



Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves

**Efeito da degradação por hidrólise na
quantificação da poliacrilamida sulfonada por
SEC-UV**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em
Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Aurora Pérez Gramatges
Coorientador: Prof. Jones Limberger

Rio de Janeiro, Setembro de 2024



Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves

Efeito da degradação por hidrólise na quantificação da poliacrilamida sulfonada por SEC-UV

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Aurora Pérez Gramatges

Orientadora
Departamento de Química, PUC-Rio

Prof. Jones Limberger

Coorientador
Departamento de Química, PUC-Rio

Carlos German Massone

Departamento de Química, PUC-Rio

Elizabete Fernandes Lucas

IMA, UFRJ

Nathaniel Terra Telles Souza

SNF

Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP

Rio de Janeiro, 17 de setembro de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves

Graduou-se em Engenharia Química na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2017. Mestre em Química pela PUC Rio. Atua na área de físico química de colóides, principalmente com formulações contendo surfactantes e polímeros para aplicação em recuperação avançada de petróleo (EOR).

Ficha catalográfica

Gonçalves, Cecília Cavalcanti Ribeiro

Efeito da degradação por hidrólise na quantificação da poli(acrilamida sulfonada) por SEC-UV / Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; co-orientador: Jones Limberger. – 2024.

109 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. PAM-AMPS. 3. SEC-UV. 4. Degradação por hidrólise. 5. Quantificação. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Limberger, Jones. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que contribuíram para a realização deste trabalho de doutorado.

Primeiramente, agradeço aos meus orientadores, Aurora Perez-Gramatges e Jones Limberger, por sua orientação inestimável, apoio contínuo e encorajamento ao longo de toda a pesquisa. Seus conhecimentos e dedicação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos colegas e amigos do LASURF, cuja colaboração e camaradagem tornaram o ambiente de trabalho mais enriquecedor e agradável. Em especial, sou grato à Angela, Eduardo, Maqueira, Daniel e Brenda pelo apoio técnico e moral.

Minha gratidão também se estende à minha família e amigos por seu amor, paciência e compreensão ao longo desta jornada. O apoio constante foi um pilar essencial para o sucesso deste trabalho.

Gostaria de reconhecer as instituições e agências de fomento CAPES, CNPq e Faperj pelo apoio financeiro e infraestrutura, que foram cruciais para a realização desta pesquisa.

Às empresas que contribuíram com material para a realização do trabalho. À Equinor pelo apoio financeiro e infraestrutura e à SNF que, gentilmente, cedeu amostras de polímero utilizadas neste trabalho.

E, por fim, à PUC-Rio pela bolsa de isenção e ao Programa de Pós-graduação de Química pela disponibilização da Central Analítica e apoio durante todo o trabalho. Em especial, sou grata ao Diogo e Rodrigo pelo apoio técnico e moral.

A todos, meu sincero agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Gonçalves, Cecília Cavalcanti; Limberger, Jones; Pérez-Gramatges, Aurora. **Efeito da degradação por hidrólise na quantificação da poliacrilamida sulfonada por SEC-UV**. Rio de Janeiro, 2024. 109p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A quantificação da poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) por cromatografia de exclusão de tamanho com detecção ultravioleta (SEC-UV) é amplamente utilizada para monitorar processos de recuperação avançada de petróleo (EOR) e o descarte de água. No entanto, não é discutido na literatura como a degradação por hidrólise durante o processo de produção pode afetar o método de monitoramento da concentração do polímero. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da degradação por hidrólise da PAM-AMPS em sua quantificação por SEC-UV. Para isso, foi desenvolvido um método de degradação acelerada de hidrólise controlada. Padrões de HPAM-AMPS com diferentes graus de hidrólise (HD = 7 – 33%) foram obtidos. Diferentes métodos de determinação de HD (RMN de ^{13}C , FTIR e retrotitulação) foram avaliados e se mostraram estatisticamente iguais. A quantificação feita por SEC-UV mostrou que a sensibilidade do método é dependente do HD. Erros entre 20% e 40% foram observados a partir de 13% de HD, mas foram irrelevantes até 10%. Esses valores diminuíram com o aumento da concentração do polímero. Os resultados indicam que existem dois fatores compensatórios para a diminuição da absorvidade molar devido à substituição de amida por carboxilato: o grupo sulfonato atuando como um cromóforo adicional e um deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção devido à formação de ligações de hidrogênio em concentrações mais altas. Assim, este estudo mostra que o aumento da concentração nesse tipo de poliacrilamida sulfonada pode reduzir os erros de quantificação ao minimizar o efeito do HD em amostras aquosas complexas sujeitas à degradação química, destacando a importância de determinar o grau de hidrólise para uma quantificação precisa de PAM-AMPS por SEC-UV.

Palavras Chaves

PAM-AMPS; SEC-UV; degradação por hidrólise; quantificação

Abstract

Gonçalves, Cecília Cavalcanti; Limberger, Jones; Pérez-Gramatges, Aurora. **Effect of hydrolysis degradation on the quantification of sulfonated polyacrylamide by SEC-UV**. Rio de Janeiro, 2024. 109p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The quantification of sulfonated polyacrylamide (PAM-AMPS) by size exclusion chromatography with ultraviolet detection (SEC-UV) is widely used to monitor enhanced oil recovery (EOR) processes and water disposal. However, the literature does not provide information on how hydrolysis degradation during the production process can affect the method for monitoring polymer concentration. Thus, this work aims to evaluate the effect of hydrolysis degradation of PAM-AMPS on its quantification by SEC-UV. For this purpose, an accelerated controlled hydrolysis degradation method was developed. PAM-AMPS standards with different degrees of hydrolysis (HD = 7 – 33%) were obtained. Different methods for determining HD (^{13}C NMR, FTIR, and back titration) were evaluated and found to be statistically equivalent. Quantification by SEC-UV showed that the method's sensitivity depends on the degree of hydrolysis. Errors ranged from 20% to 40% starting at 13% HD but were negligible below 10% HD. These values decreased with increasing polymer concentration. The results indicate two compensatory factors for the decrease in molar absorptivity due to the substitution of amide by carboxylate: the sulfonate group acting as an additional chromophore and a red shift in the absorption spectra due to hydrogen bonding at higher concentrations. Thus, this study demonstrates that increasing the concentration of this type of sulfonated polyacrylamide can reduce quantification errors by minimizing the effect of HD in complex aqueous samples subject to chemical degradation, highlighting the importance of determining the degree of hydrolysis for accurate PAM-AMPS quantification by SEC-UV.

Keywords

PAM-AMPS; SEC-UV; hydrolysis degradation; quantification

Sumário

1.	Introdução	17
1.1.	Objetivo	19
1.2.	Objetivos Específicos	20
2.	Revisão Bibliográfica	21
2.1.	Uso de poliacrilamidas em EOR e a importância da quantificação	21
2.1.1.	Injeção de polímeros	21
2.1.2.	Poliacrilamidas em EOR	22
2.2.	Degradação de poliacrilamidas	24
2.2.1.	Hidrólise de poliacrilamidas	25
2.2.1.1.	Reação de hidrólise alcalina	27
2.2.2.	Métodos de determinação de grau de hidrólise	29
2.3.	Quantificação de poliacrilamidas em EOR	31
2.3.1.	Característica da água de produção	32
2.3.2.	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	32
2.3.3.	Espectrometria ultravioleta (UV)	33
2.3.4.	Quantificação de polímero por SEC UV	36
2.3.5.	Efeito da degradação de polímeros no SEC UV	39

2.3.6. Uso de TOC como técnica alternativa ao SEC para quantificação de polímeros	41
2.4. Comportamento de polímeros em solução	42
2.4.1. Efeito do tamanho do polímero na viscosidade de poliacrilamidas	44
2.4.2. Efeito do tamanho do polímero em propriedades espectroscópicas	45
3. Materiais e métodos	47
3.1. Materiais	47
3.2. Reação de hidrólise controlada	47
3.3. Caracterização e determinação de grau de hidrólise	48
3.3.1. RMN de ¹³ C	48
3.3.2. FTIR	49
3.3.3. Retrotitulação	50
3.4. SEC UV	50
3.5. TOC	51
3.6. Espectroscopia	51
3.7. Viscosidade	52
4. Resultados e discussões	53
4.1. Reação de hidrólise alcalina controlada do PAM-AMPS	53
4.1.1. Caracterização do PAM-AMPS	53
4.1.1.1. Reação a 100°C	56
4.1.1.2. Reação a 80°C	58
4.1.1.3. Cinética da reação alcalina do PAM-AMPS a 80°C	59
4.1.2. Efeito da massa molar do polímero	61
4.1.3. Obtenção e caracterização de padrões hidrolisados de HPAM-AMPS	62

4.1.4. Comparação entre diferentes métodos de quantificação de grau de hidrólise	64
4.1.4.1. FTIR	65
4.1.4.2. Retrotitulação	67
4.1.4.3. Comparação RMN de C ¹³ , FTIR e Retrotitulação	67
4.2. Influência do grau de hidrólise na quantificação por SEC-UV	69
4.2.1. Quantificação por SEC UV	70
4.2.2. Comparação da sensibilidade do método de SEC-UV com método de quantificação por TOC	73
4.3. Aspectos físico químicos do copolímero poliacrilamida	75
4.3.1. Estudo do comportamento espectroscópico	76
4.3.1.1. Coeficiente de absorvidade	76
4.3.1.2. Efeito da concentração do polímero nas propriedades espectroscópicas	77
4.3.2. Estudo do comportamento do polímero em solução	81
5. Conclusões	84
6. Referências bibliográficas	86
7. Apêndice	95
8. Anexo	109
8.1. Artigos Publicados	109

Lista de Figuras

Figura 1: Mecanismo de reação de hidrólise alcalina da poliacrilamida (Adaptado de Ma, 2015)	27
Figura 2: Transições envolvidas entre níveis de energia eletrônicas moleculares. (Adaptado de Holler, Skoog e Crouch, 2009)	35
Figura 3: Representação esquemática de um pico cromatográfico com diferentes tamanhos hidrodinâmicos de polímeros	39
Figura 4: Representação hipotética dos espectros de UV-Vis de PAM e HPAM com diferentes graus de hidrólise (40 - 100%)	41
Figura 5: Estrutura de polímero carregado negativamente na ausência (a) e presença (b) de cátions em solução	43
Figura 6: Esquema de hidrólise alcalina do PAM-AMPS a 80°C	53
Figura 7: Espectro de RMN de C ¹³ da poliacrilamida sulfonada com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar (PAM-AMPS – AN125) não hidrolisada	54
Figura 8: Espectro de FTIR da poliacrilamida sulfonada com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar (PAM-AMPS – AN125) não hidrolisada	55
Figura 9: RMN de C ¹³ do produto parcialmente hidrolisado degradado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 100°C, [NaOH] de 0,5 mol.L ⁻¹ e tempo de reação de 48 horas.	57
Figura 10: RMN de C ¹³ do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,25 mol.L ⁻¹ e tempo de reação de 45 minutos.	59
Figura 11: Variação do grau de hidrólise controlada em função do tempo de reação utilizando 0,50 mol L ⁻¹ de NaOH a 80 °C determinada por RMN de C ¹³ .	60
Figura 12: Curvas de fluxo de soluções de PAM-AMPS (1000 mg L ⁻¹) com diferentes graus de hidrólise e massas molares em água deionizada (T=30°C)	64
Figura 13: Espectros FTIR de poliacrilamidas sulfonadas com diferentes graus de hidrólise (0, 7, 13 e 30%). As linhas tracejadas indicam as bandas utilizadas para obter Ra e as setas indicam as três bandas características dos grupos SO (1038 cm ⁻¹), AA (1552 cm ⁻¹) e AM (1650 cm ⁻¹)	66

Figura 14: Cromatograma de exclusão de tamanho de poliacrilamida sulfonada a 30 ppm com diferentes graus de hidrólise obtido a 30°C com 0,05 mol L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₄ em água destilada como fase móvel.	72
Figura 15: Efeito do grau de hidrólise (HD) no coeficiente de absorvidade molar (ϵ) do PAM-AMPS (C = 30 mg L ⁻¹ , T = 30° C)	76
Figura 16: Efeito da concentração de polímero nos espectros UV de PAM-AMPS e HPAM-AMPS (10% e 33% HD)	78
Figura 17: Efeito do grau de hidrólise (HD) na área do pico em diferentes concentrações de HPAM-AMPS: (A) 30 mg L ⁻¹ , (B) 200 mg L ⁻¹ .	80
Figura 18: Efeito do grau de hidrólise (HD) na viscosidade cinemática de PAM-AMPS, em água deionizada (DW) e em solução de 5x10 ⁻³ mol L ⁻¹ NaCl. (C _{polímero} = 30 mg L ⁻¹ , T = 30 °C).	83
Figura 19: RMN de C ¹³ do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,25 mol.L ⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos	95
Figura 20: RMN de C ¹³ do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,10 mol.L ⁻¹ e tempo de reação de 90 minutos	95
Figura 21: RMN de C ¹³ do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,50 mol.L ⁻¹ e tempo de reação de 15 minutos.	96
Figura 22: RMN de C ¹³ do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,25 mol.L ⁻¹ e tempo de reação de 90 minutos.	96
Figura 23: Correlação de Ra com os graus de hidrólise de amostras hidrolisadas de poliacrilamidas sulfonadas obtidas pelo método de quantificação por FTIR.	106
Figura 24: Curva de calibração utilizada para quantificação de PAM-AMPS por SEC UV	106
Figura 25: Dados da curva de calibração utilizada para quantificação de PAM-AMPS por SEC UV	107
Figura 26: Curva energia vs absorvância de PAM-AMPS (HD 0%) em diferentes concentrações utilizada para determinação de band gap óptico	107
Figura 27: Curva energia vs absorvância de HPAM-AMPS (HD 10%) em diferentes concentrações utilizada para determinação de band gap óptico	108
Figura 28: Curva energia vs absorvância de HPAM-AMPS (HD 30%) em diferentes concentrações utilizada para determinação de band gap óptico	108

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades de monômeros encontrados em copolímeros de poli(acrilamidas para injeção de polímeros.	23
Tabela 2: Atribuições de bandas de FTIR para copolímeros de acrilamida sulfonada com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar (PAM-AMPS – AN125)	55
Tabela 3: Mapeamento do grau de hidrólise obtido após reação de hidrólise controlada utilizando diferentes concentrações de NaOH (0,05, 0,10, 0,25 e 0,50 mol L ⁻¹) a 80 °C determinada por RMN DE C13.	61
Tabela 4: Graus de hidrólise calculados por FTIR de produtos parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS com diferentes pesos moleculares (VLM, AN125 e VHM) da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,10 mol.L ⁻¹ e tempos de reação de 30 e 45 minutos.	62
Tabela 5: Padrões de HPAM-AMPS obtidos em reação alcalina a 80°C	63
Tabela 6: Comparação do método de quantificação do grau de hidrólise por RMN de C ¹³ e FTIR de amostras comerciais hidrolisadas.	67
Tabela 7: Comparação dos graus de hidrólise obtidos pelos diferentes métodos de quantificação do grau de hidrólise (RMN de C ¹³ , FTIR e Retrotitulação) de amostras obtidas por reação alcalina em diferentes tempos e concentrações de NaOH a 30°C.	68
Tabela 8: Parâmetros obtidos pela curva de calibração com AN125 para a técnica de quantificação por SEC UV.	70
Tabela 9: Efeito do grau de hidrólise na determinação de HPAM-AMPS no método SEC-UV para baixas concentrações (30 mg L ⁻¹)	71
Tabela 10: Parâmetros obtidos pela curva de calibração com AN125 obtida pelo método NPOC para a técnica de quantificação por TOC.	74
Tabela 11: Comparação entre os métodos de quantificação SEC UV e TOC do polímero HPAM-AMPS com diferentes graus de hidrólise a temperatura ambiente.	74
Tabela 12: Efeito da concentração de polímero no <i>bandgap</i> óptico de PAM-AMPS e HPAM-AMPS	79

Tabela 13: Efeito do grau de hidrólise na determinação de HPAM-AMPS no método SEC-UV para altas concentrações (200 mg L ⁻¹)	80
Tabela 14: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0.50 mol L ⁻¹ de NaOH, 80 °C, e tempo de reação de 15 minutos).	96
Tabela 15: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0.10 mol L ⁻¹ de NaOH, 80 °C, e tempo de reação de 90 minutos).	98
Tabela 16: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0.25 mol L ⁻¹ de NaOH, 80 °C e tempo de reação de 30 minutos).	100
Tabela 17: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0,25 mol L ⁻¹ de NaOH, 80 °C e tempo de reação de 90 minutos).	102
Tabela 18: Dados de FTIR dos HPAM-AMPS utilizados para comparação de determinação de grau de hidrólise.	104

Lista de símbolos, siglas e abreviaturas

AA – Acrilato

A_{CONH_2} - Fração do polímero referente à carbonila da porção amida

A_{CONHSO_3} - Fração do polímero referente à carbonila da porção sulfonada

A_{COO^-} - Fração do polímero referente à carbonila da porção carboxilato

A_{COOH} – Fração do polímero referente ao ácido carboxílico

AM – Amida

AMPS - 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico

ATR – Reflexão total atenuada

C=O – Carbonila

CHCl_3 – Clorofórmio

-CONH- - Representação do grupo amida do polímero

-COO- - Representação do grupo carboxilato do polímero

DW – Água deionizada

EOR – Recuperação avançada de petróleo

EtOH – Etanol

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

H_2S – Sulfeto de hidrogênio

HCl – Ácido clorídrico

HD – Grau de hidrólise

HPAM – Poliacrilamida parcialmente hidrolisada

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

IV – Viscosidade Intrínseca

KOH – Hidróxido de potássio

LH – Ligação de Hidrogênio

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

Milli-Q – Água ultrapura

Na₂SO₄ – Sulfato de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

NaClO₄ – Perclorato de sódio

NaH₂PO₄ – Fosfato de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NDIR – Detector infravermelho não dispersivo

NOE – Efeito nuclear de Overhauser

NPOC – Carbono orgânico não purgável

NVP – n-vinil-2-pirrolidona

PAM – Poliacrilamida

PAM-AMPS – Poli[acrilamida-co-(2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico)]

pH – Potencial hidrogeniônico

PTFE – Politetrafluoretileno

R² – Coeficiente de linearidade

Ra – Razão de absorção entre porção amida e carboxilato no FTIR

RI – Índice de refração

RMN de C¹³ – Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RT – Tempo de retenção

SD – Grau de sulfonação

SEC – Cromatografia de exclusão de tamanho

SEC-UV – Cromatografia de exclusão de tamanho com detecção ultravioleta

STD 10 – Amostra comercial padrão HD 10%

STD 5 – Amostra comercial padrão HD 5%

TOC – Carbono orgânico total

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta e visível

α – Alfa

β – Beta

ϵ – Coeficiente de absorvidade molar

λ – Comprimento de onda

π – Orbital molecular pi ligante

π^* - Orbital molecular pi antiligante

σ – Orbital molecular sigma ligante

σ^* – Orbital molecular sigma antiligante

1. Introdução

Os copolímeros de poliacrilamidas sulfonados (PAM-AMPS) têm se destacado como componentes cruciais em diversas aplicações industriais, desempenhando um papel fundamental em processos como a recuperação avançada de petróleo (EOR) (JOUENNE, 2020; SCOTT; SERIGHT et al., 2010) e o fraturamento hidráulico (XIONG et al., 2018a, 2020). Essas aplicações estão associadas à capacidade dos polímeros de aumentar a eficiência dos processos, particularmente em ambientes desafiadores como os encontrados nos reservatórios de petróleo. A adição de 2-acrilamido-2-metilpropanossulfonato (AMPS) à poliacrilamida visa melhorar suas propriedades em condições adversas, como altas temperaturas, salinidade e variações de pH, comuns em ambientes de reservatório. O grupo sulfonado confere maior resistência à hidrólise devido à sua estrutura volumosa e carregada, aumentando a estabilidade do polímero a longo prazo. Além disso, a presença do AMPS melhora a solubilidade da poliacrilamida em soluções salinas e reduz a sensibilidade do polímero a variações de pH, garantindo um desempenho mais eficiente em processos de EOR (GAILLARD et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2019; SCOTT; ZERÓN-ROMERO; PENLIDS, 2020).

No entanto, apesar desse aumento na resistência à hidrólise, estudos recentes indicam que a degradação de PAM-AMPS ainda pode ocorrer, embora em menor grau quando comparado a poliacrilamidas não sulfonadas (PAM). Pesquisas demonstraram que, mesmo sob condições controladas, a hidrólise do copolímero PAM-AMPS pode ser significativa, especialmente em ambientes de alta temperatura e pH (LEVITT; POPE; JOUENNE, 2011; OLIVEIRA et al., 2019; SANDENGEN et al., 2017, 2018; VIEIRA et al., 2021). Isto é particularmente relevante no contexto de aplicações subterrâneas, onde a longevidade e a estabilidade dos polímeros são críticas para a eficiência do processo. A degradação por hidrólise não apenas reduz a eficiência de varredura do polímero, mas também pode ter implicações diretas na quantificação desses polímeros em águas produzidas e residuais (TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994).

A quantificação precisa de PAM-AMPS em águas produzidas é crítica, não apenas para avaliar a eficiência do processo de recuperação de petróleo, mas também para garantir práticas de descarte ambientalmente responsáveis

(DUPUIS et al., 2024; GRAY, 2020; LI et al., 2021; XIONG et al., 2018b). Embora os polímeros PAM sejam considerados relativamente não tóxicos, a possibilidade de liberação de monômeros como a acrilamida, que é neurotóxica e potencialmente carcinogênica, é uma preocupação. A acrilamida pode ser liberada em condições específicas, como em presença de Fe^{+3} e luz solar, ou em combinação com certos condicionadores de solo (SMITH; PRUES; OEHME, 1996, 1997; WOODROW; SEIBER; MILLER, 2008). A liberação desse monômero representa um risco significativo, com doses de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ sendo consideradas perigosas e doses de 150-200 mg/kg de peso corporal sendo letais (LOPACHIN, 2004).

A água produzida em campos petrolíferos é uma mistura complexa que contém uma variedade de componentes, incluindo altos níveis de sais dissolvidos, traços de petróleo bruto, e uma série de aditivos químicos como álcalis, surfactantes e polímeros introduzidos durante o processo de extração (CARVALHO; DIP; LUCAS, 2020; WANG, 2016a). Essa complexidade química representa um desafio significativo para a quantificação precisa dos polímeros utilizados no processo de produção, como os copolímeros PAM-AMPS. A separação e quantificação desses polímeros em meio a essa matriz complexa requerem técnicas analíticas robustas, capazes de diferenciar o polímero de outras substâncias presentes na amostra (RENTA et al., 2024; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994).

A cromatografia de exclusão de tamanho com detecção ultravioleta (SEC-UV) é uma das técnicas mais utilizadas para a quantificação de polímeros em águas produzidas. Essa técnica aproveita as diferenças de tamanho molecular para separar os componentes da amostra, permitindo a detecção e quantificação do polímero de interesse com base na absorbância no espectro ultravioleta (UV) em comprimentos de onda específicos (FEKETE et al., 2014; GABORIEAU; CASTIGNOLLES, 2011; LU; WU; GAN, 2003a; TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; XIHUA et al., 2007). Todavia, como discutido, a hidrólise pode alterar a estrutura do polímero, comprometendo a sensibilidade do método de quantificação. Os múltiplos fatores que influenciam essa medição após a hidrólise tornam difícil prever seus efeitos. Portanto, é fundamental entender essas variáveis para garantir a confiabilidade dos resultados no monitoramento dos níveis de polímero na água produzida em diferentes estágios de produção, além de orientar adequadamente as decisões sobre descarte ou reinjeção.

Os efeitos da hidrólise na quantificação de polímeros de poli(acrilamida) não sulfonados (HPAM) já foram documentados na literatura, revelando que a

conversão de amidas em grupos carboxilato durante a hidrólise resulta em uma diminuição no sinal analítico. Isso ocorre porque o coeficiente de absorção molar do grupo carboxilato ($110 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 190 nm) é significativamente menor do que o da unidade de amida original ($2300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 190 nm) (LORIAU et al., 2017). Essa mudança na estrutura química não só reduz a capacidade do polímero de absorver radiação UV, mas também pode alterar a conformação do polímero, afetando seu raio hidrodinâmico, viscosidade e índice de refração (MULLER et al., 1979). Essas mudanças físicas e químicas podem impactar diretamente o comportamento do polímero durante a separação cromatográfica, levando a variações nos tempos de retenção e alargamento dos picos, o que pode comprometer a precisão e confiabilidade dos resultados de quantificação (PAPAZIAN, 1990).

Embora o efeito da hidrólise na quantificação de polímeros PAM-AMPS tenha sido pouco abordado na literatura, é razoável supor que efeitos semelhantes ao HPAM possam ocorrer. A presença do grupo sulfonato AMPS pode adicionar uma camada extra de complexidade, pois este grupo também absorve em uma região UV semelhante a das amidas e carboxilatos. Essa absorção pode levar a resultados de detecção e quantificação UV que diferem dos observados para poliacrilamidas não sulfonadas, especialmente em condições de reservatório onde a hidrólise é promovida. Isso levanta questões importantes sobre a sensibilidade das técnicas de quantificação utilizadas para monitorar esses polímeros em águas produzidas, especialmente considerando a necessidade de monitoramento rigoroso para a avaliação ambiental e operacional.

Este trabalho tem como objetivo preencher uma importante lacuna na literatura, explorando como a degradação por hidrólise pode influenciar a quantificação de copolímeros PAM-AMPS por SEC-UV. A hidrólise pode alterar a estrutura do polímero de várias formas, o que pode impactar diretamente a precisão das medições. Por isso, entender esses efeitos é fundamental para garantir uma quantificação mais confiável.

1.1. Objetivo

Investigar o efeito da degradação por hidrólise do copolímero poli[acrilamida-co-(2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico)] (PAM-AMPS) na quantificação do polímero por cromatografia de exclusão de tamanho com detecção por ultravioleta (SEC-UV).

1.2. Objetivos Específicos

1) Desenvolver um método de hidrólise controlada para a poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) com o propósito de produzir padrões com diferentes graus de hidrólise (HD) que estejam livres de qualquer outro tipo de degradação;

2) Implementar métodos de quantificação confiáveis para determinar o grau de hidrólise da poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ^{13}C), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e retrotitulação.

3) Investigar quantitativamente o impacto da hidrólise na etapa de quantificação da poliacrilamida sulfonada em água utilizando cromatografia de exclusão de tamanho com detecção ultravioleta (SEC-UV).

4) Aprofundar a compreensão dos fenômenos físico-químicos subjacentes ao efeito da hidrólise no comportamento da poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) em solução e sua possível influência nos processos de quantificação.

2. Revisão Bibliográfica

Os tópicos expostos a seguir tratarão de itens relevantes para a compreensão do conteúdo desenvolvido no presente trabalho, revisando de forma crítica materiais disponíveis na literatura sob a forma de livros e artigos científicos.

2.1. Uso de poliacrilamidas em EOR e a importância da quantificação

2.1.1. Injeção de polímeros

Usado desde a década de 60, a injeção de polímeros é uma técnica que está incluída na subdivisão dos métodos químicos de recuperação avançada de petróleo. A técnica visa acelerar a produção de hidrocarbonetos em reservatórios de óleo pesado e altamente heterogêneos. Nesse processo, polímeros são injetados no reservatório através de poços para tornar o deslocamento do óleo mais eficiente. Isso ocorre porque os polímeros ajudam a equilibrar a mobilidade dos fluidos, melhorando a razão de mobilidade entre a fase deslocante e fase deslocada (GURGEL et al., 2008).

Durante a injeção de polímeros, a mobilidade água-óleo no reservatório é reduzida, o que melhora a eficácia do deslocamento do óleo. Isso resulta em uma frente de avanço mais uniforme do fluido injetado no reservatório, evitando a formação de caminhos preferenciais observada quando apenas água é injetada. (GBADAMOSI et al., 2019; GURGEL et al., 2008; RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017).

