teor de incorporação foi analisado utilizando como solvente a água deuterada (D₂O), com cerca de 11 mg do copolímero dissolvido em 0,1 mL de

D₂O. Os espectros obtidos foram analisados com o software Mnova, versão 7.1.1, desenvolvido pela Mestrelab Research.

4.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

O peso molecular ponderal médio (M_w) dos copolímeros foram determinados por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), utilizando um sistema Viscotek equipado com o módulo GPCmax VE-2001 e um detector multidetector Malvern Panalytical TDA-402.

O sistema foi equipado com colunas Shodex KF806L, KF805L, KF804L e KF803L para o modo orgânico (faixa de M_w : 300 a 2×10^3 kg·mol⁻¹) e com as colunas SB802 HQ, SB803 HQ, SB806 HQ e SB807 HQ para o modo aquoso (faixa de M_w : 300 a 5×10^6 kg·mol⁻¹), todas com diâmetro interno de 8,0 mm e comprimento de 300 mm. A detecção foi realizada por meio de detector de índice de refração (RI).

Uma solução aquosa de nitrato de sódio (NaNO₃) 0,1 M foi empregada para os copolímeros. A calibração foi realizada utilizando uma série de padrões de poli(2-hidroxietil metacrilato) para o modo aquoso e padrões de poliestireno para o modo orgânico. A vazão foi mantida em 0,5 mL·min⁻¹, com volume de injeção de 100 µL, e tanto a coluna quanto o detector foram mantidos a 45 °C.

4.3.3 Comportamento Reológico

A presença de interações hidrofóbicas foi investigada por meio da comparação das medidas de viscosidade dinâmica entre os copolímeros e o homopolímero de acrilamida. Para validar o efeito dessas interações, as soluções poliméricas foram preparadas em diferentes meios: aquoso, salino (cloreto de sódio a 3 g·L⁻¹) e em solução de β-ciclodextrina.

Nos meios aquosos e salinos, as soluções poliméricas foram preparadas em concentrações variando de 0,5 g·L⁻¹ a 100 g·L⁻¹. Para o meio contendo β-ciclodextrina avaliou-se um intervalo de concentrações definido de modo a abranger a quantidade total de grupos hidrofóbicos presentes. Essa quantidade foi determinada por espectroscopia de RMN de ¹H, por meio da integração dos sinais correspondentes aos hidrogênios X e G, o que permitiu quantificar o grau

de incorporação hidrofóbica e, a partir disso, estimar a quantidade (em mol) de macromonômero incorporado em 1 mol de copolímero.

A análise reológica, nos três meios, foi conduzida em um reômetro ARES G2 (TA Instruments), equipado com geometria *cone-on-plate* ($1,998^\circ$) de 40 mm. Utilizou-se o método de *flow ramp* nas temperaturas de 30 e 60 °C, variando a taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹. O valor da viscosidade dinâmica foi calculado como a média dos últimos cinquenta pontos da curva. O sistema contendo β-ciclodextrina foi avaliado apenas a 30 °C.

4.3.4 Espalhamento de Luz

As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e estático (SLS) foram realizadas em um equipamento da Brookhaven Instruments, composto por um goniômetro modelo BI-200SM e um correlacionador digital BI-9000AT, acoplado a um laser de He–Ne coerente, polarizado verticalmente, com potência de 36 mW e comprimento de onda $\lambda = 640$ nm.

As amostras foram preparadas em concentrações variando de 0,5 a 8 g·L⁻¹ e analisadas a 21 °C. Para SLS, os dados foram coletados em ângulos de detecção de 55° a 150°, com incrementos de 5°. Para DLS, os ângulos utilizados foram 30°, 60°, 75°, 90°, 120°, 135° e 150°.

Como meio de dispersão empregou-se água deionizada, previamente filtrada em membrana Millipore de 0,45 μm. Tolueno foi utilizado como padrão de calibração do equipamento, enquanto a decalina foi empregada para a correspondência do índice de refração. O incremento do índice de refração das soluções poliméricas (dn/dc) foi considerado como 0,1970 mL·g⁻¹ conforme trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa empregando estruturas semelhantes¹⁴.

Para o tratamento dos dados de SLS, aplicou-se o método de Berry, conforme será discutido nas seções seguintes. Os dados de DLS foram analisados utilizando o *software* CONTIN. Antes das medições, todas as amostras foram submetidas à centrifugação por 40 minutos a 4000 rpm, com o objetivo de remover poeira e outras impurezas eventualmente presentes nas soluções.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS MACROMONÔMEROS

Os macromonômeros de oligo(lactídeo) (M4, M8 e M12), contendo quatro, oito e doze unidades repetitivas (n), foram sintetizados por polimerização por abertura de anel do D-lactídeo (LA), utilizando a 2-hidroxietilacrilamida (HEA) como iniciador (Figura 7 (a)), conforme descrito na seção experimental. O rendimento das sínteses foi superior a 60%, e os macromonômeros foram utilizados posteriormente na síntese dos copolímeros, sem prévia purificação. Os macromonômeros foram caracterizados por RMN ^1H e o espectro do macromonômero M4 é mostrado na Figura 8. Para avaliar a formação e o comprimento da cadeia de ácido láctico sintetizada, foram utilizadas as equações 1 e 2⁴² podendo-se determinar os valores de unidades repetitivas (n), a conversão e a massa molar, respectivamente.

$$\text{Unidades } (n) = \frac{\int E + \int A}{\int J} \quad (1)$$

$$\text{Conversão } (\%) = \frac{\int E + \int A}{\int E + \int X + \int A} \times 100 \quad (2)$$

O cálculo de n leva em consideração a integral de três sinais característicos do macromonômero formado, sendo: (I) **E** em 5,18 ppm referente ao número total de hidrogênios metínicos (CH) presente nas unidades de ácido láctico (II), **A** em 4,36 ppm referente ao hidrogênio metínico (CH) presente no final da cadeia do oligômero (III) e **J** em 5,66 ppm referente ao hidrogênio vinílico oriundo da HEA. Para a conversão de monômero em macromonômero, faz-se necessário introduzir a integral do sinal **X** em 5,07 ppm, referente aos hidrogênios metínicos (CH) provenientes do monômero cíclico LA. Os dados referentes aos valores de n , conversão e massa molar dos macromonômeros estão compilados na Tabela 1.

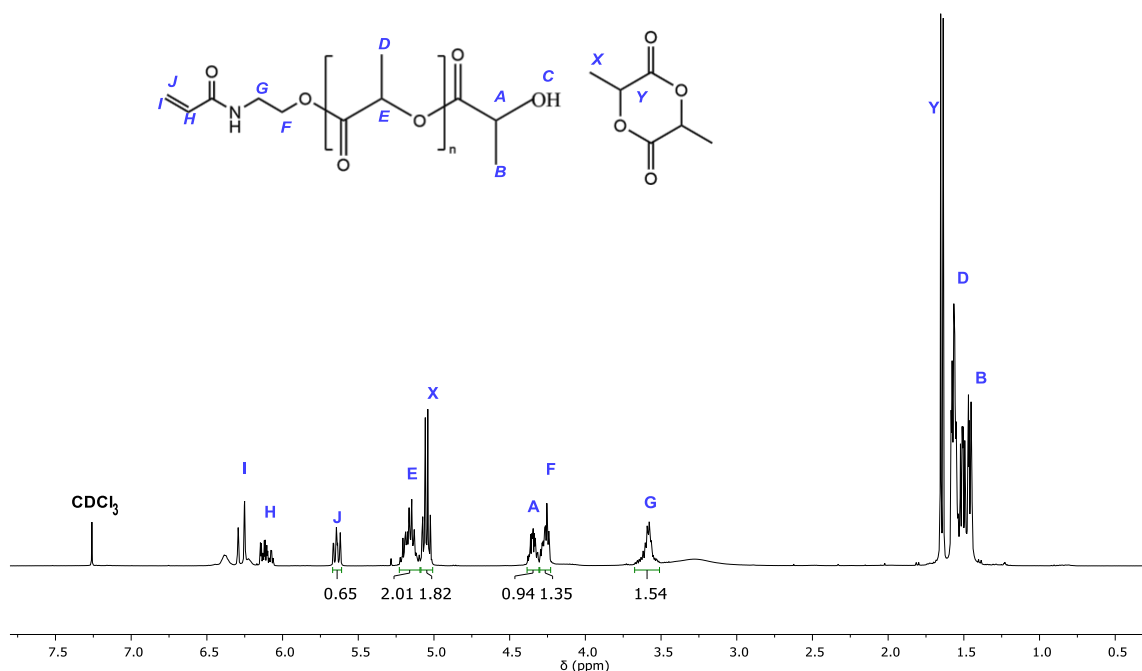
Tabela 1. Número de unidades, conversão e massa molar para os macromônômeros.

Reação	n^{Teo}	n^{Exp}	Conversão (%)	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)
M4	5	4,5	63	514
M8	10	8,2	62	781
M12	12	11,6	74	1024

n^{Teo} : número de unidades teórico; n^{Exp} : número de unidades experimental;

A estrutura de cada macromônômero foi confirmada por meio da atribuição de todos os sinais de hidrogênio presentes no espectro de RMN 1H (Figura 8).

Figura 8. Espectro de RMN 1H do macromônômero M4 ($CDCl_3$, 400 MHz).



Com o objetivo de controlar o comprimento médio da cadeia de ácido láctico, a metodologia de polimerização por abertura de anel, empregando HEA e LA, mostrou-se eficaz para os três macromônômeros, resultando em valores experimentais muito próximos dos teóricos. Pequenas discrepâncias em relação aos valores teóricos podem ser atribuídas a fatores experimentais, como a retenção parcial do iniciador HEA na seringa durante sua introdução no meio contendo LA, o que pode ter reduzido a quantidade efetiva de iniciador disponível para a reação em comparação à prevista nos cálculos. A conversão das três

estruturas foi de aproximadamente 60%, valor compatível com os reportados na literatura para sistemas similares que utilizam diferentes co-iniciadores em presença do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ^{40,42-44}. Esses resultados indicam que o uso de um sistema co-iniciador contendo grupo amida promove uma reação eficiente, com formação mínima de monômero residual, permitindo a utilização do macromonômero em sua forma bruta nas etapas subsequentes do processo. Os espectros de M8 e M12 encontram-se na seção de Anexos (Figuras S1 e S2).

6.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

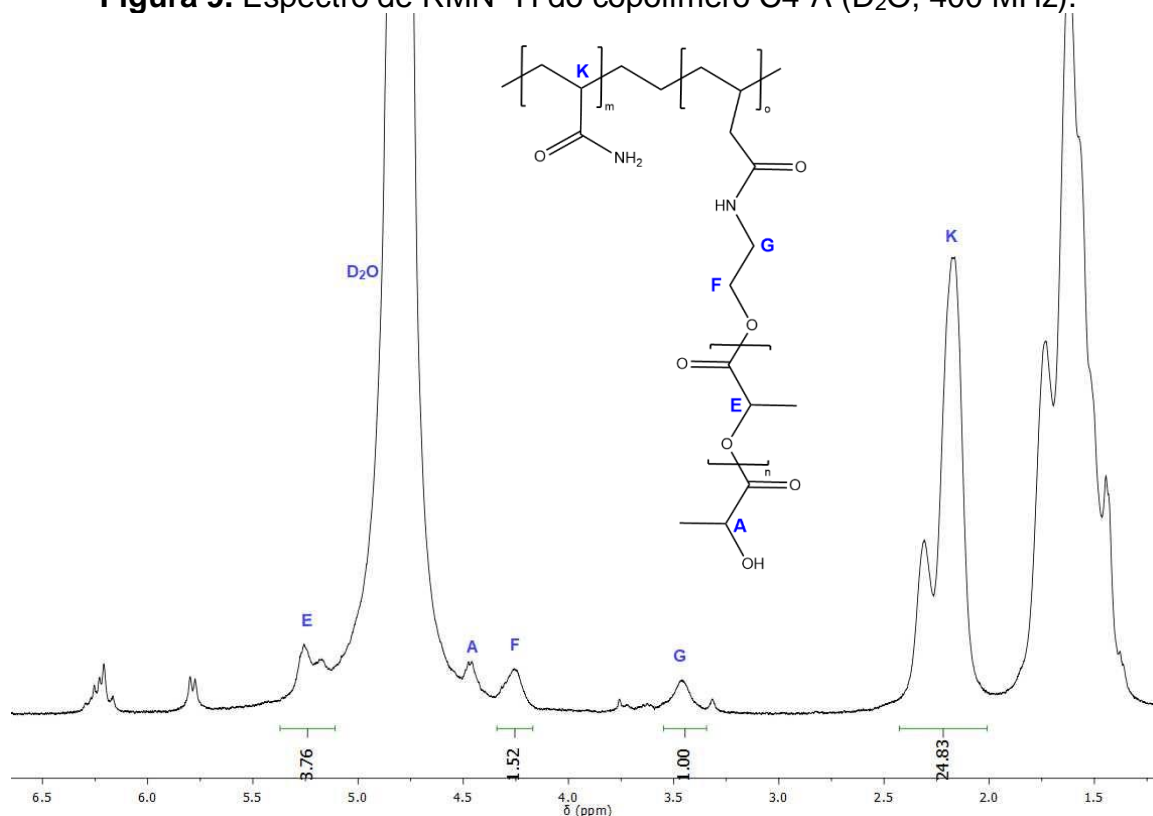
A síntese dos copolímeros foi realizada por meio de polimerização radicalar em meio MeOH e H₂O promovendo um ambiente homogêneo para ambos os monômeros e evitando a precipitação do copolímero formado e da AM. Para o sistema catalítico, utilizou-se o par redox de persulfato de amônio como iniciador e bissulfito de sódio como redutor inorgânico, gerando um ânion radical capaz de iniciar a polimerização a uma temperatura relativamente baixa, de 40 °C^{45,46}. O aspecto térmico do meio reacional foi considerado devido à possibilidade de despolimerização do oligo(lactídeo), uma condição favorecida em altas temperaturas e baixas pressões, resultando em reações de degradação térmica ou hidrólise^{41,47}.

A estrutura obtida em cada reação de copolimerização foi confirmada por RMN ¹H, permitindo a determinação da incorporação hidrofóbica e da conversão dos monômeros em copolímero por meio dos espectros (Figura 9) e das equações 3 e 4⁴².

$$\text{Incorporação (\%)} = \frac{\int_{\frac{F}{2}}}{\int_K + \int_{\frac{F}{2}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\int_{\frac{K}{3}}}{\int_{\frac{K}{3}} + \int_E} \times 100 \quad (4)$$

Figura 9. Espectro de RMN ^1H do copolímero C4-A (D_2O , 400 MHz).



