

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA MARTINS PICOLI

**SÍNTESE DE POLIACRILAMIDAS HIDROFOBICAMENTE MODIFICADAS COM
MACROMONÔMEROS DE OLIGO(LACTÍDEO)**

Porto Alegre
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA MARTINS PICOLI

**SÍNTESE DE POLIACRILAMIDAS HIDROFOBICAMENTE MODIFICADAS COM
MACROMONÔMEROS DE OLIGO(LACTÍDEO)**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre

2020

Dedico este projeto aos meus pais,
que sempre me deram todo suporte.

Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Ao professor Cesar Petzhold pela orientação e pelos imensuráveis ensinamentos, é um exemplo como profissional e como pessoa para mim.

Aos meus pais, Neusa Helena e Henri Leandro, pelo incentivo a sempre estudar e pelo amor incondicional.

Aos colegas e amigos dos laboratórios K-219 (saudades K-215) e K-210 por todas as discussões, ajudas na hora de colocar o gás inerte e conversas no corredor. Agradeço especialmente à Grasiela Gheno, Marcelo Gryczak, Tatiane Rocha e Letícia Melo, vocês tornaram o meu dia a dia dentro do laboratório mais alegre.

À minha amiga e colega Paolla Hermann, por estar ao meu lado desde 2016/1 quando entramos na química, contigo aqui a graduação foi menos difícil.

À Gabriela Saldanha, minha melhor amiga, pela compreensão, por todas as conversas nos momentos de surto e pelo cuidado recíproco que temos.

Aos meus amigos do ensino fundamental/médio, Murilo da Luz, Katiuska Filippi e Henrique da Luz, vocês estiveram comigo quando a base estava sendo formada.

Ao Bruno Gomes e ao Victor Batista, pessoas que me deram suporte emocional em parte da minha graduação e que tenho um carinho imenso.

À Petrobrás pelo apoio financeiro ao projeto.

E à tia UFRGS e ao Instituto de Química que deram toda estrutura necessária para minha formação, sem essas instituições o meu sonho não seria possível.

RESUMO

Poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas são amplamente aplicadas na exploração avançada do petróleo, que é uma fonte energética indispensável. Este trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização de poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas com oligo(lactídeo). Macromônmeros de oligo(lactídeo) com cinco unidades repetitivas foram sintetizados através da reação de abertura de anel do L-lactídeo empregando acrilamida de hidroxietila como iniciador à 130 °C por 2 h. Os macromônmeros foram, posteriormente, copolimerizados com acrilamida por polimerização radicalar convencional à 40 °C por 24h em duas misturas de solventes distintas: tetrahidrofurano (THF)/água e metanol (MeOH)/água. Copolímeros com 2, 5 e 10 % em mol de oligo(lactídeo) foram obtidos com incorporação quantitativa de macromônmero, rendimentos acima de 65 % e massas molares na ordem de 10^4 g mol⁻¹ para o meio reacional THF/água. No meio reacional MeOH/água os copolímeros com 2, 5 e 10 % em mol de oligo(lactídeo) apresentaram menor incorporação de macromônmero, rendimentos acima de 78 % e massas molares na ordem de 10^5 g mol⁻¹. Para fins de comparação das propriedades, homopolímeros de acrilamida foram sintetizados nas mesmas condições reacionais dos copolímeros. As viscosidades dinâmicas dos copolímeros apresentaram valores maiores que das poliacrilamidas puras, sendo os valores para os copolímeros preparados em MeOH/água 500 % superiores àqueles obtidos em THF/água, indicando que os copolímeros sintetizados no meio reacional MeOH/água apresentam maior potencial para a aplicação final.

Palavras-chave: Recuperação avançada de petróleo. Poliacrilamida. Oligo(lactídeo).

ABSTRACT

Hydrophobically modified polyacrylamides are widely applied in enhanced oil recovery, which is an indispensable energy source. The main objective of this work is the synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides with oligo (lactide). Oligo(lactide) macromonomers with five repetitive units were synthesized through the lactide ring opening polymerization using hydroxyethyl acrylamide as initiator at 130 °C for 2 h. The macromonomers were further copolymerized with acrylamide by conventional radical polymerization at 40 °C for 24 h in two different solvent mixtures: tetrahydrofuran (THF)/water and methanol (MeOH)/water. Copolymers with 2, 5 and 10 mol % of oligo (lactide) were obtained with quantitative incorporation of macromonomer, yields higher than 65 % and molar masses in the order of 10^4 g mol⁻¹ for the THF/water reaction mixture. In the MeOH/water reaction mixture, copolymers with 2, 5 and 10 mol % of oligo (lactide) showed less macromonomer incorporation, yields above 78 % and molar masses in the order of 10^5 g mol⁻¹. Homopolymers of acrylamide were synthesized under the same reaction conditions as the copolymers. The copolymers' dynamic viscosities were higher than pure polyacrylamides. The copolymers prepared in MeOH/water showed values 500 % higher than them obtained in THF/water medium, which indicates that the copolymers synthesized in MeOH/water would be more appropriate for the final application.

Keywords: Enhanced oil recovery. Polyacrylamide. Oligo(lactide).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Processo de injeção de solução aquoso de polímero usado na recuperação avançada de petróleo.....	11
FIGURA 2 – Estrutura química da poliacrilamida parcialmente hidrolisada.....	12
FIGURA 3 – Representação da estrutura da poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas. Em vermelho a porção hidrofílica (poliacrilamida) e em verde a porção hidrofóbica.....	13
FIGURA 4 – Representação do aumento abrupto da viscosidade na HMPAM (linha verde) a partir de determinada concentração quando comparado a um polímero não modificado (linha vermelha), devido às interações hidrofóbicas intermoleculares..	14
FIGURA 5 – Estrutura do copolímero sintetizado nesse trabalho.....	14
FIGURA 6 – Rotas da síntese do PLA.....	16
FIGURA 7 – Estereoisômeros do ácido láctico e seus derivados.....	17
FIGURA 8 – Copolímeros PAM-PLA encontrados na literatura.....	18
FIGURA 9 – Esquema geral da síntese dos macromônômeros via reação de abertura de anel do lactídeo.....	19
FIGURA 10 – Esquema geral da síntese dos copolímeros via polimerização radicalar convencional.....	20
FIGURA 11 – Espectros de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) dos macromônômeros M1 (azul) e M2 (verde).....	22
FIGURA 12 – Cromatograma de SEC dos macromônômeros M1 (azul) e M2 (verde).....	23
FIGURA 13 – Cromatograma de SEC dos copolímeros com o macromônômero M1.....	24
FIGURA 14 – Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, D ₂ O) do copolímero M1-2.....	25
FIGURA 15 – Viscosidade dinâmica em função da concentração dos copolímeros sintetizados com a M1.....	26
FIGURA 16 – Cromatograma de SEC dos copolímeros com o macromônômero M2.....	28
FIGURA 17 – Viscosidade dinâmica em função da concentração dos copolímeros sintetizados com a M2.....	29

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Monômeros hidrofóbicos e suas respectivas estruturas nos copolímeros com acrilamida encontrados na literatura.....	15
TABELA 2 – Resultados das sínteses dos macromonômeros.....	21
TABELA 3 – Resultados das sínteses dos copolímeros com a M1 e do homopolímero de acrilamida.....	23
TABELA 4 – Viscosidade dinâmica dos copolímeros, com a M1, em diferentes concentrações utilizando o método <i>flow ramp</i> à 30 °C.....	26
TABELA 5 – Resultados das sínteses dos copolímeros com a M2 e do homopolímero de acrilamida.....	27
TABELA 6 – Viscosidade dinâmica dos copolímeros, com a M2, em diferentes concentrações utilizando o método <i>flow ramp</i> à 30 °C.....	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1	Recuperação avançada de petróleo.....	10
2.2	Poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas.....	12
2.3	Poli(ácido láctico) e poli(lactídeo).....	15
2.4	Copolimerização PLA-PAM.....	17
3	OBJETIVOS.....	18
3.1	Objetivos específicos.....	18
4	METODOLOGIA.....	18
4.1	Síntese dos macromônmeros de oligo(lactídeo).....	18
4.2	Copolimerizações dos macromônmeros de oligo(lactídeo) com acrilamida.....	19
4.2.1	Mistura de solventes THF/H₂O.....	19
4.2.2	Mistura de solventes MeOH/H₂O.....	20
4.3	Caracterizações.....	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1	Síntese dos macromônmeros de oligo(lactídeo).....	21
5.2	Copolimerizações dos macromônmeros de oligo(lactídeo) com acrilamida.....	23
5.2.1	Mistura de solventes THF/H₂O.....	23
5.2.2	Mistura de solventes MeOH/H₂O.....	27
6	CONCLUSÃO.....	29
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população e o advento de novas tecnologias, o consumo energético brasileiro – e mundial – tende a crescer consideravelmente. Apesar de ser um recurso não renovável, o petróleo continua sendo uma das principais fontes de obtenção de energia no Brasil, além de ser uma importante *commodity* e gerar riquezas para o país. Pela relevância econômica dessa matéria-prima e pelo fato de que o processo de extração é custoso, é interessante para a indústria petrolífera que a extração de petróleo dos reservatórios seja maximizada.