No entanto, essa técnica enfrenta uma série de desafios. Um dos principais desafios é a seleção do polímero adequado, que deve ser compatível com as condições específicas do reservatório, como temperatura, salinidade e composição química. Além disso, os polímeros podem sofrer degradação e perda no reservatório devido à interação com a rocha e os fluidos presentes, o que pode comprometer sua eficácia no processo de recuperação de petróleo (JOUENNE, 2020).

Apesar dos desafios, a injeção de polímeros em EOR continua sendo uma técnica promissora para antecipar a produção de petróleo e promover o

gerenciamento de água em reservatórios. Pesquisas contínuas são necessárias para superar os desafios associados a essa técnica e melhorar sua eficácia e eficiência na recuperação de petróleo.

2.1.2. Poliacrilamidas em EOR

Os polímeros de poliacrilamida (PAM) e seus copolímeros como a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e a poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS), são amplamente utilizados em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR) devido à sua alta solubilidade em água e capacidade de aumentar a viscosidade da solução injetada em reservatórios (LU; WU; GAN, 2003b; XIONG et al., 2018a). A PAM é amplamente utilizada na técnica de injeção de polímeros, muitas vezes em combinação com outros copolímeros para melhorar razão entre o fluido de injeção e o fluido deslocado (óleo), especialmente em reservatórios com altas temperaturas e elevadas concentrações salinas, onde a degradação térmica e o cisalhamento podem comprometer a eficiência dos polímeros (STANDNES; SKJEVRAK, 2014).

Os copolímeros de poliacrilamida são formados pela combinação de diferentes monômeros, como acrilamida (AM), acrilato (AA) e 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), cujas proporções na cadeia polimérica influenciam diretamente a eficiência do polímero frente à salinidade e temperatura. A hidrólise parcial da PAM, resultando em HPAM, é especialmente relevante, pois a introdução de grupos acrilato (AA) aumenta a solubilidade do copolímero e, até certo ponto, melhora a viscosidade da solução. No entanto, um grau de hidrólise muito elevado pode tornar o polímero sensível à salinidade, levando à contração da cadeia polimérica e à diminuição da viscosidade, o que compromete a eficiência do processo de recuperação (Tabela 1). Essas diferentes características possibilitam a aplicação dos copolímeros em reservatórios com variadas condições, como temperatura e/ou salinidade altas. (SANDENGEN et al., 2018).

Tabela 1: Propriedades de monômeros encontrados em copolímeros de poliacrilamidas para injeção de polímeros.

Monômero	Descrição	Carga
Acrilamida (AM)	Normalmente o componente principal, porém, não necessariamente.	Sem carga
Acrilato de sódio (AA)	Derivado do ácido acrílico, forma com o AM a HPAM. Aumenta a viscosidade. Diminui a resistência à salinidade.	Carga negativa
Acrilamido-terc-butil-sulfonato de sódio (ATBS)	Forma com AM a PAM-AMPS. Contribui para a estabilidade e resistência à degradação.	Carga negativa

A poliacrilamida é frequentemente utilizada em sua forma parcialmente hidrolisada (HPAM) devido à importância do grau de hidrólise, tipicamente entre 30% e 35%, para otimizar propriedades críticas do polímero, como a solubilidade e a eficiência durante a injeção. Nesse processo, a incorporação de grupos acrilato (AA) na cadeia polimérica introduz cargas negativas que interagem de maneira eficaz com solventes polares, aumentando assim a solubilidade do copolímero em soluções aquosas (SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020).

A conformação da cadeia polimérica em solução, que é carregada em função dessas interações, exerce uma influência direta sobre a viscosidade da solução. Até um certo limite de conteúdo de AA, a salmoura funciona como um bom solvente, promovendo uma conformação mais estendida da cadeia polimérica, o que, por sua vez, resulta em um aumento da viscosidade. Essa característica é desejável para melhorar o desempenho do polímero em aplicações de recuperação avançada de petróleo (EOR) (RASHIDI; BLOKHUS; SKAUGE, 2010; SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020).

No entanto, um grau de hidrólise excessivamente elevado pode aumentar a sensibilidade do polímero à salinidade. Esse fenômeno ocorre porque um incremento na carga negativa, em presença de cátions, induz uma mudança na conformação do polímero, que passa a adotar uma configuração mais compacta. Essa contração da cadeia polimérica reduz a viscosidade da solução, comprometendo a eficiência do processo de injeção e, conseqüentemente, a recuperação de petróleo (LEWANDOWSKA, 2006; RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017).

A inserção do monômero AMPS na estrutura polimérica, por exemplo, tem se mostrado particularmente eficaz em aumentar a resistência à hidrólise em temperaturas mais elevadas, quando comparada à poliacrilamida convencional (PAM). Essa modificação molecular não só preserva a viscosidade da solução, mas também proporciona maior estabilidade ao polímero sob condições severas, como altas temperaturas e ambientes salinos (OLIVEIRA et al., 2019b; SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020; VIEIRA et al., 2021). Como resultado, copolímeros de PAM contendo AMPS são frequentemente empregados em reservatórios com temperaturas de até 100°C (GAILLARD et al., 2015). Anteriormente, o limite de temperatura considerado seguro para a aplicação de PAMs era em reservatórios com temperaturas inferiores a 75°C (MORADI-ARAGHI; CLEVELAND; WESTERMAN, 1987).

2.2. Degradação de poliacrilamidas

A degradação de poliacrilamidas e copolímeros em aplicações de EOR compromete a eficácia dos polímeros na recuperação de petróleo, reduzindo suas propriedades reológicas e viscosificantes e, conseqüentemente, a mobilidade do fluido injetado, prejudicando o deslocamento do óleo residual no reservatório (GAILLARD et al., 2015; RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017; SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020). Além disso, a degradação dos polímeros pode resultar na formação de produtos indesejáveis, como ácidos ou outros compostos químicos, que podem impactar negativamente a qualidade do óleo recuperado e aumentar os custos de tratamento (GAILLARD et al., 2015; SANDENGEN et al., 2018; XIONG et al., 2018b).

Os principais mecanismos de degradação que podem ocorrer em um reservatório e assim diminuir a viscosidade da solução são:

(i) degradação mecânica, que está ligada com a taxa de cisalhamento a qual o fluido está sujeito, é diretamente proporcional à massa molar do polímero e ocorre nas regiões de alta vazão próxima ao reservatório como tubos, chokes, válvulas e bombas presentes no sistema de injeção. Causa mudanças irreversíveis na estrutura polimérica (PULS et al., 2016; XIONG et al., 2020);

(ii) degradação biológica, processo pelo qual microorganismos, como bactérias, fungos e algas, quebram as ligações químicas presentes na estrutura molecular das poliacrilamidas, resultando na sua decomposição ou transformação em produtos metabólicos (RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017; XIONG et al., 2018b);

(iii) degradação química, que é resultado de uma reação que ocorre na cadeia polimérica. Suas principais causas são oxidação e os efeitos dos íons férricos que resulta na redução da massa molecular devido ao ataque oxidativo e à ruptura da cadeia principal, assim como reações de hidrólise catalisadas pela alta temperatura nas condições de reservatório nos quais novas cargas aniônicas são geradas na cadeia principal do polímero, possivelmente ocorrendo mesmo na ausência de ataque oxidativo (MOHSENATABAR FIROZJAI; SAGHAFI, 2020; SHENG; LEONHARDT; AZRI, 2015).

2.2.1. Hidrólise de poliacrilamidas

Embora o uso do copolímero PAM-AMPS torne o polímero mais resistente à hidrólise, estudos têm demonstrado que a degradação ainda pode ocorrer sob determinadas condições de reservatório. Parker Jr e Lezzi (1993) avaliaram a hidrólise de um polímero PAM-AMPS contendo 25% de AMPS em diversas condições. Eles observaram que, após 12 dias a pH 8 e 90 °C, ocorreu 12% de hidrólise do monômero acrilamida (AM), enquanto o AMPS não sofreu degradação significativa. Contudo, em condições mais severas, com temperaturas entre 120 e 150 °C, foi observada uma hidrólise praticamente total de ambos os grupos AM e AMPS. Levitt e colaboradores, ao estudarem o PAM-AMPS em ambientes alcalinos típicos da injeção alcalina-surfactante-polímero (ASP), observaram graus de hidrólise variando entre 30% e 60% após 150 dias de exposição a temperaturas acima de 100°C (LEVITT; POPE; JOUENNE, 2011).

Sandegen e colaboradores conduziram uma investigação detalhada da hidrólise de PAM-AMPS em diversas temperaturas (70 a 140 °C) e níveis de pH, utilizando polímeros com diferentes teores de AMPS (15%, 25% e 35%). Os resultados revelaram que a hidrólise foi significativa em todas as condições avaliadas, com um aumento acentuado em temperaturas iguais ou superiores a 100 °C. Além disso, a hidrólise do AM tendeu a estabilizar em um platô, provavelmente devido à degradação preferencial de grupos AM menos protegidos (SANDENGEN et al., 2017, 2018).

Esses estudos evidenciam que, apesar de o PAM-AMPS apresentar uma resistência superior à hidrólise em relação às poliacrilamidas convencionais, a degradação ainda pode ocorrer, particularmente em condições extremas de temperatura e pH. Tal degradação pode comprometer a eficácia dos processos de recuperação avançada de petróleo. Portanto, é crucial compreender o

mecanismo de degradação e desenvolver métodos para obter padrões com diversos graus de hidrólise, minimizando degradações paralelas.

Na reação de hidrólise, os grupos acrilamida na estrutura do polímero são convertidos em grupos ácido acrílico, transformando a poliacrilamida (PAM) em poliacrilamida parcialmente hidrolisada (MA et al., 2015). Embora em menor extensão, o copolímero PAM-AMPS também pode sofrer hidrólise. Nesse caso, o grupo sulfonato de acrilamida-2-metilpropano sódico é convertido em ácido carboxílico e amônia-2-metilpropano sulfonato (SANDENGEN et al., 2018).

A hidrólise de poliacrilamidas é amplamente estudada na literatura científica, com pesquisas focadas nos mecanismos e cinéticas da degradação de amidas em polímeros sob diversas condições. Desde a década de 1950, esses estudos têm sido conduzidos tanto experimentalmente quanto teoricamente, proporcionando uma compreensão fundamental dos processos de degradação das poliacrilamidas (MOENS; SMETS, 1957).

Durante a reação de hidrólise em poliacrilamidas, as ligações de amida na cadeia polimérica são rompidas pela água. Esse processo envolve a adição de uma molécula de água, resultando na separação das amidas em suas unidades constituintes. Na hidrólise, os grupos amida (-CONH-) são convertidos em grupos carboxilato (-COO-), o que provoca mudanças significativas na estrutura molecular e nas propriedades da poliacrilamida. A taxa e a extensão da hidrólise são influenciadas por diversos fatores, como temperatura, pH e concentração de íons na solução, que desempenham papéis cruciais na cinética da reação (HALVERSON; LANCASTER; O'CONNOR, 1985; MA et al., 2015; SANDENGEN et al., 2017; TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994).

Em condições neutras, a interação entre o grupo amida e uma molécula de água é significativamente dificultada, exigindo a presença de um catalisador para promover o processo. Todos os caminhos de reação apresentam energias de ativação elevadas (>50 kcal/mol), tanto em fase gasosa quanto em fase aquosa (ANTONCZAK; RUIZ-LÓPEZ; RIVAIL, 1994; KRUG; POPELIER; BADER, 1992; RADZICKA; WOLFENDEN, 1996). A utilização de catálise ácida e básica é necessária para reduzir essa energia de ativação, tornando a hidrólise mais viável e eficiente sob condições neutras (MA et al., 2015; TRUONG et al., 1986).

Na catálise ácida da hidrólise de poliacrilamidas, um ácido como HCl ou H₂SO₄ protona o grupo amida na cadeia polimérica, aumentando sua reatividade com a água. Isso facilita a clivagem da ligação amida pela água, sem a formação de carbocátions intermediários (MA et al., 2015). Em condições mais extremas, pode ocorrer a formação de imidas, compostos cíclicos gerados pela reação entre

o grupo amida e o grupo carbonílico adjacente. O controle rigoroso das condições reacionais é necessário para minimizar a formação desses produtos indesejados (KURENKOV; HARTAN; LOBANOV, 2001; TRUONG et al., 1986). Em contraste, a catálise alcalina não resulta na formação de intermediários instáveis, tornando-a uma abordagem mais suave e frequentemente preferível (KURENKOV; HARTAN; LOBANOV, 2001; MA et al., 2015).

2.2.1.1. Reação de hidrólise alcalina

Na reação alcalina de hidrólise de poliacrilamidas, um ambiente alcalino, geralmente fornecido por uma base como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), é utilizado para catalisar a quebra das ligações de amida na cadeia polimérica (HALVERSON; LANCASTER; O'CONNOR, 1985). Os íons hidroxila atuam como nucleófilos, atacando o carbono carbonílico nas ligações amida. Esse ataque nucleofílico resulta na quebra da ligação amida e na formação de grupos carboxilato (Figura 1). A catálise básica reduz a energia de ativação (~31 kcal/mol), aumentando assim a taxa de hidrólise e tornando a reação mais eficiente sob essas condições (MA et al., 2015).

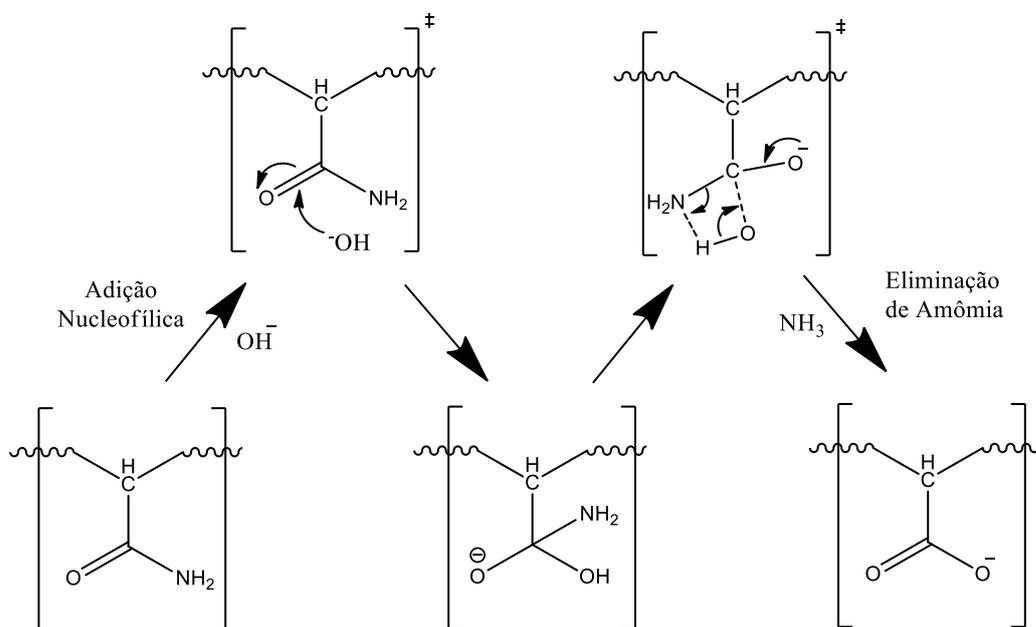


Figura 1: Mecanismo de reação de hidrólise alcalina da poliacrilamida (Adaptado de Ma, 2015)

A adição de carga à molécula polimérica revelou que a hidrólise não ocorre de forma aleatória. Estudos indicam que o monômero adjacente a um monômero hidrolisado inibe a aproximação do nucleófilo negativo, devido ao efeito dos grupos vizinhos. Esse fenômeno gera produtos de hidrólise alcalina com uma

sequência do tipo ABABABA, onde A corresponde ao monômero amida e B ao monômero carboxilato carregado (GUNARI; GUNDIAH, 1981; HALVERSON; LANCASTER; O'CONNOR, 1985; HIGUCHI; SENJU, 1972; MOENS; SMETS, 1957).

Esse efeito de auto retardo nas constantes de velocidade, causado pela repulsão eletrostática, interfere diretamente na cinética da reação de hidrólise alcalina. Truong et al. (1986) analisaram a constante de velocidade de hidrólise do PAM e demonstraram que a formação da unidade do tipo BBB era difícil de ocorrer, mesmo em graus de hidrólise superiores a 50%. Sawant e Morawetz (1984) relataram uma diminuição na formação de carboxilato em graus de hidrólise entre 40% e 50%, atribuindo essa redução tanto ao efeito dos grupos vizinhos carregados quanto à carga total do polímero. Eles sugeriram que a carga do polímero também estaria influenciando a diminuição da conversão. Essa tendência está de acordo com o platô observado por Sandengen e colaboradores em seus estudos em condições de reservatório (SANDENGEN et al., 2017, 2018).

Kudryavtsev, Litmanovich e Plate (1998)) utilizaram cálculos numéricos para estudar a cinética da reação de hidrólise da poliacrilamida. Comparando os dados de Sawant e Morawetz (1984) e Truong et al. (1986), observaram um melhor ajuste cinético ao considerar o efeito dos vizinhos e o efeito da carga. Concluíram que, além da contribuição principal dos vizinhos mais próximos, o campo eletrostático da molécula também afeta significativamente a cinética da reação. El Karsani et al. (2014) observaram uma cinética de 1ª ordem em relação à concentração de amida.

Dexter e Ryles (1989) conduziram um estudo detalhado sobre a hidrólise de copolímeros PAM-AMPS em condições de reservatório, investigando o impacto da carga molecular e dos monômeros adjacentes. Os resultados mostraram que o aumento da carga negativa na molécula provoca um efeito retardado na reação. No entanto, os autores concluíram que o efeito eletrostático não era o único fator predominante, pois, mesmo com a mesma quantidade de carga na molécula, o copolímero PAM-AMPS apresentou uma taxa de conversão menor em comparação à poliacrilamida (PAM). Eles atribuíram essa diferença à presença do grupo dimetil no monômero AMPS, que pode interagir com a estrutura do polímero de maneira a posicionar o grupo sulfonato, carregado negativamente, próximo a um grupo amida adjacente em uma conformação hidrofóbica. Essa conformação resulta em uma repulsão aumentada do ânion hidróxido, reduzindo a taxa de hidrólise.

A presença de ATBS no copolímero PAM-AMPS se mostrou eficaz na redução da taxa de hidrólise ao longo das diferentes temperaturas estudadas. Observou-se que, quanto menor o teor de AMPS no polímero, maior foi a conversão do grupo amida em grupo carboxilato, indicando uma relação direta entre a composição do copolímero e sua reatividade. Além disso, a influência da temperatura foi bastante evidente, com os maiores índices de hidrólise (acima de 30%) ocorrendo em sistemas submetidos a temperaturas mais elevadas (acima de 100°C), ressaltando a importância do controle térmico no processo (DEXTER; RYLES, 1989; PARKER JR; LEZZI, 1993; SANDENGEN et al., 2017).

Embora o processo de hidrólise alcalina esteja bem estabelecido para poliacrilamidas convencionais, a ausência de um protocolo padronizado para poliacrilamidas sulfonadas, como o PAM-AMPS, torna-se evidente, especialmente em reações de degradação acelerada. A falta de métodos consistentes para controlar e reproduzir essas reações compromete a comparabilidade dos resultados. Os estudos existentes sobre a hidrólise desse polímero são limitados, concentrando-se apenas na influência das condições do meio na degradação, sem fornecer diretrizes claras para a obtenção de padrões confiáveis de hidrólise.

2.2.2. Métodos de determinação de grau de hidrólise

A quantificação do grau de hidrólise (HD) de poliacrilamidas (PAM) é fundamentada na variação da quantidade de monômeros de acrilamida ou acrilato presentes na cadeia polimérica, resultante da reação de hidrólise que modifica sua estrutura química. Diversos métodos são empregados para determinar a composição química dos copolímeros de acrilamida, entre os quais se destacam a ressonância magnética nuclear (RMN), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de titulação. Essas metodologias são amplamente utilizadas não apenas para quantificar o grau de hidrólise, mas também para determinar o teor de acrilamida em poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas e em polímeros similares empregados em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR) (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; WANG, 2016b).

Experimentos de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN) são amplamente utilizados para identificar e quantificar os sinais de carbonila provenientes de amidas, carboxilatos e ácidos carboxílicos na fração hidrolisada do polímero. A partir da integração desses sinais, é possível determinar o percentual de cada uma dessas unidades na estrutura polimérica. Em polímeros sulfonados, além das carbonilas mencionadas, o sinal de carbonila do grupo

sulfonado também é analisado para fins de quantificação, proporcionando uma caracterização detalhada da composição química do material (KUDRYAVTSEV; LITMANOVICH; PLATE, 1998a; OLIVEIRA et al., 2019b; SANDENGEN et al., 2017).

Na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), amplamente utilizada na caracterização de moléculas, a relação de intensidade entre as bandas em 1560 cm^{-1} (estiramento C=O da amida) e 1660 cm^{-1} (estiramento C=O do grupo carboxilato) é utilizada para quantificar o grau de hidrólise em HPAM e copolímeros. É crucial controlar a umidade e o pH durante a análise, pois a presença de água na região em torno de 1600 cm^{-1} pode interferir na precisão da quantificação. Além disso, a intensidade da banda de carboxilato é influenciada pela sua carga ou estado de protonação, impactando a precisão da quantificação por essa técnica (GUERRERO; BOLDARINO; ZURIMENDI, 1985).

Nos copolímeros PAM-AMPS, o grau de hidrólise pode ser determinado usando a mesma abordagem aplicada ao HPAM. No entanto, observa-se uma leve variação nas absorções de carbonila em comparação ao HPAM. O estiramento C=O da porção de acrilamida ocorre em 1668 cm^{-1} , enquanto a absorção da porção de carboxilato se dá em 1544 cm^{-1} . Essas diferenças nas absorções de infravermelho fornecem informações valiosas para a quantificação específica do grau de hidrólise desses copolímeros (HOU; HAN; FUSENI, 2020).

As titulações potenciométrica e condutimétrica são métodos alternativos aplicados para a determinação do grau de hidrólise de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM). Ambas as técnicas oferecem vantagens, sendo de baixo custo e de fácil execução. No entanto, a condutimetria é geralmente preferida devido à sua melhor reprodutibilidade. Esses métodos fornecem uma abordagem eficaz e acessível para avaliar a hidrólise em poliacrilamidas e podem ser utilizados como alternativas viáveis aos métodos mais tradicionais (SABHAPONDIT et al., 2002; WANG, 2016).

É importante destacar que a aplicação direta da condutimetria em salmoura não é viável devido à alta concentração de sal presente na amostra, o que pode interferir nos resultados. Uma alternativa viável seria realizar a precipitação do polímero a partir da salmoura e, em seguida, dissolvê-lo em água deionizada para realizar a análise condutimétrica. Outra abordagem seria utilizar a técnica de diálise para remover o sal da solução contendo o polímero, permitindo assim a obtenção de uma amostra isenta de sal para análise. Essas estratégias são importantes para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos na

determinação do grau de hidrólise da poliacrilamida (TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994).

A titulação em poliacrilamidas é feita pela técnica de retrotitulação (KENYERES; URSU, 1980; ZEYNALI; RABBII, 2002). O polímero é completamente protonado com excesso de ácido diluído e a titulação é feita com uma base também diluída. Para cada incremento de base adicionada, uma quantidade equivalente de íons de hidrogênio é neutralizada, resultando em uma redução na condutância da solução titulada. Essa redução na condutância persiste até atingir o primeiro ponto de equivalência, que indica a neutralização do excesso de ácido. Posteriormente, o componente ácido fraco (A_{COOH}) é titulado, causando apenas uma leve alteração na condutividade. O ponto de equivalência da titulação da porção hidrolisada é marcado por um aumento na condutividade, atribuído ao excesso de base na solução. Ambos os pontos de equivalência são identificados nos pontos de interseção de três segmentos na curva condutométrica (DEXTER; RYLES, 1989) .

2.3. Quantificação de poliacrilamidas em EOR

A quantificação de poliacrilamidas (PAM) é fundamental para o monitoramento e otimização das operações de recuperação avançada de petróleo (EOR). A determinação precisa da concentração de PAM ao longo do tempo e em diferentes pontos do reservatório permite avaliar a integridade do polímero, identificando possíveis degradações, como hidrólise e oxidação, que comprometem sua eficácia. O monitoramento permite ajustes na formulação e dosagem do polímero conforme as condições do reservatório, otimizando custos e eficiência, além de possibilitar respostas rápidas a variações como o "*breakthrough*" de água, maximizando a recuperação de petróleo (TAYLOR; NASR-EL-DIN, 1994; XIHUA et al., 2007).

No entanto, a quantificação precisa pode ser desafiadora devido a várias razões, como a presença de impurezas na amostra, a necessidade de calibração adequada dos equipamentos e a influência de fatores ambientais nas medições (XIHUA et al., 2007). Além disso, a degradação dos polímeros ao longo do tempo pode complicar ainda mais a quantificação precisa (LORIAU et al., 2017; XIONG et al., 2018a).

Na literatura, são descritos diversos métodos para quantificar o HPAM. Os métodos mais comuns para essa quantificação envolvem técnicas analíticas como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), espectroscopia UV-visível e

métodos químicos específicos. Taylor e Nasr-El-Din (1994) revisaram extensivamente essas técnicas, destacando o método automatizado de amido-iodeto e a cromatografia de exclusão de tamanho com detecção ultravioleta (SEC-UV) como os mais seletivos. Esses métodos são capazes de detectar seletivamente o grupo amida, que não é naturalmente encontrado em grandes quantidades nos fluidos de produção. No entanto, ao avaliar a aplicação do método de amido-iodeto para a quantificação de PAM-AMPS, Renta et al. (2024) observaram limitações significativas quando comparado ao método de cromatografia de exclusão por tamanho acoplada a um detector de índice de refração (SEC-RI). Tais limitações foram atribuídas à sensibilidade do método de amido-iodeto às variações decorrentes da hidrólise, que impactam diretamente a quantificação precisa do polímero.

2.3.1. Característica da água de produção

A principal dificuldade na determinação de um polímero na indústria de óleo e gás está na interferência que pode ser causada pela composição da matriz na qual o polímero vem dissolvido. A água de produção é recuperada com óleo e gás durante a produção, separada na plataforma e descartada dentro da legislação ambiental vigente (DUPUIS et al., 2024; MOMANI; ORMECI, 2014).

A composição da água produzida é uma mistura complexa de produtos orgânicos, inorgânicos e sólidos provenientes do reservatório assim como de produtos injetados para aumentar a recuperação do óleo e a segurança das operações. São encontrados na água de produção: salmouras com salinidade diferente da injetada pela mistura com a água de formação, produtos do petróleo particionados na água, produtos químicos injetados como surfactantes, polímeros, álcalis, inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, emulsionantes, sequestrantes de H₂S, bactericidas, entre muitos outros (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Esses produtos presentes da água de produção podem ser interferentes na quantificação do polímero o que faz com que haja necessidade de separação antes da quantificação (LORIAU et al., 2017).

2.3.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) é uma técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) que utiliza uma fase estacionária, conhecida como coluna, composta por partículas esféricas porosas com tamanhos

de poro precisamente controlados. Durante o processo, uma fase móvel é usada para transportar as moléculas através da coluna. Moléculas de tamanho igual ou superior ao dos poros da coluna são excluídas dos poros e eluídas primeiro, correspondendo ao volume de exclusão da coluna. Em contraste, moléculas menores, com dimensões inferiores às dos poros, penetram profundamente na fase estacionária e, por isso, são retidas por mais tempo na coluna. Para eluí-las, é necessário um volume maior de fase móvel, conhecido como volume de permeação ou volume total (BARTH; BOYES, 1990; FEKETE et al., 2014; HELD; KILZ, 2021).

A quantificação SEC requer o uso de detectores para monitorar a concentração das moléculas eluídas. Padrões de concentração conhecida da molécula-alvo são empregados para gerar uma curva de calibração, a partir da qual é possível determinar a concentração da molécula-alvo em uma amostra desconhecida. Isso é feito por meio da interpolação da resposta do detector no cromatograma em relação à curva de calibração. Essa metodologia permite uma quantificação precisa, desde que a resposta do detector permaneça dentro do intervalo linear estabelecido pela curva de calibração (HELD; KILZ, 2021; COLLINS, BRAGA, BONATO, 2006).