Conforme demonstrado na Figura 9, é possível identificar a estrutura obtida a partir dos deslocamentos químicos observados. Dessa forma, verifica-se que: o sinal em K, na faixa de 1,0–2,5 ppm, corresponde aos hidrogênios metilênicos (CH_2) e metínicos (CH) da porção acrilamida; o sinal em F, em 4,16 ppm, está associado aos hidrogênios metilênicos (CH_2) da cadeia lateral do oligo(lactídeo); e o sinal em E, em 5,20 ppm, refere-se aos hidrogênios metínicos (CH) presentes nas unidades de ácido láctico.

Os dados referentes aos valores de incorporação, conversão e rendimento mássico dos copolímeros obtidos nas três estratégias de síntese estão compilados na Tabela 2. Os espectros obtidos para os demais copolímeros, encontram-se na seção de Anexos (Figuras S3 a S6).

Tabela 2. Valores de incorporação e conversão para os copolímeros.

Reação	APS/SBS (mol%)	I ^{Teo} (mol %)	I ^{Exp} (mol %)	Conversão (%)	Rendimento * (%)
PAM-A	0,025	-	-	-	91
C4-A		2,5	2,0	93	84
C8-A		2,5	2,0	93	58
C12-A		2,5	1,0	99	78
PAM-B	0,050	-	-	-	100
C4-B		2,5	2,0	99	79
C12-C	0,025	5,0	1,4	99	61

I^{Teo}: incorporação teórica I^{Exp}: incorporação experimental *Rendimento mássico

O sistema de polimerização radicalar em meio MeOH e H₂O possibilitou a incorporação de diferentes tamanhos de oligo(lactídeo) na estrutura da poli(acrilamida), resultando em copolímeros com aproximadamente 1–2 mol% de fração hidrofóbica, conversões superiores a 90% e rendimentos mássicos acima de 55%. Destaca-se, entretanto, o rendimento mássico observado para a amostra PAM-B, que foi da ordem de 100%, indicando, muito provavelmente, que o material não se encontrava completamente seco no momento da pesagem, o que levou à superestimação do rendimento calculado.

Com base nos dados obtidos por RMN de ¹H, observa-se que, embora a literatura reporte que meios aquosos podem promover a degradação do oligo(lactídeo) por hidrólise⁴¹, não há evidências desse processo nos copolímeros sintetizados. Os sinais E e A, atribuídos aos hidrogênios metínicos (CH) em 4,42 e 5,20 ppm, respectivamente, indicam a integridade do macromonômero incorporado. Os sinais observados na faixa de 6,5–8,0 ppm correspondem aos hidrogênios do grupo amida (CONH₂), confirmando a presença da porção hidrofílica da poli(acrilamida). Adicionalmente, o sinal G em 3,37 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos (CH₂) da cadeia lateral do oligo(lactídeo), fornece evidências consistentes da incorporação dessa fração hidrofóbica nos copolímeros.

Os dados de incorporação obtidos por RMN de ¹H permitiram compreender a influência do tamanho do macromonômero de oligo(lactídeo) na síntese dos copolímeros sob condições de reação semelhantes. A partir dos resultados, é

possível destacar as seguintes observações:

- (i) O aumento de quatro unidades repetitivas de ácido láctico no macromonômero, ou seja, a variação de C4 para C8, não exerceu influência significativa sobre o teor incorporado no copolímero, visto que ambos apresentaram 2 mol% de incorporação. Entretanto, ao ampliar o comprimento da cadeia para C12, observou-se uma diminuição na incorporação, atingindo apenas 1 mol% de macromonômero incorporado. Essa diminuição pode estar relacionada à dificuldade em manter um meio reacional homogêneo durante a copolimerização, evidenciada também pelo aumento da turbidez ao longo do processo de síntese para C12.
- (ii) O aumento da concentração do sistema de iniciação APS/SBS, com o intuito de reduzir a massa molar e favorecer maior interação entre as porções hidrofóbicas, não apresentou impacto significativo no grau de incorporação. O macromonômero C4 manteve valores próximos de 2 mol%, indicando que a variação da concentração do iniciador não foi determinante nesse contexto.
- (iii) Observou-se uma dificuldade em atingir teores de incorporação superiores a 1 mol% para o macromonômero C12. Mesmo ao aumentar a incorporação teórica para 5 mol%, obteve-se experimentalmente apenas 1,4 mol%. Essa limitação decorre do aumento da hidrofobicidade do copolímero em meio MeOH/H₂O, o que provoca sua precipitação prematura e interrompe a copolimerização. Este fato foi corroborado pela turbidez observada durante o processo de síntese, conforme mencionado no item (ii). Consequentemente, o sistema torna-se gelatinoso, impossibilitando a continuidade experimental da síntese e restringindo a obtenção de teores mais elevados de incorporação.
- (iv) Todavia, independentemente da metodologia empregada, foi possível sintetizar os copolímeros com os teores de incorporação e conversões observadas, utilizando o macromonômero em sua forma bruta, sem a necessidade de etapas adicionais de purificação, atendendo assim ao objetivo proposto na síntese dos macromonômeros.

Ressalta-se que a turbidez mencionada anteriormente foi observada em todos os copolímeros, decorrente da utilização de dois solventes distintos para a solubilização dos monômeros, uma condição necessária devido à diferença de polaridade entre eles. Entretanto, esse efeito torna-se mais pronunciado para o sistema C12. Dessa forma, acredita-se que a eficiência da copolimerização seja comprometida por dois fatores principais: (i) a precipitação da acrilamida, em função da menor solubilidade no solvente orgânico (metanol)⁴⁸, e (ii) a precipitação do copolímero formado, ocasionada pelo aumento de sua hidrofobicidade em relação ao meio reacional. Como consequência, o sistema adquire uma consistência gelatinosa, impossibilitando a continuidade da reação de copolimerização.

6.3 COMPORTAMENTO CONFORMACIONAL EM SOLUÇÃO AQUOSA

As propriedades em solução das estruturas PAM, C4 e C8, sintetizadas pela metodologia A, foram investigadas por meio de técnicas de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) em meio aquoso. Para a análise conformacional, as demais estruturas não foram consideradas em função de seu comportamento reológico, o qual será discutido nas seções subsequentes.

Optou-se por apresentar inicialmente os resultados de SLS e DLS para as estruturas selecionadas, uma vez que essas técnicas fornecem um conjunto amplo e detalhado de informações diretamente relacionadas à arquitetura e à conformação macromolecular em solução. Posteriormente, o estudo é complementado com a análise reológica, que oferece uma visão mais global macroscópica do comportamento do sistema, especialmente no contexto de sua aplicação final.

Essas técnicas, SLS e DLS, permitem a obtenção de parâmetros representativos do comportamento das macromoléculas em solução, uma vez que utilizam de luz visível como fonte de energia e ângulos de observação para detecção da luz espalhada pela espécie polimérica, permitindo dimensionar partículas em solução com tamanhos entre 2 a 500 nm, dispensando o uso de padrões externos. Igualmente importante é o fato de se tratar de um método não destrutivo⁴⁹.

Para esse estudo, foram avaliadas soluções com diferentes concentrações

de polímero, abrangendo regimes mais diluídos e mais concentrados, a fim de verificar a influência da concentração sobre as propriedades determinadas. Nas seções subsequentes, são apresentados separadamente os estudos realizados para cada amostra, bem como a discussão dos resultados obtidos a partir das análises por SLS e DLS.

6.3.1 Espalhamento de Luz Estático

A técnica de espalhamento de luz estático (SLS) foi inicialmente desenvolvida por Einstein e Smoluchowski e, posteriormente, adaptada por Debye para o estudo de soluções macromoleculares⁵⁰. No SLS, assume-se que o comprimento de onda da luz espalhada é igual ao da luz incidente, uma vez que não ocorre transferência de energia durante o processo de espalhamento elástico. Além disso, a detecção da luz espalhada ocorre em uma escala de tempo significativamente maior que aquela associada ao movimento das partículas em solução, caracterizado pelo movimento Browniano⁴⁹.

No experimento de SLS, a determinação da massa molecular ponderal média (M_w), do raio de giro (R_g) e do segundo coeficiente virial (A_2) é realizada a partir da intensidade média da luz espalhada em diferentes ângulos de detecção⁴⁹. Essa relação pode ser descrita por meio do formalismo de Berry, conforme apresentado na equação 5.

$$\left(\frac{K_c}{R_\theta}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{M_w}} \left(1 + \frac{1}{6} q^2 R_g^2\right) + 2A_2 c \quad (5)$$

Para a construção do gráfico de Berry é necessário preparar, no mínimo, quatro concentrações distintas de soluto, para as quais a intensidade de espalhamento é determinada em diferentes ângulos de detecção. Os valores de $\left(\frac{K_c}{R_\theta}\right)^{1/2}$ são então representados em função de $\sin^2(\theta/2) + 4c$, conforme o formalismo proposto por Berry⁴⁹. Vale destacar que o formalismo de Berry foi adotado em função de sua melhor adequação à natureza dos resultados obtidos para as estruturas sintetizadas, bem como em razão de evidências reportadas em trabalhos prévios realizados com sistemas estruturalmente semelhantes no âmbito do grupo de pesquisa¹⁴.

Nesse contexto, a Tabela 3 apresenta os valores de massa molecular

ponderal média (M_w), raio de giro (R_g) e segundo coeficiente virial (A_2) obtidos pelo método de Berry para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A. A concentração crítica (c^*) pode ser obtida através da seguinte relação: $1/A_2M_w$. A faixa angular investigada para a obtenção das propriedades apresentadas na Tabela 3 compreendeu ângulos de 65° a 150° para as amostras C4-A e C8-A, e de 55° a 150° para a PAM-A. Essa escolha teve como objetivo avaliar e evidenciar a possível ocorrência de dependência angular, a partir da análise da intensidade da luz espalhada pelas amostras estudadas. Na Tabela 3, é apresentado também o valor de massa molecular no pico máximo do cromatograma (M_p) obtido via cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

Tabela 3. Dados de M_p , M_w , R_g e A_2 para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A.

Reação	M_p (g.mol ⁻¹) ¹ (E+5)	M_w (g.mol ⁻¹) ² (E+5)	R_g (nm)	A_2 (cm ³ .mol.g ⁻²) (E-5)	c^* (g.L ⁻¹)
PAM - A	6,10	7,7 ± 1,5	60 ± 20	35,84 ± 0,09	3,62
C4 - A	7,52	9,1 ± 1,0	85 ± 8	3,50 ± 0,05	31,40
C8 - A	3,92	10,5 ± 1,1	73 ± 8	1,77 ± 0,04	53,80

1: SEC 2: SLS c^* : $1/A_2M_w$

Conforme apresentado na Tabela 3, as estruturas exibem valores de massa molar média ponderal (M_w) muito semelhantes, considerando as incertezas associadas às determinações por espalhamento de luz estático (SLS). Essa similaridade permite uma avaliação mais robusta da influência do tamanho do hidrófobo incorporado, uma vez que as estruturas C4-A e C8-A apresentam o mesmo grau de incorporação do macromônômero, diferindo apenas no tamanho dos macromônômeros utilizados.

Um aspecto relevante a ser destacado é a diferença observada entre os valores de M_w obtidos por SLS e M_p determinados por SEC. Optou-se por utilizar o valor de M_p , uma vez que a curva de calibração na região de alta massa molar não apresenta uma linearidade levando a determinação de valores médios de massa molecular com maior incerteza.

Apesar da discrepância observada entre os valores de M_p e M_w é importante salientar que o valor obtido pela SEC é relativo, dependente das curvas de calibração baseadas em padrões internos, que nem sempre apresentam

conformação hidrodinâmica equivalente à dos polímeros analisados.

O raio de giro (R_g) é definido, do ponto de vista físico, como a distância média ao quadrado do centro de massa à qual toda a massa de um objeto poderia ser concentrada para que apresentasse o mesmo momento de inércia⁴⁹. De modo geral, o valor de R_g tende a aumentar com o aumento da massa molar média ponderal (M_w)⁴⁹⁻⁵⁰. Entretanto, ao considerar os valores de M_w obtidos para as estruturas analisadas, verifica-se que os valores de R_g se sobrepõem dentro do erro experimental, o que impede a identificação de diferenças estatisticamente significativas, embora seja possível verificar uma tendência de variação nos valores médios. Esse comportamento indica que o R_g não é determinado exclusivamente pela massa molar, sendo também influenciado pela conformação da cadeia, a qual depende da natureza química e do tamanho do comonômero hidrofóbico incorporado à cadeia polimérica.

Nesse contexto, observa-se que a estrutura C4-A apresenta uma tendência a valores mais elevados de R_g , apesar de conter um hidrófobo de menor tamanho, enquanto a estrutura C8 exibe uma tendência a menores valores de R_g , mesmo possuindo o maior segmento hidrofóbico. Esse resultado sugere que o aumento do tamanho da cadeia do macromonômero de oligo(lactídeo) pode favorecer também interações associativas intramoleculares.

O segundo coeficiente virial (A_2) está diretamente associado às interações polímero–solvente, podendo ser interpretado como uma medida da não idealidade do comportamento de uma solução polimérica⁴⁹. Conforme apresentado na Tabela 3, os valores de A_2 obtidos para as estruturas analisadas são positivos, indicando interações favoráveis entre o polímero e o solvente. Observa-se, entretanto, uma redução desses valores para as estruturas modificadas hidrofobicamente, comportamento esperado tendo em vista que o menor valor obtido está associado a estrutura C8-A, pois apresenta o maior tamanho de macromonômero, deste modo, em meio aquoso estas porções ficam menos disponíveis no meio em virtude de seu tamanho.