A recuperação avançada de petróleo (RAP), ou recuperação terciária, é um dos métodos que possibilita a maior retirada de óleo dos poços, já que a recuperação primária e secundária extraem apenas 50 % do volume existente. Na recuperação terciária são injetados fluidos, como gases e produtos químicos, que tenham capacidade de conduzir o petróleo remanescente para superfície, a fim de maximizar a eficiência da extração no reservatório. Na recuperação por injeção de produtos químicos, os polímeros solúveis em água e de alta massa molar ganham destaque, por consistirem num método simplificado e economicamente viável.

As poliacrilamidas (PAM) são polímeros hidrossolúveis que podem ter massas molares na ordem de 10^6 g mol⁻¹, o que as tornam excelentes agentes espessantes e, por isso, são referência quando se trata de produtos químicos injetáveis na recuperação terciária. Como as condições nos poços de petróleo são consideradas extremas (meio altamente salino, temperatura e pressão altas, cisalhamento mecânico), diversas modificações químicas podem ser feitas na estrutura das poliacrilamidas, a fim de aperfeiçoar as propriedades físico-químicas do polímero para torná-lo mais resistente a essas condições.

Poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas (HMPAM) são copolímeros do monômero acrilamida com pequenas quantidades de um monômero lipofílico. A introdução desse comonômero visa à formação de microdomínios hidrofóbicos, que tendem a aumentar o volume hidrodinâmico do polímero em solução aquosa. Essa interação entre as porções hidrofóbicas, além de potencialmente elevar a viscosidade da solução, pode tornar o copolímero mais resistente ao cisalhamento a ao meio salino.

O lactídeo é um monômero hidrofóbico de grande importância industrial por dar origem ao poli(lactídeo) (PLA). Esse polímero tem recebido muita notoriedade atualmente, principalmente por ser de fonte renovável e por suas características

como biomaterial. Sendo assim, ele foi escolhido para ser usado como monômero hidrofóbico na copolimerização com acrilamida.

Neste trabalho é descrita a síntese de macromônmeros de lactídeo e da sua copolimerização com acrilamida em diferentes meios reacionais, além da síntese de homopolímeros de acrilamida para fins de comparação das propriedades. Ainda, a caracterização por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e por reologia de todos os polímeros sintetizados é detalhada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Recuperação avançada de petróleo

A extração de petróleo dos poços é composta por três fases distintas: recuperação primária, recuperação secundária e recuperação terciária. Na recuperação primária é utilizada a energia natural do poço (1), isto é, quando o poço é perfurado ocorre a expansão do óleo e dos gases contidos no reservatório, então pela diferença de pressão o petróleo é expulso para a superfície. Apenas cerca de 10 – 25% do óleo é recuperado nesta primeira fase (2), pois com o passar do tempo a pressão do poço se iguala à pressão externa e o processo deixa de ser rentável, então entra a segunda fase.

Na recuperação secundária são injetados fluidos como gases imiscíveis ou água (mais comum), a fim de pressurizar novamente o reservatório para retirada do óleo remanescente. Em determinado momento a água, ou o gás, começa a produzir “túneis” no óleo ao invés de arrastá-lo uniformemente, devido a isso a porcentagem de óleo recuperado é de 15 a 25% (2), deixando de ser economicamente viável. O valor máximo de recuperação de petróleo do reservatório, somando as duas primeiras fases, é de 50%, de modo que é introduzida a terceira fase a fim aumentar a eficiência da recuperação.

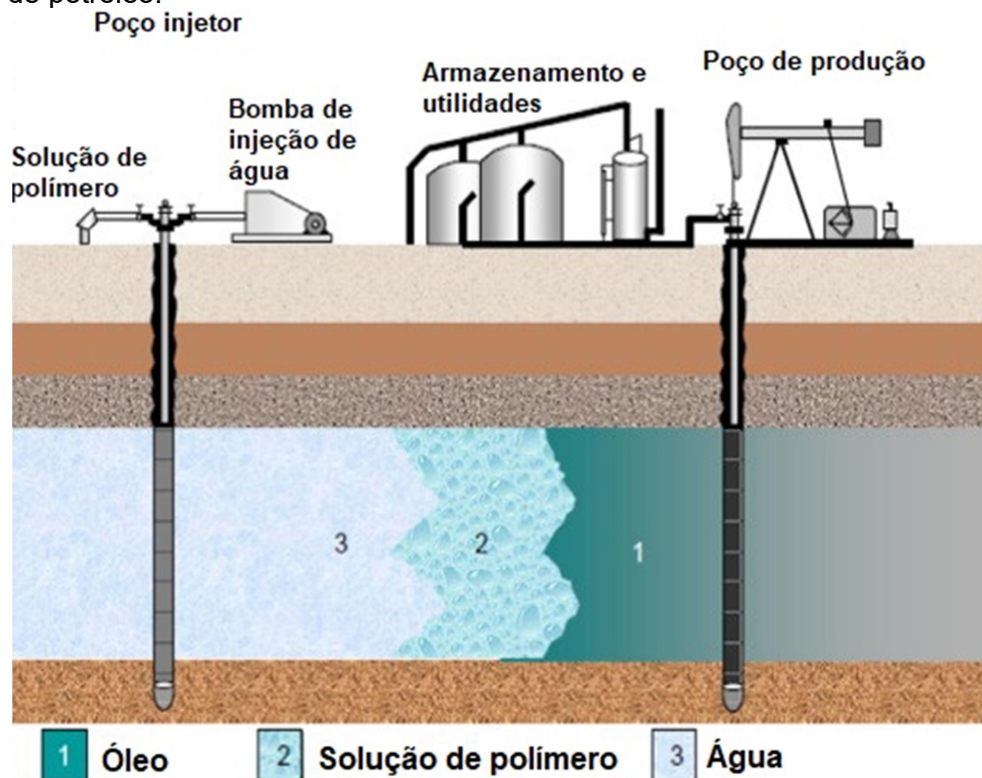
Na recuperação terciária ou recuperação avançada de petróleo diversas metodologias podem ser empregadas: por energia térmica (combustão *in situ* ou vapor de água), pela injeção de gases miscíveis (CO_2 ou N_2), pela injeção de produtos químicos (polímeros, surfactantes, solventes...) ou por processos biotecnológicos (produtos do metabolismo de micro-organismos) (3). Cada método é aplicado de acordo com as características do reservatório e do óleo, além de sempre serem levados em consideração os recursos financeiros existentes.

Na metodologia pela injeção de reagentes químicos o principal objetivo é:

Agir em um (ou vários) dos seguintes fatores: mobilidade (usando soluções de polímero em água que aumentam a viscosidade), molhabilidade da rocha e tensão interfacial (adicionando surfactantes e/ou álcalis ao agente de deslocamento) (2).

A injeção de polímeros solúveis em água é predominante na RAP por produtos químicos (4), com aplicação principalmente nos reservatórios com óleo de viscosidade baixa/média (menos do que 100 cP) (2). O processo consiste basicamente na injeção de uma solução aquosa de polímero capaz de conduzir uniformemente o óleo para fora do reservatório sem que haja a formação de canais, como representado na figura 1.

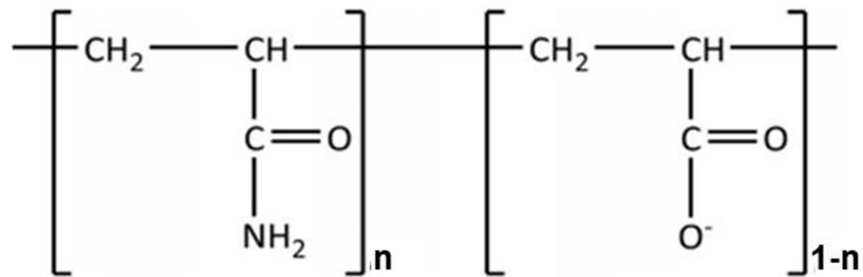
Figura 1 – Processo de injeção de solução aquosa de polímero usado na recuperação avançada de petróleo.



Fonte: Adaptada de EL-HOSHOUDY, 2017.

Os polímeros mais utilizados na RAP são as poliácridamidas – mais especificamente as poliácridamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) – e biopolímeros como, por exemplo, a goma xantana (6). A HPAM é um copolímero obtido através da copolimerização entre o monômero acrilato de sódio e o monômero acrilamida ou através da hidrólise parcial da poliácridamida (7) (Fig. 2).

Figura 2 – Estrutura química da poliacrilamida parcialmente hidrolisada.



Fonte: Adaptada de DRUETTA, 2019.

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada é muito utilizada na RAP devido às seguintes características: resistência ao ataque de bactérias, alta solubilidade em água, custo de produção baixo, além de ter propriedades-chave customizáveis como a massa molar, que costuma ficar na ordem de 10^6 g mol^{-1} e grau de hidrólise que fica geralmente entre 15 – 35 %. Por ser um copolímero que contém cargas, a HPAM pode sofrer degradação devido à suscetibilidade em relação às condições rigorosas dentro dos reservatórios como alto cisalhamento mecânico, alta temperatura, alta salinidade, dureza da água e pH baixo (2,6,7). Esse comportamento não é desejado, pois há redução de viscosidade da solução aquosa de polímero, o que leva a diminuição da eficiência do poço e afeta diretamente a viabilidade econômica do processo.

Diversos copolímeros de acrilamida têm sido sintetizados com o objetivo de aperfeiçoar as propriedades mecânicas e a resistência às condições extremas dos poços de petróleo, como é o caso das poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas.

2.2 Poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas

As HMPAM são copolímeros de acrilamida com um comonômero hidrofóbico, que costuma ficar pendente em cadeias laterais distribuídas aleatoriamente ou como grupamentos terminais (Fig. 3); além disso, a porção hidrofóbica está presente em pequenas proporções (< 5 mol%) a fim de não alterar a solubilidade do copolímero final em água (8,9).