Diversos detectores podem ser utilizados para a análise precisa de amostras, especialmente no estudo de polímeros. Entre os mais relevantes para aplicação em quantificação de PAM estão o detector de índice de refração (RI) e o detector ultravioleta (UV), que fornecem informações detalhadas sobre a concentração das moléculas eluídas (HELD; KILZ, 2021; COLLINS, BRAGA, BONATO, 2006). O detector UV, em particular, é frequentemente preferido devido ao seu limite de detecção mais baixo em comparação com o RI. Ambos os detectores, UV e RI, são amplamente utilizados na quantificação de moléculas, sendo ferramentas essenciais para garantir uma análise abrangente e precisa das amostras em estudo (BARTH; BOYES, 1990).

2.3.3. Espectrometria ultravioleta (UV)

A espectroscopia UV é uma técnica analítica que se fundamenta na absorção de luz na região ultravioleta do espectro eletromagnético, tipicamente entre 400 e 100 nm, por moléculas que possuem grupos cromóforos. A existência desses grupos em uma molécula a torna passível de análise por meio da espectroscopia UV, tornando-a uma ferramenta valiosa em várias disciplinas da química e bioquímica (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Grupos cromóforos são conjuntos de átomos em uma molécula que possuem elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas, permitindo que sejam promovidos a níveis de energia mais elevados. Esses grupos apresentam sistemas conjugados de elétrons que possibilitam a absorção seletiva de fótons de comprimentos de onda específicos. Exemplos comuns de grupos cromóforos incluem anéis aromáticos, ligações duplas conjugadas e grupos funcionais contendo heteroátomos como oxigênio e nitrogênio (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Quando um fóton é absorvido por uma molécula, ocorre uma transição eletrônica que resulta na excitação dos elétrons da molécula para níveis de energia mais elevados. A absorção da radiação UV-Vis por um composto provoca uma alteração na estrutura eletrônica da molécula, devido a transições eletrônicas que geralmente envolvem elétrons π , σ e n (Figura 2). As transições eletrônicas que ocorrem em compostos orgânicos são predominantemente dos tipos $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, devido às energias necessárias para esses processos. Ambos os tipos de transições exigem a presença de pelo menos um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; SKOOG e LEARY, 1992).

A carbonila (C=O) é um dos principais grupos cromóforos em compostos orgânicos e é responsável por muitas transições eletrônicas em espectros de absorção UV-Vis. Ela está presente nos grupos funcionais amida e carboxilato da poliacrilamida hidrolisada. A transição eletrônica que ocorre e possui intensidade para quantificação é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, em comprimento de onda próximo a 200 nm. É a transição de menor energia possível no diagrama de níveis de energia (MARTINHO, 1994).

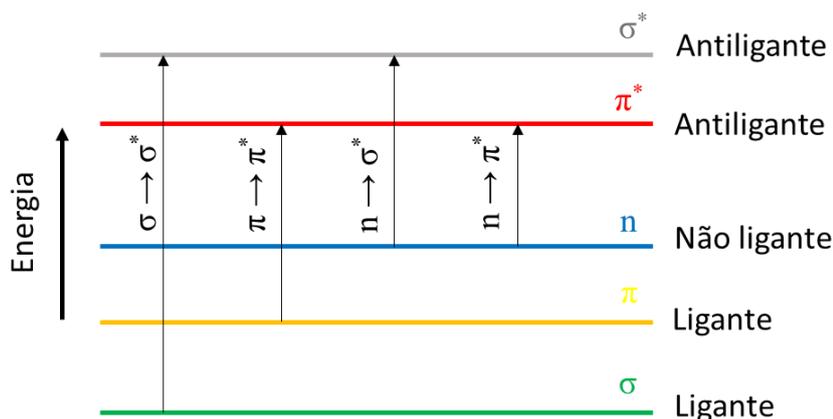


Figura 2: Transições envolvidas entre níveis de energia eletrônicas moleculares. (Adaptado de Holler, Skoog e Crouch, 2009)

As bandas de absorção na espectroscopia UV são caracterizadas pela sua posição e intensidade. A posição da banda corresponde ao comprimento de onda (λ) da radiação eletromagnética responsável pela transição eletrônica, enquanto a intensidade está associada principalmente à energia dos orbitais moleculares e à probabilidade de transições. Em geral, os espectros de absorção UV-Vis apresentam bandas largas devido à sobreposição dos sinais provenientes de transições vibracionais e rotacionais com os sinais associados às transições eletrônicas (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; SKOOG e LEARY, 1992).

O coeficiente de absorvidade molar (ϵ), também conhecido como coeficiente de extinção molar ou coeficiente de absorção molar, é uma medida da capacidade de uma substância absorver luz em uma determinada faixa de comprimento de onda. Ele é expresso em unidades de $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e é uma propriedade específica de cada substância, dependendo de sua estrutura molecular e das transições eletrônicas que ocorrem durante a absorção de luz (PAVIA, et al., 2010; SKOOG e LEARY, 1992).

O ϵ é influenciado pelo grupo cromóforo presente na molécula. Grupos cromóforos com sistemas conjugados de elétrons, como ligações duplas conjugadas, anéis aromáticos e grupos funcionais contendo heteroátomos, tendem a ter coeficientes de absorvidade mais altos. Isso ocorre porque esses grupos possuem orbitais π que são capazes de absorver fótons de luz visível ou ultravioleta, resultando em transições eletrônicas que levam à excitação da molécula. Por outro lado, grupos cromóforos que não possuem sistemas conjugados de elétrons, como grupos alquil, tendem a ter coeficientes de absorvidade mais baixos. Isso ocorre porque esses grupos não possuem orbitais

π que possam absorver fótons de luz visível ou ultravioleta de forma eficiente (PAVIA, et al., 2010; SKOOG e LEARY, 1992).

O valor de ϵ da carbonila depende de fatores como a natureza do solvente, a presença de outros grupos funcionais na molécula e a posição do grupo carbonila na molécula. Outros grupos podem interagir com o grupo carbonila e influenciar suas propriedades eletrônicas. Além disso, a posição do grupo carbonila na molécula pode afetar sua capacidade de absorver luz, com grupos carbonila em posições mais conjugadas geralmente tendo valores de ϵ mais altos. A presença de grupos substituintes na molécula pode influenciar a absorção de luz pelo grupo carbonila, com grupos doadores de elétrons geralmente diminuindo o valor de ϵ e grupos aceptores de elétrons aumentando o valor de ϵ (PAVIA, et al., 2010; SKOOG e LEARY, 1992).

Na poliacrilamida, a função acrilamida apresenta uma forte absorção no UV distante ($\lambda < 185$ nm), enquanto a porção carboxilato exibe um ombro próximo a 205 nm, com um coeficiente de extinção molar (ϵ) significativamente menor. Como resultado, há uma diminuição progressiva da absorção com o aumento do grau de hidrólise no polímero. Essa diminuição ocorre de forma linear em um determinado comprimento de onda à medida que a hidrólise avança. Os coeficientes de extinção para as formas puras de amida e ácido foram determinados a 192,5 nm, sendo encontrados os valores de 2300 e 110, respectivamente (MULLER et al., 1979).

2.3.4. Quantificação de polímero por SEC UV

O SEC é utilizado para separar polímeros de impurezas de baixo peso molecular. O tamanho dos poros do empacotamento da coluna é selecionado de forma a excluir completamente o polímero, mas não as impurezas, permitindo assim o uso de detectores ultravioleta (UV) ou de índice de refração (RI) que, de outra forma, seriam inadequados com amostras não purificadas (LU; WU; GAN, 2003; TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994).

A quantificação de um polímero por SEC é realizada através da integração da área do pico cromatográfico, que corresponde à concentração da amostra eluída. A precisão dessa quantificação depende de uma calibração prévia com padrões de concentração conhecida, o que faz da SEC uma técnica relativa, e não absoluta. Essa necessidade de calibração implica que os resultados obtidos estão diretamente relacionados à qualidade e à precisão dos padrões utilizados,

destacando a importância de uma calibração rigorosa para assegurar a confiabilidade da análise (HELD; KILZ, 2021).

Fatores que influenciam o volume hidrodinâmico das moléculas de polímero, como a salinidade do meio, especialmente a presença de íons divalentes, podem impactar significativamente o método de quantificação em Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). A interação desses íons com as cadeias poliméricas pode alterar o seu comportamento em solução, afetando o seu volume hidrodinâmico. Essas mudanças podem interferir na eluição do polímero e na precisão da quantificação. Portanto, é crucial considerar essas variáveis ao selecionar o tamanho dos poros da coluna, garantindo que a coluna seja adequada para as condições específicas da amostra e evitando distorções nos resultados analíticos. (SABHAPONDIT; BORTHAKUR; HAQUE, 2002).

Além disso, moléculas poliméricas de diferentes tamanhos podem interagir de maneira distinta com o material de empacotamento da coluna. Em particular, as frações de menor massa molar, que têm um volume hidrodinâmico menor, podem permear profundamente no material de empacotamento, enquanto as frações de maior massa molar são excluídas. Esse comportamento pode resultar na formação de caudas nos picos cromatográficos, refletindo uma eluição mais prolongada das moléculas menores (TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994).

A quantificação de poli(acrilamida) por SEC-UV tem sido amplamente desenvolvida desde a década de 1980 para diversas aplicações, apresentando baixos limites de detecção e quantificação. No entanto, a eficácia da técnica depende da escolha adequada dos parâmetros cromatográficos e da coluna, que deve ser adaptada à matriz específica da amostra, considerando possíveis interferentes. O comprimento de onda empregado na detecção geralmente varia entre 190 e 215 nm, o que permite a monitorização eficaz do pico de absorção da carbonila da amida, enquanto se minimiza a interferência proveniente da matriz (HUNT et al., 1988; LEUNG; PANDEY; DAS, 1987; LU; WU; GAN, 2003c; XIHUA et al., 2007).

Lu, Wu, e Gan (2003) desenvolveram um método eficiente de quantificação com baixo limite de detecção para amostras de solo. No entanto, a coluna utilizada para a análise de uma amostra de EOR em água hipersalina, que continha altos teores de compostos orgânicos, revelou-se inadequada para a separação eficaz da poli(acrilamida) dos interferentes. Esta limitação foi atribuída ao fato de que as moléculas orgânicas presentes em EOR (ácidos orgânicos, ácidos graxos e hidrocarbonetos solúveis em água), que possuem tamanhos semelhantes ao da poli(acrilamida), podem ser eluídas simultaneamente, além da alta viscosidade da

solução, que dificulta a penetração em poros menores. A escolha apropriada da coluna deve levar em consideração dois fatores principais: 1) a compatibilidade química com a amostra e 2) o tamanho dos poros, que deve ser selecionado de acordo com a necessidade de exclusão eficiente dos interferentes (XIHUA et al., 2007).

A escolha da fase móvel é um aspecto crítico. Uma fase móvel com baixa força iônica facilita interações eletrostáticas com a coluna, enquanto uma fase móvel com alta força iônica tende a intensificar os efeitos hidrofóbicos de interação com a coluna. Essas interações podem resultar no alargamento dos picos cromatográficos. Além disso, o pH da fase móvel afeta o equilíbrio de cargas da amostra, influenciando a afinidade das moléculas entre si e com a coluna. Esse efeito pode modificar o formato dos picos e o tempo de retenção, impactando a resolução e a precisão da análise (RICKER; SANDOVAL, 1996).

Diversas fases móveis têm sido exploradas na literatura para a análise de PAM. Por exemplo, o uso de Na_2SO_4 não é ideal devido à sua intensa absorção em comprimentos de onda abaixo de 200 nm. Em contraste, NaClO_4 , embora apresente menor absorção em torno de 200 nm, pode levar a picos e tempos de retenção menos estáveis. NaH_2PO_4 , quando utilizado em alta concentração ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), proporciona picos mais estáveis, porém, em concentrações mais baixas, compromete a resolução da separação. Além disso, o preparo da amostra com a fase móvel, com o objetivo de minimizar diferenças na força iônica, pode resultar em melhorias na resolução e no formato dos picos cromatográficos (LU; WU; GAN, 2003).

O formato do pico cromatográfico em amostras poliméricas é influenciado por diversos fatores, incluindo a interação entre a fase móvel e a fase estacionária, a distribuição de tamanhos moleculares da amostra e a presença de impurezas. Em geral, o pico cromatográfico de uma amostra polimérica apresenta uma forma assimétrica, caracterizada por uma cauda mais longa no lado de baixa retenção e uma porção mais estreita e elevada no lado de alta retenção (Figura 3). Essa assimetria decorre da distribuição de tamanhos moleculares na amostra, onde moléculas maiores são eluídas mais rapidamente e moléculas menores são retidas por mais tempo. Adicionalmente, a presença de impurezas pode provocar o alargamento do pico e alterações em seu formato, e, em alguns casos, pode até resultar na formação de picos adicionais no cromatograma (GABORIEAU; CASTIGNOLLES, 2011).

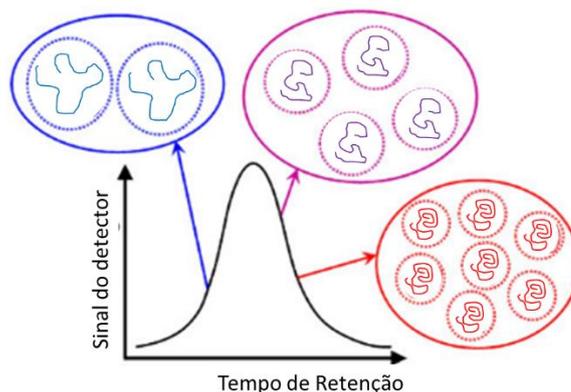


Figura 3: Representação esquemática de um pico cromatográfico com diferentes tamanhos hidrodinâmicos de polímeros

2.3.5. Efeito da degradação de polímeros no SEC UV

A poliacrilamida pode se degradar em diversos ambientes, incluindo por mecanismos mecânicos, oxidativos e biológicos. Esses processos de degradação podem levar à clivagem das cadeias de PAM, resultando na redução de seu peso molecular. A diminuição da massa molar influencia o tempo de retenção no cromatograma, uma vez que moléculas de menor tamanho são eluídas mais rapidamente na coluna cromatográfica (RODRIGUEZ et al., 2018; XIONG et al., 2018a, 2020).

Rodriguez et al. (2018) investigaram a estabilidade térmica de poliacrilamida modificada com NVP e AMPS sob condições de reservatório, empregando cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para avaliar a degradação do polímero. Os autores observaram reduções significativas no tempo de retenção e na área do pico cromatográfico, sugerindo que a degradação estava afetando a massa molar do polímero. Além disso, avaliaram o grau de hidrólise do polímero e notaram que a hidrólise poderia influenciar os resultados da SEC. No entanto, os pesquisadores não chegaram a uma conclusão definitiva sobre o impacto da hidrólise, uma vez que as alterações no padrão do pico cromatográfico foram consideradas muito abrangentes para serem atribuídas exclusivamente a esse processo.

A hidrólise pode impactar significativamente a análise por SEC devido à alteração do raio hidrodinâmico do polímero em solução. Durante o processo de hidrólise, há um aumento na carga negativa da molécula polimérica, o que pode modificar o tempo de retenção na coluna cromatográfica e, conseqüentemente, afetar a quantificação do polímero. Além disso, a detecção da poliacrilamida em

polímeros hidrolisados pode ser comprometida, uma vez que essa detecção frequentemente depende da transição eletrônica do grupo amida. A substituição do grupo amida por carboxilato resulta em um deslocamento no espectro de absorção, alterando a banda de absorção máxima e o ϵ (MARTINHO, 1994).

Taylor e Nasr-E-Din (1994) destacam em sua revisão que a hidrólise pode influenciar a quantificação da poliacrilamida por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), com base nos estudos de Hunt et al. (1988). Neste estudo, Hunt et al. observaram variações na altura dos picos cromatográficos ao analisar poliacrilamida (PAM) com diferentes graus de hidrólise. No entanto, Taylor e Nasr-E-Din não aprofundam a discussão sobre as causas subjacentes dessas variações na solução. Além disso, a revisão menciona o trabalho de Muller et al. (1979), que utiliza a diminuição na absorção para calcular o grau de hidrólise, sugerindo que a alteração na absorção pode ser uma abordagem útil para avaliar o impacto da hidrólise na quantificação.

Loriau et al. (2017) investigaram a quantificação da poliacrilamida com diferentes graus de hidrólise, realizando um estudo teórico sobre a absorção no ultravioleta (UV) em função do grau de hidrólise (HD). Eles concluíram que a absorção é afetada pela substituição do grupo cromóforo amida, com um coeficiente de extinção molar (ϵ) de $2300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pelo grupo carboxilato, com $\epsilon = 110 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, resultando em uma relação polinomial. Experimentalmente, observaram uma dependência linear na absorção que segue a lei de Lambert-Beer, corroborando os achados de Muller et al. (1979). Adicionalmente, Loriau et al. notaram que o impacto da hidrólise na absorção varia com a concentração do polímero, aumentando com a concentração, o que sugere que a quantificação deve considerar este fator para uma avaliação precisa.

Com base nos resultados da literatura, a Figura 4 apresenta um espectro hipotético de UV que ilustra a variação da curva de absorção com diferentes graus de hidrólise, destacando as alterações provocadas pela composição química do polímero. Este comportamento sugere que a utilização de um comprimento de onda fixo pode comprometer a precisão da quantificação, independentemente da composição química do polímero. Assim, para assegurar uma quantificação precisa de copolímeros de acrilamida, é essencial ajustar o comprimento de onda

de trabalho e o coeficiente de absorvidade molar com base na composição química específica do polímero.

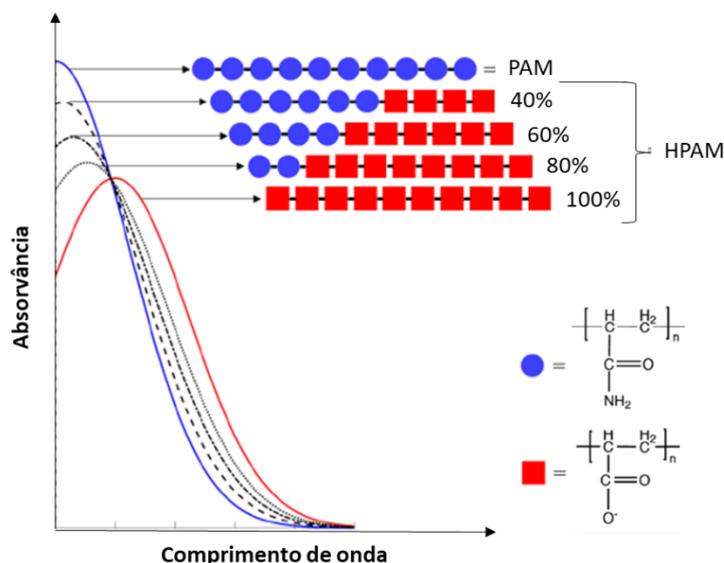


Figura 4: Representação hipotética dos espectros de UV-Vis de PAM e HPAM com diferentes graus de hidrólise (40 - 100%)

2.3.6. Uso de TOC como técnica alternativa ao SEC para quantificação de polímeros

Além do SEC-UV, outras técnicas como a digestão por nitrogênio (HOU; HAN; FUSENI, 2020), a bromação de grupos amida (TAYLOR, 1993; TAYLOR et al., 1998) e turbidimetria (KANG et al., 2013; KUEHNE; SHAW, 1985) são empregadas para determinar a concentração de polímeros em solução. No entanto, cada uma dessas técnicas possui suas próprias limitações para a quantificação de poliacrilamidas. É importante destacar que todas essas técnicas são influenciadas pelo grau de hidrólise na molécula polimérica, o que pode afetar os resultados obtidos (HOU; HAN; FUSENI, 2020; TAYLOR et al., 1998; TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994).

A análise de carbono total (TOC) é uma técnica que quantifica o carbono orgânico presente em uma amostra, e os polímeros contribuem significativamente para o carbono orgânico total devido à sua natureza molecular. Diferentemente de outras técnicas, o TOC não deve ser afetado pelo grau de hidrólise, pois a adição de grupos carboxilato na molécula de poliacrilamida com a reação de hidrólise não altera a quantidade total de carbono orgânico. Essa abordagem é particularmente útil para amostras complexas, como soluções aquosas, e oferece uma análise

rápida, direta e sensível do conteúdo de polímeros (BISUTTI; HILKE; RAESSLER, 2004).

Gralha (2023) desenvolveu um método de análise de carbono orgânico total (TOC) utilizando a técnica NPOC (carbono orgânico não-purgável) para quantificar poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) e avaliou o impacto da salinidade, massa molar e degradação química na precisão dessa quantificação. O estudo revelou que a degradação por hidrólise, com graus de 5% e 10%, não afetou significativamente a quantificação do PAM-AMPS em amostras comerciais, apresentando erros relativos inferiores a 5%. Contudo, o equipamento TOC empregado possui limitações quanto ao teor de sal, e é necessário adotar medidas preventivas para evitar danos ao instrumento após análises prolongadas de amostras de polímero em salmoura.

2.4. Comportamento de polímeros em solução

A compreensão do comportamento dos polímeros em solução é fundamental para uma quantificação precisa em matrizes complexas. As propriedades intrínsecas dos polímeros, como o tamanho das moléculas e sua estrutura, afetam diretamente suas interações durante a análise cromatográfica, influenciando o tempo de retenção e a forma dos picos. A hidrólise, como mencionado, pode alterar a carga e o raio hidrodinâmico das moléculas, modificando a retenção e, portanto, a quantificação. Além disso, fatores como salinidade e pH afetam a interação entre os polímeros e a fase estacionária, o que pode provocar variações na intensidade e na forma dos picos. As alterações espectroscópicas associadas à substituição de grupos funcionais também impactam a precisão das técnicas de quantificação. Portanto, para garantir uma quantificação precisa e confiável, é essencial considerar todas essas variáveis e adaptar as condições analíticas de acordo com a composição da matriz e as características do polímero analisado.

O comportamento de polímeros em solução é um campo complexo e multifacetado que abrange uma variedade de fenômenos físicos e químicos. Em soluções diluídas, os polímeros tendem a se comportar como cadeias flexíveis e aleatórias, conhecidas como "novelos", devido às interações relativamente fracas entre os monômeros. Essa conformação é adotada devido a razões termodinâmicas, visando alcançar um estado de baixa energia (CANEVAROLO JR, 2010).

O volume hidrodinâmico de um polímero, também conhecido como tamanho dos "novelos", é uma medida do volume ocupado pela molécula de polímero em uma solução. Ele representa a extensão espacial da molécula de polímero, incluindo a contribuição do solvente que a rodeia. Em outras palavras, é o volume aparente que a molécula de polímero ocupa na solução, levando em consideração sua forma e a quantidade de solvente que a rodeia. Essa medida é importante para entender o comportamento e as propriedades dos polímeros em solução, pois está relacionada à sua interação com o solvente e com outras moléculas de polímero (SCHÄRTL, 2007).

O solvente pode influenciar a conformação do polímero por meio de interações solvente-polímero e hidratação. Em um solvente polar, os grupos polares do polímero podem interagir com o solvente, levando a uma conformação mais estendida, enquanto em um solvente apolar, essas interações podem ser menos significativas, resultando em uma conformação mais compacta. Em soluções aquosas, moléculas de água pode formar ligações de hidrogênio com os grupos funcionais do polímero, afetando sua solubilidade e viscosidade (CANEVAROLO JR, 2010; SCHÄRTL, 2007).

Outros fatores como a presença de outros solutos, podem influenciar o comportamento do polímero em solução. Íons de uma solução salina, como NaCl e água do mar, interage com os grupos funcionais do polímero, alterando seu tamanho hidrodinâmico e, conseqüentemente, suas propriedades de solubilidade e viscosidade (SUKPISAN et al., 1998). A presença de carga no monômero pode influenciar ainda mais essa interação. Um aumento na quantidade de carga negativa, na presença de cátions, altera a conformação do polímero em solução que se retrai (Figura 5) diminuindo a viscosidade da solução (RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017).

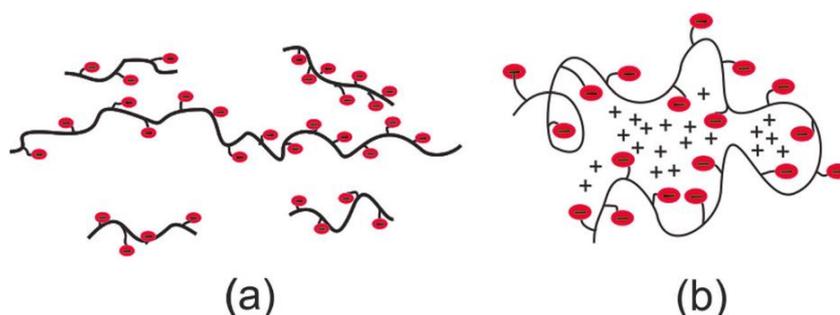


Figura 5: Estrutura de polímero carregado negativamente na ausência (a) e presença (b) de cátions em solução

Fonte: RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL (2017)

O comportamento polieletrólítico é caracterizado pela interação entre polímeros e íons em solução, que pode influenciar suas propriedades físicas e químicas. Essa interação é mediada pela presença de grupos funcionais carregados nos polímeros, como grupos ácidos ou básicos, que podem interagir com íons na solução. Aumentar a concentração de polieletrólitos em solução resulta em uma redução da viscosidade, que está associada à diminuição do volume hidrodinâmico do polímero na solução (DA SILVA et al., 2009). Poliácridamidas hidrolisadas apresentaram uma redução na viscosidade com o aumento da concentração de polieletrólitos em solução (ZEYNALI; RABII; BAHARVAND, 2004).

Outro tipo de interação molecular que pode ocorrer em poliácridamidas hidrolisadas é a formação de ligações de hidrogênio. Por meio de análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Zheng (2015) observou a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o grupo amida e o grupo carboxilato do polímero poliácridamida hidrolisado (HPAM). Esse fenômeno foi justificado pelo desvio das bandas de vibração do grupo NH_2 , que se deslocam para frequências mais baixas (de 3445 cm^{-1} para 3000 cm^{-1}), e do grupo carbonila, que se deslocam para frequências mais baixas (de 1740 cm^{-1} para 1710 cm^{-1}).

2.4.1. Efeito do tamanho do polímero na viscosidade de poliácridamidas

A viscosidade é uma propriedade que quantifica a resistência de um fluido ao fluxo, com fluido de maior viscosidade oferecendo maior resistência ao movimento. Esta propriedade é afetada por diversos fatores, incluindo temperatura, pressão e composição química do fluido, bem como pelas características do soluto presente (SABADINI, 2024).

O volume hidrodinâmico do polímero pode afetar a viscosidade da solução. Por exemplo, se o polímero estiver em uma conformação mais compacta, ocupando menos espaço na solução, a viscosidade da solução pode ser menor. Por outro lado, se o polímero estiver em uma conformação mais estendida, ocupando mais espaço na solução, a viscosidade da solução pode ser maior (SCHÄRTL, 2007). Muitos autores associam a mudança da viscosidade da poliácridamida com tamanho hidrodinâmico (DA SILVA et al., 2009; RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017; SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020; ZEYNALI; RABII; BAHARVAND, 2004).

A poliacrilamida, quando utilizada em processos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR), é frequentemente hidrolisada até 30% (HPAM) devido ao aumento da carga, o que eleva o tamanho hidrodinâmico do polímero e, conseqüentemente, a viscosidade da solução polimérica. Até esse nível de acrilato, a carga na salmoura melhora a solubilidade e resulta em uma conformação mais estendida do polímero, aumentando a viscosidade da solução (SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020). De maneira similar, a poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) também se beneficia de sua estrutura carregada, oferecendo vantagens adicionais, como maior estabilidade em soluções salinas e eficiência na viscosificação, mesmo sob condições adversas de salinidade e temperatura (SCOTT; ZERÓN-ROMERO; PENLIDS, 2020).

Na presença de sal, um elevado grau de hidrólise pode tornar o polímero altamente sensível à salinidade. O aumento na carga negativa do polímero, quando em contato com cátions presentes na solução salina, altera a conformação do polímero, fazendo com que ele se retraia. Esse fenômeno resulta em uma diminuição na viscosidade da solução, o que pode comprometer a eficiência do processo de injeção de polímeros (RELLEGADLA; PRAJAPAT; AGRAWAL, 2017).