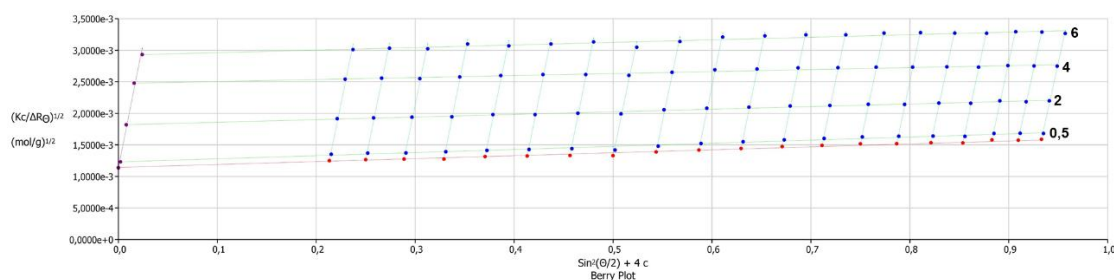
Adicionalmente, nota-se que os valores de A_2 obtidos aproximam-se de zero. Quando A_2 assume valores muito próximos de zero, infere-se que a entropia de mistura passa a compensar tanto as forças repulsivas polímero–solvente quanto as forças atrativas polímero–polímero⁴⁹. Nessa condição, as dimensões da cadeia polimérica tornam-se dependentes essencialmente dos comprimentos

e ângulos de ligação da macromolécula, caracterizando um comportamento próximo ao de solvente teta.

Esse efeito é mais pronunciado para as estruturas C4-A e C8-A quando comparadas à PAM-A, indicando que a incorporação dos segmentos hidrofóbicos favorece a aproximação da condição teta para esses sistemas. Nesse contexto, torna-se fundamental a análise dos gráficos de Berry (Figuras 10, 11 e 12) obtidos para as três estruturas, os quais corroboram a discussão apresentada até o momento. Para fins de clareza, os valores correspondentes à concentração da solução polimérica, expressos em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e estudados para cada estrutura, foram incluídos nos gráficos.

Observa-se que o gráfico de Berry referente à estrutura PAM-A (Figura 10) não apresenta uma dependência angular significativa da intensidade de luz espalhada à medida que a concentração da solução aumenta.

Figura 10. Gráfico de Berry para a estrutura PAM-A em meio aquoso a 21 °C nas concentrações de estudo: 0,5; 2; 4 e 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.



Em contrapartida, para as estruturas C4-A (Figura 11) e C8-A (Figura 12), observa-se um leve aumento da intensidade da luz espalhada em menores ângulos, especialmente para as soluções mais concentradas. Essa dependência angular indica a possível presença de heterogeneidades em solução, sugerindo o favorecimento da formação de agregados, decorrente da incorporação de segmentos hidrofóbicos na estrutura polimérica.

Figura 11. Gráfico de Berry para a estrutura C4-A em meio aquoso a 21 °C nas concentrações de estudo: 0,5; 1; 2; 4; 6 e 8 g.L⁻¹.

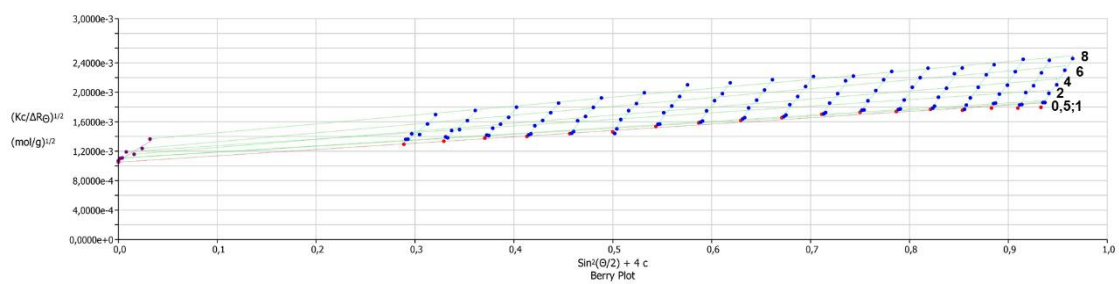
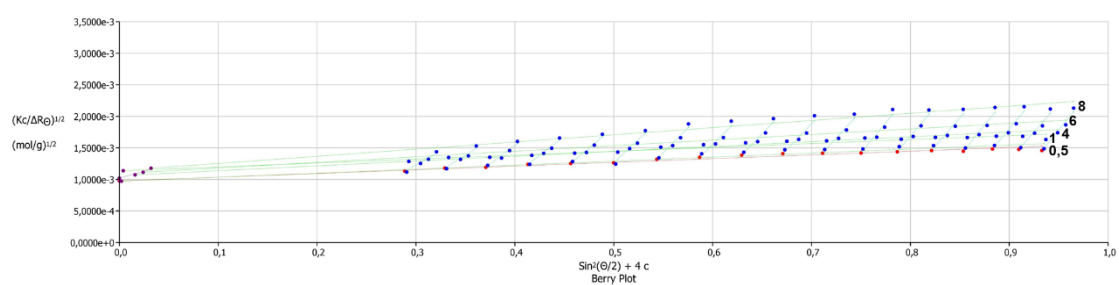


Figura 12. Gráfico de Berry para a estrutura C8-A em meio aquoso a 21 °C nas concentrações de estudo: 0,5; 1; 4; 6 e 8 g.L⁻¹.



Considerando a concentração crítica (c^*), estimada a partir dos valores de M_w e A_2 e apresentada na Tabela 3, observa-se que a maior parte do estudo foi conduzida em condições nas quais as cadeias poliméricas se encontram em regime diluído ($c < c^*$). Nesse contexto, as amostras contendo segmentos hidrofóbicos (C4-A e C8-A) apresentaram valores de c^* superior ao da PAM-A, como consequência da redução da solubilidade em água associada à presença do macromonômero de oligo(lactídeo). Adicionalmente, para a amostra PAM-A, parte das análises foi realizada em concentrações superiores à c^* , caracterizando um regime semi-diluído, no qual ocorre a sobreposição das cadeias poliméricas. Ressalta-se, contudo, que concentrações inferiores a 0,5 g.L⁻¹ não forneceram intensidade de espalhamento suficiente para a realização adequada das medições. Nesse sentido, a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) apresenta-se como uma ferramenta fundamental para complementar a análise do comportamento de dependência angular observado nos gráficos de Berry.

6.3.2 Espalhamento de Luz Dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) atua como uma ferramenta complementar ao SLS, justamente porque leva em consideração flutuações

temporais na intensidade de luz espalhada devido a flutuações de concentração e densidade na amostra causadas pelo movimento Browniano⁴⁹. A técnica faz uso de uma fotomultiplicadora como detector de luz espalhada, onde o número de fótons que entra no detector é gravado e analisado por meio de um correlador digital. Neste, o sinal da radiação (luz espalhada pela amostra) é adquirido na forma de uma função de correlação temporal⁴⁹. Esta função é classicamente tratada aplicando-se a operação matemática denominada transformada inversa de Laplace⁴⁹, gerando a seguinte relação (equação 6):

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int A(t) \exp(-t/\tau) d\tau \right]^2 \quad (6)$$

Essa transformação da função de correlação é, em geral, realizada com o auxílio de softwares comerciais, como o programa CONTIN, resultando em uma distribuição de tempos de relaxação que pode apresentar um ou múltiplos picos. Esses picos estão associados à presença de uma ou de várias populações de tamanhos distintos no meio da solução polimérica⁴⁹.

Nesse contexto, a fim de eliminar os efeitos da concentração no cálculo do raio hidrodinâmico (R_h), propriedade passível de ser obtida por meio da técnica de DLS, determina-se o coeficiente de difusão aparente a partir da inclinação da relação entre a frequência média de relaxação, Γ (Gamma), e o vetor de espalhamento ao quadrado (q^2), para cada concentração avaliada. Em seguida, constrói-se o gráfico do coeficiente de difusão aparente em função da concentração e, por extrapolação da reta obtida à concentração zero, determinam-se o coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0) e o coeficiente virial da difusão (K_d)⁴⁹.

O coeficiente K_d fornece informações relevantes sobre as interações termodinâmicas entre as partículas poliméricas e o solvente no qual estão dispersas. Outra propriedade de grande interesse é o parâmetro adimensional ρ que conduz a uma indicação da topologia da partícula espalhante⁴⁹. Este parâmetro é calculado a partir da razão entre os valores de R_g e R_h . Na Tabela 4 é demonstrado as topologias conforme os valores encontrados para ρ na literatura⁵⁰, para fundamentar os resultados obtidos.

Tabela 4. Topologia da partícula espalhante conforme valores de ρ .

Topologia	ρ
Esfera homogênea	0,77
Esfera oca	1,00
Novelo aleatório monodisperso (condição teta)	1,50
Novelo aleatório monodisperso (bom solvente)	1,78
Microgel	0,3-0,5
Bastão rígido	> 2

Fonte: Adaptado de Brown (1994)⁵⁰.

Na Tabela 5 são demonstrados os dados referentes ao D_0 , K_d , R_h e ρ para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A. Os ângulos de estudo foram 30°, 60°, 75°, 90°, 120°, 135° e 150°, e as concentrações utilizadas são as mesmas adotadas para as análises de SLS.

Tabela 5. Dados de D_0 , K_d , R_h e ρ para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A.

Reação	D_0 (cm².s⁻¹) (E-08)	K_d (E-09)	R_h (nm)	ρ
PAM – A	5,0	9,0	43	1,4
C4 – A	4,0	10,0	54	1,6
C8 – A	3,0	10,0	72	1,0

O coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0) é inversamente proporcional à massa molecular e ao raio hidrodinâmico das macromoléculas; assim, quanto maior a massa molecular e/ou o tamanho hidrodinâmico, mais lento é o processo difusivo⁴⁹. Conforme apresentado na Tabela 3, na seção referente ao espalhamento de luz estático (SLS), as amostras C4-A e C8-A exibem M_w semelhantes. Dessa forma, espera-se que seus comportamentos difusivos sejam comparáveis, não se antecipando diferenças expressivas nos valores de D_0 associadas exclusivamente à massa molar.

O coeficiente virial da difusão (K_d) está diretamente relacionado às interações termodinâmicas entre a partícula polimérica e o solvente⁴⁹. Assim, a diminuição da qualidade do solvente resulta em uma redução gradual de K_d , refletindo interações polímero–solvente menos favoráveis. De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, não se observa diferença significativa entre as estruturas analisadas, indicando, de modo geral, interações com o solvente muito

semelhantes àquelas observadas para a PAM-A.

Esse comportamento pode ser interpretado considerando a natureza das associações hidrofóbicas presentes em C4-A e C8-A. O valor relativamente menor de D_0 observado para essas estruturas sugere a formação de associações intermoleculares promovidas pelos segmentos de oligo(lactídeo), os quais tendem a se autoassociar evitando o meio aquoso. Esse rearranjo reduz a exposição das porções hidrofóbicas à água, resultando em uma interação global polímero-solvente relativamente mais favorável. Conseqüentemente, observa-se simultaneamente um menor coeficiente de difusão e um valor de K_d mais semelhante ao da PAM-A.

Em relação à PAM-A, mesmo na ausência de segmentos hidrofóbicos, observa-se um comportamento difusivo relativamente mais lento e um valor de K_d semelhante ao obtido para C4-A e C8-A. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de se tratar de uma estrutura predominantemente hidrofílica, cuja interação com o solvente é intrinsecamente favorável. O valor de D_0 , nesse caso, pode estar associado à formação de agregados devido às concentrações poliméricas empregadas no estudo, que se encontram acima da concentração crítica (c^*).

Cabe destacar que, para as estruturas C4-A e C8-A, as análises foram realizadas em concentrações abaixo da c^* . Dessa forma, o comportamento observado está majoritariamente associado a interações no regime diluído, reforçando que as diferenças observadas decorrem principalmente da natureza e da eficiência das associações hidrofóbicas, e não de efeitos de sobreposição de cadeias.

Nesse contexto, o fator adimensional ρ fornece uma indicação da topologia das macromoléculas em solução aquosa, corroborando a discussão previamente apresentada. Para as amostras PAM-A e C4-A, observam-se topologias compatíveis com modelos poliméricos em condições teta, enquanto a amostra C8-A apresenta uma topologia associada a uma estrutura do tipo esfera oca. Entretanto, considerando que o valor de R_g obtido por espalhamento de luz estático (SLS) é calculado a partir do ajuste envolvendo todos os ângulos investigados, pode-se inferir que esse valor esteja influenciado pela presença de agregados de diferentes tamanhos. Tal efeito é consistente com a dependência angular observada nos gráficos de Berry, particularmente pronunciada para a amostra C8-A. Dessa forma, com o intuito de complementar a discussão, são

apresentadas a seguir (Figuras 13 a 16) as funções de correlação e as distribuições de intensidade das taxas de relaxação das estruturas PAM-A, C4-A e C8-A. Essa análise mostra-se particularmente relevante em virtude do surgimento de duas distribuições de tempos de relaxação à medida que as soluções se tornam mais concentradas. As figuras correspondem às medidas realizadas no ângulo de 90°, selecionado por proporcionar melhor visualização do comportamento das macromoléculas em solução, uma vez que, nessa condição, a contribuição do espalhamento está predominantemente associada ao movimento translacional das partículas poliméricas⁴⁹.

Figura 13. Função de correlação e distribuição de Gamma (Γ) (s^{-1}) para PAM-A no ângulo de 90° a 21 °C na concentração de 4 e 6 g.L⁻¹.