Figura 3 – Representação da estrutura da poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas. Em vermelho a porção hidrofílica (poliacrilamida) e em verde a porção hidrofóbica.



Fonte: Adaptada de KOBITSKAYA, 2008.

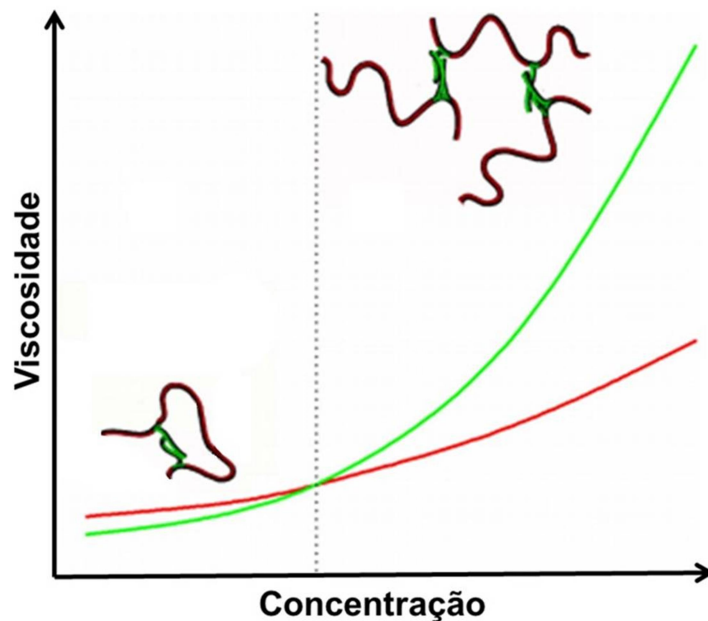
As poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas quando comparadas às poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas apresentam algumas vantagens como maior tolerância ao meio altamente salino, maior resistência às temperaturas altas e maior resistência ao cisalhamento (1,6,10,11,12), devido a isso, as HMPAM tem grande relevância na RAP.

As características diferenciadas das HMPAM são justificadas da seguinte maneira:

Em solução aquosa, acima de uma determinada concentração de polímero, as interações hidrofóbicas intermoleculares causam a formação de uma rede tridimensional transitória de cadeias poliméricas. [...] processo de dissociação reversível das ligações físicas que ocorrem [...] (8).

As interações entre as partes hidrofóbicas também acarretam no aumento do volume hidrodinâmico do copolímero em solução e, conseqüentemente, no acréscimo da viscosidade (Fig. 4) (6,10). A viscosidade do polímero em solução é um parâmetro que está diretamente correlacionado à eficiência de exploração de petróleo dos reservatórios: quanto maior viscosidade, maior porcentagem de recuperação (1). Outros fatores como a concentração de polímero, a massa molar do polímero, a salinidade e a temperatura do meio e, especialmente a natureza química, a quantidade e a distribuição dos grupamentos hidrofóbicos afetam diretamente a viscosidade do copolímero em solução (9,11).

Figura 4 – Representação do aumento abrupto da viscosidade na HMPAM (linha verde) a partir de determinada concentração quando comparado a um polímero não modificado (linha vermelha), devido às interações hidrofóbicas intermoleculares.



Fonte: Adaptado de KOBITSKAYA, 2008.

Na literatura são encontrados copolímeros de acrilamida com os mais diversos comonômeros hidrofóbicos como pode ser observado na tabela 1, a maioria desses polímeros apresenta estrutura de terpolímero (três monômeros diferentes) e a síntese é realizada com monômeros que contêm grupamento alquila ou arila. Diferentemente destes materiais, o polímero desse trabalho foi sintetizado com apenas dois monômeros, sendo que um deles é um macromonômero que contém grupamento éster como cadeia lateral (Fig. 5).

A síntese desse tipo de material ainda se mostra relevante hoje em dia, visto que o desenvolvimento de novos copolímeros em busca de melhores propriedades é de interesse econômico da indústria petrolífera.

Figura 5 – Estrutura do copolímero sintetizado nesse trabalho.

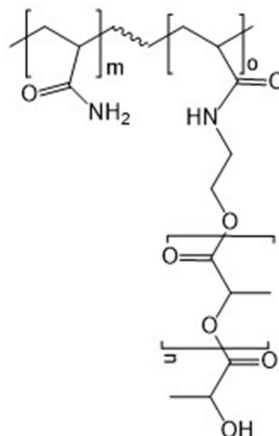


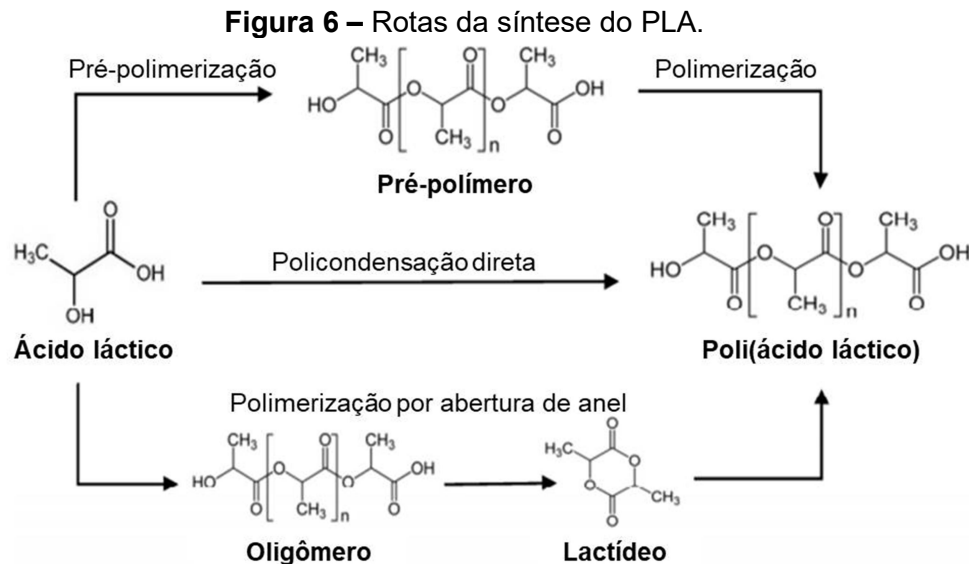
Tabela 1 – Monômeros hidrofóbicos e suas respectivas estruturas nos copolímeros com acrilamida encontrados na literatura.

Comonômero hidrofóbico	Estrutura do copolímero/monômero	Ref.
N-alilbenzamida		(13)
N-alkil e N-arilalkilacrilamidas	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$ <p style="text-align: center;">R = H R = C₆H₅ R = C₆H₄F</p> <p style="text-align: center;">n = 2 1 4 4' n = 6 2 5 5' n = 10 3 6 6'</p>	(14)
Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico		(15)
		(16)
N,N-divinilnonadeca-1,10-dien-2-amina		(10)
2-vinil naftaleno		(17)

2.3 Poli(ácido láctico) e poli(lactídeo)

O lactídeo é um monômero cíclico hidrofóbico que dá origem ao poli(lactídeo) através da reação de abertura do seu anel. O PLA também pode ser obtido através da reação de policondensação do ácido láctico, na qual o polímero final será dito poli(ácido láctico) (Fig. 6). Na reação de policondensação do ácido láctico há formação de água e um equilíbrio é estabelecido. Essa condição interfere

diretamente na massa molar do polímero final, por isso a reação de abertura de anel é a rota mais utilizada para síntese do PLA (18).



Fonte: Adaptada de HU, 2016.

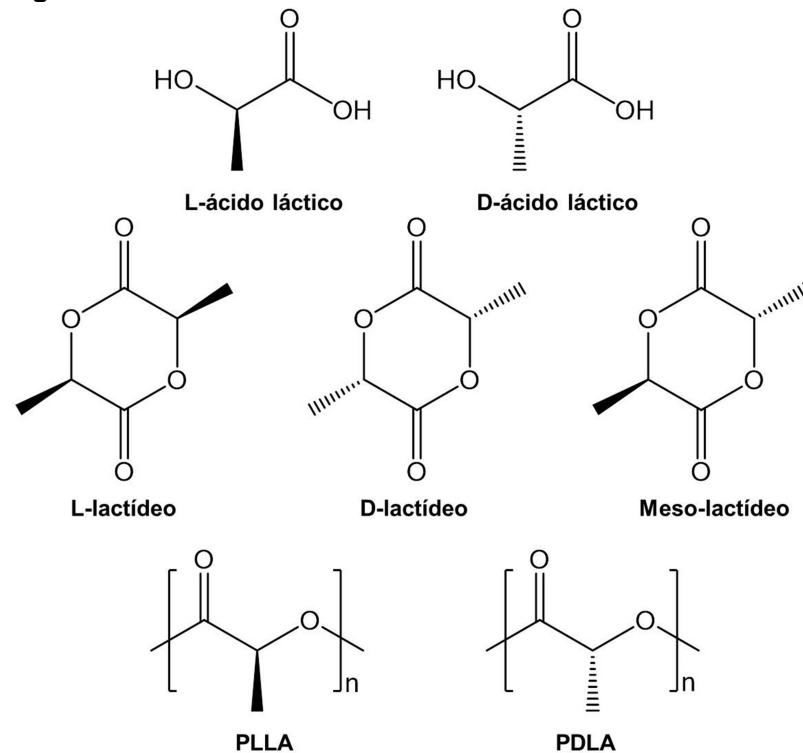
O ácido láctico existe na forma de dois estereoisômeros na natureza: L-ácido láctico e D-ácido láctico (19), que originam o L-lactídeo e o D-lactídeo, capazes de produzir o PLLA e o PDLA, respectivamente (Fig. 7). O ponto de fusão, a cristalinidade, a resistência mecânica, entre outras propriedades do polímero final dependem das proporções entre os estereoisômeros na cadeia e da massa molar (20).