2.4.2. Efeito do tamanho do polímero em propriedades espectroscópicas

Poliacrilamidas com diferentes graus de hidrólise, como mencionado, reduzem a absorção de luz ultravioleta (UV) devido à substituição do grupo cromóforo amida pelo carboxilato. Essa redução ocorre de forma polinomial, podendo ser linear em um determinado intervalo de grau de hidrólise. (HUNT et al., 1988; LORIAN et al., 2017; MULLER et al., 1979).

A conformação do polímero também pode influenciar a absorção de luz ultravioleta (UV). Huang, Lu e Huang (2013) investigaram, por meio de simulações quânticas e dinâmica molecular, a relação entre a conformação de polímeros e a absorção de luz UV-Vis. Eles observaram que a conformação pode deslocar a banda de absorção para diferentes regiões do espectro. No entanto, é importante notar que os autores estudaram um polímero com um anel benzênico como grupo cromóforo, cujo efeito na absorção de luz UV-Vis é significativamente mais forte do que o da poliacrilamida, que tem o grupo amida como grupo cromóforo.

Zheng (2015) observou um deslocamento máximo da absorção de luz ultravioleta (UV) de 192 nm para 200 nm com o aumento da concentração de

polímero, sugerindo que esse aumento na concentração resulta em mais ligações de hidrogênio. Além disso, o autor sugeriu que as ligações de hidrogênio em poliacrilamidas reduzem o nível de energia da transição π , o que faz com que a molécula absorva em comprimentos de onda maiores.

Como mencionado, a presença de sal afeta a viscosidade de poliacrilamidas devido à interação eletrostática, que diminui o tamanho hidrodinâmico do polímero em solução. Além disso, a mudança no tamanho hidrodinâmico da molécula afeta a absorção no UV-Vis, diminuindo sua intensidade e deslocando-a para comprimentos de onda maiores. Esse efeito é mais evidente na presença de cátions bivalentes, o que também ocorre na redução da viscosidade (WANG et al., 2013; ZHENG, 2015).

3. Materiais e métodos

Os tópicos expostos a seguir tratarão dos materiais e métodos utilizados para desenvolvimento do trabalho.

3.1. Materiais

O polímero utilizado neste trabalho foi o PAM-AMPS, um polímero comercial (Flopaam AN125, SNF, França) com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar, gentilmente doado pela Equinor (Brasil). Pela técnica de perda de massa, foi determinado 10,3% em peso de água na amostra, o que foi considerado nos cálculos de concentração. Os polímeros PAM-AMPS com 25% de sulfonação e diferentes massas moleculares (VLM – 1 a 3 MDa, AN125 – 5 a 8 MDa e VHM – 10 a 15 MDa) foram fornecidos pela SNF (França). Hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma-Aldrich, Brasil), etanol (99,9%, Supelco, Alemanha), clorofórmio (CHCl₃) (Neon, Brasil), óxido de deutério (D₂O) (Sigma-Aldrich, Brasil), cloreto de sódio (NaCl) (Sigma-Aldrich, Brasil), ácido clorídrico (HCl) (Sigma-Aldrich, Brasil) e fosfato monossódico (NaH₂PO₄) (Sigma-Aldrich, Brasil) foram utilizados sem purificação adicional, e sua pureza e teor de água foram considerados ao preparar as amostras. Água deionizada ultrapura (DW) (18,2 MΩ·cm a 25 °C), obtida do Sistema de Purificação de Água Milli-Q Direct 8 (Merck, Alemanha), foi utilizada para a preparação das soluções poliméricas.

3.2. Reação de hidrólise controlada

Conforme previamente mencionado, a reação de hidrólise controlada em poliacrilamida (PAM) encontra-se amplamente documentada na literatura. Dentre os métodos descritos (EL KARSANI et al., 2014; HALVERSON, F.; LANCASTER, J. E.; O'CONNOR, 1985; KUDRYAVTSEV; LITMANOVICH; PLATE, 1998b; TRUONG et al., 1986; YASUDA; OKAJIMA; KAMIDE, 1988), o método de Wu et al. (1991) é mais simples, podendo ser realizado em bancada sem auxílio de reator ou nitrogênio líquido para baixa temperatura. A reação de hidrólise é realizada na bancada com 30 °C e 0,5 mol L⁻¹ de NaOH para 4% em peso de PAM em solução e o produto precipitado em metanol. Como o copolímero PAM AMPS é menos

solúvel em DW, mais resistente à hidrólise e o metanol é um solvente tóxico, modificações foram necessárias nas condições reacionais para se obter um produto hidrolisado.

As reações controladas de hidrólise foram realizadas em diferentes tempos e concentrações de NaOH utilizando uma solução de PAM-AMPS (1,0% em peso) em DW. A solução polimérica foi aquecida a 80 e 100 °C, volumes diferentes de NaOH (3,9 mol L⁻¹) foram adicionados para obter diferentes concentrações de base a fim de promover a hidrólise dos grupos amida do polímero. Alíquotas de 25 mL foram retiradas após 15, 30, 45, 90, 180, 270 e 360 minutos, sendo transferidas para um balão contendo 500 mL de etanol. O polímero precipitado foi separado via filtração a vácuo usando uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com poros de 0,2 µm e purificado por lavagens repetidas com etanol. O sólido coletado foi seco a 65 °C sob vácuo de 100 mbar utilizando um forno a vácuo (Memmert, Alemanha) por pelo menos 12 horas. Os polímeros secos foram macerados e lavados três vezes com clorofórmio (CHCl₃) (10 mL) para remover qualquer resíduo de etanol. Após cada lavagem com CHCl₃, as amostras de polímero foram secas a 65 °C sob vácuo de 100 mbar por 2 horas. Para obtenção de maior quantidade de produto em grau de hidrólise específico, foi feita a reação com 150 mL de PAM-AMPS solubilizado em água deionizada (DW) em um balão de fundo redondo de 250 mL com a quantidade de NaOH 3,9 mol L⁻¹ e tempo pré definido.

3.3. Caracterização e determinação de grau de hidrólise

3.3.1. RMN de ¹³C

As amostras de polímeros hidrolisados (30 mg) foram caracterizadas para confirmar o produto hidrolisado, a integridade da estrutura polimérica e determinar o grau de hidrólise por ressonância magnética nuclear (RMN de ¹³C) com um espectrômetro Ascend 400 (Bruker, Estados Unidos) a uma frequência de 400 Hz. Para esse fim, 3,0% em massa da amostra foi dissolvida em água deuterada contendo 86 g L⁻¹ de NaCl e analisada a uma temperatura de 30 °C em um tubo com comprimento de 5 mm. Foi utilizada uma sequência de pulso zgig, com um atraso de relaxamento de 10 s e 5120 varreduras. O modo de desacoplamento foi invertido para evitar o aumento do efeito nuclear de Overhauser (NOE).

O grau de hidrólise (HD) (Equação 1) e o grau de sulfonação (SD) (Equação 2) foram calculados a partir da área das integrais obtidas a partir dos sinais de

deslocamento químico na região do carbonila das amidas (A_{CONH_2}), AMPS (A_{CONHSO_3}), and carboxilato (A_{COO^-}) nas regiões de 179,5, 175,8 e 183,0 ppm, respectivamente. A ocorrência de reações laterais na cadeia principal do polímero foi verificada pela integração dos carbonos α e β -carbonílicos, seguida por uma comparação desses sinais com aqueles de um polímero não hidrolisado.

$$HD(\%) = 100 \times \frac{A_{COO^-}}{A_{COO^-} + A_{CONH_2} + A_{CONHSO_3}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$SD(\%) = 100 \times \frac{A_{CONHSO_3}}{A_{COO^-} + A_{CONH_2} + A_{CONHSO_3}} \quad (\text{Equação 2})$$

3.3.2. FTIR

A técnica de FTIR com reflexão total atenuada (ATR) foi utilizada para a análise dos grupos funcionais no polímero e quantificação da hidrólise, utilizando um espectrômetro ALPHA II (Bruker, Alemanha), 128 varreduras, resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em temperatura ambiente. Os dados foram analisados no visualizador OPUS (Bruker, Estados Unidos).

O espectro de FTIR do PAM-AMPS apresenta bandas características que permitem sua identificação (GUERRERO; BOLDARINO; ZURIMENDI, 1985). No entanto, é possível determinar o grau de hidrólise do polímero a partir das mudanças na razão (Ra) entre a intensidade das bandas de estiramento assimétrico em 1552 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos grupos carbonila (O=C) do carboxilato e da amida (HOU; HAN; FUSENI, 2020). O aumento do grau de hidrólise provoca uma intensificação relativa da banda em 1552 cm^{-1} e uma diminuição relativa da banda em 1650 cm^{-1} . A banda em 1038 cm^{-1} , correspondente ao estiramento SO da porção sulfonada, é usada como referência para o grau de sulfonação, permanecendo constante em 25%, conforme observado no espectro de RMN de C^{13} . A quantificação do grau de hidrólise (HD) baseou-se no aumento da intensidade do pico em 1552 cm^{-1} e na diminuição da intensidade do pico em 1650 cm^{-1} . Em seguida, a taxa de absorção (Ra) da intensidade do pico em 1650 cm^{-1} versus a intensidade do pico em 1552 cm^{-1} foi determinada e correlacionada com a curva de calibração, cujos padrões de HD foram obtidos a partir da reação de hidrólise controlada e quantificados por RMN de ^{13}C .

3.3.3. Retrotitulação

Na titulação condutimétrica, o processo de titulação envolve a medição da condutância elétrica ou resistência da solução, que é influenciada principalmente pela concentração e tipos de íons presentes. No caso de eletrólitos fracos, como os ácidos carboxílicos (A_{COOH}) associados à porção hidrolisada do polímero, a concentração iônica é relativamente baixa, resultando em um impacto menor na condutividade. Portanto, geralmente se assume que a condutividade é independente da concentração para tais eletrólitos fracos (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Para realizar titulações de ácidos fracos usando bases fortes, torna-se necessário introduzir inicialmente uma concentração conhecida de um ácido forte para aumentar a condutividade. Essa etapa garante que as medições de condutividade sejam mais sensíveis e forneçam resultados precisos durante a titulação subsequente. No entanto, deve-se observar que a quantidade da amostra desempenha um papel crucial na determinação do grau de hidrólise usando essa técnica. Portanto, é essencial determinar precisamente a umidade da amostra ou trabalhar com amostras completamente secas para obter resultados confiáveis e consistentes (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Polímeros hidrolisados (20 mg) foram solubilizados em água destilada (50 mL), e uma solução padronizada de HCl (5,0 mL, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada. Após isso, a titulação condutométrica da solução contendo polímero e HCl foi iniciada com a solução padronizada de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando o pH/condutômetro 914 (Metrohm, Suíça), equipado com uma sonda de condutividade de platina.

3.4. SEC UV

As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Espinosa et al. (2022). Foi utilizado um cromatógrafo Agilent 1260 Infinity II (Agilent, Estados Unidos) com uma coluna PSS SUPREMA Ultrahigh (300 × 8,0 mm; 10 μm) e um detector UV (205 nm). A temperatura da coluna foi ajustada para 30 °C em todos os experimentos. Foi empregada uma taxa de fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e o volume de injeção para as análises foi de 50 μL . A composição da fase móvel consistiu em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 em água ultrapura (Milli-Q). O software Agilent OpenLab CDS (versão 2.5) (Agilent, Estados Unidos) foi usado para registrar e processar os cromatogramas.

O Limite de Detecção (LOD) foi estabelecido como a concentração que produz um sinal médio equivalente a 3 vezes o desvio padrão do sinal do branco. Para o Limite de Quantificação (LOQ), considerou-se a concentração que gera um sinal médio correspondente a 10 vezes o desvio padrão do sinal do branco.

3.5.TOC

As medidas de TOC foram realizadas no equipamento TOC-LCPN (Shimadzu, Japão), com um catalisador de sensibilidade regular e um detector infravermelho não dispersivo (NDIR) acoplado a um amostrador OCT-L 8-Port. Foi utilizado o método de carbono orgânico não purgável (NPOC) baseado no trabalho de Gralha (2023).

As configurações do equipamento foram: taxa de fluxo de gás de arraste de 150,0 mL min⁻¹; taxa de fluxo de gás de borbulhamento de 80,0 mL min⁻¹; pressão do gás de alimentação de 200,0 ± 10 kPa; e temperatura do forno de 680 °C. O software TOC-Control L (versão 1.06) (Shimadzu, Japão) foi utilizado para aquisição de dados.

3.6.Espectroscopia

Medições de absorvância de soluções aquosas de polímeros não hidrolisados (30 mg L⁻¹) e polímeros hidrolisados controlados (30 mg L⁻¹) foram realizadas entre 190 e 400 nm com um espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis (Agilent, Estados Unidos) usando uma célula de quartzo de 1 cm. A faixa de comprimento de onda de 190-400 nm foi usada nos experimentos.

Os band gaps ópticos (E_g^{opt}) são utilizados para prever quantitativamente a lacuna óptica aproximada de um composto. Eles são calculados utilizando a Equação 3 e determinados a partir do espectro da molécula. O band gap óptico foi definido como o comprimento de onda (λ_{onset}) alcançado pela linha que tangencia a curva no ponto em que a derivada do início dos espectros UV-Vis é igual a zero. Na equação, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz (WALLACE et al., 2021).

$$E_g^{opt} = \frac{h c}{\lambda_{onset}} \quad (\text{Equação 3})$$

3.7. Viscosidade

As viscosidades para baixa concentração (30 mgL^{-1}) foram obtidas utilizando um viscosímetro AVS 370 (SI Analytics, Alemanha) equipado com tubos capilares 532-10 e 532-01, com diâmetros internos de 0,63 e 0,53 mm, respectivamente. O software WinVisco 4.20.12.14 (SI Analytics, Alemanha) foi empregado, e as constantes k utilizadas para o cálculo foram 0,009933 e 0,005077 para os respectivos tubos. Antes da medição, a amostra foi cuidadosamente carregada no viscosímetro e permitida a equilibrar por 10 minutos. A temperatura foi mantida a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um sistema de banho-maria.

A viscosidade em estado estacionário das soluções de polímero em alta concentração (1000 mg L^{-1}) foi obtida utilizando um reômetro Thermo Scientific HAAK MARS 60 (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos) acoplado a um banho de água termostaticado (precisão superior a $0,1^\circ\text{C}$), equipado com um sensor de duplo intervalo (CC27 DG Ti). O copo foi carregado com 3mL da amostra com a ajuda de uma micropipeta e foi deixado em equilíbrio a 30°C por 5 minutos antes das medições. Os dados foram adquiridos no modo de taxa de controle, entre 10^{-3} e 10^4 s^{-1} . Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata e com diferentes lotes de amostras.

4. Resultados e discussões

4.1. Reação de hidrólise alcalina controlada do PAM-AMPS

O método de Wu et al. (1991), que realiza a hidrólise alcalina de PAM a 30°C com 0,5M de NaOH, não é eficaz para o polímero sulfonado. Portanto, propõe-se uma modificação na temperatura e na quantidade de base na reação de hidrólise, visando obter um polímero mais resistente à temperatura e controlar a hidrólise do padrão, com base nos dados de PAM-AMPS hidrolisados em condições de reservatório encontrados na literatura (até 30% em condições de reservatórios com até 100°C).

Para avaliar o efeito do HD na quantificação de PAM-AMPS, é necessário o uso de polímeros padrão com uma ampla gama de graus de hidrólise, e é imperativo que as condições de hidrólise empregadas não causem outros tipos de degradação do polímero. Um esquema relativo à hidrólise seletiva do AM, levando ao HPAM-AMPS, é mostrado na Figura 6.

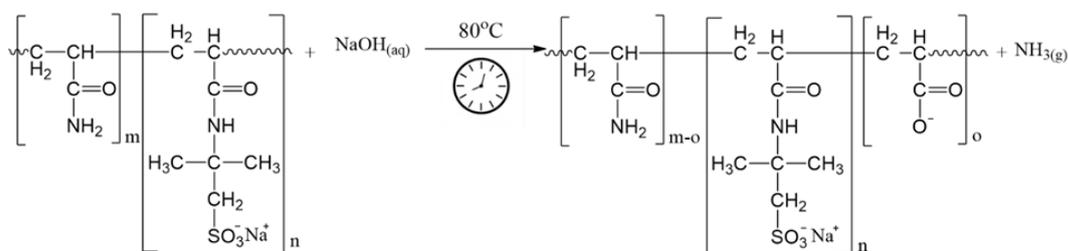


Figura 6: Esquema de hidrólise alcalina do PAM-AMPS a 80°C

4.1.1. Caracterização do PAM-AMPS

Para obter o produto hidrolisado isento de degradações paralelas, foi necessário inicialmente caracterizar o material de partida, o copolímero PAM-AMPS com 25% de grupos sulfonados e 8MDa de massa molar (AN125), visando identificar as alterações esperadas decorrentes da reação de hidrólise. A caracterização da poliacrilamida sulfonada (PAM-AMPS) já é bem estabelecida na literatura (GUERRERO; BOLDARINO; ZURIMENDI, 1985; HOU; HAN; FUSENI, 2020; TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994) e a ressonância magnética nuclear (RMN) é

a técnica mais usada (SANDENGEN et al., 2017). O espectro de RMN DE C¹³ do PAM-AMPS não-hidrolisado (Figura 7) foi obtido para comparar os sinais do polímero intacto com aqueles observados em polímeros submetidos às condições de hidrólise.

No espectro observam-se dois sinais de carbonila, localizados a 175,9 e 179,5 ppm, que estão relacionados aos grupos amida sulfonados e não sulfonados, respectivamente. Este dado confirma a ausência de quaisquer grupos de ácido carboxílico ou carboxilato relacionados às unidades de ácido acrílico/acrilato esperados em 183 ppm (YASUDA; OKAJIMA; KAMIDE, 1988). O grau de sulfonação (SD) do polímero foi determinado utilizando a Equação 2 e um valor de 25% foi calculado com base na área desses sinais, o que corrobora com o esperado para o polímero AN125. Os sinais a 57,5, 52,3 e 26,5 ppm, representam as cadeias laterais sulfonadas -C-, -CH₂- e -CH₃, juntamente com 42,7 e 35,1 ppm, correspondentes aos carbonos α e β da carbonila da cadeia principal.

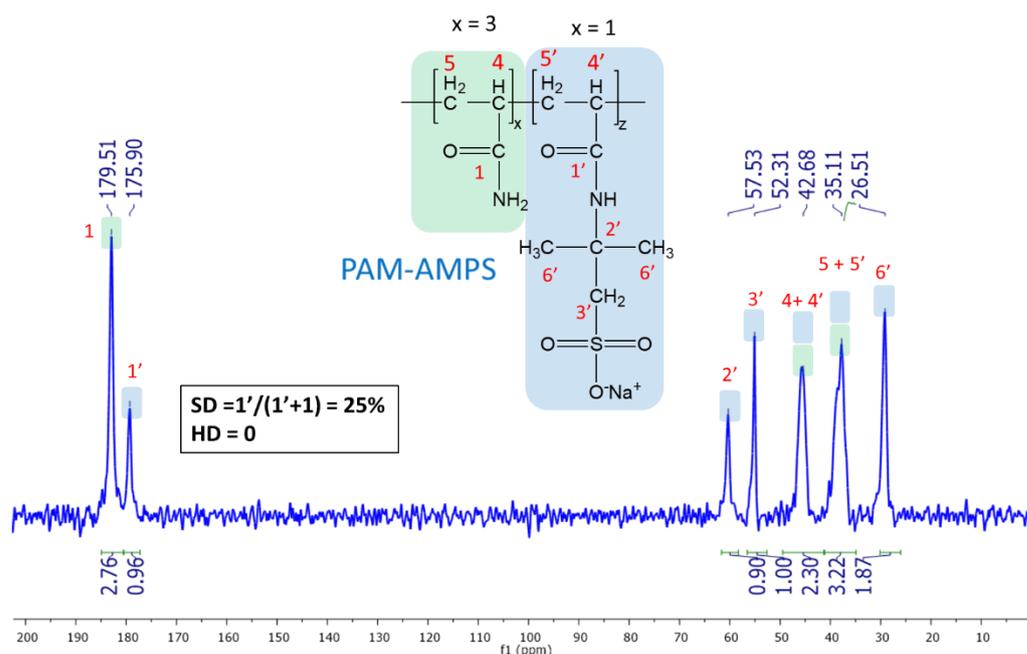


Figura 7: Espectro de RMN de C¹³ da poliacrilamida sulfonada com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar (PAM-AMPS – AN125) não hidrolisada

A caracterização por FTIR foi feita baseado em dados da literatura para PAM. Guerrero, Boldarino e Zurimendi (1985) publicaram o espectro de FTIR do HPAM com as bandas principais atribuídas. Também destacaram o deslocamento da banda C=O de amida (1653 cm⁻¹) para o comprimento de onda 1552 cm⁻¹ (deslocamento da banda C=O de carboxilato) com a hidrólise. As bandas do monômero AMPS foram atribuídas baseado nos trabalhos de Sabhapondit,

Borthakur e Haque (2002) e Hou, Han e Fuseni (2020) e que usaram o espectro da poliacrilamida sulfonada para quantificação de grau de hidrólise e atribuíram a banda de 1038 cm^{-1} ao estiramento SO.

Baseado nesses dados, foram feitas as atribuições das principais bandas para as porções acrilamida, carboxilato e sulfonada do PAM-AMPS (Tabela 2 e Figura 8) para caracterizar os produtos da reação de hidrólise e realizar a quantificação por FTIR.

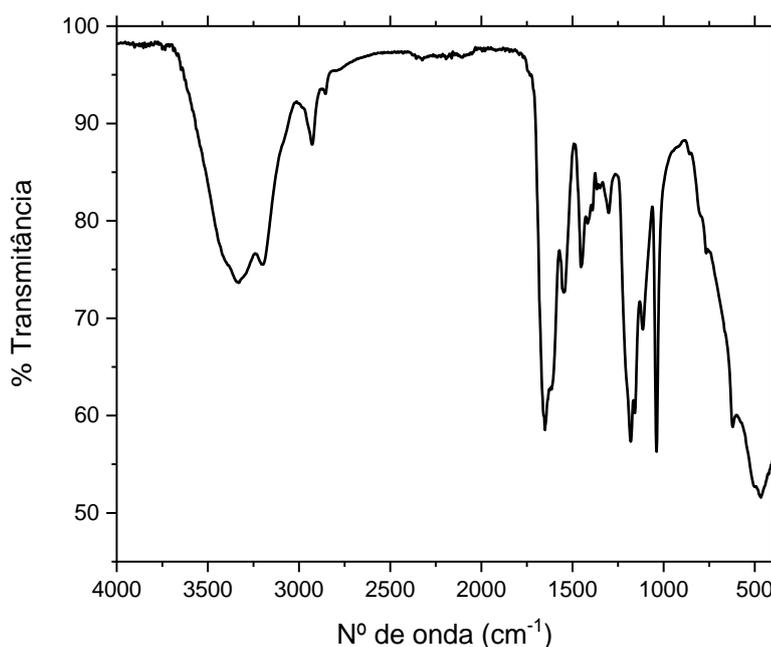


Figura 8: Espectro de FTIR da poliacrilamida sulfonada com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar (PAM-AMPS – AN125) não hidrolisada

Tabela 2: Atribuições de bandas de FTIR para copolímeros de acrilamida sulfonada com 25% de sulfonação e 8 MDa de massa molar (PAM-AMPS – AN125)

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3330	Estiramento assimétrico de N-H em amida primária
3190	Estiramento assimétrico de N-H em amida secundária
2930	Estiramento assimétrico de C-H
1653	Estiramento C=O de amida
1605	Vibração N-H de amida
1552	Estiramento C=O de carboxilato
1448	Estiramento C-N
1180	C-N alifático
1038	Estiramento S-O

A caracterização inicial confirmou que o polímero de partida encontra-se intacto, sem degradações significativas, garantindo condições adequadas para o estudo da hidrólise. Os sinais espectroscópicos associados ao grupo amida serão monitorados ao longo da reação, pois espera-se que diminuam conforme ocorre a hidrólise. Simultaneamente, devem surgir sinais referentes ao grupo carboxilato, indicando a conversão da porção amida e permitindo o acompanhamento detalhado do progresso da reação.

4.1.1.1. Reação a 100°C

A hidrólise alcalina da PAM-AMPS foi inicialmente conduzida empregando-se uma concentração de 0,5 mol L⁻¹ de NaOH, a uma temperatura de 100°C, durante um período de reação de 48 horas. O método descrito por Wu et al. (1991) para a hidrólise da PAM operava a 30°C; entretanto, devido à resistência conferida pela porção sulfonada na molécula polimérica, condições mais severas foram requeridas.

Essas condições rigorosas resultaram com sucesso na hidrólise, como indicado pela detecção de dois novos sinais no espectro de RMN de C¹³ a 45,1 e 183,3 ppm (Figura 9), correspondentes ao carbono metino alfa-carboxila (CH) e aos grupos COO⁻, respectivamente (XIONG et al., 2018c). Contudo, sob tais condições, ocorreram reações secundárias na cadeia principal do polímero, levando à ausência do sinal esperado do carbono α-carbonil a 42,7 ppm no espectro. Essa observação contrasta com o espectro do polímero não hidrolisado (Figura 7). Reações colaterais como formação de anidrido (desidratação) e descarboxilação em altas temperaturas foram descritas para ácidos poliacrilatos/poliacrílicos (GURKAYNAK et al., 1996; MCGAUGH; KOTTLE, 1967). Portanto, foi necessário estabelecer condições mais brandas para obter amostras hidrolisadas sem a ocorrência de reações secundárias.

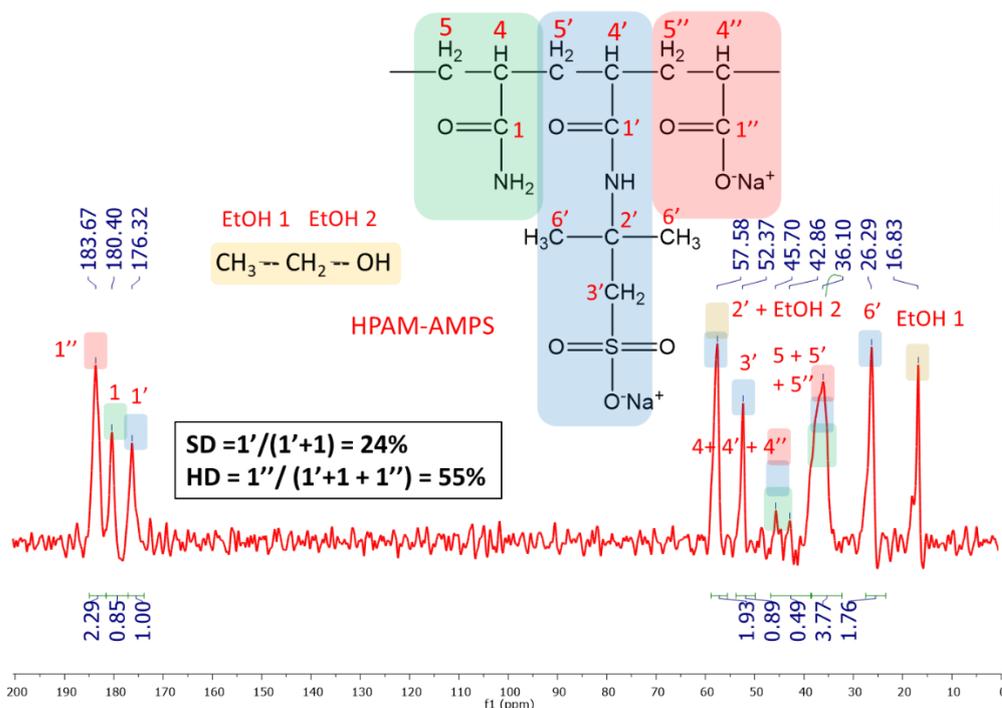


Figura 9: RMN de C^{13} do produto parcialmente hidrolisado degradado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de $100^{\circ}C$, $[NaOH]$ de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e tempo de reação de 48 horas.