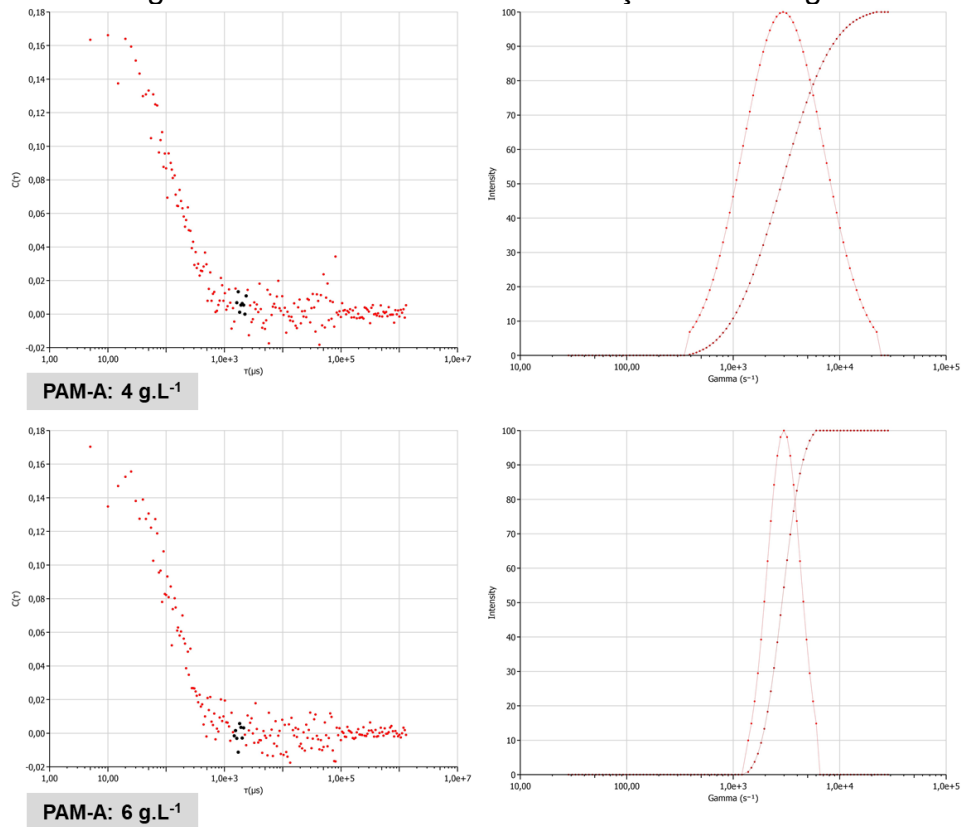


Figura 14. Função de correlação e distribuição de Gamma (Γ) (s^{-1}) para C4-A e C8-A no ângulo de 90° a $21^\circ C$ na concentração de $4 g.L^{-1}$.

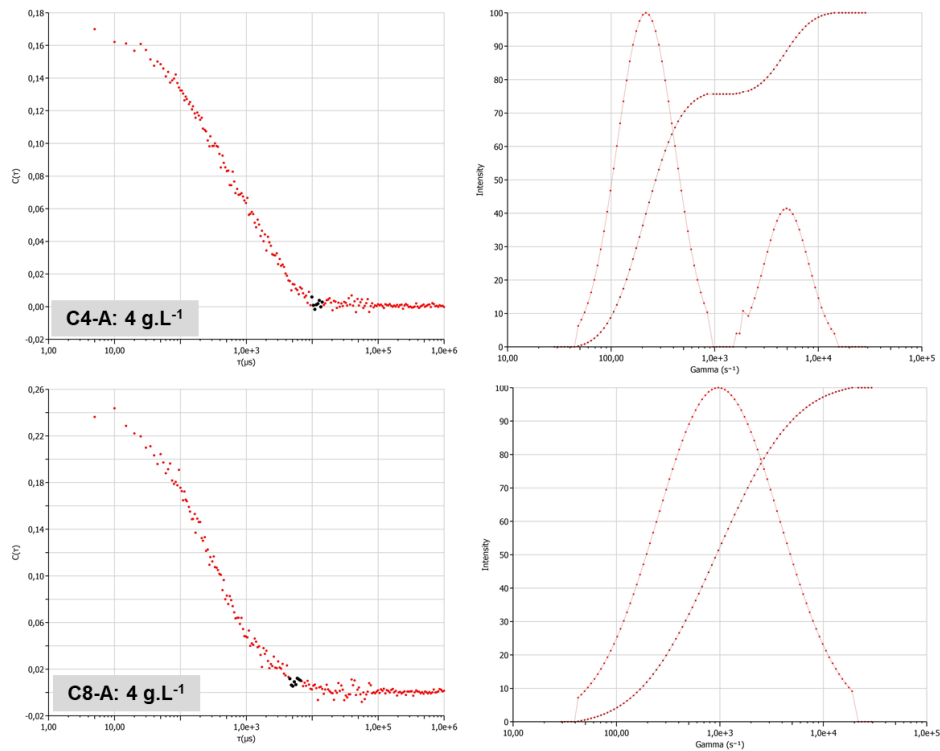


Figura 15. Função de correlação e distribuição de Gamma (Γ) (s^{-1}) para C4-A e C8-A no ângulo de 90° a $21^\circ C$ na concentração de $6 g.L^{-1}$.

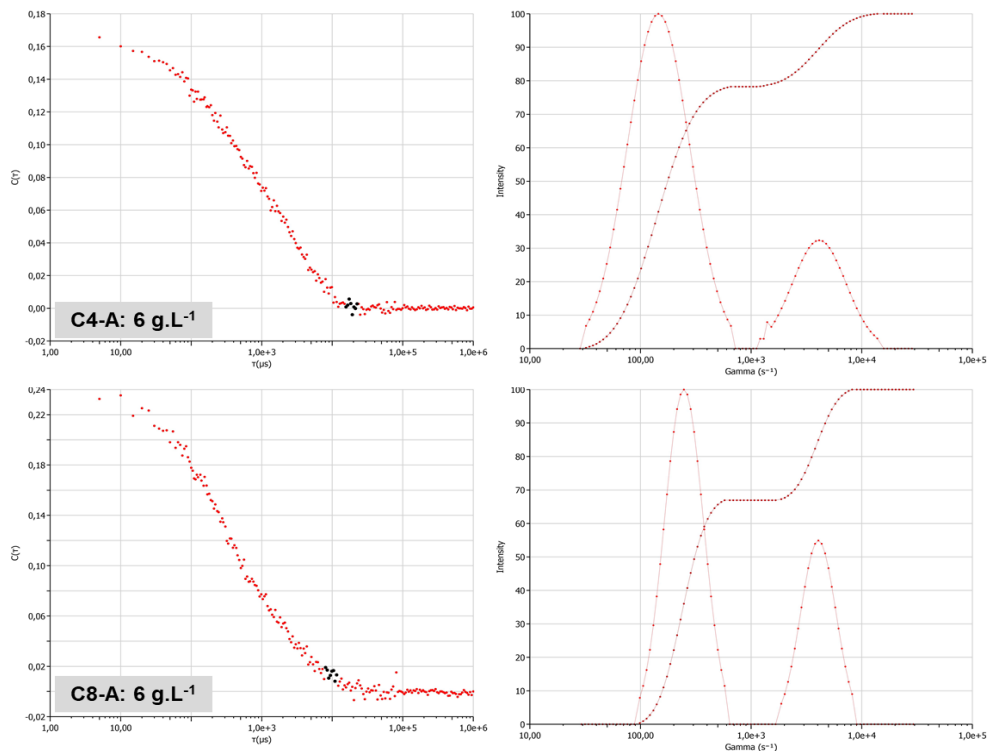
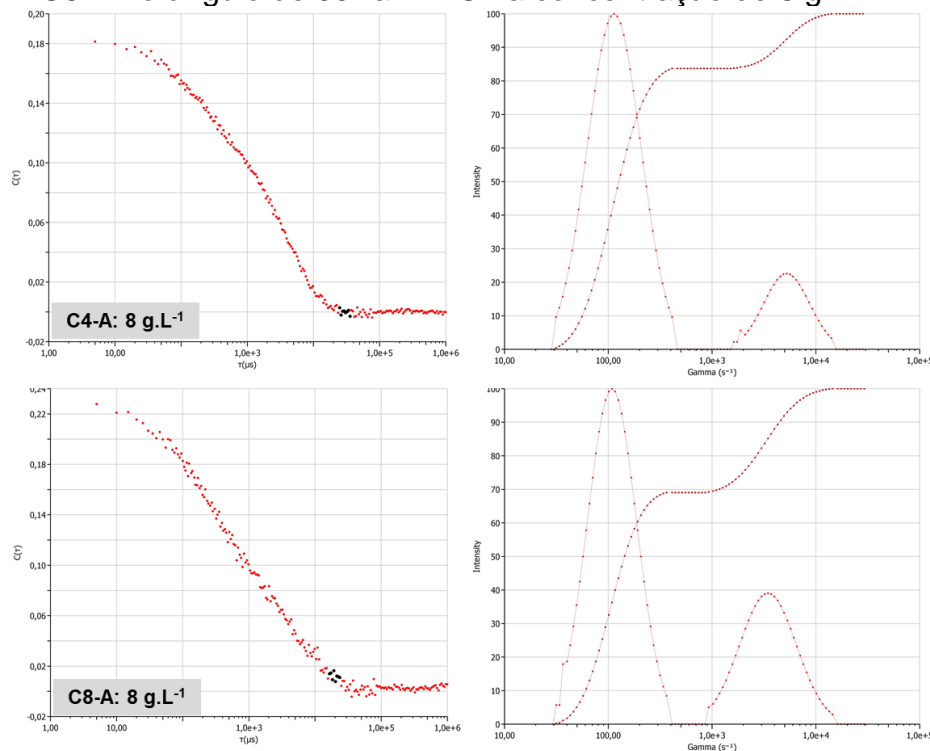


Figura 16. Função de correlação e distribuição de Gamma (Γ) (s^{-1}) para C4-A e C8-A no ângulo de 90° a $21^\circ C$ na concentração de $8 g.L^{-1}$.



Conforme observado na Figura 13, as soluções poliméricas de PAM-A apresentaram apenas um único processo de relaxação. Em contraste, para as amostras C4-A e C8-A (Figuras 14 a 16), observam-se duas distribuições de tempos de relaxação, indicando a presença de populações de estruturas com diferentes tamanhos. Destaca-se, contudo, que a amostra C8-A na concentração de $4 g.L^{-1}$ (Figura 14) apresenta apenas uma única faixa de distribuição, porém com largura significativamente maior, o que sugere uma elevada polidispersão e a sobreposição de populações de dimensões distintas. Observa-se, ainda, que a amostra C8-A apresenta maior intensidade relativa da segunda distribuição, indicando uma fração mais elevada de agregados de maior tamanho quando comparada à C4-A.

Em concordância com a análise dos gráficos de Berry, que sugerem a coexistência de espécies de diferentes dimensões em solução para as estruturas C4-A e C8-A, procedeu-se à análise do coeficiente de difusão aparente (D_{app}), raio hidrodinâmico aparente (R_{happ}) e de polidispersão obtidos no ângulo de 90° para as concentrações de 4, 6 e $8 g.L^{-1}$, nas quais essas populações tornam-se evidentes. Considerando que esses dados foram obtidos a partir de medições realizadas em apenas três concentrações e em um único ângulo, os valores

determinados são tratados como aparentes. Dessa forma, nas Tabelas 7 a 9 são apresentados os valores de D_{app} , R_{happ} e de polidispersão para as estruturas C4-A e C8-A. Ressalta-se que, nas células da Tabela 7 indicadas com travessão, este símbolo representa a ausência de uma segunda população detectável na amostra.

Tabela 6. Dados de R_{happ} , D_{app} e Polidispersão para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A na Concentração de 4 g.L⁻¹.

Reação	R_{happ} (nm)	D_{app} (cm ² .s ⁻¹)	R_{happ} (nm)	D_{app} (cm ² .s ⁻¹)	Polidispersão
	Lento		Rápido		
C4 – A	324	6,38E-9	15	1,44E-7	0,427
C8 – A	163	5,87E-8	-	-	0,368

Tabela 7. Dados de R_{happ} , D_{app} e Polidispersão para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A na concentração de 6 g.L⁻¹.

Reação	R_{happ} (nm)	D_{app} (cm ² .s ⁻¹)	R_{happ} (nm)	D_{app} (cm ² .s ⁻¹)	Polidispersão
	Lento		Rápido		
C4 – A	491	4,28E-9	17	1,21E-7	0,474
C8 – A	302	7,20E-9	18	1,21E-7	0,418

Tabela 8. Dados de R_{happ} , D_{app} e Polidispersão para as estruturas PAM-A, C4-A e C8-A na concentração de 8 g.L⁻¹.

Reação	R_{happ} (nm)	D_{app} (cm ² .s ⁻¹)	R_{happ} (nm)	D_{app} (cm ² .s ⁻¹)	Polidispersão
	Lento		Rápido		
C4 – A	635	3,36E-9	13	1,52E-7	0,418
C8 – A	685	3,25E-9	21	1,02E-7	0,466

Conforme apresentado nas Tabelas 6 a 8, as amostras C4-A e C8-A exibem índices de polidispersão, para as diferentes concentrações analisadas, variando entre 0,36 e 0,47, o que evidencia a coexistência de espécies com dimensões distintas em solução. Destaca-se que esses valores de polidispersão correspondem a uma média entre as duas distribuições observadas nas Figuras 14 a 16. A análise conjunta dos valores de raio hidrodinâmico aparente (R_{happ}) e do coeficiente de difusão aparente (D_{app}) reforça essa interpretação, indicando a presença de mais de uma população com comportamento dinâmico distinto.

Para ambas as estruturas, C4-A e C8-A, observam-se valores elevados de $R_{h\text{ app}}$ no modo lento, variando entre 324 e 635 nm para C4-A e entre 162 e 685 nm para C8-A. Em contraste, no modo rápido, as duas estruturas apresentam valores significativamente menores e bastante similares entre si, situando-se na faixa de 14 a 21 nm. Esses valores do modo rápido são inferiores ao R_h obtido a partir da dependência angular (Tabela 5), indicando a predominância de conformações mais compactas, governadas principalmente por interações intramoleculares nessas condições.

A diferença expressiva entre os valores de $R_{h\text{ app}}$ associados aos modos rápido e lento sugere que os processos de relaxação observados nas Figuras 14 a 16 estão relacionados, em parte, ao movimento translacional de *clusters* (agregados). Dessa forma, o modo rápido pode ser atribuído a espécies individuais, dominadas por interações intramoleculares, enquanto o modo lento reflete a presença de estruturas agregadas, estabilizadas por interações intermoleculares. Além disso, conforme mencionado anteriormente, ao considerar a intensidade das distribuições de relaxação apresentadas nessas figuras, observa-se que C8-A exibe intensidades mais elevadas, o que evidencia uma maior fração de agregados nesse sistema do que C4-A.

Dessa forma, os dados apresentados na Tabela 5 não são incorretos; contudo, a coexistência de populações com tamanhos distintos conduz a valores médios que podem se afastar levemente da topologia e do R_h esperados para estruturas contendo macromônômeros hidrofóbicos.

6.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM SOLUÇÃO

A avaliação do comportamento reológico de um copolímero permite compreender o início da formação da rede tridimensional entre as moléculas, indicando a concentração a partir da qual ocorre a agregação na solução polimérica¹⁶. Nesse contexto, torna-se essencial investigar o comportamento reológico dos copolímeros C4, C8 e C12, obtidos por diferentes metodologias, na presença de sal, β -ciclodextrina e sob condições de aumento de temperatura. Esses estudos serão apresentados nas seções seguintes, destacando-se a motivação e a relevância de cada análise realizada.