O PLA é considerado um polímero de fonte renovável, já que o monômero ácido láctico é produzido pela fermentação de alimentos que contenham amido, como por exemplo, o milho (18,19). Além disso, o PLA é amplamente conhecido como biopolímero, pois é biocompatível, biocompostável, biodegradável e possui baixa toxicidade (19,20). Como o PLA apresenta propriedades mecânicas similares a de polímeros muito relevantes na indústria como poliestireno, poli(tereftalato de etileno), polietileno e polipropileno (19,21,22), ele possui múltiplas finalidades.

Na literatura são encontradas muitas aplicações de materiais com PLA: na engenharia de tecidos (23,24,25), devido às características de biomaterial; como blendas poliméricas com estireno, policarbonatos, poliolefinas para modificação das propriedades mecânicas (26); como embalagens de alimentos, em função da baixa toxicidade (27) e, atualmente, tem recebido ênfase na área de impressão 3D (25,28,29). Na área de síntese de polímeros existem algumas publicações nas quais

macromônmeros de oligo(lactídeo) são feitos para copolimerização com outros monômeros como estireno (30) e acrilato/metacrilato (31).

Figura 7 – Estereoisômeros do ácido láctico e seus derivados.



2.4 Copolimerização PAM-PLA

Poucos copolímeros de PAM com PLA são reportados na literatura, possivelmente em razão da diferença de polaridade entre os monômeros e da maior dificuldade no momento da síntese.

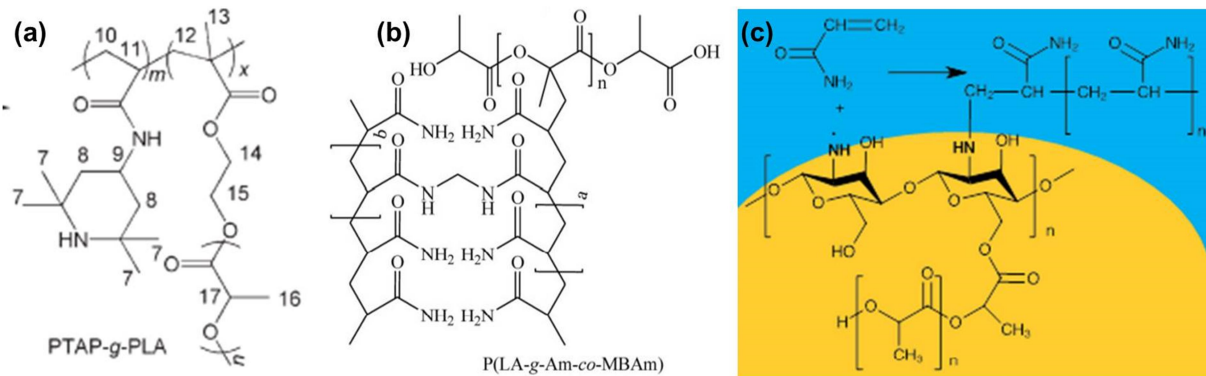
No trabalho que Zhuang e colaboradores (32) publicaram foi realizada a síntese de um macromônmero de PLA pela abertura de anel do L-lactídeo na presença de metacrilato de 2-hidroxi-etila, que foi copolimerizado com N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)acrilamida dando origem a um copolímero potencialmente biodegradável e eletroativo (Fig. 8a).

No artigo de Rahman e Opaprakasit (33) filmes de poli(lactídeo) foram graftizados com acrilamida com auxílio de N,N'-metilenobisacrilamida como agente de reticulação, para uso como substrato para cultura de células e absorventes sensíveis ao pH (Fig. 8b).

Chawathe e colaboradores (34) reportaram o desenvolvimento de polímeros híbridos do tipo escova, com a cadeia principal composta por quitosana, que é

enxertada com PLA através da abertura de anel do D,L-lactídeo interfacial. Posteriormente, a poliacrilamida é enxertada ao polímero via polimerização radicalar, formando uma estrutura híbrida com cadeias laterais hidrofóbicas de PLA e cadeias laterais hidrofílicas de PAM (Fig. 8c).

Figura 8 – Copolímeros PAM-PLA encontrados na literatura.



Como descrito, os copolímeros de PAM com PLA possuem aplicações distintas e bastante específicas, o que mostra que ainda podem ser investigados em consequência do seu potencial.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi a síntese de novos copolímeros de acrilamida com oligo(lactídeo) para possível aplicação na exploração de petróleo.

3.1 Objetivos específicos

Sintetizar macromônômeros de oligo(lactídeo) com cinco unidades repetitivas;

Realizar a copolimerização de 2, 5 e 10 %mol dos macromônômeros com o monômero acrilamida;

Realizar a homopolimerização da acrilamida no mesmo meio reacional das copolimerizações;

Avaliar a viscosidade dinâmica dos materiais em meio aquoso.

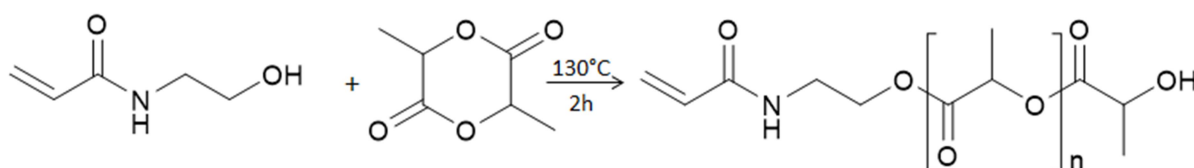
4 METODOLOGIA

4.1 Síntese dos macromônômeros de oligo(lactídeo)

A síntese dos dois macromônômeros com cinco unidades (M1 e M2) foi conduzida via reação de abertura de anel do L-lactídeo (Fig. 9), usando como

iniciador a acrilamida de 2-hidróxietila e como catalisador octanoato de estanho, nas proporções molares de 2,5:1:0,0025, respectivamente. O L-lactídeo foi pesado em um balão (previamente seco) de 50 mL, mantendo-o sempre sob gás inerte para evitar a absorção de água, em seguida foi aquecido à temperatura de 130 °C até completa fusão. Após a fusão do lactídeo, foi adicionada uma solução (previamente borbulhada) do iniciador com o catalisador e a reação realizada por 2 h, com agitação magnética.

Figura 9 – Esquema geral da síntese dos macromônômeros via reação de abertura de anel do lactídeo.



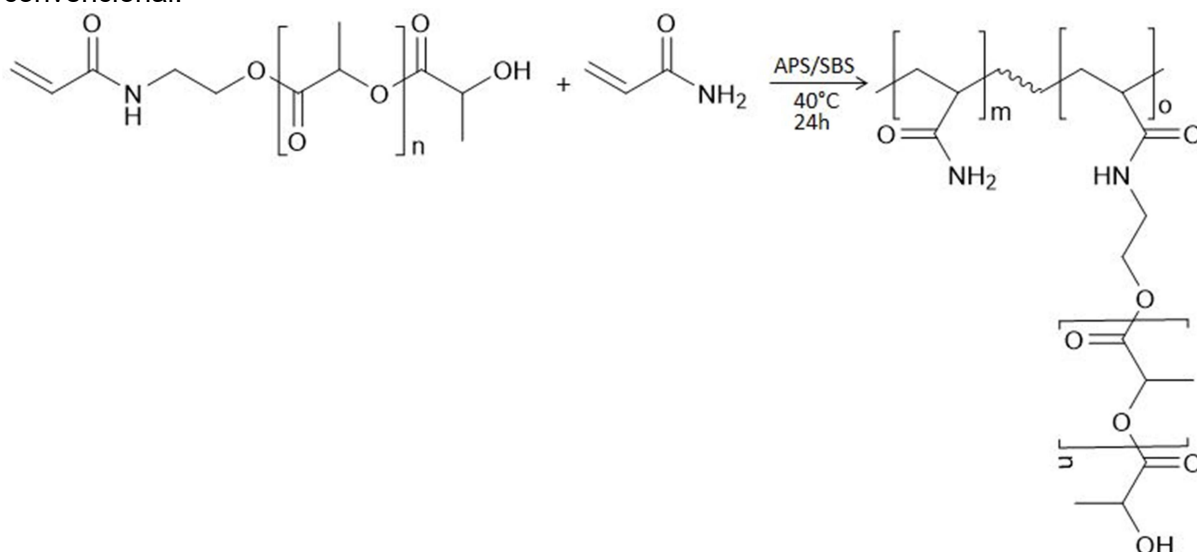
4.2 Copolimerizações dos macromônômeros de oligo(lactídeo) com acrilamida

4.2.1 Mistura de solventes THF/H₂O

A síntese dos copolímeros foi conduzida via polimerização radicalar convencional (Fig. 10). Com o produto da reação M1 foram sintetizados três copolímeros: M1-2, M1-5 e M1-10, onde foram introduzidos 2, 5 e 10 % em mol de M1, respectivamente. Além disso, foi sintetizada uma poli(acrilamida), sem introdução de macromônômero e com as mesmas condições reacionais, para futuras comparações: M1-0.