Adicionalmente, foi identificado um sinal em 16,8 ppm que não estava presente no espectro de RMN do PAM-AMPS. Esse sinal foi atribuído ao carbono β ligado ao grupo OH do etanol (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). A detecção de etanol nesse espectro sugere contaminação, uma vez que o solvente foi utilizado para precipitar o polímero durante a reação de hidrólise controlada, indicando que a secagem do solvente não foi completa ou que a molécula de etanol pode ter ficado retida no novo polimérico durante a precipitação, impedindo a evaporação total.

Para contornar essa questão, duas etapas adicionais foram incorporadas ao procedimento da reação: (1) filtração a vácuo para remover o excesso de etanol antes da secagem na estufa; e (2) lavagem com $CHCl_3$ após a secagem a vácuo, visando extrair o etanol retido no novo polimérico através da formação de um azeótropo $EtOH/CHCl_3$. A segunda etapa se mostrou mais eficaz no processo, uma vez que, mesmo após a realização da primeira etapa e secagem na estufa, o espectro de RMN de C^{13} ainda indicava a presença de etanol nas amostras dos produtos analisados.

Dessa forma, foram estabelecidas condições mais brandas juntamente com as duas etapas adicionais, com o objetivo de produzir padrões de HPAM-AMPS hidrolisados sem contaminação por outras fontes de degradação.

4.1.1.2. Reação a 80°C

Foram delineadas condições operacionais mais suaves com o intuito de mitigar a degradação do material. A temperatura de 80°C foi adotada para o procedimento em bancada, e a degradação foi avaliada por meio da análise dos sinais de RMN¹³C.

A hidrólise realizada sob condições suaves^oC resultou exclusivamente na detecção de novos sinais a 45,1 e 183,3 ppm, sem a manifestação de qualquer sinal adicional além dos previstos após o processo de hidrólise. O espectro de carbono, conforme ilustrado na Figura 10, exibiu os sinais atribuídos a cada carbono, acompanhados dos cálculos efetuados para a determinação dos graus de hidrólise (HD) e sulfonação (SD). A ausência de outros sinais na região do carbonil (170-200 ppm), a preservação dos sinais esperados na região de campo alto e o aparecimento de carbonos α -carboxilato a 45 ppm confirmaram a ausência de reações secundárias.

A análise espectral de carbono por RMN de C¹³ validou a conversão parcial bem-sucedida dos grupos amida em unidades de carboxilato mediante a utilização do protocolo de hidrólise em temperatura moderada (80°C), sem evidências de reações secundárias ou clivagem perceptível da cadeia polimérica. Além disso, a comparação dos grupos carbonílicos nas Figura 9 e Figura 10 indica uma reação regiosseletiva, na qual o grupo amida primário foi o alvo da reação, enquanto o grupo substituído permaneceu inalterado sob as condições reacionais empregadas. Essa observação está em concordância com a literatura, que documentou a utilização de temperaturas superiores a 100°C para a hidrólise das porções de AMPS. Estudos prévios confirmam que tais condições térmicas e maiores tempos de reação são necessários para promover a hidrólise das unidades de AMPS (ZHANG et al., 2023).

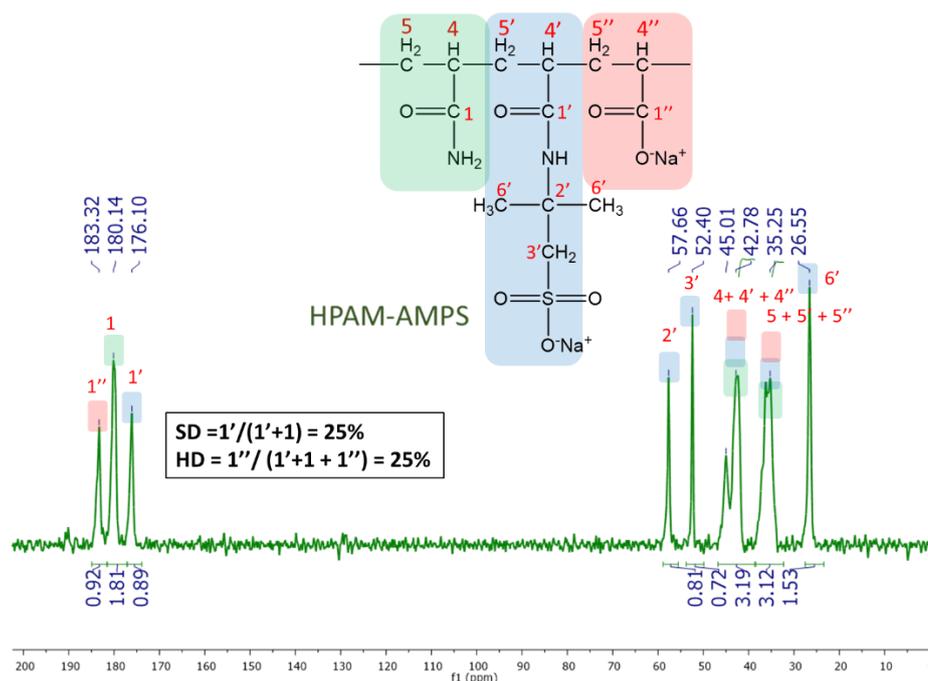


Figura 10: RMN de C^{13} do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de $80^{\circ}C$, $[NaOH]$ de $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo de reação de 45 minutos.

4.1.1.3. Cinética da reação alcalina do PAM-AMPS a $80^{\circ}C$

Relata-se que a PAM pode sofrer hidrólise extensiva, atingindo níveis altos de hidrólise, chegando a até 40% de HD a $30^{\circ}C$ (WU et al., 1991). Como o PAM-AMPS é mais resistente a esse tipo de degradação, o progresso da reação de hidrólise usando $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH foi monitorado a $80^{\circ}C$, em intervalos de tempo variando entre 15 e 270 min. Nessas condições, a conversão de amida (AM) para acrilato (AA) atingiu um platô em aproximadamente 33% de hidrólise (Figura 11). Esse efeito está relacionado à repulsão eletrostática entre as crescentes unidades de carboxilato e o hidróxido, que atua como nucleófilo na reação de hidrólise alcalina. Além disso, um polímero com 25% de AMPS possui a microestrutura média $-[AM1-AM2-AM1-AMPS]-$, na qual 25% do conteúdo de AM (por exemplo, AM2) não está diretamente ligado ao grupo sulfonato, sendo assim menos protegido contra o ataque de hidróxido e, conseqüentemente, mais propenso a sofrer hidrólise (SANDENGEN et al., 2017, 2018). Uma vez que o AM2 é hidrolisado, apenas o menos reativo AM1 permanece, e a taxa de reação diminui progressivamente, atingindo um platô.

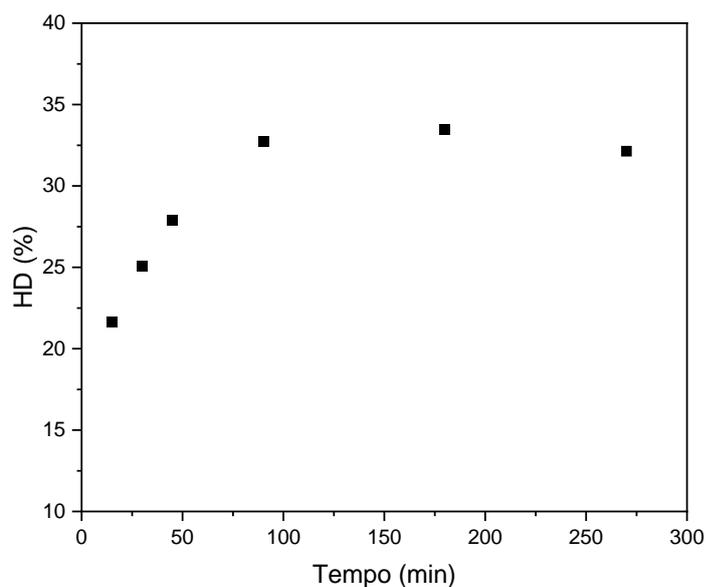


Figura 11: Variação do grau de hidrólise controlada em função do tempo de reação utilizando 0,50 mol L⁻¹ de NaOH a 80 °C determinada por RMN de C¹³.

Os resultados demonstram que o aumento da concentração de NaOH está correlacionado ao incremento na conversão da reação de hidrólise, conforme previsto (Tabela 3). Entretanto, observa-se um comportamento não linear com a concentração, especialmente em tempos de reação reduzidos quando a redução da concentração de NaOH em 50% reduz o HD obtido em 15%. Este fenômeno também pode ser atribuído aos efeitos eletrostáticos descritos previamente na literatura, os quais resultam na repulsão entre as cargas presentes no polímero e o ânion hidróxido que se aproxima. A presença da carga proveniente da porção sulfonada do polímero retarda a aproximação do ânion OH⁻.

Tabela 3: Mapeamento do grau de hidrólise obtido após reação de hidrólise controlada utilizando diferentes concentrações de NaOH (0,05, 0,10, 0,25 e 0,50 mol L⁻¹) a 80 °C determinada por RMN DE C13.

Tempo (min)	Concentração NaOH (mol L ⁻¹)			
	0,05	0,10	0,25	0,50
15				22%HD
30	7%HD	10%HD	17%HD	25%HD
45		13%HD	25%HD	28%HD
90				33%HD
180		18%HD	26%HD	33%HD
270	17%HD			32%HD
360	20%HD			

Por outro lado, a concentração de NaOH afeta diretamente a velocidade da reação para obtenção de diferentes HD (Tabela 3). Com um aumento na concentração de NaOH há uma reação mais rápida devido à disponibilidade aumentada de íons hidroxila para atacar as ligações na poliacrilamida. No entanto, conforme discutido, a reação de hidrólise alcalina da poliacrilamida segue uma cinética de primeira ordem e é influenciada pelo efeito do monômero vizinho, assim como pela carga da molécula polimérica, que, devido à repulsão eletrostática, retarda a progressão da reação.

4.1.2. Efeito da massa molar do polímero

A massa molar (MM) do polímero pode influenciar a reação de hidrólise de diversas maneiras. Polímeros de maior massa molar tendem a apresentar cadeias mais longas, contendo um maior número de ligações químicas suscetíveis à hidrólise, o que resultaria em taxas de degradação mais lentas em comparação com polímeros de menor massa molar. Além disso, a difusão de reagentes pela matriz polimérica pode ser retardada em polímeros de alta massa molar, devido à sua maior viscosidade e resistência ao movimento molecular, afetando, assim, a taxa de reação. Por isso foram utilizados polímeros de diferentes MM para avaliar esse efeito no grau de hidrólise obtido após reação de hidrólise controlada a 80°C.

A Tabela 4 apresenta uma análise comparativa dos graus de hidrólise obtidos como produtos da reação de hidrólise alcalina, conduzida com diferentes polímeros de diferentes massas moleculares (VLM – 1 a 3 MDa, AN125 – 5 a 8

MDa e VHM – 10 a 15 MDa), sob idênticas condições reacionais (80°C, 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e tempos de reação de 30 e 40 minutos).

Os resultados revelam que a massa molar do polímero não exerceu um impacto discernível sobre o produto da reação, resultando em valores de conversão semelhantes para os mesmos tempos de reação, considerando o desvio padrão. Pode-se afirmar, portanto, que a massa molar do polímero não influenciou a velocidade da reação. Esse comportamento foi atribuído a efeitos eletrostáticos, em que tanto a carga da porção adjacente quanto a carga total da molécula polimérica contribuem para a repulsão do ânion hidróxido. Assim, independentemente da quantidade de grupos amida suscetíveis à hidrólise presentes na molécula, é o efeito eletrostático que governa a cinética dessa reação.

Tabela 4: Graus de hidrólise calculados por FTIR de produtos parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS com diferentes pesos moleculares (VLM, AN125 e VHM) da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,10 mol.L⁻¹ e tempos de reação de 30 e 45 minutos.

Peso Molecular (MDa)			
Tempo (min)	1 a 3 MDa	5 a 8 MDa	10 a 15 MDa
30	11%HD ± 1	10%HD ± 1	11%HD ± 1
45	14%HD ± 1	13%HD ± 1	14%HD ± 1

4.1.3. Obtenção e caracterização de padrões hidrolisados de HPAM-AMPS

Uma vez que as condições quimio- e regioseletivas para a reação foram confirmadas e o perfil de hidrólise ao longo do tempo foi avaliado (Tabela 3), foi possível obter padrões de HPAM-AMPS com uma gama completa de hidrólise na região de interesse (7 a 33%), o que permitiu uma visão abrangente do efeito do HD na quantificação desse tipo de copolímero através de SEC-UV.

O método de hidrólise controlada da poliacrilamida sulfonada em condições mais suaves foi empregado para produzir padrões de polímeros com uma gama variada de teores de carboxilato, representando diferentes graus de hidrólise. Isso permitiu a obtenção de amostras hidrolisadas que poderiam ser comparadas com dados previamente reportados na literatura. Vieira et al. (2021) relataram dados de graus de hidrólise obtidos em condições de reservatório para o PAM-AMPS de até 45% em condições muito severas. Para este estudo, foi estabelecido um máximo de 30% de hidrólise para reservatórios com temperaturas menores.

As condições reacionais foram ajustadas, com as concentrações de NaOH variando de 0,05 a 0,5 mol L⁻¹ e os tempos de reação de 15 a 360 minutos, enquanto a temperatura foi mantida constante a 80 °C. Sob essas condições controladas, a reação resultou em HPAM-AMPS com graus de hidrólise (HD) variando de 7 a 3% (Tabela 5). A hidrólise seletiva ocorreu exclusivamente nos grupos amida primários, sem observação de reações colaterais em nenhuma das condições testadas. A quantificação da porção sulfonada, determinada pelas integrais parciais dos espectros de RMN, apresentou uma média de 25% ± 1% em todas as condições avaliadas. Não foi detectada degradação, com todos os sinais predeterminados para o HPAM-AMPS claramente identificados nos espectros de RMN de C¹³ (Figura 19, Figura 20, Figura 21, Figura 22 – Apêndice).

Tabela 5: Padrões de HPAM-AMPS obtidos em reação alcalina a 80°C

Amostra	Condições Reacionais		HD* (%)
	C _{NaOH} (mol L ⁻¹)	Tempo (min)	
1	0,05	15	7
2	0,10	15	10
3	0,50	15	22
4	0,50	180	33

*desvio padrão ± 1%

Como o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da hidrólise na quantificação de amostras de PAM-AMPS por SEC-UV, as condições de hidrólise não devem afetar a massa molar do polímero. Para excluir a possível cisão da cadeia, o comportamento reológico de HPAM-AMPS com 10% de HD foi obtido e comparado com o polímero não hidrolisado, assim como com um polímero de menor massa molar (2,3 MDa). Um baixo HD foi empregado para diminuir a influência da carga do polímero nas avaliações de viscosidade, garantindo que a massa molar permanecesse o fator predominante afetando a viscosidade (Figura 12).

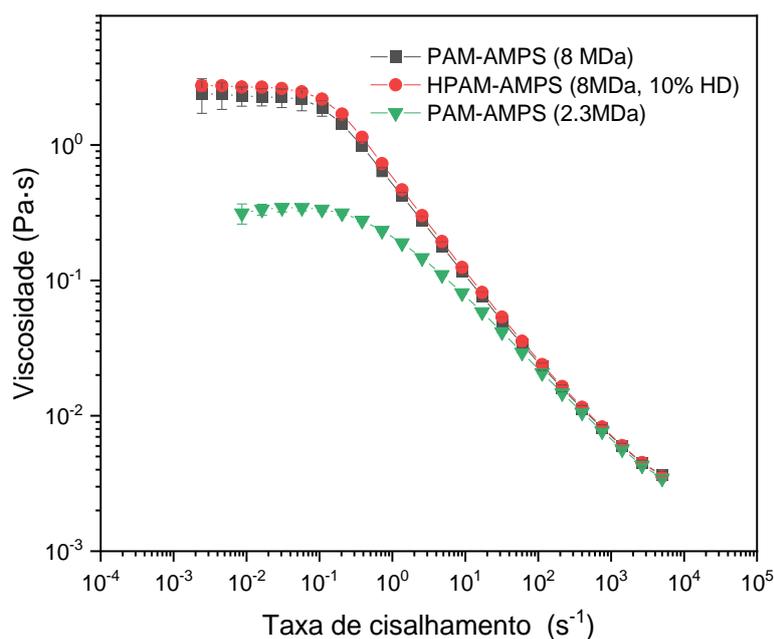


Figura 12: Curvas de fluxo de soluções de PAM-AMPS (1000 mg L⁻¹) com diferentes graus de hidrólise e massas molares em água deionizada (T=30°C)

Não foram observadas diferenças significativas na viscosidade dos dois polímeros com a mesma massa molar, confirmando a ausência de cisão de cadeia durante a hidrólise. Além disso, o polímero com menor massa molar apresentou viscosidade mais baixa, confirmando a influência do tamanho do polímero na viscosidade nas condições utilizadas. Esses resultados estão em concordância com a literatura, que relata que a hidrólise alcalina não afeta a integridade da cadeia principal das poliacrilamidas (SANDENGEN et al., 2018).

Conclui-se que a reação para obtenção dos padrões de HPAM-AMPS resultou em uma ampla variedade de HD, preservando a integridade do comprimento da cadeia polimérica. Essa característica assegura a adequação dos padrões para uma avaliação precisa do impacto da hidrólise na quantificação do polímero, validando sua aplicabilidade no estudo proposto.

4.1.4. Comparação entre diferentes métodos de quantificação de grau de hidrólise

A ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ¹³C) é amplamente considerada o método mais confiável para a determinação do grau de hidrólise em poliacrilamidas, oferecendo uma abordagem específica e direta que dispensa a determinação exata da concentração do polímero. Contudo, essa

técnica apresenta limitações significativas em termos de disponibilidade de equipamento, custo e tempo de análise, o que destaca a necessidade de explorar métodos alternativos. Na literatura, diversas técnicas, como FTIR e retrotitulação, também são empregadas para a determinação do grau de hidrólise, oferecendo potenciais vantagens, especialmente em condições onde uma quantificação precisa e rápida é desejável (HOU; HAN; FUSENI, 2020; TAYLOR; NASR-E-DIN, 1994). Assim, torna-se essencial incluir um tópico comparativo na tese para avaliar as vantagens e limitações de cada técnica, possibilitando a seleção do método mais adequado conforme as características da amostra e os objetivos específicos da análise.

Neste estudo, foram comparados métodos de avaliação do grau de hidrólise por RMN de ^{13}C com técnicas mais acessíveis, rápidas e econômicas, como FTIR e retrotitulação a fim avaliar a precisão, a eficiência e a viabilidade prática dessas metodologias alternativas. Ao estabelecer essa comparação, buscou-se identificar se FTIR e retrotitulação podem fornecer resultados comparáveis ao RMN de ^{13}C , que é uma técnica de referência, mas complexa e custosa. Dessa forma, a tese pode contribuir para a validação de métodos que, embora mais simples e econômicos, possam ser utilizados com confiança em ambientes laboratoriais onde recursos ou tempo são limitados, ampliando as possibilidades de análise em estudos de poliacrilamidas sulfonadas.

4.1.4.1. FTIR

O uso da espectroscopia de FTIR para a análise do PAM-AMPS oferece diversas vantagens na caracterização do polímero. Essa técnica permite a identificação de bandas específicas que revelam informações sobre a estrutura química do material. Através da análise da razão entre a intensidade das bandas de estiramento assimétrico em 1552 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , é possível determinar o grau de hidrólise do polímero. O aumento do grau de hidrólise resulta em uma intensificação relativa da banda em 1552 cm^{-1} , enquanto a banda em 1650 cm^{-1} apresenta diminuição. Além disso, a banda em 1038 cm^{-1} , associada ao estiramento SO da porção sulfonada, serve como referência, mantendo-se inalterada em 25%, conforme evidenciado no espectro de RMN de C^{13} (Figura 13).

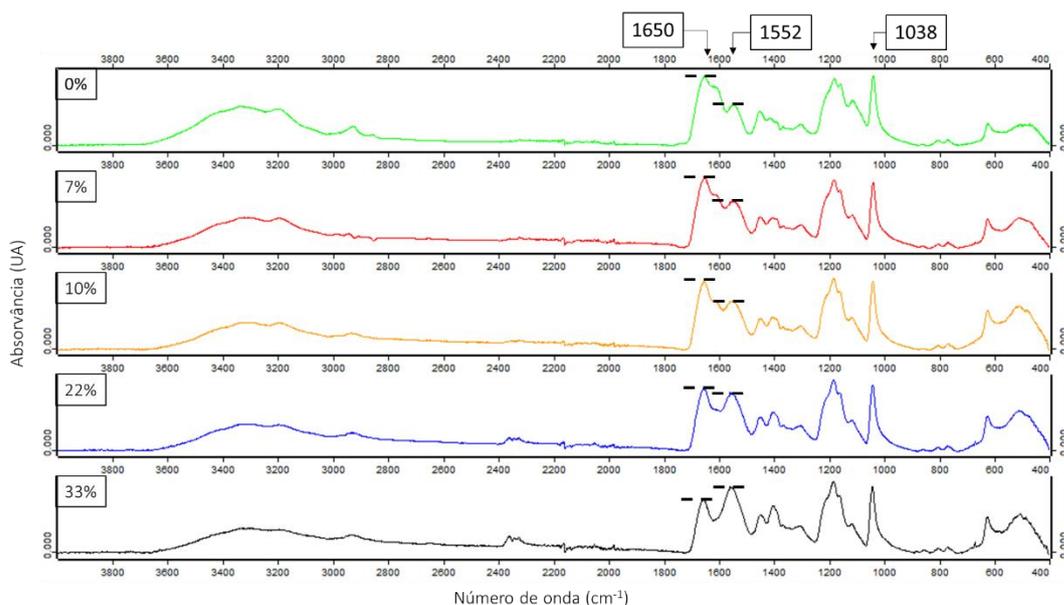


Figura 13: Espectros FTIR de poliácridamidas sulfonadas com diferentes graus de hidrólise (0, 7, 13 e 30%). As linhas tracejadas indicam as bandas utilizadas para obter Ra e as setas indicam as três bandas características dos grupos SO (1038 cm^{-1}), AA (1552 cm^{-1}) e AM (1650 cm^{-1})

Uma curva de calibração foi gerada usando padrões de HPAM-AMPS com diferentes graus de hidrólise variando de 0 a 33% obtidos da reação de hidrólise controlada a 80°C e determinados por RMN de C^{13} . Essa curva foi utilizada em conjunto com a análise FTIR para determinar o grau de hidrólise. A linearidade da curva de calibração foi encontrada com $R^2 = 0,99338$ (Figura 23 – Apêndice). A razão Ra foi definida como a intensidade da banda em 1650 cm^{-1} dividida pela intensidade da banda em 1552 cm^{-1} .

$$Ra = 1,71814 - 0,02915 HD \quad (\text{Equação 4})$$

Para validar o método FTIR, amostras comerciais hidrolisadas fornecidas pela SNF (SNF Floerger, França) com graus de hidrólise de 5% (STD 5) e 10% (STD 10) foram usadas como padrões externos (Tabela 6). Os resultados demonstraram boa precisão e acurácia para essas amostras usando ambos os métodos. O erro relativo entre a técnica de referência (RMN de C^{13}) e o método FTIR foi encontrado como menos de 8,0%.

Tabela 6: Comparação do método de quantificação do grau de hidrólise por RMN de C¹³ e FTIR de amostras comerciais hidrolisadas.

Amostra	HD _{nominal}	HD _{RMN} (%)	HD _{FTIR} (%)	Erro relativo entre
				os métodos RMN de C ¹³ e FTIR
STD 5	5.0	5.0	4.7	8,0
STD 10	10.0	9.5	10.2	7,4

4.1.4.2. Retrotitulação

A retrotitulação condutimétrica destaca-se como uma abordagem eficaz e prática para quantificar o grau de hidrólise em polímeros, aproveitando a relação entre a condutância elétrica e a concentração de íons presentes na solução. Além de sua eficácia, a retrotitulação condutimétrica oferece vantagens significativas em termos de custo, tempo e disponibilidade. O equipamento necessário para a realização de titulações condutimétricas é frequentemente mais acessível em comparação a outras técnicas analíticas, como o RMN. Além disso, os procedimentos de retrotitulação geralmente demandam menos tempo para a realização e análise dos dados, permitindo resultados mais rápidos. A simplicidade e a facilidade de execução tornam essa técnica uma alternativa viável e atraente para a quantificação do grau de hidrólise em polímeros, complementando outras análises e contribuindo para um entendimento mais abrangente do sistema em estudo.

Os dados brutos deste método, incluindo volume de ácido, volume de base, pH e condutividade, estão anexados a este trabalho, assim como a umidade determinada e a massa utilizada para cada amostra. Os resultados entre as replicatas apresentaram uma variação de até 1% (Tabela 7), demonstrando que a técnica de retrotitulação é uma alternativa viável, rápida e econômica ao RMN para a determinação precisa do grau de hidrólise em amostras com matriz aquosa.

4.1.4.3. Comparação RMN de C¹³, FTIR e Retrotitulação

A Tabela 7 apresenta os resultados das quantificações realizadas utilizando os diferentes métodos propostos (RMN de C¹³, FTIR e Retrotitulação),

demonstrando que as três técnicas são estatisticamente semelhantes. A determinação do grau de hidrólise por FTIR mostrou-se vantajosa ao reduzir significativamente o tempo de análise, embora dependa de uma curva de calibração construída com padrões hidrolisados. A retrotitulação por condutimetria também se destacou como uma técnica mais rápida e eficaz para determinar o grau de hidrólise do polímero sem a necessidade de padrões conhecidos de HD, embora seja necessário controlar a umidade da amostra.

Tabela 7: Comparação dos graus de hidrólise obtidos pelos diferentes métodos de quantificação do grau de hidrólise (RMN de C^{13} , FTIR e Retrotitulação) de amostras obtidas por reação alcalina em diferentes tempos e concentrações de NaOH a 30°C.

Amostra	Tempo (min)	[NaOH] (mol.L⁻¹)	HD_{RMN} (%)	HD_{FTIR} (%)	HD_{BT} (%)
1	30	0,25	17 ± 1	18 ± 0	18 ± 1
2	90	0,10	18 ± 1	18 ± 1	17 ± 1
3	15	0,50	22 ± 1	21 ± 1	19 ± 1
4	180	0,25	26 ± 1	26 ± 1	24 ± 1

A RMN de ^{13}C é amplamente reconhecida como o método padrão para a determinação do grau de hidrólise de poliácridamidas, oferecendo resultados confiáveis e detalhados sobre a estrutura química do polímero.

Por outro lado, tanto a retrotitulação quanto o FTIR se mostraram alternativas eficazes, especialmente considerando suas vantagens em termos de acessibilidade e custo. A retrotitulação oferece uma quantificação direta do grau de hidrólise, desde que a amostra seja corretamente preparada, seja determinando o teor de água ou utilizando amostras secas. Isso a torna uma técnica prática e eficiente para laboratórios com recursos limitados.

O FTIR, embora indireto, apresenta excelente linearidade nas quantificações de amostras com diferentes graus de hidrólise, desde que uma curva de calibração baseada na RMN de ^{13}C seja previamente estabelecida. Os resultados obtidos para amostras externas (STD 5 e STD 10) demonstraram um erro relativo inferior a 8,0% entre as quantificações de grau de hidrólise obtidas por RMN de ^{13}C e FTIR, o que reforça a eficácia e a viabilidade dessas técnicas alternativas (Tabela 6). Assim, a combinação dessas metodologias pode proporcionar uma abordagem robusta e econômica para a quantificação do grau de hidrólise em amostras de polímeros produzidos.