Destaca-se que a discussão do comportamento reológico foi posicionada como

a última seção deste trabalho, uma vez que a análise conformacional permite, previamente, a avaliação de propriedades estruturais fundamentais, como massa molecular e arquitetura em solução. Assim, o estudo reológico, embora igualmente relevante, é empregado como uma ferramenta complementar, tanto para subsidiar a tomada de decisão em relação às estruturas que não foram investigadas por espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS), quanto para avaliar o desempenho dos copolímeros sob variação de temperatura e em diferentes meios.

6.4.1 Meio aquoso

Com o objetivo de compreender o comportamento dos copolímeros em solução, inicialmente foi realizada a análise em meio aquoso a 30 °C, de modo a avaliar o comportamento dos materiais em um sistema isento de eletrólitos e em temperatura próxima à ambiente. A Tabela 9 apresenta a variação da viscosidade dinâmica em função da concentração da solução polimérica para os diferentes copolímeros obtidos por metodologias com propósitos distintos.

Tabela 9. Viscosidade dinâmica (cP) das soluções poliméricas em meio aquoso a 30 °C e sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹.

Reação	Viscosidade dinâmica (cP)					
	0,5 g.L ⁻¹	2,0 g.L ⁻¹	10 g.L ⁻¹	20 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	100 g.L ⁻¹
C4-A	1,0	1,3	3,5	10	78	788
C8-A	1,1	1,3	3,4	134	1212	3922
C12-A	1,1	1,1	4,5	90	1323	3873
PAM-A	1,6	2,3	12	41	554	2379
C4-B	1,0	1,2	4,9	15	142	1248
PAM-B	1,2	1,9	13	78	498	2406
C12-C	1,0	1,2	1,5	96	239	135

Independente da metodologia empregada, dois comportamentos de viscosidade são observados em meio aquoso a 30 °C a partir dos resultados apresentados na Tabela 9:

- (i) As diferenças na viscosidade se tornam perceptíveis, para os copolímeros de oligo(lactídeo), a partir da concentração de 20 g.L⁻¹. Esse comportamento indica que, em concentrações mais diluídas

(ou seja, inferiores a $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) a presença de grupos hidrofóbicos promove a contração das cadeias poliméricas, acarretando na redução da viscosidade dinâmica. Conseqüentemente, observa-se um desempenho mais favorável para a amostra de referência, isenta do componente hidrofóbico, em razão de sua maior afinidade com o meio aquoso, uma vez que estabelece interações de hidrogênio com o solvente, o que viabiliza uma maior capacidade de manter as cadeias poliméricas em conformação mais estendida¹¹.

- (ii) Por outro lado, em concentrações mais elevadas, como 50 e $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, observa-se um favorecimento da formação de uma rede tridimensional nos copolímeros, evidenciado pelos aumentos de viscosidade, exceção de C4 em ambas metodologias (A e B). Pode-se inferir que esses incrementos resultam da ocorrência de associações intermoleculares, as quais promovem o estabelecimento de uma rede física intermolecular, responsável pelo aumento da viscosidade.

Os comportamentos mencionados descrevem, de modo geral, a tendência dos copolímeros a partir de determinadas concentrações; contudo, é essencial considerar que o tamanho do macromonômero influencia diretamente o desempenho reológico do copolímero. Assim, conforme estabelecido como objetivo, avaliar o efeito do tamanho do macromonômero e as diferentes metodologias empregadas na síntese dos copolímeros, torna-se necessária uma análise individual dos comportamentos obtidos para cada material.

Para o copolímero C4, observa-se que a incorporação de 2 mol% apresenta uma tendência de promover aumento de viscosidade. Entretanto, quando comparado ao respectivo homopolímero de acrilamida (PAM), verifica-se que, em ambas as metodologias de síntese (A e B), o copolímero C4 não apresenta desempenho superior ao da PAM. Esse resultado pode estar associado ao baixo teor incorporado aliado ao reduzido tamanho do macromonômero, insuficiente para exercer um efeito significativo na viscosidade dinâmica. Dessa forma, mesmo nessas concentrações, predominam as interações intramoleculares, que favorecem a contração do novelo polimérico¹¹.

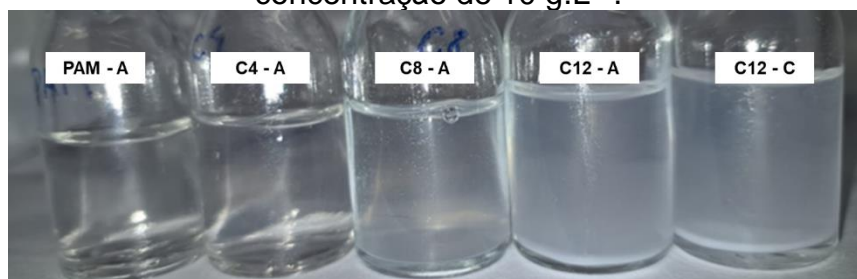
A metodologia B, aplicada ao copolímero C4, teve como objetivo reduzir a massa molar da cadeia polimérica, uma vez que foi aumentado somente a

concentração de iniciador redox, e, conseqüentemente, favorecer as interações intermoleculares. Observa-se, pelos resultados de viscosidade, que houve, de fato, certa melhora nessa direção; contudo, essa alteração ainda não foi suficiente para superar os valores obtidos para a PAM, demonstrando que o tamanho do macromonômero de quatro unidades repetitivas limita o desempenho do copolímero, mantendo-o abaixo daquele apresentado pela PAM. Tal limitação está associada ao menor tamanho do macromonômero que pode prejudicar a expansão do novelo polimérico em solução aquosa, possivelmente por estar favorecendo interações intramoleculares hidrofóbicas mais eficientemente.

Por outro lado, os copolímeros de maior tamanho, C8-A e C12-A, apresentam desempenho reológico superior ao da PAM. No entanto, ao comparar C8-A e C12-A, não se observam diferenças relevantes em seus comportamentos, sugerindo que o aumento do tamanho do macromonômero de C8 para C12 não proporciona um ganho adicional expressivo, atuando de maneira semelhante ao observado para C8. Dessa forma, pode-se inferir que C12-A apresenta este comportamento similar devido à solubilidade reduzida em meio aquoso, decorrente da maior extensão da cadeia hidrofóbica. Essa hipótese é corroborada pelos resultados obtidos para o copolímero C12-C, que, apesar de apresentar maior teor incorporado que C12-A, exibiu desempenho inferior em comparação aos demais copolímeros. Nesse contexto, é importante destacar que o comportamento reológico observado para C12-C é pior do que o de C4-A e C4-B, justamente devido à maior extensão de cadeias hidrofóbicas em C12-C.

Portanto, conclui-se que C8-A apresenta as condições mais favoráveis, em solução aquosa, para a formação de interações intermoleculares, resultando em viscosidades superiores às observadas para o homopolímero de acrilamida correspondente para concentrações maiores que 20 g.L⁻¹. Além disso, C8-A se destaca como a estrutura mais promissora entre as avaliadas devido à sua maior facilidade de solubilização em água, aspecto particularmente relevante durante o preparo das amostras para análises reológicas. Observou-se que, à medida que aumenta o comprimento da cadeia do macromonômero, a solubilização torna-se mais difícil e a solução se apresenta progressivamente mais turva (Figura 17).

Figura 17. Aspecto visual das soluções poliméricas em meio aquoso na concentração de 10 g.L^{-1} .



Em ambas as metodologias, o copolímero C12 apresentou indícios de formação de precipitado, evidenciando que o aumento da fração hidrofóbica não apenas influencia o comportamento reológico por meio de interações intra e intermoleculares, mas também reduz a afinidade do sistema com a água. Assim, estruturas com baixa solubilidade em meio aquoso tendem a ser menos promissoras para aplicação. Dessa forma, foi possível compreender de maneira clara o efeito do tamanho da cadeia do macromônomo incorporado à poli(acrilamida) e avaliar como essa variação influencia as propriedades reológicas da estrutura polimérica como um todo em meio aquoso a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4.2 Meio contendo cloreto de sódio

Com o objetivo de compreender o comportamento dos copolímeros em meio salino, realizou-se a análise de soluções poliméricas contendo 3 g.L^{-1} de NaCl a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa condição experimental permite avaliar o desempenho dos polímeros na presença de eletrólitos, em um cenário semelhante ao encontrado em reservatórios⁸ e em uma temperatura próxima à do ambiente. A Tabela 10 apresenta a variação da viscosidade dinâmica em função da concentração da solução polimérica para os diferentes copolímeros obtidos por metodologias com propósitos distintos.

Tabela 10. Viscosidade dinâmica (cP) das soluções poliméricas em meio salino a 30 °C e sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹.

Reação	Viscosidade dinâmica (cP)					
	0,5 g.L ⁻¹	2,0 g.L ⁻¹	10 g.L ⁻¹	20 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	100 g.L ⁻¹
C4-A	0,9	1,3	3,4	10	82	673
C8-A	1,0	1,1	11	31	803	5517
C12-A	1,3	1,5	4,4	68	1251	2767
PAM-A	1,1	2,1	12	49	522	2619
C4-B	1,1	3,5	4,2	19	137	1170
PAM-B	1,1	2,4	13	81	491	2573
C12-C	1,1	1,1	1,5	95	296	222

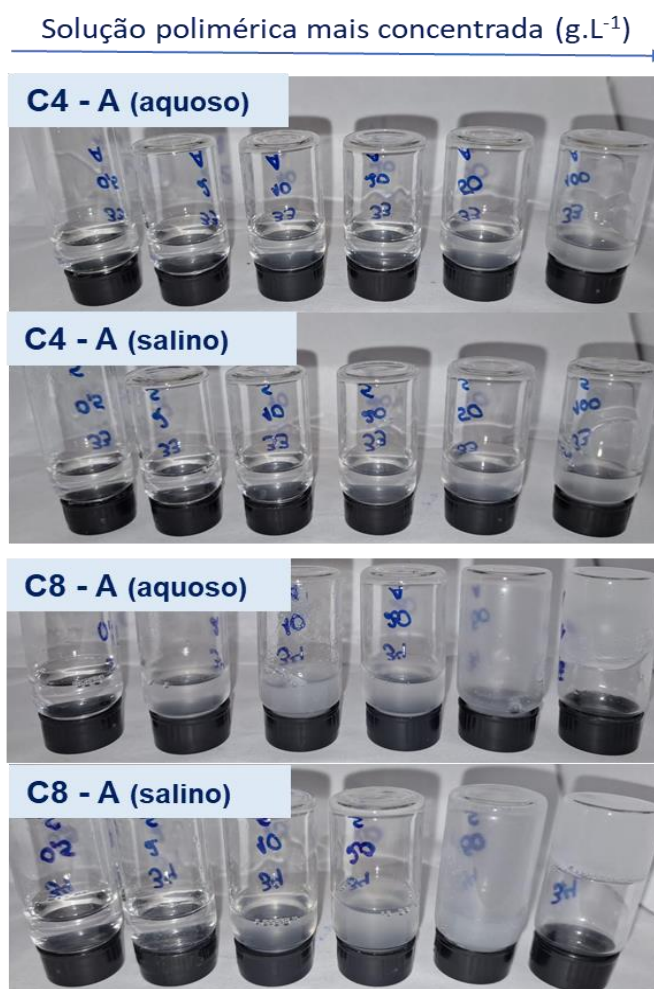
Com os dados apresentados (Tabela 10), observa-se que o comportamento reológico dos copolímeros na presença de eletrólitos é muito semelhante ao verificado em meio aquoso. Nota-se que, abaixo da concentração de 20 g.L⁻¹, os copolímeros tendem a formar predominantemente interações intramoleculares, apresentando valores de viscosidade comparáveis aos do homopolímero de acrilamida (PAM). Por outro lado, acima dessa concentração, as diferenças, nos valores de viscosidade dinâmica, mais pronunciadas indicam o predomínio de interações intermoleculares para algumas estruturas, evidenciado pelos aumentos de viscosidade e pela comparação direta entre cada copolímero e seu respectivo homopolímero de acrilamida.

Em soluções poliméricas mais concentradas, observa-se um comportamento reológico mais acentuado para o copolímero C8-A, efeito que não é verificado para C12-A e C4-A. Para C8-A, a presença de sal resulta em viscosidades superiores às obtidas em meio aquoso: em meio salino, a viscosidade atinge 5517 cP, enquanto em meio aquoso é de 3922 cP. Em contraste, o homopolímero de acrilamida não demonstra ser significativamente afetado pela mudança de meio, apresentando valores de viscosidade relativamente constantes (2619 cP em solução salina e 2379 cP em solução aquosa).

O aspecto macroscópico das soluções poliméricas C4-A e C8-A utilizadas no acompanhamento reológico pode ser observado na Figura 18. Nota-se que, à medida que a concentração do polímero aumenta, ocorre uma maior resistência ao escoamento nas paredes do recipiente. Destaca-se a amostra C8-A em meio

salino, que permanece praticamente imóvel, evidenciando os elevados valores de viscosidade obtidos para essa formulação.

Figura 18. Aspecto macroscópico das soluções poliméricas de C4-A e C8-A em meio aquoso e meio salino.



O aumento mais pronunciado da viscosidade para o copolímero C8-A em meio salino pode estar associado ao ambiente mais hostil gerado pela presença de eletrólitos. Embora o homopolímero não apresente variações expressivas, acredita-se que o NaCl interfere nas interações de hidrogênio estabelecidas pela porção hidrofílica do copolímero com o meio, reduzindo sua compatibilidade e tornando a cadeia mais suscetível a interações intramoleculares¹². Para macromônmeros contendo oito unidades (C8-A), essa condição favorece uma associação mais eficiente entre segmentos hidrofóbicos, resultando na elevação da viscosidade. Esse comportamento não é observado para C12-A, possivelmente porque o maior comprimento do macromônmero dificulta a formação de interações intramoleculares estáveis, induzindo uma contração do

novelo polimérico próximo à precipitação, o que reduz o ganho reológico em solução.