O procedimento seguido para as três reações foi o mesmo: uma determinada quantidade de macromônômero foi solubilizada em THF e a acrilamida, em um frasco separado, foi pesada e solubilizada em H₂O. As frações foram misturadas formando uma solução H₂O:THF (1:1 v/v), sendo que a concentração dos monômeros nessa solução era de 10 % (m/v). A mistura foi borbulhada com gás inerte por cerca de 1 h, após esse tempo, foi adicionado o sistema catalítico redox: iniciador persulfato de amônio com redutor inorgânico bissulfito de sódio, gerando um ânion radical capaz de iniciar a polimerização, ambos a 0,025 % em mol em relação aos monômeros. A reação foi conduzida a temperatura de 40 °C, durante 24 h, sob agitação magnética. Para interromper a reação, o balão foi aberto e deixado em contato ao ar (atmosfera oxidante). À solução final foi adicionada água para diluir e facilitar a precipitação do polímero, realizada em acetona. O polímero foi seco em estufa a 60 °C por pelo menos 48 h, resultando em um sólido branco.

Figura 10 – Esquema geral da síntese dos copolímeros via polimerização radicalar convencional.



4.2.2 Mistura de solventes MeOH/H₂O

A metodologia para a síntese desses copolímeros é a mesma descrita acima, entretanto o macromonômero utilizado foi o M2. Nessas sínteses foi utilizado metanol ao invés de THF, para verificar a influência do solvente na copolimerização. Foram sintetizados três copolímeros: M2-2, M2-5 e M2-10, onde foram introduzidos 2, 5 e 10 % em mol do macromonômero M2, respectivamente. Assim como para outra mistura de solventes, foi sintetizada uma poliacrilamida pura para posteriores comparações: M2-0.

4.3 Caracterizações

Os macromonômeros obtidos foram caracterizados por RMN ¹H Bruker 400 MHz da CA/IQ em clorofórmio deuterado para determinação das unidades repetitivas e confirmação da sua estrutura. Foram caracterizados também por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) no equipamento Viscotek com módulo SEC max VE-2001, equipado com múltiplo detector TDA402 e colunas Shodex (806M, 805L, 804L, and 803L), usando como eluente THF, na vazão de 1mL min⁻¹. A massa molar foi determinada empregando curva de calibração com padrões de poliestireno na faixa de 0,5 a 4×10³ kg mol⁻¹.

Os copolímeros foram caracterizados por RMN ¹H Bruker 400 MHz da CA/IQ em água deuterada para verificar a incorporação do macromonômero no copolímero. Foram caracterizados também por SEC, usando como eluente uma solução de NaNO₃ 0,1 M. Para investigação reológica, as amostras foram preparadas em água,

com diferentes concentrações de polímero. Foi usado Reômetro ARES-G2, utilizando o método *flow ramp* à 30 °C, em uma taxa de cisalhamento de 0,0 a 300,0 s⁻¹. O valor de viscosidade dinâmica foi determinado pela média dos últimos cinquenta pontos da curva.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos macromônômeros de oligo(lactídeo)

Na Tabela 2 está apresentado o resumo dos resultados das sínteses dos macromônômeros – M1 e M2. Através dos espectros de RMN ¹H (Fig. 11) foi determinada a quantidade de unidades repetitivas de cada um dos macromônômeros pela equação 1, a qual é calculada através da soma das integrais dos sinais E e A, em 5,18 e 4,36 ppm respectivamente, que são referentes aos hidrogênios dos CH do macromônômero, dividida pela integral do pico J, em 5,66 ppm, referente a um dos hidrogênios alílicos. Por RMN ¹H também foi determinada a conversão de monômero em oligômero pela equação 2, na qual a soma da integral dos picos E e A é dividida por ela mesma mais a integral do sinal X, em 5,07 ppm, referente aos hidrogênios dos CH do monômero cíclico lactídeo.

Tabela 2 – Resultados das sínteses dos macromônômeros.

Reação	Unidades ¹	Conversão (%) ¹	Mn (g mol ⁻¹) ²	Đ ²
M1	4,2	83	651	1,2
M2	4,8	80	462	1,3

¹ Determinado por RMN ¹H

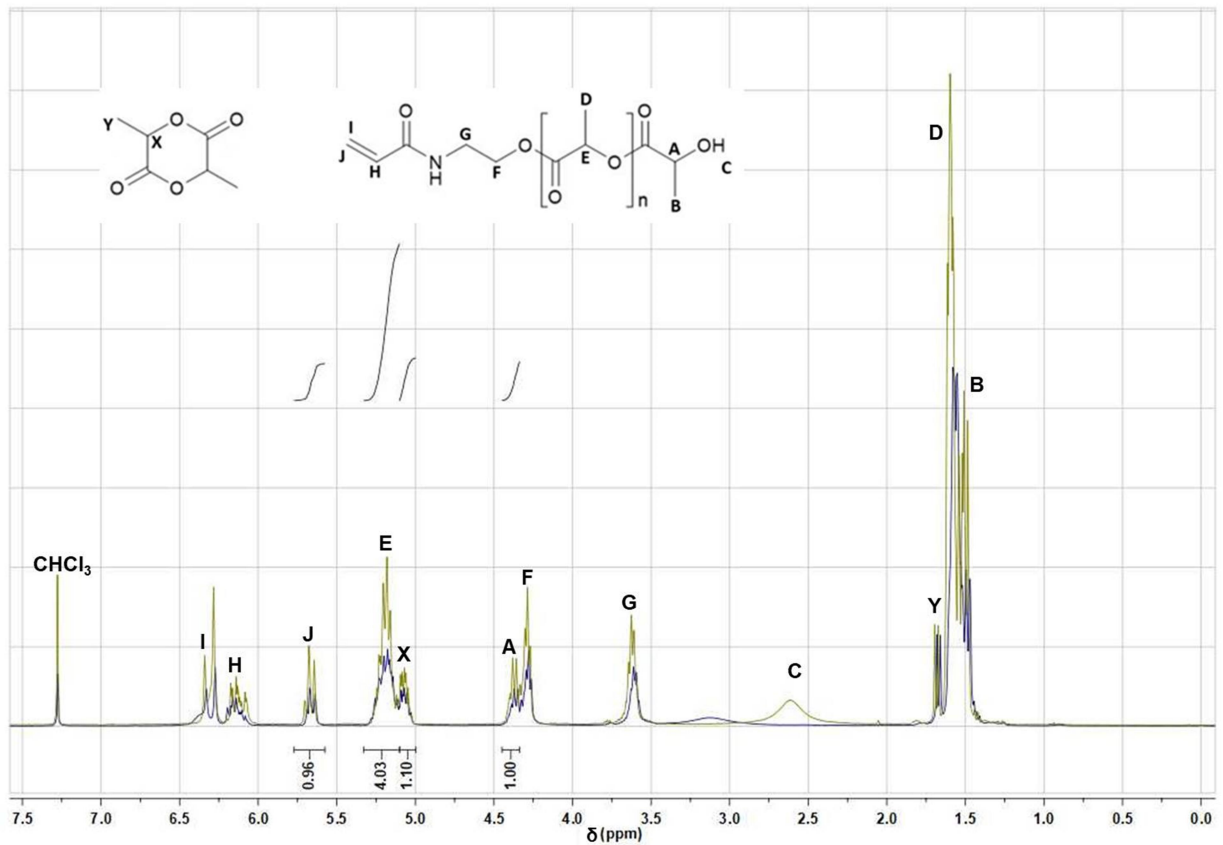
² Obtido por SEC

As conversões ficaram em torno de 80 % para ambos macromônômeros, o que está de acordo com o descrito na literatura (30). Isso indica que a reação foi efetiva e que pouco monômero restou da polimerização. As unidades repetitivas dos oligômeros calculadas por RMN ¹H foram coerentes com as cinco unidades repetitivas teóricas, previstas através da razão molar dos reagentes.

Através dos cromatogramas de SEC (Fig. 12) foi determinada a massa molar numérica média dos macromônômeros. Eram esperadas, teoricamente, massas de 475 g mol⁻¹, considerando a massa molar da unidade repetitiva, grau de polimerização e massa molar do iniciador. Os resultados ficaram próximos do previsto como pode ser observado na tabela 2, apesar do volume hidrodinâmico do oligo(lactídeo) ser diferente dos padrões de poliestireno. Além disso, as

dispersidades dos macromônmeros foram inferiores a 1,3 indicando que houve controle da polimerização. É possível observar que os cromatogramas não são monomodais, isso ocorre provavelmente devido à detecção do equipamento que consegue diferenciar as cadeias do oligômero que possuem diferentes unidades repetitivas.

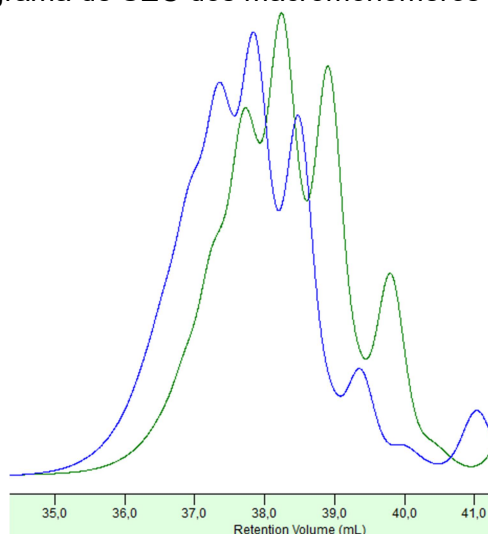
Figura 11 – Espectros de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) dos macromônmeros M1 (azul) e M2 (verde).