4.2. Influência do grau de hidrólise na quantificação por SEC-UV

A cromatografia de exclusão (SEC) é amplamente utilizada para a quantificação de polímeros em matrizes complexas, como a água de produção, devido à sua capacidade de separar interferentes sem necessidade de tratamento prévio (DUPUIS et al., 2024; LORIAU et al., 2017). No entanto, apesar da vasta aplicação de copolímeros PAM-AMPS em operações subterrâneas, há poucos estudos sobre o impacto da hidrólise na quantificação desses polímeros na água produzida. Essa lacuna pode aparecer na literatura pela suposição de que esse tipo de degradação não afetará significativamente a quantificação, uma vez que a hidrólise nesses polímeros ocorre em menor extensão do que em polímeros PAM.

Além disso, pode-se presumir que qualquer efeito na detecção UV-vis se alinhará com tendências já descritas para polímeros PAM não sulfonados. No entanto, o grupo sulfonado pode ter um efeito adicional, uma vez que o próprio grupo AMPS absorve em uma região UV semelhante à amida e carboxilato, sugerindo potenciais diferenças entre poliacrilamidas sulfonadas e não sulfonadas em relação à detecção UV.

A hidrólise das poliacrilamidas impacta não apenas sua composição química, mas também influencia significativamente suas propriedades reológicas, uma vez que as alterações químicas aumentam a complexidade da matriz polimérica. Essas mudanças, como o aumento no teor de grupos carboxilato, podem afetar o comportamento do polímero em solução, modificando o raio hidrodinâmico e aumentando a viscosidade da solução. Esse efeito é relevante para a quantificação, já que os produtos de hidrólise absorvem em diferentes regiões do espectro UV-Vis e podem alterar o comportamento cromatográfico do polímero. Essas mudanças estruturais e reológicas, portanto, destacam a importância de métodos precisos e adequados para monitorar o grau de hidrólise e sua influência nas propriedades de solução, especialmente em aplicações que exigem controle rigoroso do comportamento reológico.

Nesse contexto, foram quantificadas as concentrações de padrões de PAM-AMPS, produtos da reação de hidrólise controlada a 80°C, com diferentes graus de hidrólise, utilizando uma curva analítica. Essas concentrações foram então comparadas com as obtidas por meio da técnica de carbono orgânico total (TOC), que é menos suscetível à influência da degradação por hidrólise.

4.2.1. Quantificação por SEC UV

A hidrólise da poliacrilamida altera sua estrutura química, afetando seu comportamento e funcionalidade, especialmente pela substituição de grupos amida por grupos carboxilato, que aumenta a carga do polímero e pode impactar sua interação com outras moléculas ou superfícies.

A curva de calibração utilizada para quantificar as amostras hidrolisadas foi construída com base na resposta da área de um padrão não hidrolisado (AN125), variando a concentração do polímero de 10 mg L⁻¹ a 50 mg L⁻¹ (Tabela 8) e realizando triplicatas para cada ponto. A alta linearidade da curva, com um R² de 0,99988, e os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) calculados (0,66 mg L⁻¹ e 2,22 mg L⁻¹, respectivamente) indicam que a curva de calibração é adequada para este estudo, especialmente considerando que as soluções de amostras hidrolisadas preparadas tinham uma concentração nominal de 30 mg L⁻¹.

Tabela 8: Parâmetros obtidos pela curva de calibração com AN125 para a técnica de quantificação por SEC UV.

Parâmetros	SEC UV
R ²	0,9998
Inclinação	16,8 ± 0,10
Interseção	30,8 ± 3,72
LOD (mg L ⁻¹)	0,66
LOQ (mg L ⁻¹)	2,22

As concentrações obtidas para cada amostra foram comparadas com suas concentrações nominais de preparo (Tabela 9). Esperava-se uma diminuição contínua na resposta analítica à medida que o HD das amostras de polímero aumentasse. Essa expectativa baseava-se no comportamento relatado para HPAM, onde a conversão de grupos amida em carboxilato levou a uma acentuada diminuição no coeficiente de absorvidade molar (LORIAU et al., 2017). No entanto, contrariamente à suposição inicial, esse efeito só foi evidente em polímeros com HD superior a 10%. Conseqüentemente, enquanto não houve impacto discernível na quantificação de amostras com valores de HD mais baixos (7% e 10%), a sensibilidade da análise foi significativamente comprometida para polímeros com HD > 10%, resultando em erros de até 44%. A mudança no grupo

cromóforo resultante da hidrólise afeta a quantificação, levando a maiores erros relativos na determinação das concentrações de poliacrilamida.

Tabela 9: Efeito do grau de hidrólise na determinação de HPAM-AMPS no método SEC-UV para baixas concentrações (30 mg L⁻¹)

HD (%)	Área do pico	C _{HPAM-AMPS} (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
0	530 ± 5	30,0	-
7	543 ± 2	30,4 ± 0.1	1,5
10	533 ± 1	29,8 ± 0.1	0,5
22	434 ± 20	24,0 ± 0.9	20
30	316 ± 10	16,9 ± 0,3	44

O cromatograma de SEC-UV é um gráfico que mostra a intensidade do sinal detectado pelo detector UV em função do tempo de retenção (RT) durante uma análise. Na SEC, as moléculas são separadas com base em seu tamanho em uma coluna de gel permeável, onde moléculas maiores eluem mais rapidamente do que moléculas menores.

No cromatograma do HPAM-AMPS, sob as condições de fase móvel e temperatura estudadas, observa-se um pico do polímero com intensidade máxima no tempo de retenção de 7 minutos e 30 segundos (Figura 14). Notavelmente, o tempo de retenção entre 6 minutos e 30 segundos e 10 minutos é o mesmo para a amostra não hidrolisada e os padrões hidrolisados, esse foi o intervalo utilizado para integração. Esse perfil mais alargado para polímeros é comum devido à distribuição de tamanhos presentes dentro da amostra (GABORIEAU; CASTIGNOLLES, 2011).

No entanto, observa-se que o tempo de retenção aumenta com o aumento do grau de hidrólise no ponto máximo de cada amostra. Esse perfil pode estar associado à distribuição de tamanho dentro da amostra. Com a hidrólise, o novelo polimérico está diminuindo, o que faz com que as amostras demorem mais para eluir. Papazian (1990) observou variação do tempo de retenção em amostras de HPAM com diferentes graus de hidrólise de 2 minutos em fase móvel com pH 2.2 e atribuiu à variação de tamanho hidrodinâmico do polímero. Nesse caso, o aumento do grau de hidrólise aumentou o tempo de retenção.

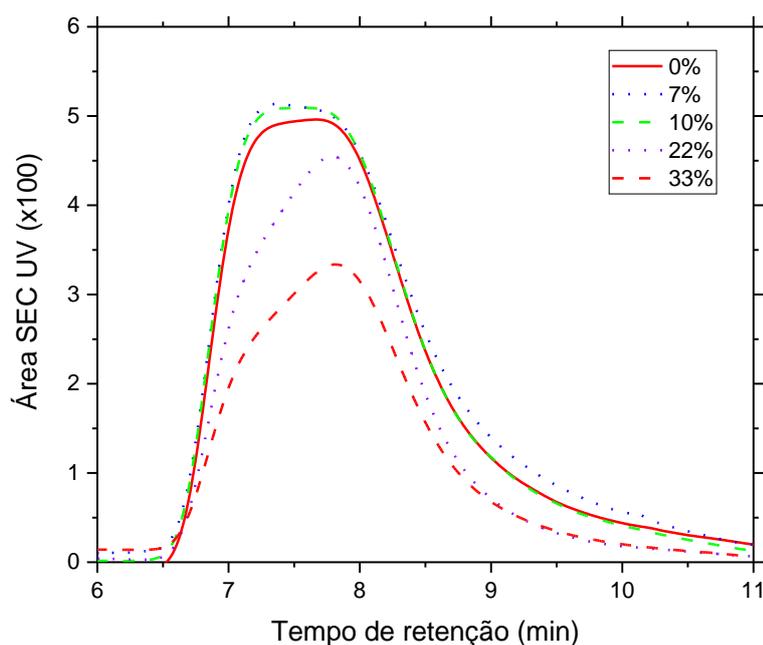


Figura 14: Cromatograma de exclusão de tamanho de poliacrilamida sulfonada a 30 ppm com diferentes graus de hidrólise obtido a 30°C com 0,05 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄ em água destilada como fase móvel.

Na Figura 14, também é perceptível uma diminuição na intensidade do pico cromatográfico a partir de um grau de hidrólise de 10%. Essa redução resultou em uma diminuição na área do sinal correspondente a cada grau de hidrólise. Apenas a resposta do detector está associada ao erro de quantificação, uma vez que o tempo de retenção permaneceu inalterado. Também é importante notar o leve aumento de intensidade em amostras com baixo grau de hidrólise (7% e 10%). No entanto, esse aumento não teve impacto na quantificação do HPAM-AMPS pelo método de SEC como observado na Tabela 9.

Esses resultados indicam que, embora a hidrólise do HPAM-AMPS não tenha impactado significativamente a quantificação do polímero para graus de hidrólise até 10% nas condições utilizadas neste trabalho, houve uma expressiva diminuição na precisão analítica para amostras com HD superior a 10%, resultando em erros de até 44%. Essa variação na resposta analítica é atribuída à mudança no grupo cromóforo decorrente da hidrólise, que afeta a absorção UV do polímero e, conseqüentemente, sua quantificação. A detecção por UV, essencial na metodologia SEC utilizada, demonstrou ser sensível a essas alterações estruturais, o que será explorado em maior detalhe nas próximas etapas.

4.2.2. Comparação da sensibilidade do método de SEC-UV com método de quantificação por TOC

A quantificação de uma molécula pelo método de carbono orgânico total (TOC) é uma técnica analítica que mede a quantidade total de carbono orgânico presente em uma amostra. O TOC é uma técnica de análise química que utiliza a oxidação catalítica e a combustão das amostras após a remoção do carbono inorgânico, geralmente por acidificação e purga com ar sintético. O carbono orgânico é então convertido em dióxido de carbono (CO_2) e a quantidade de carbono orgânico é diretamente proporcional à quantidade de CO_2 produzida, permitindo a determinação da concentração de carbono orgânico na amostra. Este método é amplamente utilizado em diversas áreas, incluindo a análise de águas, solos, resíduos e produtos químicos, devido à sua sensibilidade, precisão e capacidade de quantificar uma ampla gama de compostos orgânicos (BISUTTI; HILKE; RAESSLER, 2004).

Neste contexto, o TOC se mostrou uma técnica valiosa para evidenciar que o problema de quantificação no método SEC-UV está diretamente relacionado à troca do grupo cromóforo durante a hidrólise. Por ser um método baseado exclusivamente na quantificação do carbono orgânico total da molécula, o TOC permanece insensível a alterações estruturais na poliacrilamida, como a troca do grupo amida pelo carboxilato, já que essa modificação não altera o conteúdo de carbono, especialmente em baixos graus de hidrólise (5% e 10%) (Figura 6). Paralelamente, observou-se que, para HDs baixos, também não houve efeito na quantificação pelo SEC-UV (GRALHA, 2023). Assim, foram analisadas amostras com diferentes HDs usando TOC, com o intuito de demonstrar que, mesmo com a hidrólise, essa técnica se mantém precisa e robusta, oferecendo uma perspectiva complementar às limitações observadas no método SEC.

Neste trabalho, a curva de calibração foi feita, em triplicata, com 6 pontos variando a concentração de PAM-AMPSAN125), utilizado como padrão não hidrolisado, de 1 a 20 mg L^{-1} usando um método de carbono orgânico não purgável (NPOC) de Gralha (2023) (Tabela 10). O método NPOC foi realizado com base na oxidação catalítica e combustão das amostras após a remoção do carbono inorgânico com a adição de HCl 0,1 mol L^{-1} e borbulhamento com ar sintético (BISUTTI; HILKE; RAESSLER, 2004; GRALHA, 2023). Os parâmetros obtidos da curva analítica apresentam alta linearidade da curva, com um R^2 de 0,9998. Os limites de quantificação ($\text{LOQ} = 0,988 \text{ mg L}^{-1}$) e detecção ($\text{LOD} = 0,296 \text{ mg L}^{-1}$) indicam que a curva de calibração é adequada para este estudo de comparação,

especialmente considerando que as soluções de amostras hidrolisadas preparadas tinham uma concentração nominal de 10 mg L⁻¹.

Tabela 10: Parâmetros obtidos pela curva de calibração com AN125 obtida pelo método NPOC para a técnica de quantificação por TOC.

Parâmetros	TOC
R ²	0,9998
Inclinação	1,62 ± 0,010
Interseção	-0,140 ± 0,160
LOD (mg L ⁻¹)	0,296
LOQ (mg L ⁻¹)	0,988

Os resultados indicaram que o erro relativo na quantificação por cromatografia de exclusão de tamanho com detecção ultravioleta (SEC UV) aumentou com o grau de hidrólise, uma tendência que também foi observada em concentrações de 30 mg L⁻¹, enquanto a quantificação pelo método de carbono orgânico total (TOC) manteve o erro relativo em torno de 5% para todas as amostras (Tabela 11). A concentração nominal preparada variou de 10 mg L⁻¹ devido à consideração do teor de água na amostra após a preparação da solução, o que exigiu uma correção na concentração nominal das amostras.

Tabela 11: Comparação entre os métodos de quantificação SEC UV e TOC do polímero HPAM-AMPS com diferentes graus de hidrólise a temperatura ambiente.

HD (%)	TOC			SEC-UV	
	[PAM-AMPS] teórica (mg L ⁻¹)	[PAM-AMPS] (mg L ⁻¹)	Erro Relativo (%)	[PAM-AMPS] (mg L ⁻¹)	Erro Relativo (%)
0	10,0	10,3 ± 0,1	3,50	10,4 ± 0,2	4,0
10	10,9	11,4 ± 0,1	4,68	10,2 ± 1,0	6,34
22	11,3	11,8 ± 0,1	4,14	9,4 ± 0,2	17,0
33	11,2	10,6 ± 0,3	5,58	7,3 ± 0,7	35,0

A quantificação por SEC UV demonstrou uma subquantificação conforme o grau de hidrólise aumentava, enquanto a quantificação por TOC permaneceu

robusta e insensível a essas variações. Isso confirma que o TOC é uma técnica confiável para quantificação, independentemente do grau de hidrólise, uma vez que sua detecção não depende da quantidade de amida presente na molécula. Assim, outros métodos de quantificação podem ser explorados para analisar a degradação do PAM-AMPS sem o risco de erro associado à troca do grupo cromóforo. No entanto, para outras formas de degradação da poliacrilamida, é crucial entender as mudanças moleculares envolvidas para evitar erros, como os observados na quantificação por SEC UV devido à hidrólise.

A quantificação por TOC, desenvolvida no Lasurf (GRALHA, 2023), revelou-se uma técnica alternativa promissora, pois não foi afetada pela degradação por hidrólise até 30%, onde ocorre a troca do grupo cromóforo. No entanto, apesar de suas vantagens, o TOC ainda apresenta limitações. Contudo, o foco deste trabalho está em um problema atual de influência na quantificação por uma técnica amplamente utilizada, que é o SEC-UV. A comparação entre as duas metodologias revelou que o aumento do erro na quantificação por SEC-UV está relacionado à sensibilidade da técnica à detecção do grupo cromóforo. Para compreender melhor os resultados inesperados observados com a SEC-UV em graus de hidrólise até 10%, o próximo tópico abordará o estudo das propriedades físico-químicas da solução de polímero.

4.3. Aspectos físico químicos do copolímero poliacrilamida

A quantificação de poliacrilamidas sulfonadas por SEC UV revelou que a degradação por hidrólise impacta significativamente a precisão da quantificação. Contudo, um comportamento inesperado foi observado em amostras com graus de hidrólise de até 10%, onde a hidrólise não influenciou a quantificação, diferentemente do que é relatado na literatura para poliacrilamidas como o HPAM (HUNT et al., 1988; LORIAU et al., 2017; MULLER et al., 1979). Esse resultado inesperado motivou a realização de estudos adicionais para entender o comportamento de PAM-AMPS e HPAM-AMPS em solução e como ele afeta as propriedades espectroscópicas utilizadas no método de quantificação.

Este capítulo busca investigar os aspectos físico-químicos do copolímero PAM-AMPS e como seu comportamento em solução pode influenciar as propriedades espectroscópicas no método de SEC UV. Foram analisados o comportamento espectroscópico do polímero, tanto na forma não hidrolisada quanto hidrolisada, em diferentes concentrações, além de examinar como a viscosidade varia com o aumento do grau de hidrólise.

4.3.1. Estudo do comportamento espectroscópico

O comportamento espectroscópico de polímeros pode ser influenciado por mudanças no grupo cromóforo e no tamanho hidrodinâmico da molécula. Este capítulo tem como objetivo analisar esse comportamento e compreender como ele afeta a quantificação de polímeros hidrolisados por SEC-UV.

4.3.1.1. Coeficiente de absorvidade

Para polímeros hidrolisados, a diminuição da área do pico com o HD tem sido relacionada à troca de um cromóforo com maior absorvidade molar (amida) por um cromóforo com menor absorvidade (carboxilato) (LORIAU et al., 2017). Para avaliar se essa hipótese também é válida para PAM-AMPS, os espectros UV-Vis de polímeros com diferentes HD foram obtidos e as absorvidades molares (ϵ) – considerando a contribuição de todos os cromóforos combinados – foram determinadas no comprimento de onda usado para detecção em SEC-UV (205 nm) (Figura 15).

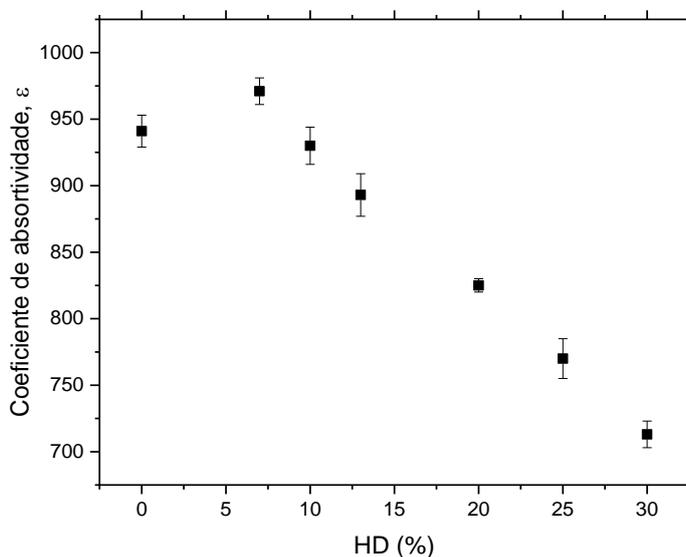


Figura 15: Efeito do grau de hidrólise (HD) no coeficiente de absorvidade molar (ϵ) do PAM-AMPS (C = 30 mg L⁻¹, T = 30° C)

Observou-se uma redução no ϵ com o aumento do grau de hidrólise, variando de 941 L mol⁻¹ cm⁻¹ para o polímero não hidrolisado (0% HD) a 713 L mol⁻¹ cm⁻¹ para o polímero com 33% de HD. No entanto, os resultados revelaram um comportamento não linear: houve um leve aumento inicial em ϵ para o menor

grau de hidrólise (7%), seguido por quase nenhuma variação em 10% de HD, e, em seguida, uma diminuição contínua para graus de hidrólise mais elevados. Essa última tendência é a única que está de acordo com o esperado, ou seja, o consumo progressivo de grupos amida durante a reação de hidrólise.

Ainda assim, deve-se notar que essa diminuição nos valores de ϵ com o aumento do HD de PAM-AMPS foi consideravelmente mais atenuada do que a relatada anteriormente para PAM, onde a hidrólise levou a uma acentuada diminuição na absorção (LORIAU et al., 2017). Além disso, a diminuição de ϵ observada em PAM-AMPS a partir de 10% HD não foi tão pronunciada quanto a observada na área do pico por SEC-UV; por exemplo, em HD = 25% há uma redução de 30% na área do pico, comparado a 15% na absorvidade molar. Esses dados sugerem que fatores além das mudanças na absorvidade molar impactam a detecção UV dos polímeros sulfonados hidrolisados.

4.3.1.2. Efeito da concentração do polímero nas propriedades espectroscópicas

Os espectros UV-Vis de PAM-AMPS e HPAM-AMPS com HD baixo e alto (10% e 33%, respectivamente) foram registrados em diferentes concentrações de polímero (Figura 16). Em todos os casos, foi observada uma tendência consistente: à medida que a concentração do polímero aumentava, as bandas de absorção deslocavam-se para comprimentos de onda mais elevados. Comportamento semelhante foi relatado para HPAM por Zheng (2015) mostrando que o máximo de absorção de UV do polímero mudou de 192 nm para 200 nm quando a concentração foi aumentada de 50 para 500 mg L⁻¹. O desvio para o vermelho foi atribuído à formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre grupos amina e carboxilato, resultando em uma alteração do nível de energia de transição π - π^* . Os resultados mostram que não apenas os polímeros HPAM-AMPS também exibem esse tipo de interação, mas também o polímero não hidrolisado apresenta um desvio para o vermelho ao aumentar a concentração.

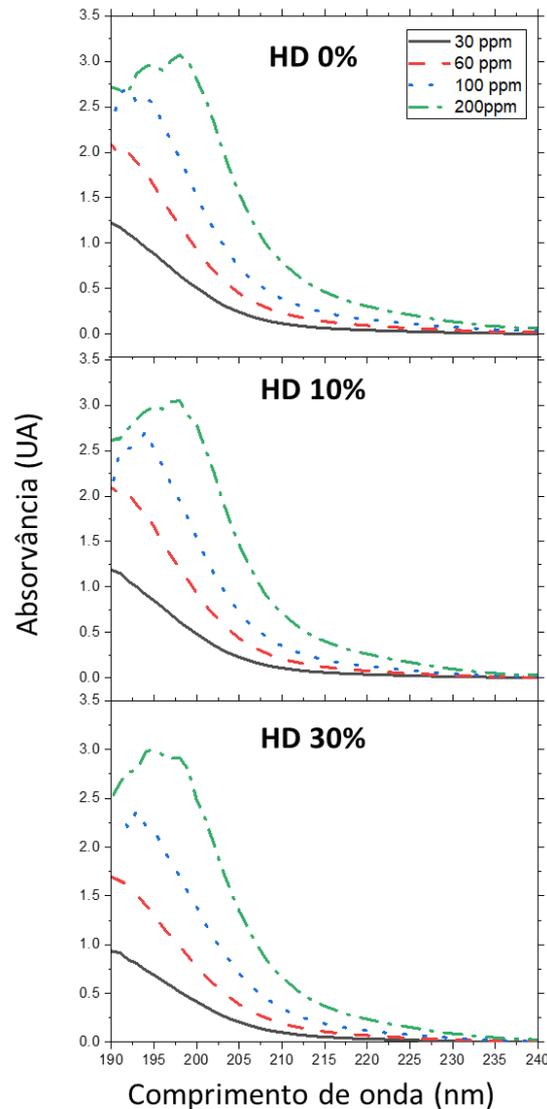


Figura 16: Efeito da concentração de polímero nos espectros UV de PAM-AMPS e HPAM-AMPS (10% e 33% HD)

O comprimento de onda inicial (λ_{onset}) é definido como o ponto onde a absorção começa a aumentar significativamente, representando a interseção das curvas de absorção e emissão em materiais emissores de estado singlete. É utilizado para prever quantitativamente o *bandgap* óptico de um composto. Para isso, utiliza-se Equação 3, onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. Essencialmente, λ_{onset} é determinado a partir das propriedades de absorção óptica observadas do material, sem necessidade de análises mais complexas (WALLACE et al., 2021).

O *bandgap* óptico é definido como a energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução em semicondutores

e isolantes, refletindo a diferença de energia entre os orbitais moleculares ligantes e antiligantes. A partir dos espectros UV, foram estimados valores de bandgap óptico que demonstraram uma diminuição com o aumento da concentração do polímero, sugerindo a presença de transições eletrônicas menos energéticas (Tabela 12). As curvas de energia (eV) versus absorvância (UA) dos polímeros hidrolisados, utilizadas para a estimativa do bandgap óptico, estão apresentadas no anexo (Figura 26 – 28).

Neste tipo de polímero (HPAM-AMPS), a ligação de hidrogênio também pode ocorrer através da porção sulfonada no grupo AMPS (DU et al., 2021). Essas interações parecem ser predominantes, pois não se observou um aumento significativo no deslocamento para o vermelho no pico de absorção dos polímeros hidrolisados em comparação com os não hidrolisados. Portanto, pode-se levantar a hipótese de que a formação de ligações de hidrogênio é fundamental para a compreensão dos diferentes comportamentos de absorção com HD observados em diferentes concentrações.

Tabela 12: Efeito da concentração de polímero no *bandgap* óptico de PAM-AMPS e HPAM-AMPS

C (mg L ⁻¹)	<i>Bandgap</i> ^a (eV)		
	0% HD	10% HD	33% HD
30	5,93	5,97	5,94
60	5,84	5,88	5,86
100	5,74	5,79	5,78
200	5,52	5,63	5,63

^a Estimado a partir das curvas de energia vs absorvância (Condições experimentais: T=30°C, água deionizada)

Como a quantificação de polímeros por SEC-UV e métodos que utilizam detecção por UV em geral é normalmente realizada em um comprimento de onda fixo (205 nm, nesse caso), o pronunciado deslocamento para o vermelho observado em concentrações mais altas deve resultar em valores de absorção maiores. Para confirmar esta hipótese, foram realizadas análises de SEC-UV utilizando soluções poliméricas a 30 e 200 mg L⁻¹ (Figura 17).

Os resultados mostraram que a tendência geral foi consistente em ambas as amostras, confirmando que, quando a hidrólise excede 10%, pode levar a erros de quantificação na análise de SEC-UV de HPAM-AMPS, independentemente da concentração. No entanto, a extensão deste efeito foi mais pronunciada em baixas

concentrações de polímero, com uma diminuição da área do pico de até 42%, enquanto a 200 mg L⁻¹, foi reduzida em mais da metade (erro inferior a 15%).

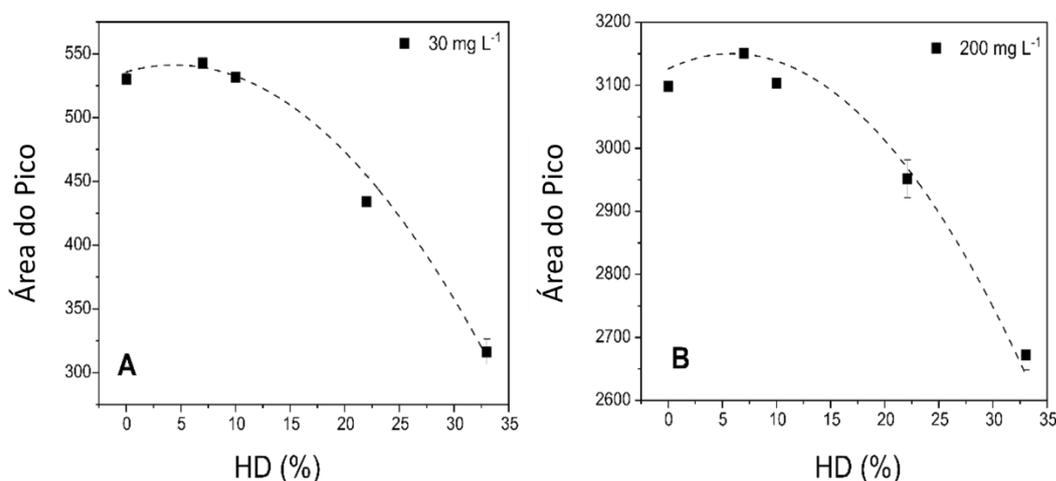


Figura 17: Efeito do grau de hidrólise (HD) na área do pico em diferentes concentrações de HPAM-AMPS: (A) 30 mg L⁻¹, (B) 200 mg L⁻¹.

A quantificação das amostras de HPAM-AMPS a 200 mg L⁻¹ (Tabela 13) apresentou erros substancialmente inferiores aos obtidos a 30 ppm (Tabela 9). Estes resultados confirmaram a hipótese de que a formação de ligações de hidrogênio e o desvio para o vermelho resultante nos espectros de absorvância em altas concentrações de polímero são responsáveis pela redução dos erros de quantificação causados pela diminuição da absorvidade molar após a hidrólise.