Adicionalmente, cabe destacar que os copolímeros sintetizados pelas metodologias B e C continuam apresentando desempenho inferior, independentemente da concentração polimérica. Possivelmente, esses copolímeros não formam interações capazes de expandir o raio hidrodinâmico em solução e, conseqüentemente, não promovem o aumento da viscosidade dinâmica acima dos valores observados para seus respectivos homopolímeros. Por esse motivo, essas estruturas não serão consideradas em análises subsequentes, devido ao comportamento destoante em relação aos copolímeros sintetizados pela metodologia A. Entretanto, é importante destacar que a taxa de cisalhamento utilizada neste estudo variou de 0 a 300 s⁻¹, sendo a viscosidade dinâmica calculada como a média dos últimos 50 pontos da curva reológica, onde a amostra apresenta um comportamento Newtoniano. Muitos estudos, porém, empregam taxas de cisalhamento significativamente menores, por volta de 6 a 7 s⁻¹^{12,51}. Dessa forma, as estruturas analisadas neste trabalho demonstram um desempenho superior ao esperado, considerando que apresentam resultados satisfatórios mesmo em taxas de cisalhamento consideravelmente mais altas do que aquelas geralmente reportadas na literatura.

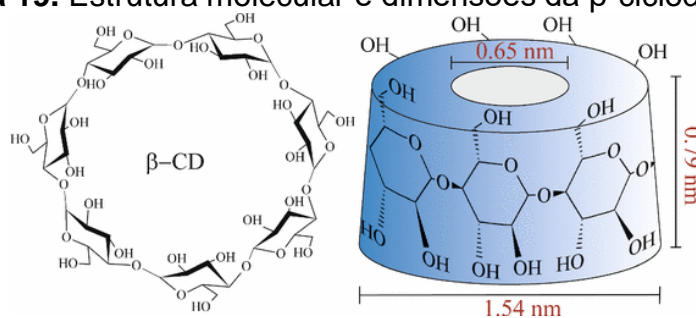
Nesse contexto, trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do qual o autor faz parte permitiram a avaliação do comportamento reológico de uma poliacrilamida hidrolisada contendo 30% mol do monômero acrilato de sódio (AA) ou ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS) e massa molar na ordem de 1,0E+10 g/mol, empregada para processos de CEOR e fornecida pela PETROBRAS. Para essa amostra, foi observada uma viscosidade em torno de 10 cP em meio salino, a 30 °C, na concentração de 2 g·L⁻¹. Em contraste, os polímeros sintetizados com oligo(lactídeo) (C8-A) necessitam de concentrações da ordem de 10 g·L⁻¹ para atingir viscosidades comparáveis (Tabela 10). Entretanto, cabe destacar que o teor de unidades hidrofóbicas incorporadas nesses sistemas é significativamente menor, situando-se na faixa de 1–2% mol, o que evidencia a elevada eficiência associativa dessas estruturas.

6.4.3 Meio contendo β -ciclodextrina

Com base no desempenho reológico apresentado nas seções anteriores, tornou-se necessário empregar o método da β -ciclodextrina para verificar a formação de agregados hidrofóbicos e validar os aumentos de viscosidade dinâmica observados, uma vez que esse comportamento ocorreu apenas em concentrações elevadas do polímero em solução, acima da concentração crítica, levantando dúvidas sobre o real efeito desses resultados. Em outras palavras, buscou-se esclarecer se os incrementos de viscosidade decorrem de interações hidrofóbicas e forças de van der Waals proporcionadas pelo macromonômero com as demais cadeias e o meio, ou se são consequência predominante do entrelaçamento das cadeias poliméricas⁹.

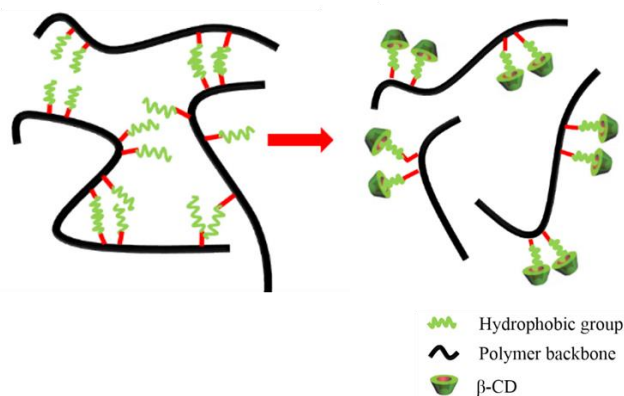
As ciclodextrinas são amplamente reconhecidas na literatura como uma classe de hospedeiros orgânicos capazes de formar complexos de inclusão por meio de interações hidrofóbicas e de van der Waals^{16,52}. A β -ciclodextrina, estrutura adotada neste estudo, é um oligossacarídeo cíclico em forma de cone, constituído por sete unidades de glucopiranosídeos ligados por ligações 1,4⁵², conforme ilustrado pela Figura 19. Essa conformação dimensional torna possível a formação de complexos hospedeiro-hóspede com diversas moléculas orgânicas devido à sua cavidade interna hidrofóbica (Figura 20).

Figura 19. Estrutura molecular e dimensões da β -ciclodextrina.



Fonte: Noreña- Caro (2016)⁵².

Figura 20. Ilustração esquemática da interação hóspede-hospedeiro entre o copolímero e a β -ciclodextrina.



Fonte: Adaptado de Kang (2019)¹⁶.

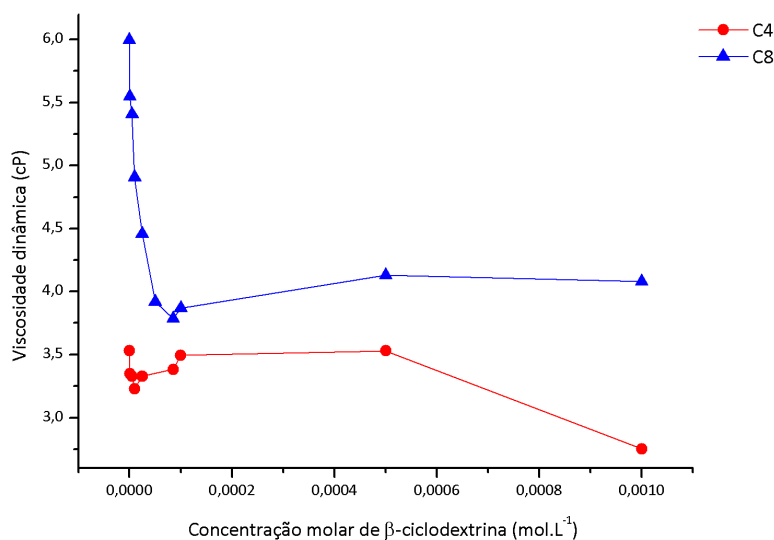
Considerando o comportamento mais contrastante entre as amostras, optou-se por conduzir o estudo apenas para as estruturas C4-A e C8-A, que apresentaram respostas completamente distintas. O perfil reológico obtido para C12-A mostrou-se semelhante ao observado para C8-A; contudo, verificou-se que as soluções de C12, independentemente do meio, apresentavam precipitação do copolímero em tempos muito menores do que nas demais estruturas. Tendo em vista a aplicação final, que exige a completa solubilização do copolímero no meio operacional, decidiu-se não dar continuidade às caracterizações das demais amostras, incluindo C12-C, que também apresentou comportamento de precipitação.

Para fundamentar essa decisão, conforme mostrado na Figura 17, verifica-se que o aumento do teor do componente hidrofóbico promove maior turbidez das soluções, indicando redução da solubilidade da estrutura no meio. Esse comportamento reforça a justificativa para a seleção das amostras analisadas.

Na Figura 21 é apresentada a viscosidade dinâmica em função da concentração molar de β -ciclodextrina para os copolímeros C4-A e C8-A. Observa-se que a viscosidade do copolímero C8-A diminui à medida que a β -ciclodextrina é adicionada. Esse comportamento funciona como evidência adicional da presença de associações hidrofóbicas: conforme as cavidades hidrofóbicas da β -ciclodextrina passam a incluir os segmentos hidrofóbicos do copolímero, ocorre um declínio progressivo da viscosidade¹⁶, uma vez que essas interações desfazem as associações intermoleculares responsáveis pelo aumento de viscosidade. Na Tabela S1, seção de anexos, encontram-se os valores de

viscosidade dinâmica que serviram para construir o gráfico da Figura 21.

Figura 21. Viscosidade dinâmica em função da concentração molar de β -ciclodextrina para os copolímeros C4-A e C8-A a 30 °C e sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹.



Ressalta-se que a concentração do copolímero em meio aquoso foi mantida constante em 1,0 g.L⁻¹, variando-se apenas a concentração de β -ciclodextrina. Ainda para C8-A, verifica-se que, a partir de 4,37E-5 mol. L⁻¹ de β -ciclodextrina, não ocorrem alterações significativas na viscosidade, sugerindo que cerca de 20% das porções hidrofóbicas estariam participando de interações intermoleculares. Ao atingir esse patamar, tanto as associações intramoleculares quanto as intermoleculares podem ser consideradas completamente eliminadas¹⁶. Para o copolímero C4-A, não se observa o mesmo comportamento verificado para C8-A; isto é, a viscosidade não apresenta reduções expressivas com o aumento da concentração de β -ciclodextrina. Acredita-se que, nessa estrutura, as interações intramoleculares sejam mais pronunciadas, dificultando o acesso das cavidades da β -ciclodextrina aos segmentos hidrofóbicos. Assim, somente em concentrações mais elevadas de β -ciclodextrina ocorre a inclusão de uma fração dessas unidades, resultando nos pequenos decréscimos de viscosidade observados. Diante disso, evidencia-se que o copolímero contendo apenas quatro unidades repetitivas de ácido láctico não apresenta comprimento hidrofóbico suficiente para promover interações intermoleculares capazes de aumentar significativamente o volume hidrodinâmico, possivelmente devido à contração

mais pronunciada do novelo polimérico.

Ainda assim, este estudo foi fundamental para confirmar que os aumentos de viscosidade observados para C8-A e C4-A decorrem da formação de associações hidrofóbicas, predominantemente intermoleculares em C8-A e intramoleculares em C4-A, mesmo quando o homopolímero correspondente é utilizado como referência estrutural.

6.4.4 Aumento de temperatura

Os reservatórios de petróleo geralmente apresentam diferentes níveis de temperatura, variando conforme a sua localização e profundidade. Assim, os polímeros utilizados em processos de recuperação aumentada devem apresentar resistência tanto à salinidade quanto ao aumento de temperatura. No Brasil, por exemplo, os reservatórios de Buracica - Bahia e Carmópolis- Sergipe atingem aproximadamente 60 °C e 50 °C, respectivamente⁸.

Diante disso, foi realizada uma avaliação reológica considerando o aumento de temperatura de 30 para 60 °C, em diferentes meios, com o objetivo de compreender a resistência térmica e a estabilidade dos polímeros estudados. Na Tabela 11 são apresentados os valores de viscosidade dinâmica em função da concentração polimérica para os copolímeros obtidos via metodologia A em diferentes meios a 60 °C.

Tabela 11. Viscosidade dinâmica (cP) das soluções poliméricas em meio salino e em meio aquoso a 60 °C e sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹.

Meio	Reação	Viscosidade dinâmica (cP)					
		0,5 g.L ⁻¹	2,0 g.L ⁻¹	10 g.L ⁻¹	20 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	100 g.L ⁻¹
Aquoso	C4-A	0,8	0,8	2,2	6,1	45	896
	C8-A	0,7	0,9	1,7	20	402	2212
	PAM-A	1,0	1,6	7,3	26	429	2411
Salino	C4-A	0,6	0,8	2,2	6,2	54	475
	C8-A	0,6	0,8	4,0	7,3	159	2898
	PAM-A	0,7	1,3	7,0	30	421	2531

Conforme apresentado na Tabela 11, o aumento da temperatura do meio resulta na redução da viscosidade, comportamento esperado devido à diminuição

da qualidade do solvente para os segmentos hidrofóbicos⁸. Os copolímeros avaliados, mesmo sob aumento de temperatura e na presença de eletrólitos, não exibiram comportamento associativo suficientemente expressivo para superar os valores de viscosidade dinâmica obtidos para o respectivo homopolímero de acrilamida. Esse comportamento pode estar relacionado à limitação na formação de interações hidrofóbicas estáveis em condições mais severas.

Um ponto que merece destaque é o desempenho do copolímero C8-A, cujo comportamento ficou próximo ao do homopolímero a partir de 20 g·L⁻¹, mesmo com o aumento da temperatura. Entretanto, na presença de NaCl, suas viscosidades foram ligeiramente menores do que aquelas observadas para a PAM-A em meio salino. Acredita-se que esse comportamento esteja associado ao aumento do movimento térmico tanto das cadeias lipofílicas quanto das moléculas de água, bem como ao agrupamento das próprias cadeias hidrofóbicas. Assim, em temperaturas moderadas e elevadas, a intensificação do movimento das moléculas de água reduz significativamente os valores de viscosidade¹².

Um aspecto importante a ser considerado na aplicação final é o tempo de injeção desses materiais, que pode levar dias. Embora C8-A apresente redução de viscosidade com o aumento da temperatura, seu comportamento aproximou-se ao obtido para a PAM-A. Dessa forma, torna-se relevante avaliar se a incorporação de macromônômeros de oligo(lactídeo) é capaz de conferir maior resistência às estruturas ao longo do tempo sob tais condições, de modo a validar seu desempenho. Essa investigação é particularmente importante considerando que a PAM em sua forma neutra apresenta limitações amplamente documentadas na literatura, como baixa resistência ao cisalhamento e por não apresentar pontos de interação na estrutura depende do entrelaçamento físico das cadeias para gerar viscosidade, motivo pelo qual, atualmente, se recorre predominantemente à sua forma hidrolisada¹².

Considerando esses aspectos, surgiu a necessidade de avaliar se a estrutura dos copolímeros sofreria perda de propriedades após exposição a temperaturas elevadas e se os valores de viscosidade seriam recuperados após o resfriamento. Para verificar essa resistência estrutural, realizou-se, de forma exploratória, a análise de viscosidade de uma das concentrações (100 g·L⁻¹) da estrutura C12-A em meio salino. A amostra foi inicialmente submetida à temperatura de 60 °C e, posteriormente, medida novamente após o resfriamento

para 30 °C, com o objetivo de identificar possível perda de desempenho decorrente de cisalhamento ou degradação das cadeias. Observou-se que os valores de viscosidade permaneceram consistentes com aqueles reportados nas seções anteriores, independentemente da exposição prévia à temperatura elevada, obtendo-se 1796 cP e 2502 cP a 60 °C e 30 °C, respectivamente.