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

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

Figura 12 – Cromatograma de SEC dos macromônômeros M1 (azul) e M2 (verde).



Não foi necessário realizar uma etapa de purificação dos macromônômeros visto que os resultados foram bastante satisfatórios, por isso seguiu-se com as copolimerizações com a acrilamida.

5.2 Copolimerizações dos macromônômeros de oligo(lactídeo) com acrilamida

5.2.1 Mistura de solventes THF/H₂O

Devido à diferença de solubilidade do macromônômero (hidrofóbico) e da acrilamida (hidrofílica), as copolimerizações foram realizadas na mistura THF/H₂O (1:1) a fim de garantir a copolimerização em meio homogêneo. Entretanto, observou-se durante as copolimerizações que o meio reacional ficava turvo com o tempo devido a menor solubilidade do copolímero formado na mistura THF/H₂O. Na tabela 3 são mostrados os resultados obtidos das reações de copolimerização entre o macromônômero M1 e o monômero acrilamida, além do homopolímero da acrilamida (M1-0) sintetizado nas mesmas condições reacionais.

Tabela 3 – Resultados das sínteses dos copolímeros com a M1 e do homopolímero de acrilamida.

Reação	Conversão (%) ¹	Mn (g mol ⁻¹)	Đ	M1 ^{Teo} (mol %)	M1 ^{Exp} (mol %)
M1-0	100	33400	4,4	0	0
M1-2	78	37600	3,2	2	1,3
M1-5	65	43400	3,0	5	3,9
M1-10	65	39500	3,2	10	8,1

¹ Conversão mássica

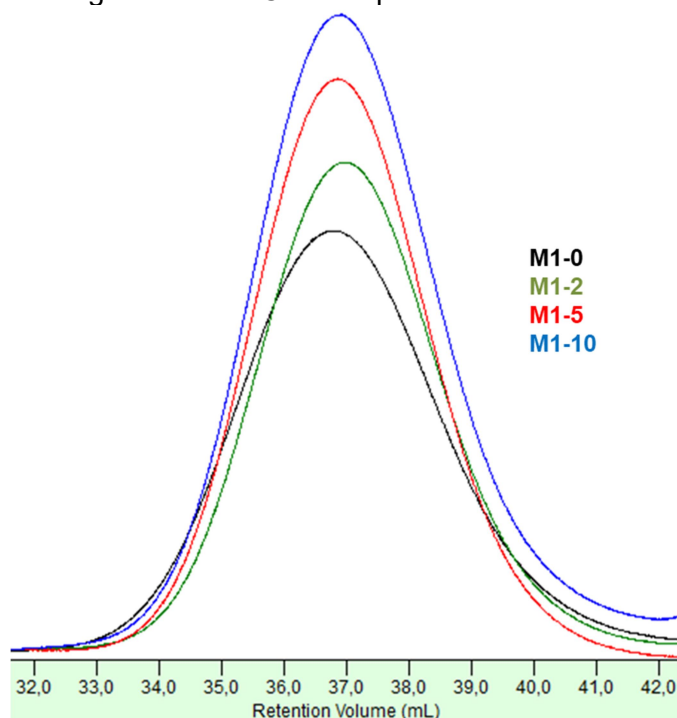
^{Teo} Determinada pela razão molar dos reagentes

^{Exp} Determinada por RMN ¹H

Como os copolímeros foram precipitados em acetona para retirada do monômero que não reagiu, a conversão é mássica, isso é, a massa de copolímero seco obtido no final é dividida pela massa inicial dos comonômeros. Pode-se observar uma diminuição da conversão com o aumento da quantidade do macromonômero (M1), indicando que há uma influência da quantidade dele no meio reacional, o que é de se esperar visto que ele é hidrofóbico e que há uma diferença de reatividade comparando com a acrilamida. O menor rendimento obtido nas copolimerizações em relação ao homopolímero de acrilamida (M1-0) também pode estar relacionado com a menor solubilidade do copolímero final no meio reacional (THF/água). Ainda assim, as conversões ficaram superiores a 65 %.

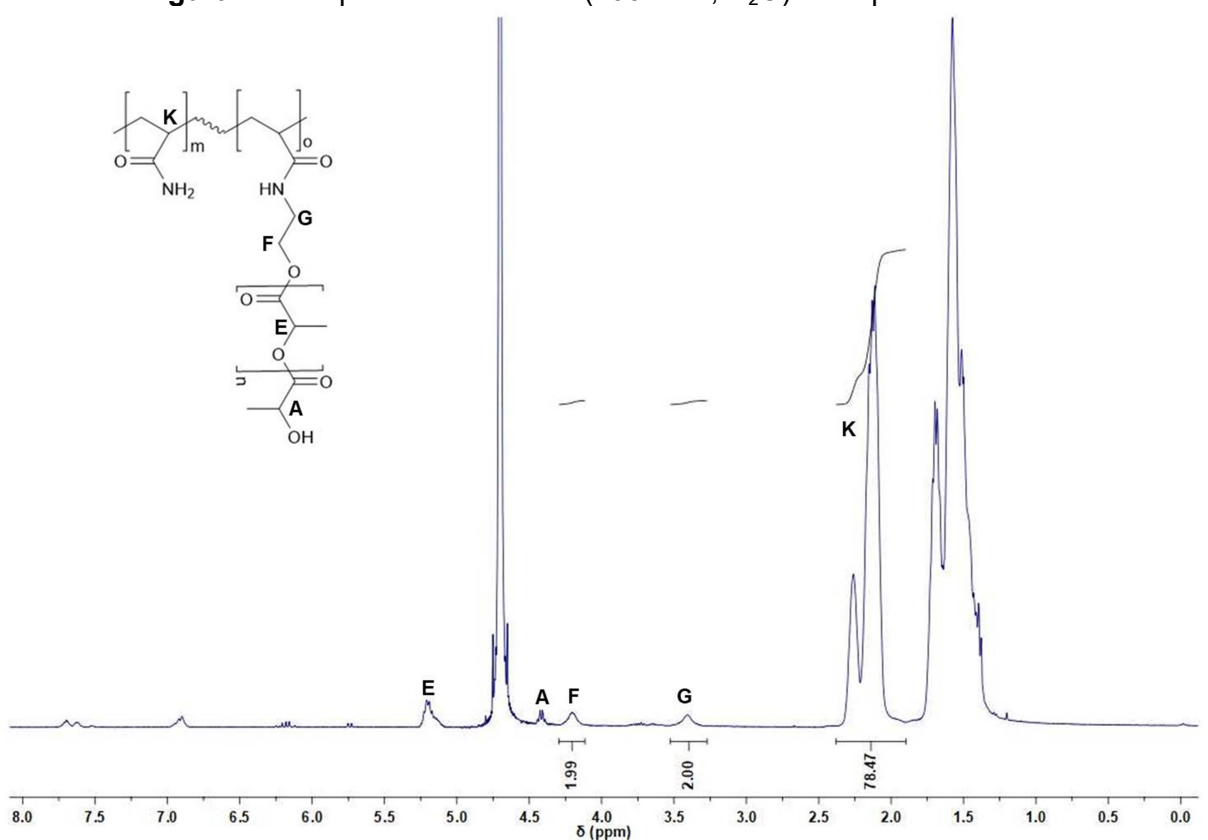
Através do SEC foram obtidas as massas molares que ficaram entre 33000 e 43000 g mol⁻¹. Pelos cromatogramas (Figura 13) é visível que elas são semelhantes, o que era previsto, pois se utilizou a mesma concentração de iniciador e condições reacionais. As dispersidades também foram obtidas via SEC, sendo que os copolímeros apresentaram uma dispersidade em torno de 3,0, inferior a da poli(acrilamida) pura.

Figura 13 – Cromatograma de SEC dos copolímeros com o macromonômero M1.



Na figura 14 é apresentado o espectro de RMN ^1H do copolímero M1-2, onde observa-se os sinais referentes aos hidrogênios metilênicos e metínicos da unidade acrilamida na região de 1,0-2,5 ppm e na região de 6,5-8,0 ppm os hidrogênios do grupo amida (-CONH₂). No espectro são observados os picos do CH do oligo(lactídeo) em 4,42 e 5,20 ppm, mostrando que não houve hidrólise do mesmo. O teor de macromonômero incorporado no copolímero foi calculado através da equação 3, cuja integração dos picos F e G referentes aos CH₂ da cadeia lateral do macromonômero em 4,16 e 3,37 ppm mostram que houve uma incorporação praticamente quantitativa nos copolímeros.

Figura 14 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, D₂O) do copolímero M1-2.