Portanto, pode-se concluir que o aumento da concentração de polímero na amostra pode beneficiar a sensibilidade da quantificação, minimizando erros causados pela hidrólise do polímero. Tal resultado fornece informações sobre possíveis discrepâncias observadas ao monitorar a concentração desses tipos de polímeros usando SEC-UV em matrizes onde pode ocorrer degradação por hidrólise.

Tabela 13: Efeito do grau de hidrólise na determinação de HPAM-AMPS no método SEC-UV para altas concentrações (200 mg L⁻¹)

HD (%)	Área do pico	C _{HPAM-AMPS} (mg L ⁻¹)	Error (%)
0	3098 ± 8	200	-
7	3151 ± 1	203,4 ± 0,1	1,7
10	3103 ± 5	200,3 ± 0,3	0,2
22	2951 ± 30	190,5 ± 2,0	4,8
33	2672 ± 24	172,4 ± 1,6	13,8

Duas conclusões importantes emergem desta análise: (I) O impacto da hidrólise na quantificação de PAM-AMPS por SEC-UV é menos pronunciado do que o observado para HPAM. A presença do grupo sulfonato como cromóforo adicional atenua a redução esperada na absorptividade experimental associada à conversão de grupos amida para carboxilato. (II) Observou-se um deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção de PAM-AMPS com o aumento da concentração, atribuível à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amida e sulfonato ou carboxilato, fenômeno similar ao descrito para HPAM. Entretanto, no caso de HPAM-AMPS, esse efeito de deslocamento compensa a redução no valor de ϵ , resultando em menor erro de quantificação em altas concentrações de polímero.

4.3.2. Estudo do comportamento do polímero em solução

A formação de ligações de hidrogênio, bem como o aumento da ionicidade com o aumento do teor de carboxilato na molécula polimérica, podem levar a mudanças nos raios hidrodinâmicos, resultando em alterações na resposta SEC-UV. Como mencionado no tópico 4.2.1, os cromatogramas obtidos a 30 mg L^{-1} mostraram que, além da redução na área do pico, há algumas mudanças na forma do pico e no tempo de retenção na altura máxima (Figura 14). Para o polímero não hidrolisado e as amostras com 7 e 10% de hidrólise, foram observados picos mais simétricos, sugerindo uma distribuição mais homogênea dos raios hidrodinâmicos. Por outro lado, para as amostras com maior grau de hidrólise (HD), os picos apareceram não simétricos, com a altura máxima deslocada para tempos de retenção mais longos, indicando um enriquecimento de moléculas com raios hidrodinâmicos menores.

O tamanho hidrodinâmico do polímero em solução pode variar dependendo das características do solvente e do próprio polímero em solução. A degradação por hidrólise, que resulta no aumento de cargas na molécula afeta no tamanho hidrodinâmico (PAPAZIAN, 1990). A presença de sal também vai afetar o tamanho hidrodinâmico do polímero em solução em polímero carregado como o HPAM-AMPS pela interação eletrostática entre a carga presente no polímero e os íons em solução (DA SILVA et al., 2009; SCOTT, A.J.; ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, 2020).

Como essa mudança no raio hidrodinâmico não está relacionada a variações na massa molar, parece que acima de 10% de HD podem ocorrer

mudanças conformacionais significativas no polímero em solução. Inicialmente, poderia-se esperar que isso fosse um efeito das ligações de hidrogênio, devido ao aumento dos grupos carboxilato em altos níveis de hidrólise. No entanto, uma análise dos dados na Tabela 12 revela que os polímeros hidrolisados exibiram gaps de banda maiores do que as amostras não hidrolisadas, e um aumento de 10% para 33% de hidrólise não resultou em estabilização adicional no gap de banda. Os resultados indicam que as ligações de hidrogênio são mais fortes no polímero não hidrolisado, e que o aumento do HD não leva a uma mudança significativa na intensidade dessas ligações. Portanto, pode-se descartar as ligações de hidrogênio como a causa das mudanças conformacionais em altos níveis de HD, detectadas pela alteração na forma do pico do SEC-UV.

O aumento da ionicidade após a hidrólise leva a um aumento na concentração de contra-íons em solução, elevando a força iônica. Esse efeito, semelhante ao efeito polieletrólito, poderia causar a compactação da espiral do polímero, resultando em um menor raio hidrodinâmico. (ZEYNALI; RABII; BAHARVAND, 2004). A literatura discute a mudança no tamanho hidrodinâmico da molécula e como ela afeta a absorção no UV-Vis, diminuindo sua intensidade e deslocando-a para comprimentos de onda maiores (WANG et al., 2013; ZHENG, 2015).

A viscosidade é uma medida relevante para avaliar o efeito do tamanho hidrodinâmico do polímero, uma vez que este influencia diretamente na viscosidade da solução. Um aumento no tamanho hidrodinâmico resulta em um aumento da viscosidade, pois uma molécula maior apresenta maior resistência ao fluxo. Por outro lado, uma redução no tamanho hidrodinâmico leva a uma diminuição da viscosidade por apresentar menor resistência ao fluxo. Portanto, a viscosidade cinemática dos polímeros hidrolisados em solução foi medida a 30 mg L⁻¹ em água deionizada (DW) e na presença de sal (5×10⁻³ mol L⁻¹ NaCl), para avaliar a hipótese de que variações na ionicidade poderiam causar mudanças nos raios hidrodinâmicos (Figura 18).

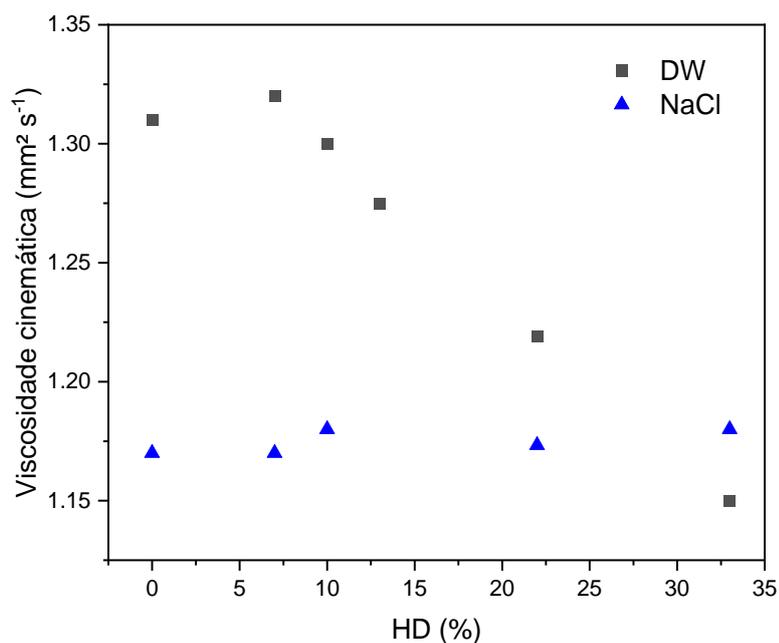


Figura 18: Efeito do grau de hidrólise (HD) na viscosidade cinemática de PAM-AMPS, em água deionizada (DW) e em solução de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ NaCl. ($C_{\text{polímero}} = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os resultados mostraram que os valores de viscosidade permaneceram quase constantes entre HD de 0 e 10%, e então houve uma diminuição contínua em HDs mais altos. Esse comportamento confirma a ausência de mudanças conformacionais significativas para polímeros com graus de hidrólise de até 10%, e indica a presença dessas mudanças em polímeros mais altamente hidrolisados, em concordância com as mudanças observadas na forma do pico cromatográfico.

Na presença de NaCl, que aumenta a força iônica, a viscosidade do polímero caiu drasticamente para valores próximos aos do polímero com o maior HD (33%), e sob essa condição salina, não houve efeito significativo da hidrólise na viscosidade. Este achado valida a hipótese do "efeito polieletrólito," sugerindo que maior ionidade resulta em maior compactação da espiral do polímero. Além disso, a falta de influência do HD na viscosidade na presença de NaCl apoia a conclusão na seção 4.1.3 de que o protocolo de hidrólise controlada não induziu a quebra da cadeia.

Assim sendo, as alterações na forma do pico cromatográfico provavelmente resultam do aumento da ionidade devido ao maior conteúdo de carboxilato no polímero após a hidrólise, e a ligação de hidrogênio não tem nenhum efeito adicional na forma do pico.

5. Conclusões

Este estudo realizou uma investigação detalhada do efeito da degradação por hidrólise no copolímero PAM-AMPS e seu impacto na quantificação do polímero por meio de SEC-UV.

Um método de hidrólise controlada foi desenvolvido com sucesso para PAM-AMPS, permitindo a obtenção de padrões com diferentes graus de hidrólise (7-33%) sem degradação paralela. A temperatura ideal foi determinada como 80°C, evitando a degradação da cadeia principal. A integridade dos padrões foi confirmada por RMN de C¹³ e reologia, validando o método para estudos de quantificação por SEC-UV.

O RMN de C¹³ é a técnica padrão para quantificação do grau de hidrólise em PAM-AMPS, mas este estudo mostrou que a retrotitulação e o FTIR também são métodos viáveis e eficazes, com a retrotitulação oferecendo quantificação direta e o FTIR apresentando excelente linearidade e erro relativo inferior a 8,0%. Esses métodos podem ser alternativas eficazes quando o RMN de C¹³ não estiver disponível ou for economicamente inviável.

A investigação sobre a influência do grau de hidrólise na quantificação por SEC-UV revelou que a precisão da técnica é mantida em polímeros sulfonados como o HPAM-AMPS com baixos graus de hidrólise ($\leq 10\%$), ao contrário dos polímeros HPAM não sulfonados, onde a hidrólise compromete a absorvidade molar e a precisão da quantificação. A presença do grupo sulfonado no HPAM-AMPS compensa parcialmente a diminuição da absorvidade causada pela hidrólise do grupo amida. A comparação com a quantificação por TOC mostrou que o aumento do erro na SEC-UV está relacionado à sensibilidade da técnica à detecção do cromóforo.

Além disso, a concentração do polímero afeta a resposta analítica: em altas concentrações (e.g., 200 mg L⁻¹), a diminuição na absorvidade molar devido à conversão de cromóforos é compensada pelo desvio para o vermelho na absorção UV, devido à formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre grupos amida e sulfonato ou carboxilato. Como resultado, há redução substancial dos erros de quantificação do polímero.

É importante ressaltar que, quando se trata das diferenças nos erros de SEC-UV entre polímeros levemente hidrolisados e altamente hidrolisados (30 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹), praticamente não há variação no *bandgap* e, conseqüentemente, nenhum deslocamento de banda de 10 a 33% de HD. Deste modo, à medida que o aumento do HD leva à diminuição de ϵ e não há compensação de deslocamentos de banda, a intensidade da absorção diminui e os erros tornam-se maiores.

Em resumo, a hidrólise não parece ser um problema para a quantificação de HPAM-AMPS quando o polímero tem baixos graus de hidrólise ou está presente em altas concentrações. No entanto, pode ser um alerta para a quantificação de polímeros em baixas concentrações e com altos graus de hidrólise. Esta descoberta importante fornece uma visão adicional sobre as possíveis discrepâncias observadas ao monitorar diferentes concentrações deste tipo de polímero em águas produzidas e residuais, onde a degradação por hidrólise provavelmente ocorre.

6. Referências bibliográficas

ANTONCZAK, S.; RUIZ-LÓPEZ, M. F.; RIVAIL, J. L. Ab Initio Analysis of Water-Assisted Reaction Mechanisms in Amide Hydrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 9, p. 3912–3921, 1994.

BARTH, H. G.; BOYES, B. E. Size Exclusion Chromatography. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 62, p. 381–394, 1990.

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. Determination of total organic carbon - An overview of current methods. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10–11, p. 716–726, 2004.

CARVALHO, S. P.; DIP, R. M. M.; LUCAS, E. F. Method for cleaning back-produced water from polymer flooding operations to determine polymer molar mass using size-exclusion chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 12, p. 2583–2589, 2020.

DA SILVA, L. et al. Determinação De Peso Molecular E Efeito Polieletrólítico Por Viscosimetria. **Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009.

DEXTER, R. W.; RYLES, R. G. Effect of Anionic Comonomers on the Hydrolytic Stability of Polyacrylamides at High Temperatures in Alkaline Solution. In: **Oil-Field Chemistry**. Stamford: American Cyanamid Company, Chemical Research Division, 1989. p. 102–110.

DU, Y. et al. Effect of salt-resistant monomers on viscosity of modified polymers based on the hydrolyzed poly-acrylamide (HPAM): A molecular dynamics study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115161, 2021.

DUPUIS, G. et al. First Field Implementation of a Universal Method to Determine Polymer Concentration in Production Fluids During Polymer Flooding Operations Using Size Exclusion Chromatography. **Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery**, v. 2024- April, p. 1–18, 2024.

EL KARSANI, K. S. M. et al. Impact of salts on polyacrylamide hydrolysis and gelation: New insights. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, p. 1–11, 2014.

ESPINOSA, L. M. et al. **QUANTIFICAÇÃO DE POLIACRILAMIDA SULFONADA EM ÁGUA PRODUZIDA MEDIANTE A CROMATOGRÁFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO**. Rio Oil & Gas Expo and Conference. **Anais...Rio**

de Janeiro: 2022

FEKETE, S. et al. **Theory and practice of size exclusion chromatography for the analysis of protein aggregates** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2014.

GABORIEAU, M.; CASTIGNOLLES, P. Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 4, p. 1413–1423, 2011.

GAILLARD, N. et al. Selection of Customized Polymers to Enhance Oil Recovery from High. **SPE Journal**, 2015.

GBADAMOSI, A. O. et al. **An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 9

GRAY, M. Reuse of produced water in the oil and gas industry sources , chemical properties , and management of produced water. **SPE International Conference and Exhibition on Health, Safety, Environment, and Sustainability**, v. SPE-199498, p. 1–10, 2020.

GUERRERO, S. J.; BOLDARINO, P.; ZURIMENDI, J. O. N. A. Characterization of Polyacrylamides Used in Enhanced Oil Recovery. v. 30, p. 955–967, 1985.

GUNARI, A. A.; GUNDIAH, S. Kinetics of alkaline hydrolysis of polyacrylamide in solution by viscosimetric technique. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 182, n. 1, p. 1–8, 1981.

GURGEL, A. et al. A REVIEW ON CHEMICAL FLOODING METHODS APPLIED IN ENHANCED OIL RECOVERY. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 2, p. 83–95, 2008.

GURKAYNAK, A. et al. High-temperature degradation of polyacrylic acid in aqueous solution. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 349–355, 1996.

HALVERSON, F.; LANCASTER, J. E.; O'CONNOR, M. N. Sequence Distribution of Carboxyl Groups in Hydrolyzed Polyacrylamide. **Macromolecules**, v. 1139, p. 1139–1144, 1985.

HALVERSON, F.; LANCASTER, J. E.; O'CONNOR, M. N. Sequence Distribution of Carboxyl Groups in Hydrolyzed Polyacrylamide. **Macromolecules**, v. 18, p. 1139–1144, 1985.

HELD, D.; KILZ, P. Size-exclusion chromatography as a useful tool for the assessment of polymer quality and determination of macromolecular properties. **Chemistry Teacher International**, v. 3, n. 2, p. 77–103, 2021.

HIGUCHI, M.; SENJU, R. Kinetic Aspects of the Alkaline Hydrolysis of Poly(acrylamide). **Polymer Journal**, v. 3, n. 3, p. 370–377, 1972.

HOU, J.; HAN, M.; FUSENI, A. Determination of the concentrations of polyacrylamide-type polymers by a modified nitrogen digestion method. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 191, n. November 2019, p. 107151, 2020.

HUANG, Y. C.; LU, T. C.; HUANG, C. I. Exploring the correlation between molecular conformation and UV-visible absorption spectra of two-dimensional thiophene-based conjugated polymers. **Polymer**, v. 54, n. 23, p. 6489–6499, 2013.

HUNT, J. A. et al. Size-exclusion chromatography in the measurement of concentration and molecular weight of some EOR polymers. **SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)**, v. 3, n. 3, p. 835–841, 1988.

JOUENNE, S. Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 195, p. 107545, 2020.

KANG, J. et al. Turbidimetric Determination of Anionic Polyacrylamide in Low Carbon Soil Extracts. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 6, p. 1902–1907, 2013.

KENYERES, J. ST.; URSU, V. Polyacrylamide. I. Polymer Content and Hydrolysis Level Determination by Potentiometric Titration. **Journal of Polymer Science**, v. 18, p. 275–281, 1980.

KRUG, J. P.; POPELIER, P. L. A.; BADER, R. F. W. Theoretical study of neutral and of acid and base promoted hydrolysis of formamide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 19, p. 7604–7616, 1992.

KUDRYAVTSEV, Y. V.; LITMANOVICH, A. D.; PLATE, N. A. On the Kinetics of Polyacrylamide Alkaline Hydrolysis. **Macromolecules**, v. 31, n. 0, p. 4642–4644, 1998a.

KUDRYAVTSEV, Y. V.; LITMANOVICH, A. D.; PLATE, N. A. On the Kinetics of Polyacrylamide Alkaline Hydrolysis. **Macromolecules**, v. 31, p. 4642–4644, 1998b.

KUEHNE, D. L.; SHAW, D. W. Manual and Automated Turbidimetric Methods for the Determination of Polyacrylamides in the Presence of Sulfonates. **Society of Petroleum Engineers journal**, v. 25, n. 5, p. 687–692, 1985.

KURENKOV, V. F.; HARTAN, H. G.; LOBANOV, F. I. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 543–554, 2001.

LEUNG, R. W.; PANDEY, R. N.; DAS, B. S. Determination of

Polyacrylamides in Coal Washery Effluents by Ultrafiltration/Size-Exclusion Chromatography-Ultraviolet Detection Techniques. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 5, p. 476–481, 1987.

LEVITT, D. B.; POPE, G. A.; JOUENNE, S. Chemical degradation of polyacrylamide polymers under alkaline conditions. **SPE Reservoir Evaluation and Engineering**, v. 14, n. 3, p. 281–286, 2011.

LEWANDOWSKA, K. Comparative Studies of Rheological Properties of Polyacrylamide and Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 5, p. 2235–2241, 2006.

LI, C. et al. Status of the treatment of produced water containing polymer in oilfields: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105303, 2021.

LOPACHIN, R. M. The changing view of acrylamide neurotoxicity. **NeuroToxicology**, v. 25, n. 4 SPEC. ISS., p. 617–630, 2004.

LORIAU, M. L. et al. An original SEC method to assess simultaneously concentration and hydrolysis of HPAM for EOR. **IOR NORWAY 2017 - 19th European Symposium on Improved Oil Recovery: Sustainable IOR in a Low Oil Price World**, n. April 2017, 2017.

LU, J.; WU, L.; GAN, J. Determination of Polyacrylamide in Soil Waters by Size Exclusion Chromatography. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 5, p. 1922–1926, 2003a.

LU, J.; WU, L.; GAN, J. Determination of Polyacrylamide in Soil Waters by Size Exclusion Chromatography. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 5, p. 1922–1926, 2003b.

LU, J.; WU, L.; GAN, J. Determination of Polyacrylamide in Soil Waters by Size Exclusion Chromatography. **J. Environ. Qual.**, v. 32, p. 1922–1926, 2003c.

MA, Q. et al. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 121, p. 69–77, 2015.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Química**, p. 44–48, 1994.

MCGAUGH, M. C.; KOTTLE, S. The thermal degradation of poly(acrylic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 5, n. 9, p. 817–820, 1967.

MOENS, J.; SMETS, G. Alkaline and acid hydrolysis of polyvinylamides. **Journal of Polymer Science**, v. 23, n. 104, p. 931–948, 1957.

MOHSENATABAR FIROZJAIL, A.; SAGHAFI, H. R. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and

numerical simulation. **Petroleum**, v. 6, n. 2, p. 115–122, 2020.

MOMANI, F. A. AL; ORMECI, B. Measurement of polyacrylamide polymers in water and wastewater using an in-line UV – vis spectrophotometer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 765–772, 2014.

MORADI-ARAGHI, A.; CLEVELAND, D. H.; WESTERMAN, I. J. Development and Evaluation of EOR Polymers Suitable for Hostile Environments: It-Copolymers of Acrylamide and Sodium AMPS. **SPE**, v. 16723, p. 8, 1987.

MULLER, G. et al. High-Molecular -Weight Hydrolyzed Polyacrylamides. I. Characterization . Effect of Salts on the Conformational Properties. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 17, p. 659–672, 1979.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. **Produced Water**, p. 3–54, 2011.

OLIVEIRA, P. F. et al. Hydrolysis and thermal stability of partially hydrolyzed polyacrylamide in high-salinity environments. v. 47793, p. 1–11, 2019a.

OLIVEIRA, P. F. et al. Hydrolysis and thermal stability of partially hydrolyzed polyacrylamide in high-salinity environments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47793, p. 1–11, 2019b.

PAPAZIAN, L. A. A ph effect in the hpsec separation of polyacrylamide-based copolymers. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 13, n. 17, p. 3389–3398, 1990.

PARKER JR, W. O.; LEZZI, A. Hydrolysis of sodium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers at elevated temperature in aqueous solution via ^{13}C n . m . r , spectroscopy. **Polymer**, v. 34, n. 23, p. 4913–4918, 1993.

PULS, C. et al. Mechanical degradation of polymers during injection, reservoir propagation and production - Field test results 8 TH reservoir, Austria. **Society of Petroleum Engineers - SPE Europec Featured at 78th EAGE Conference and Exhibition**, 2016.

RADZICKA, A.; WOLFENDEN, R. Rates of uncatalyzed peptide bond hydrolysis in neutral solution and the transition state affinities of proteases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 26, p. 6105–6109, 1996.

RASHIDI, M.; BLOKHUS, A. M.; SKAUGE, A. Viscosity and Retention of Sulfonated Polyacrylamide Polymers at High Temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 3623–3629, 2010.

RELLEGADLA, S.; PRAJAPAT, G.; AGRAWAL, A. Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 11, p. 4387–4402, 2017.

RENTA, D. V. et al. Field Techniques for Accurate Back Produced Polymer

Quantification for Enhanced Oil Recovery Projects. **Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery**, v. 2024- April, 2024.

RICKER, R. D.; SANDOVAL, L. A. Fast, reproducible size-exclusion chromatography of biological macromolecules. **Journal of Chromatography A**, v. 743, n. 1, p. 43–50, 1996.

RODRIGUEZ, L. et al. A New Thermally Stable Synthetic Polymer for Harsh Conditions of Middle East Reservoirs: Part II . NMR and Size Exclusion Chromatography to Assess Chemical and Structural Changes During Thermal Stability Tests. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. SPE-190200, 2018.

SABHAPONDIT, A. et al. Rheological Behavior of N , N -Dimethyl Acrylamide – Acrylamido Methylpropane Sulphonate. p. 1521–1529, 2002.

SABHAPONDIT, A.; BORTHAKUR, A.; HAQUE, I. Characterization of Acrylamide Polymers for Enhanced Oil Recovery. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1869–1878, 2002.

SANDENGEN, K. et al. Hydrolysis kinetics of ATBS polymers at elevated temperature , via ¹³C NMR spectroscopy , as basis for accelerated aging tests. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 158, n. August, p. 680–692, 2017.

SANDENGEN, K. et al. Long term stability of ATBS type polymers for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 169, n. March, p. 532–545, 2018.

SAWANT, S.; MORAWETZ, H. Microstructure, Neighboring Group Inhibition, and Electrostatic Effects in the Base-Catalyzed Degradation of Polyacrylamide. **Macromolecules**, v. 17, p. 2427–2431, 1984.

SCHÄRTL, W. **Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticles Dispersions**. Mainz: Springer Laboratory Manuals in Polymer Science, 2007.

SCOTT, A.J.;ZERÓN-ROMERO, L.; PENLIDS, A. Evaluation of Polymeric Materials for Chemical Enhanced Oil Recovery. **Processes**, v. 8, 2020.

SERIGHT, R. S. et al. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations. **SPE Journal**, v. 15, n. 2, p. 341–348, 2010.

SHENG, J. J.; LEONHARDT, B.; AZRI, N. Status of Polymer-Flooding Technology. n. October 2014, 2015.

SMITH, E. A.; PRUES, S. L.; OEHME, F. W. Environmental degradation of polyacrylamides. 1. Effects of artificial environmental conditions: Temperature, light, and pH. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 35, n. 2, p. 121–135,

1996.

SMITH, E. A.; PRUES, S. L.; OEHME, F. W. Environmental degradation of polyacrylamides. II. Effects of environmental (outdoor) exposure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 37, n. 1, p. 76–91, 1997.

STANDNES, D. C.; SKJEVRAK, I. Literature review of implemented polymer field projects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p. 761–775, 2014.

SUKPISAN, J. et al. The specific viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions: Effects of degree of hydrolysis, molecular weight, solvent quality and temperature. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 36, n. 5, p. 743–753, 1998.

TAYLOR, K. C. Spectrophotometric Determination of Acrylamide Polymers by Flow Injection Analysis The method described here is suitable for use with acrylamide polymer samples obtained from enhanced oil recovery operations . **SPE Advanced Technology Series**, v. 1, p. 130–133, 1993.

TAYLOR, K. C. et al. Development of a flow injection analysis method for the determination of acrylamide copolymers in brines. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 21, n. 1–2, p. 129–139, 1998.

TAYLOR, K. C.; NASR-E-DIN, H. A. Acrylamide copolymers : A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p. 9–23, 1994.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Acrylamide copolymers : A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p. 9–23, 1994.

TRUONG, N. D. et al. Microstructure of acrylamide-acrylic acid copolymers : 1 . As obtained by alkaline hydrolysis. **Polymer**, v. 27, 1986.

VIEIRA, H. V. P. et al. Thermal stability of polymers based on acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid in different temperature and salinity conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 44, p. 1–14, 2021.

WALLACE, A. M. et al. Accurate determination of the onset wavelength (λ_{onset}) in optical spectroscopy. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 265, 2021.

WANG, X. Review of characterization methods for water-soluble polymers used in oil sand and heavy oil industrial applications. **Environmental Reviews**, v. 5, n. September, p. 1–44, 2016a.

WANG, X. Review of characterization methods for water-soluble polymers used in oil sand and heavy oil industrial applications. v. 470, n. December 2015, p.

460–470, 2016b.

WANG, Z. H. et al. Study on the mechanism between HPAM and metal ions by UV spectrophotometry. **Applied Mechanics and Materials**, v. 333–335, p. 1979–1983, 2013.

WOODROW, J. E.; SEIBER, J. N.; MILLER, G. C. Acrylamide release resulting from sunlight irradiation of aqueous polyacrylamide/iron mixtures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 2773–2779, 2008.

WU, X. Y. et al. Molecular Weight Characterization of Poly (Acrylamide-co-Sodium Acrylate) . I. Viscometry. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 42, p. 2081–2093, 1991a.

WU, X. Y. et al. Molecular weight characterization of poly(acrylamide-co-sodium acrylate). I. Viscometry. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 7, p. 2081–2093, abr. 1991b.

XIHUA, S. et al. Preparation and application of silica-based perfusion packing of size exclusion chromatography for quantitation of polyacrylamide in enhanced oil recovery systems. **Petroleum Science**, v. 4, n. 2, p. 82–90, 2007.

XIONG, B. et al. Chemical Degradation of Polyacrylamide during Hydraulic Fracturing. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 327–336, 2018a.

XIONG, B. et al. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. **npj Clean Water**, n. December 2017, 2018b.

XIONG, B. et al. **Mechanical degradation of polyacrylamide at ultra high deformation rates during hydraulic fracturing** Environmental Science Water Research & Technology, , 2020.

XIONG, C. et al. Mechanism of Polyacrylamide Hydrogel Instability on High-Temperature Conditions. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 10716–10724, 2018c.

YASUDA, K.; OKAJIMA, K.; KAMIDE, K. Study on Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide by ¹³C NMR. **Polymer Journal**, v. 20, n. 12, p. 1101–1107, 1988.

ZEYNALI, M. E.; RABBII, A. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide and study on poly(acrylamide-co-sodium acrylate) properties. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 11, n. 4, p. 269–275, 2002.