Esses resultados corroboram a hipótese de que a incorporação de macromônmeros de oligo(lactídeo) pode conferir reversibilidade das propriedades à estrutura polimérica. Embora esse procedimento tenha sido conduzido apenas por curiosidade técnica para uma estrutura em particular, reforça-se o interesse em estudos futuros mais detalhados sobre a resistência térmica das estruturas C4-A e C8-A.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A polimerização por abertura de anel do L-lactídeo mostrou-se eficaz para a síntese de macromônmeros contendo diferentes comprimentos de segmentos de oligo(lactídeo). A caracterização por RMN de ¹H permitiu a quantificação do número de unidades repetitivas, bem como a determinação da conversão e da massa molar de cada macromônmero. A obtenção de conversões da ordem de 60% viabilizou a utilização dos macromônmeros em sua forma bruta nas etapas subsequentes de copolimerização, sem a necessidade de purificação adicional.

A polimerização radicalar conduzida em meio MeOH:H₂O proporcionou um ambiente homogêneo e adequado para a síntese dos copolímeros, possibilitando a incorporação de aproximadamente 1–2 mol% de macromônmero nas cadeias de poli(acrilamida). A RMN de ¹H foi novamente empregada para confirmar a estrutura dos copolímeros obtidos e para a determinação da conversão da reação, que atingiu valores próximos a 90% para todas as estruturas sintetizadas.

Adicionalmente, a combinação dos resultados de RMN de ¹H com os estudos reológicos permitiu embasar a escolha das estruturas mais promissoras para a avaliação do comportamento conformacional em solução por SLS e DLS. Embora três metodologias distintas de avaliação de desempenho tenham sido investigadas, os resultados indicaram que a metodologia A conduziu às estruturas com melhor desempenho global.

Dessa forma, foi possível caracterizar, por meio das técnicas de SLS e

DLS, três sistemas poliméricos representativos: o homopolímero de acrilamida (PAM-A) e duas poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente contendo macromônmeros de oligo(lactídeo) com diferentes comprimentos de cadeia, denominadas C4-A e C8-A.

Nesse contexto, a avaliação conformacional em solução permitiu a determinação das principais propriedades conformacionais dessas estruturas, evidenciando a presença de agregados hidrofóbicos mesmo em concentrações significativamente inferiores à concentração crítica (c^*). A ocorrência desses agregados está possivelmente associada a interações intra- e intermoleculares favorecidas nesse regime. Considerando os objetivos propostos nesta pesquisa e com o intuito de complementar a análise realizada, a avaliação do comportamento reológico foi abordada por último, visando reafirmar a escolha das estruturas selecionadas para o estudo conformacional. A análise reológica possibilitou a investigação do desempenho das estruturas poliméricas desenvolvidas em diferentes meios, permitindo verificar a influência do tamanho do macromônmero tanto em meio aquoso quanto em meio salino.

Os resultados indicaram que os copolímeros contendo macromônmeros de maior comprimento (C12-A e C12-C) não apresentaram propriedades reológicas relevantes nesses meios, não se mostrando adequados para aplicações em solução aquosa ou salina. Em contrapartida, a estrutura C8-A demonstrou capacidade de formar associações hidrofóbicas intermoleculares em ambos os meios, comportamento este corroborado pelos ensaios realizados na presença de β -ciclodextrina, os quais confirmaram a natureza associativa dessas interações.

Portanto, entende-se que as estruturas desenvolvidas neste estudo apresentam elevado potencial, considerando a simplicidade do processo de síntese e a utilização de reagentes de fácil acesso. Além disso, a escolha de macromônmeros de oligo(lactídeo), oriundos de uma fonte renovável, confere ao processo de modificação hidrofóbica um caráter mais sustentável.

Evidentemente, para uma aplicação final em escala industrial, essas estruturas ainda necessitam de validações adicionais e ajustes de formulação, especialmente quando comparadas aos sistemas atualmente disponíveis no mercado, como a poliacrilamida parcialmente hidrolisada, que apresenta desempenho superior em determinadas condições de aplicação. Ainda assim, o

presente estudo possui relevância científica e tecnológica, ao ampliar o conhecimento sobre estratégias alternativas de modificação hidrofóbica de poliacrilamidas e ao contribuir para a valorização do lactídeo como insumo renovável em aplicações de interesse tecnológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). Total energy. Washington, 2026. Disponível em: <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/previous.php>. Acesso em: 9 jan. 2026.
- 2 SCOTT, A. J.; ROMERO-ZERÓN, L.; PENLIDIS, A. Evaluation of polymeric materials for chemical enhanced oil recovery. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 361, 2020.
- 3 BABADAGLI, T. Philosophy of EOR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 188, p. 106930, 2020.
- 4 AHANGAR DARABI, K.; AHMADLOUYDARAB, M. Injection of polyacrylamide and polyethylene glycol solutions to assess enhanced oil recovery and drawbacks of the polymer injection. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 240, p. 213074, 2024.
- 5 THOMAS, S. Enhanced oil recovery: an overview. **Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP**, v. 63, n. 1, p. 9–19, 2007.
- 6 SALAM, A. H. et al. Advances in understanding polymer retention in reservoir rocks: a comprehensive review. **Polymer Reviews**, p. 1–27, 2024.
- 7 SAGYNDIKOV, M.; KUSHEKOV, R.; SERIGHT, R. S. Review of important aspects and performances of polymer flooding versus ASP flooding. **Қарағанды университетінің хабаршысы. Химия сериясы**, v. 107, n. 3, p. 35–55, 2022.
- 8 MIRZAIE YEGANE, M.; BOUKANY, P. E.; ZITHA, P. Fundamentals and recent progress in the flow of water-soluble polymers in porous media for enhanced oil recovery. **Energies**, v. 15, n. 22, p. 8575, 2022.
- 9 DU, J. et al. Water-soluble polymers for high-temperature resistant hydraulic fracturing: a review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 104, p. 104673, 2022.
- 10 PINHO DE AGUIAR, K. L. N.; PALERMO, L. C. M.; MANSUR, C. R. E. Polymer viscosifier systems with potential application for enhanced oil recovery: a review. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 76, p. 65, 2021.

- 11 GOUVEIA, L. M.; GRASSL, B.; MÜLLER, A. J. Synthesis and rheological properties of hydrophobically modified polyacrylamides with lateral chains of poly(propylene oxide) oligomers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 152–163, 2009.
- 12 AL-SABAGH, A. M. et al. Synthesis of bi-functional amphiphilic acrylamide copolymers based on polymerizable spans for prospective EOR. **Polymer Bulletin**, v. 82, n. 8, p. 2959–2975, 2025.
- 13 YANG, H. et al. Study of a high salt tolerant amphiphilic polymer and its salt thickening mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, v. 400, p. 124552, 2024.
- 14 DUTRA, C. P. et al. Synthesis and solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide with styrene. **Journal of Molecular Liquids**, v. 426, p. 127470, 2025.
- 15 BHUT, P. R.; PAL, N.; MANDAL, A. Characterization of hydrophobically modified polyacrylamide in mixed polymer–gemini surfactant systems for enhanced oil recovery application. **ACS Omega**, v. 4, n. 23, p. 20164–20177, 2019.
- 16 KANG, W. et al. Study on rheological behavior and salt-thickening mechanism of a synthesized twin-tailed hydrophobically modified polyacrylamide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111619, 2019.
- 17 LALEHGANI, Z. et al. Inverse emulsion polymerization of triple monomers of acrylamide, maleic anhydride, and styrene to achieve highly hydrophilic–hydrophobic modified polyacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 29, 2019.
- 18 PETROVA, S. L. et al. Smart poly(lactide)-b-poly(triethylene glycol methyl ether methacrylate) block copolymers: one-pot synthesis, temperature behavior, and controlled release of paclitaxel. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 4, p. 1191, 2023.
- 19 HERZOG-HAWELKA, J.; GUPTA, J. The role of (multi)national oil and gas companies in leaving fossil fuels underground: a systematic literature review. **Energy Research & Social Science**, v. 103, p. 103194, 2023.
- 20 HAMZA, M. F.; SINNATHAMBI, C. M.; MERICAN, Z. M. A. Recent advancement of hybrid materials used in chemical enhanced oil recovery (CEOR): a review. **IOP Conference Series**, v. 206, p. 012007, 2017.
- 21 QUINTELLA, C. M. et al. Integration of EOR/IOR and environmental

- technologies in BRICS and non-BRICS: a patent-based critical review. **Energy Reports**, v. 13, p. 747–758, 2024.
- 22 JUNIOR, A. N. et al. Assessing EOR strategies for application in Brazilian pre-salt reservoirs. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 223, p. 211508, 2023.
- 23 ROSA, A. J.; CARVALHO, R. D.; XAVIER, J. A. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
- 24 SÁ, J. O. et al. Análise operacional de reservatório de petróleo em produção por mecanismo de influxo de água. **Revista Transformar**, v. 13, n. 1, 2019.
- 25 RAFFA, P. Where is research on fossil fuels going in times of climate change? A perspective on chemical enhanced oil recovery. **MRS Communications**, v. 11, n. 6, p. 716–725, 2021.
- 26 KAMAL, M. S. et al. Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 3, p. 491–530, 2015.
- 27 ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. Enhanced oil recovery: an update review. **Energies**, v. 3, n. 9, p. 1529–1575, 2010.
- 28 WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1558–1628, 2011.
- 29 LIU, L. et al. A zwitterionic polymer containing a hydrophobic group: enhanced rheological properties. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 23, p. 9703–9711, 2020.
- 30 ZHONG, C.; JIANG, L.; PENG, X. Synthesis and solution behavior of comb-like terpolymers with poly(ethylene oxide) macromonomer. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1241–1250, 2010.
- 31 FARHADI, S.; SAADATABADI, A. R. Synthesis of hydrophobically modified polyacrylamide: exploring the effect of hydrolysis on rheological and thermal properties. **Materials Today Communications**, v. 48, p. 113588, 2025.
- 32 YANG, H. et al. Study of a high salt tolerant amphiphilic polymer and its salt thickening mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 400, p. 124552, 2024.
- 33 WANG, X. et al. The effect of amphiphilic monomer on the interaction between

- amphiphilic polyacrylamide and crude oil on the solid surface. **Journal of Molecular Liquids**, v. 395, p. 123854, 2024.
- 34 LI, Z. et al. Advances of self-assembly behaviors in polymer systems for improved oil recovery (IOR) in unconventional reservoirs. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 103622, 2025.
- 35 SHA, S. et al. Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials: a review. **Construction and Building Materials**, v. 233, p. 117257, 2020.
- 36 ABU-SHARKH, B. F. et al. Solution and interfacial behavior of hydrophobically modified water-soluble block copolymers of acrylamide and N-phenethylacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 2, p. 467–476, 2001.
- 37 RATHI, S. et al. Utilization of oligo(lactic acid) for studies of chain conformation and chain packing in poly(lactic acid). **Macromolecules**, v. 44, n. 9, p. 3410–3415, 2011.
- 38 JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.
- 39 YU, J. et al. PLA bioplastic production: from monomer to the polymer. **European Polymer Journal**, v. 193, p. 112076, 2023.
- 40 RATHI, S. et al. Utilization of oligo(lactic acid) for studies of chain conformation and chain packing in poly(lactic acid). **Macromolecules**, v. 44, n. 9, p. 3410–3415, 2011.
- 41 YU, Y. et al. PLA-based nanoparticles with tunable hydrophobicity and degradation kinetics. **Biomacromolecules**, v. 50, n. 24, p. 5191–5200, 2012.
- 42 ROONEY, T. R.; MONYATSI, O.; HUTCHINSON, R. A. Polyester macromonomer syntheses and radical copolymerization kinetics with styrene. **Macromolecules**, v. 50, n. 3, p. 784–795, 2017.
- 43 PEREZ FLORES, I. et al. PET-ran-PLA partially degradable random copolymers prepared by organocatalysis: effect of poly(L-lactic acid) incorporation on crystallization and morphology. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 8647–8659, 2019.
- 44 JALABERT, M.; FRASCHINI, C.; PRUD'HOMME, R. E. Synthesis and characterization of poly(L-lactide)s and poly(D-lactide)s of controlled

- molecular weight. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, n. 10, p. 1944–1955, 2007.
- 45 ZAIN, G. et al. Superabsorbent hydrogel based on sulfonated-starch for improving water and saline absorbency. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 61–68, 2018.
- 46 LIU, B. et al. Synthesis, swelling and water-retention behaviors of phytic acid-modified corn stalk-composite superabsorbents. **Journal of Polymer Research**, v. 31, n. 5, 2024.
- 47 CUNHA, B. L. C. et al. Lactide: production routes, properties, and applications. **Bioengineering**, v. 9, n. 4, p. 164, 2022.
- 48 ALDRICH, S. **Product information: acrylamide**. Milwaukee, 1996. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/104/708/a8887pis.pdf>. Acesso em: 30 out. 2025.
- 49 POHLMANN, A. R. et al. (Org.). **Tópicos em nanociência e nanotecnologia**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008. v. 1, p. 93–106.
- 50 BROWN, W. **Light scattering: principles and development**. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- 51 SHI, L. et al. Effect of microscopic aggregation behavior on polymer shear resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 19, 2019.
- 52 NOREÑA-CARO, D.; ALVAREZ-LÁINEZ, M. Experimental design as a tool for the manufacturing of filtering media based on electrospun polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin fibers. **International Journal on Interactive Design and Manufacturing**, v. 10, n. 2, p. 153–164, 2014.

ANEXOS

Figura S 1. Espectro de RMN ^1H do macromonômero M8 (CDCl_3 , 400MHz).