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

As viscosidades dinâmicas das soluções aquosas dos copolímeros em diferentes concentrações são apresentadas na tabela 4. Para todos os polímeros sintetizados no meio reacional THF/água as viscosidades dinâmicas na concentração de 10 g L⁻¹ ficaram em torno de 1,4 cP, incluindo a poli(acrilamida) pura (M1-0). Uma diferença relevante dos valores de viscosidade dinâmica dos copolímeros em relação a da

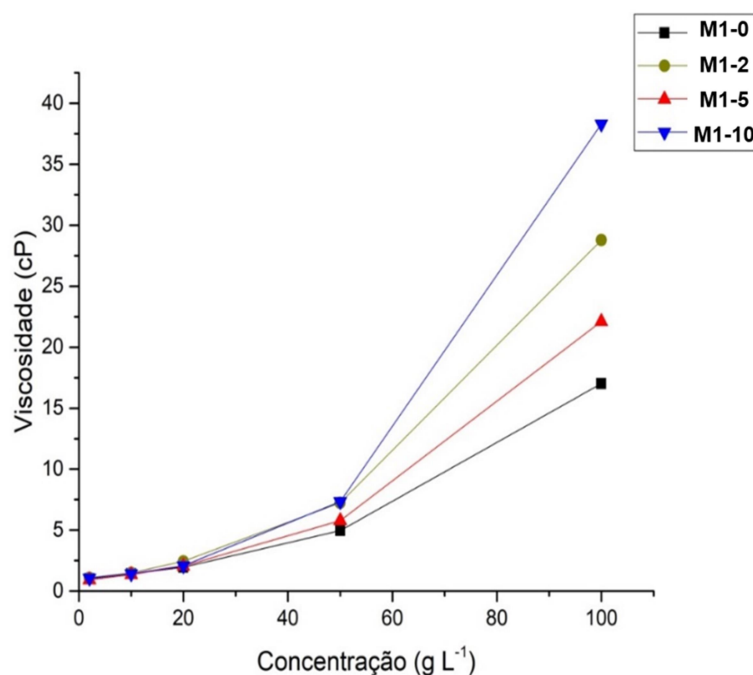
poli(acrilamida) pura somente é observada a partir da concentração de 20 g L⁻¹, conforme mostrado na figura 15. Na concentração de 100 g L⁻¹ a poli(acrilamida) pura (M1-0) apresentou 17,0 cP enquanto a reação com 10 mol % de oligo(lactídeo) (M1-10) apresentou 38,3 cP, valor aproximadamente 100 % maior, o que poderia indicar a presença de interações hidrofóbicas.

Todavia, estes valores de viscosidade são muito inferiores aos valores esperados para uma poli(acrilamida) hidrofobicamente modificada comercial¹ que já é aplicada na exploração de petróleo, a qual apresenta uma viscosidade dinâmica na concentração de 2 g L⁻¹ de 10,6 cP à 30 °C em solução salina 3 g L⁻¹.

Tabela 4 – Viscosidade dinâmica dos copolímeros, com o M1, em diferentes concentrações utilizando o método *flow ramp* à 30 °C.

Reação	Viscosidade (cP)				
	2 g L ⁻¹	10 g L ⁻¹	20 g L ⁻¹	50 g L ⁻¹	100 g L ⁻¹
M1-0	1,02	1,42	1,96	4,95	17,0
M1-2	1,08	1,49	2,42	7,24	28,8
M1-5	0,93	1,35	2,06	5,78	22,1
M1-10	1,06	1,43	2,07	7,33	38,3

Figura 15 – Viscosidade dinâmica em função da concentração dos copolímeros sintetizados com o M1.



Sabendo que a poli(acrilamida) apresenta uma maior solubilidade na mistura de solventes MeOH/água, foram realizadas reações de copolimerização nesse meio

¹ Padrão fornecido pela Petrobrás.

reacional, visando o aumento das massas molares e, por consequência, das viscosidades dinâmicas em meio aquoso.

5.2.2 Mistura de solventes MeOH/H₂O

Na tabela 5 são mostrados os resultados obtidos das reações de copolimerização entre o macromonômero M2 e a acrilamida, além da reação de homopolimerização da acrilamida (M2-0) realizada nas mesmas condições reacionais.

Tabela 5 – Resultados das sínteses dos copolímeros com o M2 e do homopolímero de acrilamida.

Reação	Conversão (%) ¹	Mn (g mol ⁻¹)	Đ	M2 ^{Teo} (mol %)	M2 ^{Exp} (mol %)
M2-0	89	206000	3,3	0	-
M2-2	96	195000	4,3	2	1,9
M2-5	78	216000	4,0	5	1,3
M2-10	35	190000	4,0	10	6,5

¹ Conversão mássica

^{Teo} Determinada pela razão molar dos reagentes

^{Exp} Determinada por RMN ¹H

A conversão foi obtida da mesma maneira descrita na seção anterior e o mesmo comportamento foi observado: houve diminuição da conversão com o aumento da quantidade de macromonômero (M2). Entretanto, é possível observar que as conversões foram maiores do que no meio reacional THF/água, o que pode estar relacionado com a melhor solubilidade do copolímero na mistura de solventes MeOH/água. A única exceção é a reação M2-10, que teve um rendimento de 35 %, possivelmente em função da maior quantidade de macromonômero incorporada no copolímero e por consequência menor solubilidade deste no meio reacional.

Através do SEC foi observado que as massas molares dos copolímeros ficaram na ordem de 10⁵ g mol⁻¹. Os cromatogramas (Fig. 16) apresentaram uma distribuição monomodal e as dispersidades ficaram em torno de 4,0, superiores a da poli(acrilamida) pura. Os valores de massa molar observados são consideravelmente maiores do que os obtidos empregando a mesma concentração de iniciador nas copolimerizações em meio reacional THF/água, o que está de acordo com o esperado já que a solubilidade do copolímero é maior na mistura MeOH/água.

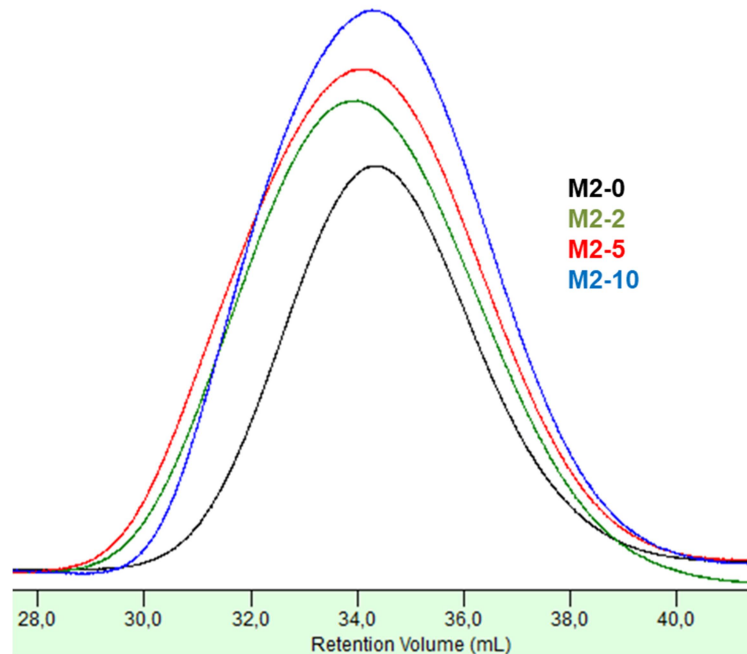
O cálculo de incorporação de macromonômero nos copolímeros foi feito por RMN ¹H, da mesma forma que na seção anterior. Diferentemente das reações em

THF/água, houve incorporação quantitativa de macromonômero somente para a copolimerização com 2 mol % (M2-2).

A tabela 6 apresenta as viscosidades dinâmicas das soluções aquosas dos copolímeros em diferentes concentrações. Como esperado, devido ao aumento de uma ordem de grandeza das massas molares, um acréscimo dos valores de viscosidade dinâmica superior a 500 % em relação aos copolímeros obtidos em THF/água foi alcançado.

Comparando as poliacrilamidas modificadas com a pura (M2-0), diferenças relevantes na viscosidade dinâmica já são observadas a partir de concentrações mais baixas: em 10 g L⁻¹ a poliacrilamida pura (M2-0) apresentou 4,33 cP, enquanto a reação com 10 mol % de oligo(lactídeo) (M2-10) apresentou 9,40 cP, como se pode observar mais claramente na Figura 15. Alcançou-se um valor 670 % superior na concentração de 50 g L⁻¹ para a amostra M2-10 quando comparada a poli(acrilamida) (M2-0), causado pela presença de interações hidrofóbicas, já que a massa molar das amostras é semelhante.

Figura 16 – Cromatograma de SEC dos copolímeros com o macromonômero M2.



Estes valores já são mais próximos do obtido para o padrão comercial poliacrilamida hidrofobicamente modificada. A viscosidade dinâmica da amostra M2-10 não pode ser determinada na concentração 100 g L⁻¹ devido ao seu baixo

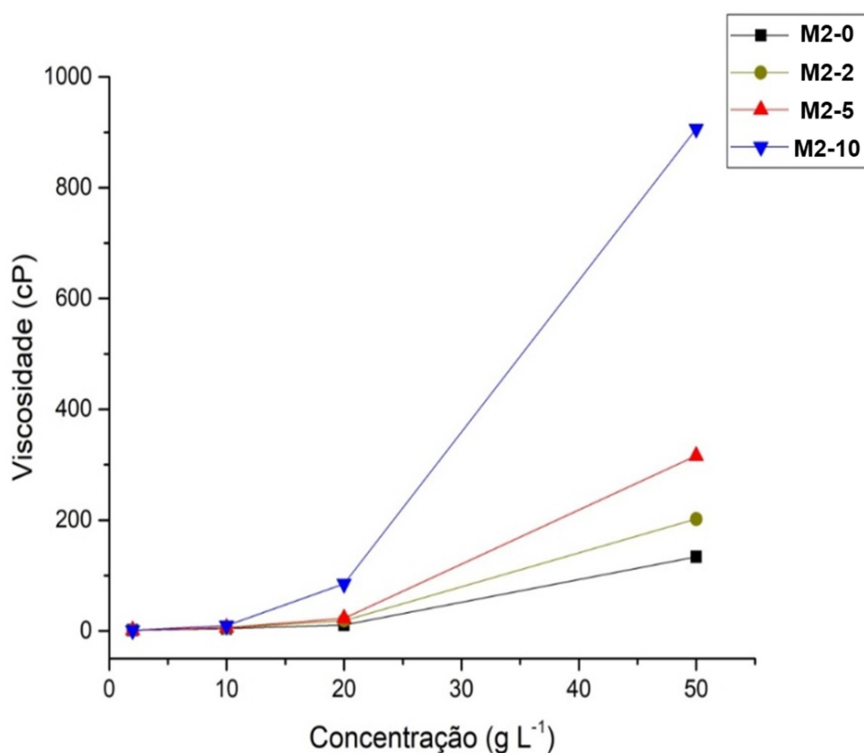
rendimento. A amostra M2-5 a 100 g L^{-1} preparada para reologia ficou tão viscosa que não foi possível determinar a viscosidade pelo mesmo método das outras.

Tabela 6 – Viscosidade dinâmica dos copolímeros, com o M2, em diferentes concentrações utilizando o método *flow ramp* à $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Reação	Viscosidade (cP)				
	2 g L^{-1}	10 g L^{-1}	20 g L^{-1}	50 g L^{-1}	100 g L^{-1}
M2-0	1,25	4,33	11,0	134	1280
M2-2	1,24	5,33	18,5	202	1507
M2-5	1,40	5,74	22,6	316	ND
M2-10	1,01	9,40	85,0	906	ND

ND: não determinado

Figura 17 – Viscosidade dinâmica em função da concentração dos copolímeros sintetizados com o M2.



6 CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar macromônômeros de oligo (lactídeo), assim como realizar a copolimerização deles com o monômero acrilamida em diferentes proporções e meios reacionais.

Os copolímeros sintetizados no meio THF/água apresentaram valores de viscosidade dinâmica em meio aquoso nas menores concentrações muito abaixo do padrão comercial, então seria necessária uma concentração de copolímero muito

alta para que altas viscosidades fosse alcançadas, o que não seria economicamente viável e por consequência não seriam os mais indicados para aplicação na exploração de petróleo.

Em relação aos copolímeros sintetizados no meio THF/água, os copolímeros sintetizados no meio MeOH/água tiveram maiores valores de viscosidade dinâmica. Para esses copolímeros ficou bastante claro que a maior incorporação do macromonômero de oligo(lactídeo) levou a maiores viscosidades dinâmicas, a ponto de na concentração de 10 g L^{-1} a reação que contém 10 %mol do macromonômero já apresentar um valor de viscosidade dinâmica muito mais próximo do padrão comercial. Para a aplicação final dos materiais ainda são necessárias maiores investigações a fim de alcançar viscosidades dinâmicas maiores, com menores concentrações de polímero, para que o processo seja viável.

Uma possível alternativa seria realizar a síntese dos copolímeros pela polimerização micelar, que é feita em água na presença de um surfactante. A tendência é que solubilidade do macromonômero no meio reacional seja maior, assim como as massas molares, e isso consequentemente aumentaria a viscosidade dinâmica dos copolímeros em solução aquosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCOTT, A. J.; ROMERO-ZÉRON, L.; PENLIDIS, A. Evaluation of polymeric materials for chemical enhanced oil recovery. *Processes*, Canada, v. 8, p. 361, 2020.
2. DRUETTA, P.; RAFFA, P.; PICCHIONI, F. Chemical enhanced oil recovery and the role of Chemical product design. *Applied Energy*, Netherlands, v. 252, p. 113480, 2019.
3. SEN, R. Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR. *Progress in Energy and Combustion Science*, India, v. 34, p. 714-724, 2008.
4. KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: Challenges & opportunities. *World Pet. Counc. Off. Publ.* Saudi Arabia, p. 64–69, 2010.
5. EL-HOSHOUDY, A. N. *et al.* Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery – Article review. *Egyptian Journal Of Petroleum*, Egypt, v. 26, n. 3, p. 757-762, 2017.
6. WEI, B.; ROMERO-ZÉRON, L.; RODRIGUE, D. Mechanical properties and flow behavior of polymers for enhanced oil recovery. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Canada, v. 53, p. 625-644, 2014.
7. GBADAMOSI, A. O. *et al.* Na overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. *International Nano Letters*, v. 9, p. 171-202, 2019.
8. VOLPERT, E.; SELB, J.; CANDAU, F. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization. *Macromolecules*, France, v. 29, p.1452-1463, 1996.
9. KOBITSKAYA, E. *Synthesis of hydrophobically modified polyacrylamide in inverse miniemulsion*. 2008. 103 p., Dissertation (Doktorgrades Dr. Rer. Nat. Der Fakultät für Naturwissenschaften) – Universität Ulm, Ulm, 2008.
10. LAI, N. *et al.* A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. *Journal of Applied Polymer Science*, China, v. 129, n. 4, p. 1888-1896, 2013.
11. VIKEN, A.L. *et al.* Thermothickening and salinity tolerant hydrophobically modified polyacrylamides for polymer flooding. *Energy Fuels*, Norway, v. 32, p. 10421-10427, 2018.
12. YE, Z. *et al.* Hydrophobically associating acrylamide-based copolymer for chemically enhanced oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, China, v.130, n. 4, p. 2901-2911, 2013.
13. YE, Z. *et al.* Synthesis and characterization of a water-soluble sulfonates copolymer of acrylamide and N-allylbenzamide as enhanced oil recovery chemical. *Journal of Applied Polymer Science*, China, v. 128, n. 3, p. 2003-2011, 2013.
14. CAMAIL, M. *et al.* Synthesis of N-alkyl- and N-arylalkylacrylamides and micellar copolymerization with acrylamide. *European Polymer Journal*, France, v. 36, n. 9, p. 1853-1863, 2000.
15. MA, G. *et al.* Preparation, rheological and drag reduction of hydrophobically associating polyacrylamide polymer. *Journal of Dispersion Science and Technology*, China, v. 40, n. 2, p. 171-178, 2019.
16. LI, F. *et al.* Synthesis, evaluation and aqueous solution behavior of the cationic fluorinated hydrophobically associating polyacrylamide. *Journal of Polymer Research*, China, v. 26, n. 35, 2019.
17. ZHONG, C. *et al.* Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer fo enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin*, China, v. 62, p. 79-89, 2009.

18. HU, Y. *et al.* Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials*, China, v. 9, n. 3, p. 133, 2016.
19. KARAMANLIOGLU, M.; PREZIOSI, R.; ROBSON, G. D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): a review. *Polymer Degradation and Stability*, Manchester, v. 137, p. 122-130, 2017.
20. JAHNO, V. D. Síntese e caracterização do poli(L-ácido láctico) para uso como biomaterial. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
21. LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, USA, v. 59, n. 1-3, p. 145-152, 1998.
22. AURAS, R. A. *et al.* Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, USA, v. 19, n. 2, p. 123-135, 2003.
23. WANG, L. *et al.* Electrospun conductive nanofibrous scaffolds for engineering cardiac tissue and 3D bioactuators. *Acta Biomaterialia*, USA, v. 59, p. 68-81, 2017.
24. ABUDULA, T. *et al.* Electrospun cellulose nano fibril reinforced PLA/PBS composite scaffold for vascular tissue engineering. *Journal of Polymer Research*, Saudi Arabia, v. 26, n. 110, 2019.
25. MENG, C. *et al.* Preparation and characterization of PLA film/3D printing composite scaffold for tissue engineering application. *Fibers and Polymers*, China, v. 21, n. 4, p. 709-716, 2020.
26. HAMAD, K. *et al.* Polylactic acid blends: the future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science*, South Korea, v. 85, p. 83-127, 2018.
27. ARRIETA, M. P. *et al.* On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packing applications. *Materials*, Spain, v. 10, n. 9, p. 1008, 2017.
28. FERREIRA, R. T. L. *et al.* Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. *Composites Part B: Engineering*, Brazil, v. 124, p. 88-100, 2017.
29. SONG, Y. *et al.* Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA. *Materials and Design*, UK, v. 123, p. 154-164, 2017.
30. ROONEY, T. R.; MONYATSI, O.; HUTCHINSON, R. A. Polyester macromonomer synthesis and radical copolymerization kinetics with styrene. *Macromolecules*, Canada, v. 50, n. 3, p. 784-795, 2017.
31. YOUNES, G. R. *et al.* Structure modifications of hydrolytically-degradable polymer flocculant for improved water recovery from mature fine tailings. *Industrial Engineering Chemistry Research*, Canada, v. 57, n. 32, p. 10809-10822, 2018.
32. ZHUANG, X. *et al.* Biodegradable and electroactive TEMPO-substituted acrylamide/lactide copolymers. *Macromolecular Bioscience*, China, v. 10, n. 10, p. 1203-1209, 2010.
33. RAHMAN, M.; OPAPRAKASIT, P. Quantitative analysis of polyacrylamide grafted on polylactide film surfaces employing spectroscopic techniques. *Applied Spectroscopy*, Thailand, v. 71, n. 11, p. 2457-2468, 2017.
34. CHAWATHE *et al.* Design of hybrid molecular brushes with reversible surface adaptability on exposure to specific solvents. *Biointerphases*, USA, v. 13, n. 4, 2018.