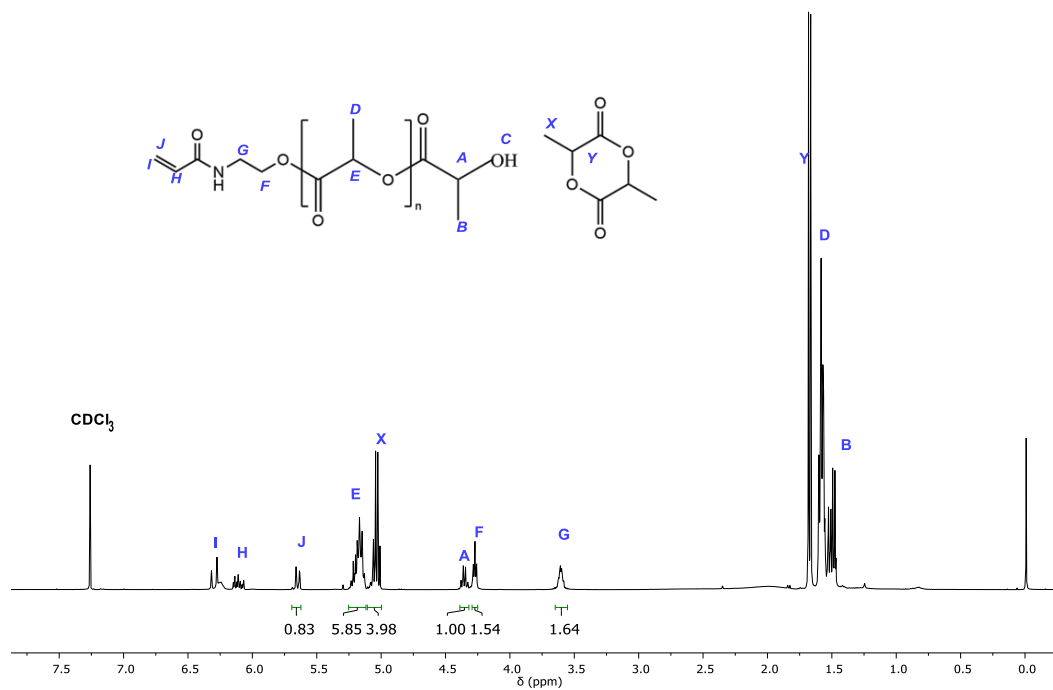


Figura S 2. Espectro de RMN ^1H do macromonômero M12 (CDCl_3 , 400MHz).

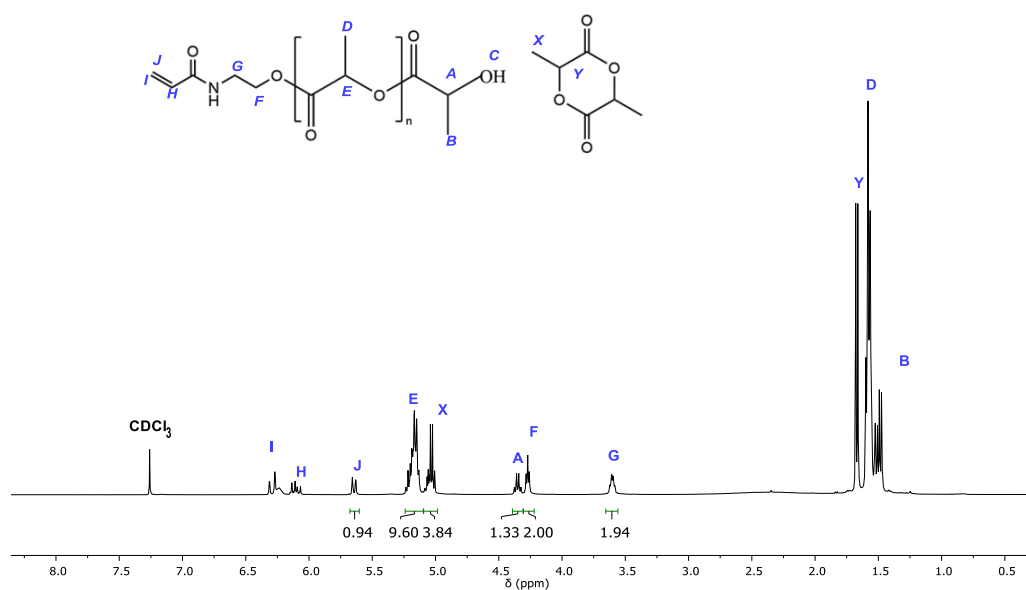


Figura S 3. Espectro de RMN ^1H do copolímero C8 - A (D_2O , 400MHz).

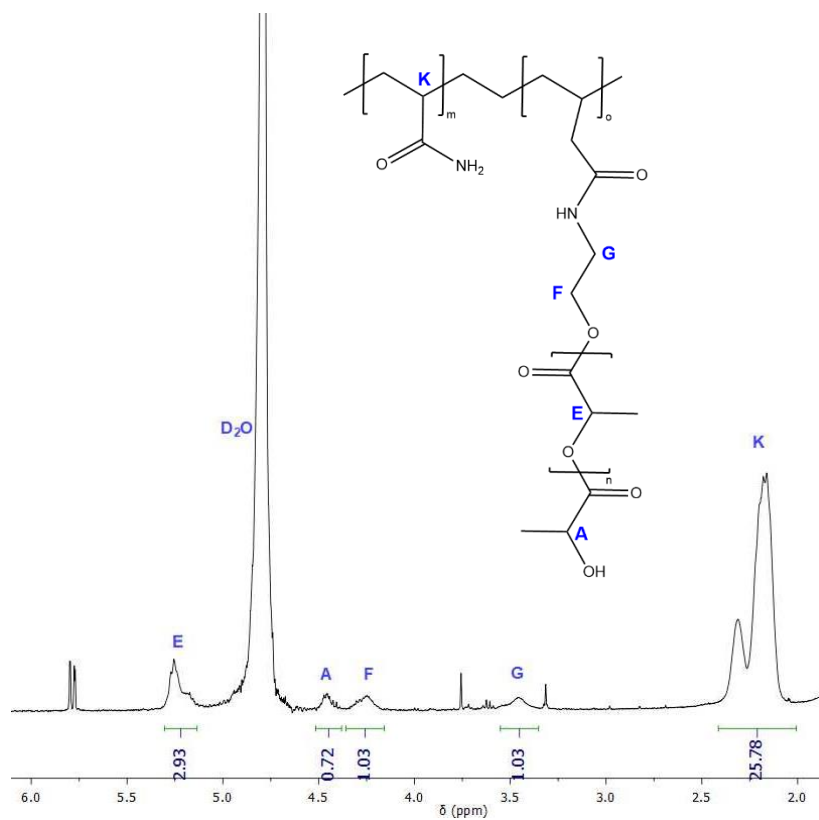


Figura S 4. Espectro de RMN ^1H do copolímero C12-A (D_2O , 400MHz).

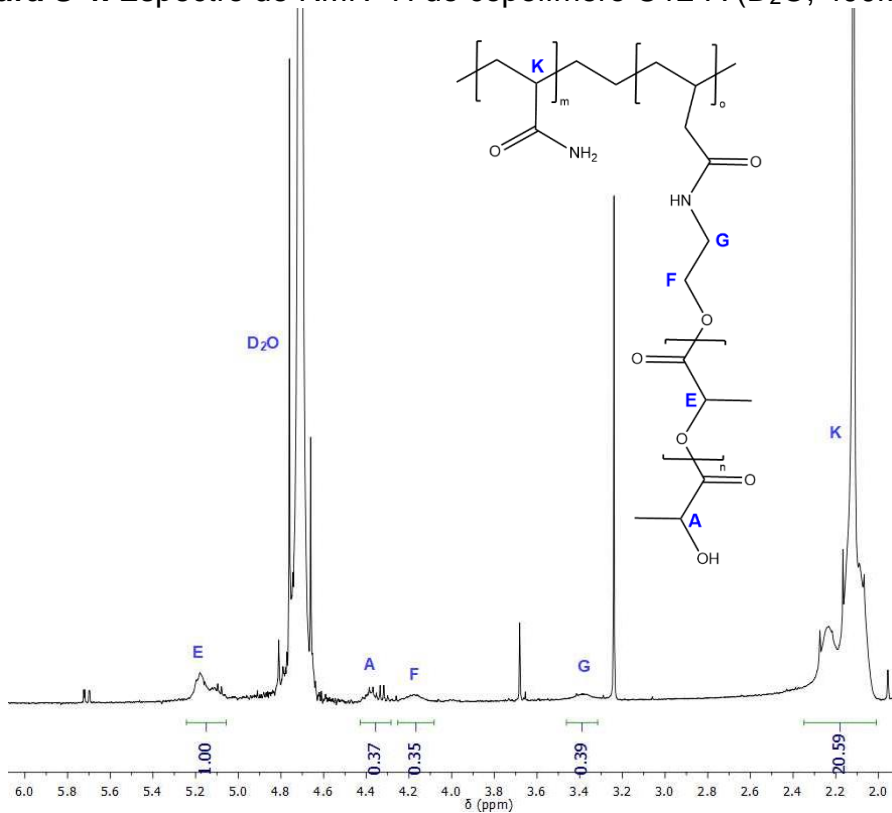


Figura S 5. Espectro de RMN ^1H do copolímero C4-B (D_2O , 400MHz).

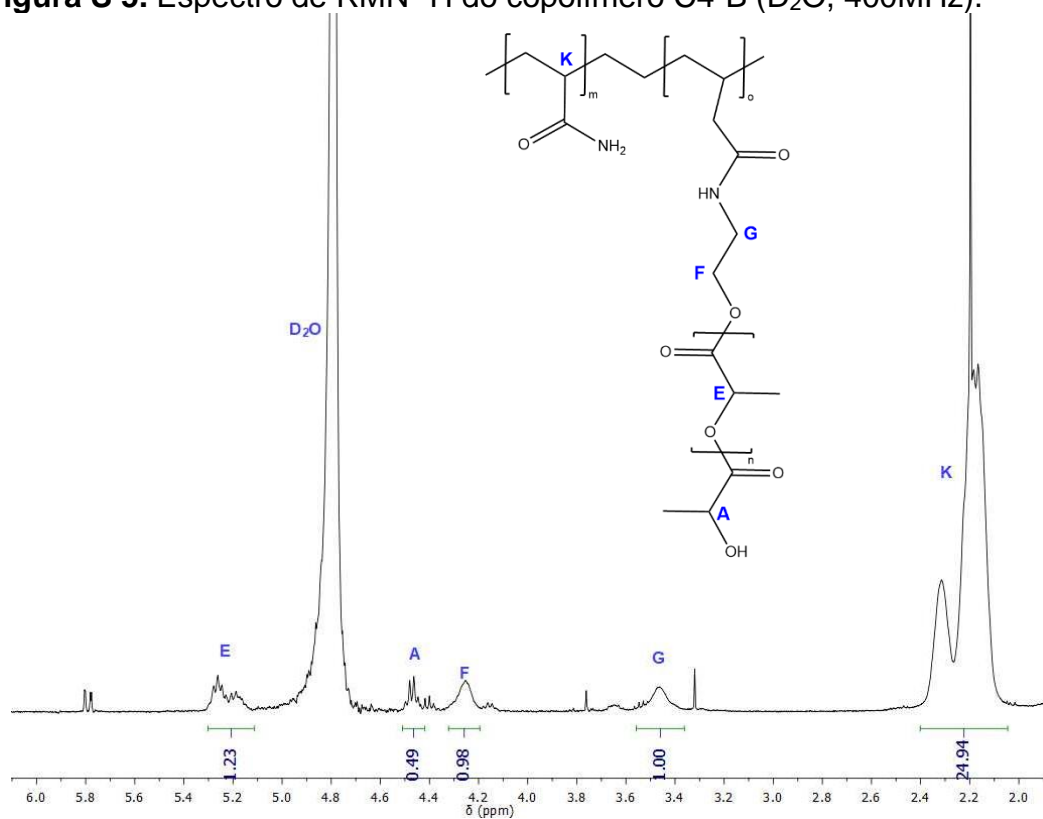


Figura S 6. Espectro de RMN ^1H do copolímero C12-C (D_2O , 400MHz).

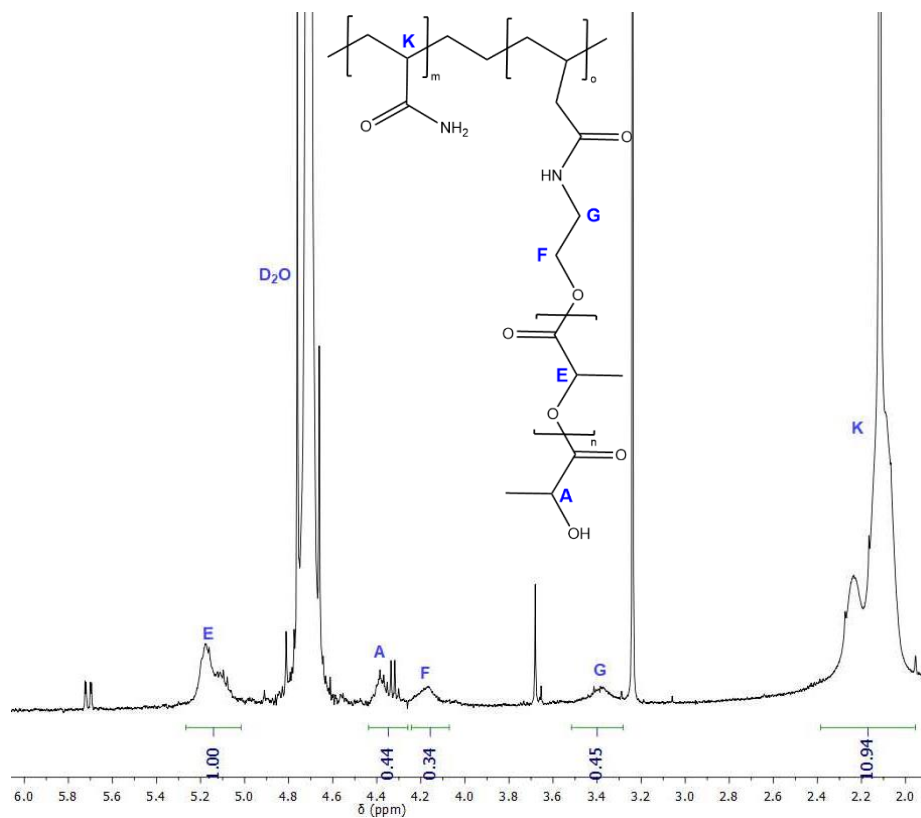


Tabela S 1. Viscosidade dinâmica em função da concentração molar de β -ciclodextrina para os copolímeros C4-A e C8-A a 30 °C e sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 300 s⁻¹.

Concentração β - ciclodextrina (mol.L ⁻¹)	C4-A	C8-A
	Viscosidade (cP)	
0	3,5309	5,9975
1,00E-06	3,3492	5,5481
5,00E-06	3,3265	5,4075
1,00E-05	3,2289	4,9076
2,50E-05	3,3293	4,4575
5,00E-05	3,3829	3,9165
8,50E-05	-	3,7867
1,00E-04	3,4942	3,8695
5,00E-04	2,5292	4,1308
1,00E-03	2,7512	4,0792