ZEYNALI, M. E.; RABII, A.; BAHARVAND, H. Synthesis of partially hydrolyzed polyacrylamide and investigation of solution properties (Viscosity Behaviour). **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 13, n. 6, p. 479–484, 2004.

ZHANG, G. et al. A Study on the Thermal Degradation of an Acrylamide and 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid Copolymer at High Temperatures.

Polymers, v. 15, n. 12, 2023.

ZHENG, Z. The Effect of Hydrogen Bonding on the Spectrum of HPAM in Various Systems. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 35, n. 11, p. 3012–3016, 2015.

7. Apêndice

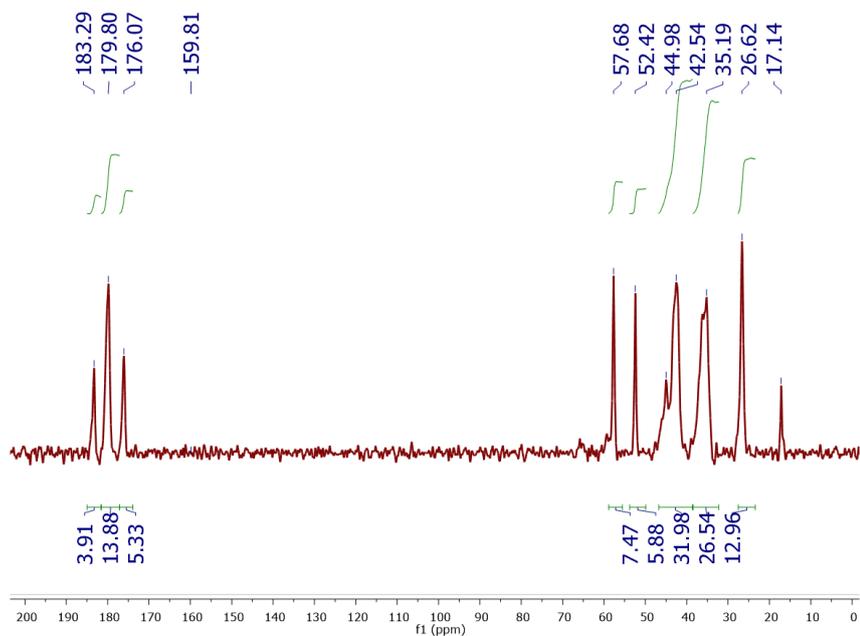


Figura 19: RMN de C^{13} do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,25 mol.L⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos

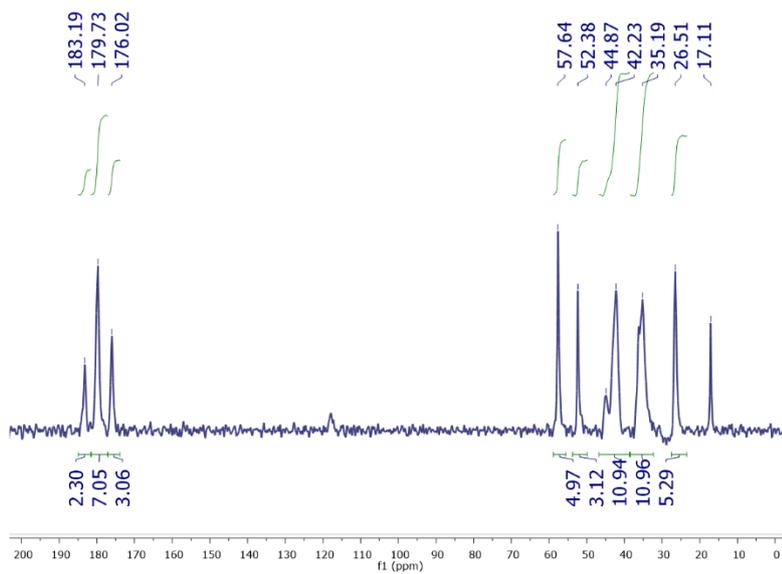


Figura 20: RMN de C^{13} do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de 80°C, [NaOH] de 0,10 mol.L⁻¹ e tempo de reação de 90 minutos

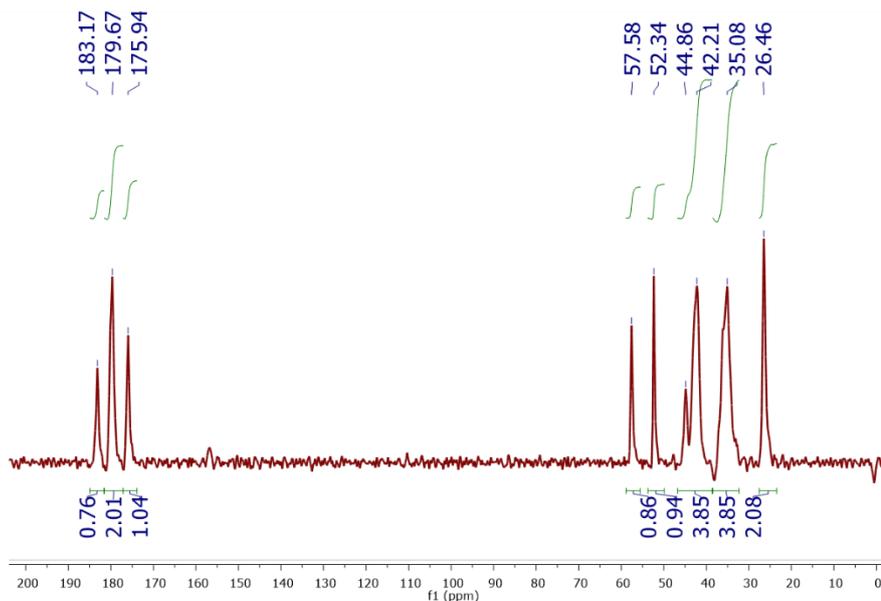


Figura 21: RMN de C^{13} do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de $80^{\circ}C$, $[NaOH]$ de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ e tempo de reação de 15 minutos.

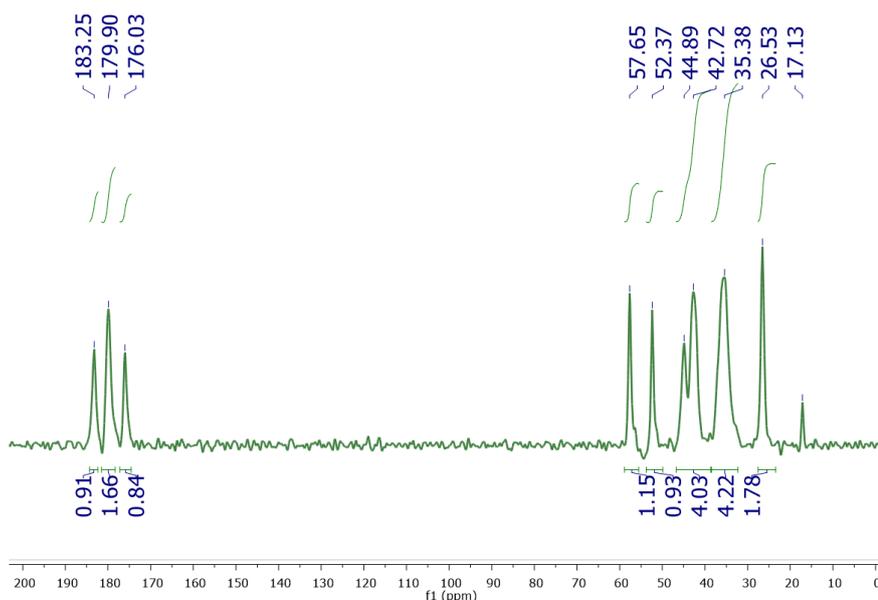


Figura 22: RMN de C^{13} do produto parcialmente hidrolisado HPAM-AMPS da hidrólise alcalina sob condições de temperatura de $80^{\circ}C$, $[NaOH]$ de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e tempo de reação de 90 minutos.

Tabela 14: Dados retrotitulação de HPAM AMPS (0.50 mol L^{-1} de NaOH, $80^{\circ}C$, e tempo de reação de 15 minutos).

0h15 0,50 mol L⁻¹		
Umidade (%) = 19,20		
Rep 1	Rep 2	Rep 3

m _{polímero} (g) = 0,0461			m _{polímero} (g) = 0,0332			m _{polímero} (g) = 0,0396		
HD (%) = 19,7			HD (%) = 21,15			HD (%) = 20,15		
mL	pH	μS/cm	mL	pH	μS/cm	mL	pH	μS/cm
0,00	2,04	3146	0,00	-	3326	0,00	-	3300
0,50	2,11	2848	1,00	-	2725	1,00	-	2701
1,00	2,19	2557	2,00	-	2159	2,00	-	2127
1,50	2,28	2274	2,50	-	1869	2,50	-	1848
2,00	2,39	1997	3,00	-	1597	3,00	-	1582
2,50	2,54	1725	3,50	2,90	1335	3,50	-	1313
3,00	2,77	1460	3,75	3,20	1207	3,75	3,32	1194
3,50	3,22	1201	3,90	3,50	1139	3,90	3,80	1121
3,60	3,41	1152	4,00	4,00	1094	3,95	4,05	1108
3,70	3,70	1107	4,05	4,40	1088	4,00	4,40	1099
3,75	3,93	1099	4,10	4,70	1085	4,05	-	1097
3,80	4,19	1086	4,15	-	1086	4,10	-	1098
3,85	4,47	1081	4,20	-	1086	4,15	-	1099
3,90	4,72	1080	4,25	-	1089	4,20	-	1102
3,95	4,93	1081	4,30	-	1091	4,30	-	1105
4,00	5,12	1083	4,40	-	1097	4,40	-	1111
4,05	5,29	1085	4,50	-	1102	4,50	-	1117
4,10	5,46	1087	4,60	-	1108	4,60	-	1122
4,15	5,61	1089	4,65	6,70	1111	4,65	-	1125
4,20	5,73	1092	4,70	7,20	1115	4,70	6,70	1128
4,25	5,89	1094	4,75	9,20	1125	4,75	7,40	1132
4,30	6,05	1097	4,80	-	1133	4,80	9,10	1142
4,35	6,15	1100	4,90	-	1161	4,85	-	1155
4,40	6,32	1102	5,00	-	1201	4,90	-	1169

4,45	6,50	1105	5,25	-	1293	5,00	-	1201
4,50	6,72	1108	5,50	-	1383	5,25	-	1287
4,55	6,95	1111	6,00	-	1560	5,50	-	1375
4,60	7,40	1114	6,50	-	1741	6,00	-	1560
4,70	9,77	1134	7,00	-	1919	6,50	-	1739
4,80	10,21	1162				7,00	-	1916
4,90	10,44	1192						
5,00	10,61	1223						
5,10	10,73	1254						
5,20	10,83	1286						
5,40	10,98	1349						
5,60	11,09	1413						
6,00	11,25	1541						
6,25	11,33	1607						
6,50	11,39	1684						
7,00	11,49	1836						

Tabela 15: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0.10 mol L⁻¹ de NaOH, 80 °C, e tempo de reação de 90 minutos).

1h30 0,10 mol L⁻¹								
Umidade (%) = 10,0								
Rep 1			Rep 2			Rep 3		
m _{polímero} (g) = 0,0455			m _{polímero} (g) = 0,0449			m _{polímero} (g) = 0,0280		
HD (%) = 17,07			HD (%) = 17,27			HD (%) = 17,69		
mL	pH	μS/cm	mL	pH	μS/cm	mL	pH	μS/cm
0,00	2,07	3146	0,00	2,05	3160	0,00	2,03	3413

0,50	2,12	2855	0,50	2,11	2871	1,00	2,15	2800
1,00	2,19	2570	1,00	2,18	2587	2,00	2,32	2224
1,50	2,28	2294	1,50	2,27	2309	2,50	2,43	1944
2,00	2,39	2022	2,00	2,38	2037	3,00	2,59	1672
2,50	2,53	1754	2,50	2,51	1771	3,50	2,83	1405
3,00	2,72	1495	3,00	2,71	1509	3,70	2,96	1300
3,50	3,08	1241	3,50	3,06	1254	3,80	3,09	1247
3,60	3,20	1193	3,60	3,18	1205	3,90	3,09	1191
3,70	3,36	1144	3,70	3,33	1157	4,00	3,23	1146
3,75	3,46	1121	3,75	3,44	1134	4,05	3,40	1123
3,80	3,60	1099	3,80	3,56	1111	4,10	3,52	1108
3,85	3,76	1090	3,85	3,73	1090	4,15	3,68	1088
3,90	3,99	1072	3,90	3,95	1083	4,20	3,91	1073
3,95	4,28	1061	3,95	4,22	1071	4,25	4,22	1065
4,00	4,56	1057	4,00	4,50	1065	4,30	4,61	1064
4,05	4,79	1057	4,05	4,75	1064	4,35	4,88	1066
4,10	5,01	1058	4,10	4,96	1065	4,40	5,14	1068
4,15	5,19	1060	4,15	5,15	1067	4,45	5,35	1071
4,20	5,37	1062	4,20	5,30	1069	4,50	5,56	1073
4,25	5,50	1065	4,25	5,47	1072	4,60	5,77	1079
4,30	5,65	1068	4,30	5,61	1075	4,70	6,10	1085
4,35	5,78	1070	4,35	5,74	1077	4,75	6,70	1090
4,40	5,93	1073	4,40	5,87	1080	4,80	7,75	1098
4,45	6,07	1075	4,45	6,01	1083	4,90	9,37	1128
4,50	6,20	1078	4,50	6,14	1086	5,00	10,08	1164
4,55	6,33	1081	4,55	6,32	1089			
4,60	6,51	1084	4,60	6,47	1092			

4,70	7,09	1090	4,70	6,88	1098			
4,80	9,52	1105	4,80	8,95	1108			
4,90	10,12	1131	4,90	9,88	1131			
5,00	10,41	1160	5,00	10,24	1157			
5,10	10,60	1191	5,10	10,46	1186			
5,20	10,73	1223	5,20	10,62	1216			
5,40	10,92	1288	5,40	10,84	1279			
5,60	11,06	1354	5,60	10,99	1342			
6,00	11,24	1486	6,00	11,19	1470			
6,25	11,33	1567	6,25	11,28	1537			
6,50	11,39	1635	6,50	11,35	1614			
7,00	11,50	1795	7,00	11,46	1770			

Tabela 16: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0.25 mol L⁻¹ de NaOH, 80 °C e tempo de reação de 30 minutos).

0h30 0,25 mol L⁻¹						
Umidade (%) = 10,0						
Rep 1			Rep 2			
m _{polímero} (g) = 0,0465			m _{polímero} (g) = 0,0277			
HD (%) = 17,27			HD (%) = 17,79			
0,00	2,11	3125	mL	pH	μS/cm	
0,50	2,17	2819	0,00	2,06	3472	
1,00	2,24	2536	1,00	2,17	2831	
1,50	2,33	2256	2,00	2,35	2236	
2,00	2,44	1984	2,50	2,46	1956	
2,50	2,59	1712	3,00	2,63	1677	
2,75	2,68	1580	3,25	2,47	1535	

3,00	2,80	1453	3,50	2,89	1403
3,25	2,97	1324	3,75	3,10	1273
3,50	3,22	1198	3,90	3,33	1189
3,60	3,39	1149	4,00	3,56	1138
3,65	3,49	1126	4,05	3,72	1123
3,70	3,63	1104	4,10	3,97	1101
3,75	3,80	1098	4,15	4,23	1088
3,80	4,04	1082	4,20	4,68	1080
3,85	4,31	1071	4,25	5,03	1080
3,90	4,58	1068	4,30	5,32	1081
3,95	4,81	1069	4,35	5,52	1083
4,00	5,01	1070	4,40	5,70	1086
4,05	5,20	1072	4,50	6,10	1092
4,10	5,36	1074	4,55	6,40	1095
4,15	5,51	1077	4,60	6,70	1098
4,20	5,66	1079	4,65	7,00	1102
4,25	5,80	1082	4,70	9,00	1110
4,30	5,93	1085	4,75	9,82	1123
4,35	6,08	1087	4,80	10,10	1141
4,40	6,20	1090	4,90	10,49	1179
4,45	6,37	1093	5,00	10,65	1210
4,50	6,54	1096	5,25	10,96	1303
4,55	6,82	1100	5,50	11,14	1399
4,60	7,08	1102	6,00	11,36	1574
4,65	7,77	1107	6,50	11,51	1761
4,70	9,35	1116	7,00	11,63	1937
4,75	9,75	1126			

4,80	9,99	1139			
4,90	10,29	1168			
5,00	10,49	1203			
5,10	10,63	1230			
5,20	10,74	1262			
5,30	10,83	1295			
5,50	10,96	1360			
5,75	11,09	1443			
6,00	11,19	1524			
6,50	11,33	1672			
7,00	11,43	1832			

Tabela 17: Dados de retrotitulação de HPAM AMPS (0,25 mol L⁻¹ de NaOH, 80 °C e tempo de reação de 90 minutos).

1h30 0,25 mol L⁻¹								
Umidade (%) = 10,0								
Rep 1			Rep 2			Rep 3		
m _{polímero} (g) = 0,0466			m _{polímero} (g) = 0,0436			m _{polímero} (g) = 0,0270		
HD (%) = 23,40			HD (%) = 24,15			HD (%) = 25,48		
mL	pH	μS/cm	mL	pH	μS/cm	mL	pH	μS/cm
0,00	2,15	2877	0,00	2,13	3011	0,00	2,02	3663
0,50	2,22	2589	0,50	2,19	2723	1,00	2,13	3033
1,00	2,30	2311	1,00	2,27	2442	2,00	2,29	2450
1,50	2,41	2041	1,50	2,37	2168	2,50	2,40	2169
2,00	2,54	1777	2,00	2,49	1899	3,00	2,54	1889
2,50	2,73	1519	2,50	2,65	1635	3,30	2,64	1728

3,00	3,04	1267	3,00	2,90	1380	3,50	2,73	1626
3,25	3,36	1146	3,25	3,11	1255	3,75	2,88	1488
3,30	3,46	1122	3,30	3,16	1230	3,90	2,98	1416
3,35	3,58	1100	3,35	3,23	1205	4,00	3,07	1367
3,40	3,73	1080	3,40	3,30	1181	4,05	3,14	1333
3,45	3,93	1063	3,45	3,39	1157	4,10	3,19	1314
3,50	4,16	1061	3,50	3,49	1134	4,15	3,26	1289
3,55	4,40	1056	3,55	3,62	1112	4,20	3,37	1258
3,60	4,62	1054	3,60	3,79	1092	4,25	3,47	1235
3,65	4,81	1055	3,65	4,01	1076	4,30	3,57	1217
3,70	4,97	1056	3,70	4,26	1066	4,35	3,75	1194
3,75	5,13	1058	3,75	4,50	1062	4,40	4,00	1174
3,80	5,26	1060	3,80	4,72	1062	4,45	4,31	1162
3,85	5,38	1063	3,85	4,91	1063	4,50	4,69	1156
3,90	5,49	1065	3,90	5,07	1064	4,55	4,97	1156
3,95	5,61	1068	3,95	5,22	1066	4,60	5,20	1158
4,00	5,72	1071	4,00	5,35	1069	4,65	-	1159
4,10	5,90	1076	4,05	5,46	1071	4,75	5,70	1163
4,20	6,08	1081	4,10	5,59	1074	4,90	6,20	1169
4,30	6,29	1086	4,15	5,68	1076	4,95	6,40	1171
4,40	6,48	1092	4,20	5,80	1079	5,00	6,60	1173
4,50	6,66	1098	4,25	5,92	1082	5,05	6,90	1176
4,60	6,97	1103	4,30	6,01	1085	5,15	9,10	1184
4,70	7,61	1110	4,35	6,09	1088	5,20	9,60	1196
4,80	9,44	1128	4,40	6,19	1091	5,25	10,00	1214
4,90	9,90	1150	4,50	6,40	1097	5,50	-	1300
5,00	10,15	1176	4,60	6,62	1103	5,75	10,90	1391

5,25	10,54	1247	4,70	6,90	1109	6,00	11,00	1482
5,50	10,77	1323	4,80	7,28	1116	6,50	-	1666
5,75	10,93	1400	4,90	8,94	1127	7,00	11,46	1842
6,00	11,04	1477	5,00	9,65	1148			
6,50	11,20	1615	5,10	9,96	1170			
7,00	11,32	1766	5,20	10,16	1194			
			5,30	10,32	1220			
			5,40	10,44	1245			
			5,50	10,55	1271			
			5,75	10,75	1342			
			6,00	10,89	1412			
			6,25	11,00	1483			
			6,50	11,09	1554			
			7,00	11,21	1694			

Tabela 18: Dados de FTIR dos HPAM-AMPS utilizados para comparação de determinação de grau de hidrólise.

HD	Rep	ID	Banda CONH (1652 cm-1)	Banda COO ⁻ (1558 cm-1)	$Ra = \frac{Banda_{1652}}{Banda_{1558}}$	HDcalc (%)
0%	CA	AN125	0,069188084	0,040853022	1,693585463	-
7%	CA	0h30 0,05 mol L-1	0,076415596	0,049843877	1,533098963	-
10%	CA	0h30 0,1 mol L-1	0,070331483	0,049623306	1,417307496	-
13%	CA	0h45 0,1 mol L-1	0,071845911	0,053335501	1,347056067	-

20%	CA	0h15 0,5 mol L-1	0,067381724	0,061906374	1,088445658	-
25%	CA	0h45 0,25 mol L-1	0,064593668	0,06240835	1,035016445	-
30%	CA	1h30 0,5 mol L-1	0,05748542	0,070411415	0,816421886	-
	1	0h30 0,25 mol L-1	0,067249526	0,056057309	1,199656691	17,8
	2	0h30 0,25 mol L-1	0,067316327	0,05637445	1,194092838	17,9
	3	0h30 0,25 mol L-1	0,101302249	0,08470691	1,195914819	17,9
	1	1h30 0,1 mol L-1	0,10154001	0,085035936	1,194083523	17,9
	2	1h30 0,1 mol L-1	0,065178444	0,05396574	1,207774489	17,5
	3	1h30 0,1 mol L-1	0,064840943	0,054507355	1,189581528	18,1
	1	0h15 0,5 mol L-1	0,103125494	0,09275626	1,111790126	20,8
	2	0h15 0,5 mol L-1	0,068446742	0,06051733	1,131027129	20,1
	3	0h15 0,5 mol L-1	0,068354742	0,06075055	1,12517075	20,3
	1	1h30 0,25 mol L-1	0,062932351	0,065693185	0,957973817	26,0
	2	1h30 0,25 mol L-1	0,06318554	0,065623549	0,962848559	25,9
	3	1h30 0,25 mol L-1	0,09599584	0,09903969	0,969266362	25,6
	1	STD 5	0,108865534	0,06892266	1,579531811	4,7
	1	STD 10	0,118462009	0,08336844	1,420945488	10,2

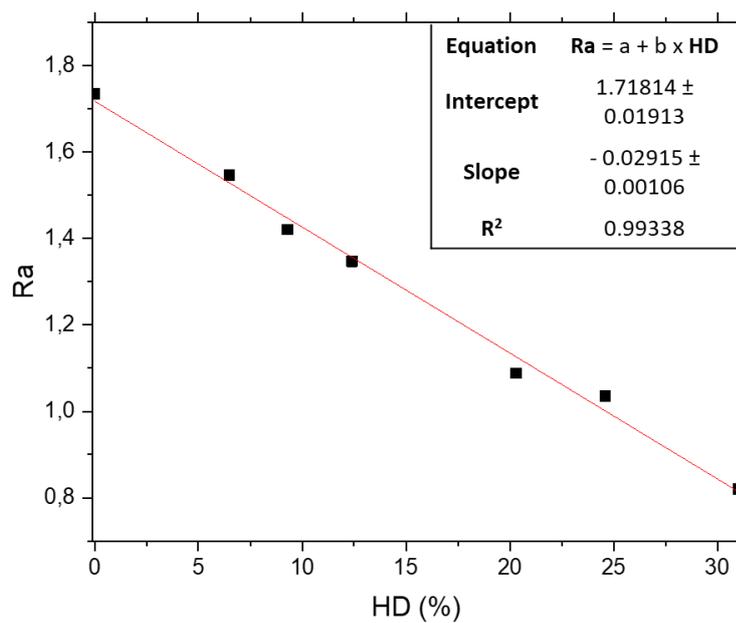


Figura 23: Correlação de Ra com os graus de hidrólise de amostras hidrolisadas de poliacrilamidas sulfonadas obtidas pelo método de quantificação por FTIR.

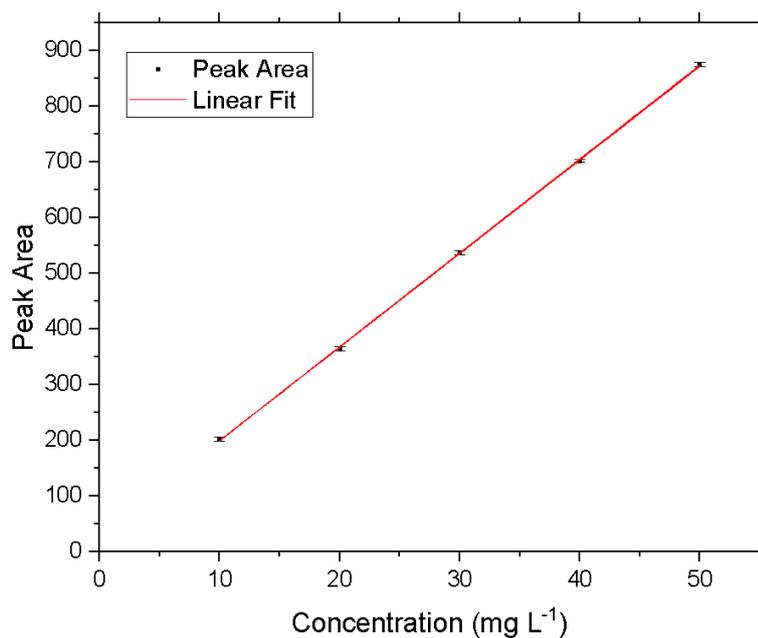


Figura 24: Curva de calibração utilizada para quantificação de PAM-AMPS por SEC UV

Equation	$y = a + b \cdot x$
Plot	Peak Area
Weight	Instrumental
Intercept	30.7562 ± 3.72005
Slope	16.81047 ± 0.10448
Residual Sum of Squares	2.86098
Pearson's r	0.99994
R-Square (COD)	0.99988
Adj. R-Square	0.99985

Figura 25: Dados da curva de calibração utilizada para quantificação de PAM-AMPS por SEC UV

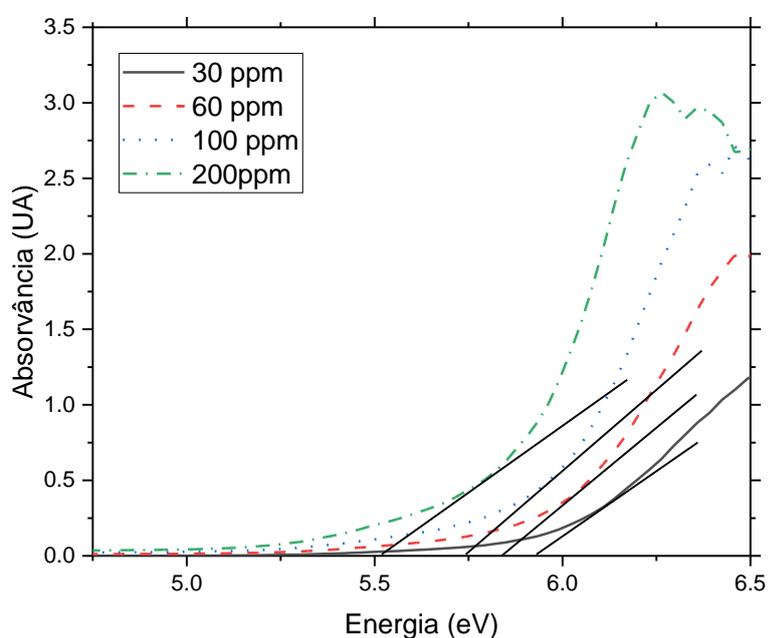


Figura 26: Curva energia vs absorvância de PAM-AMPS (HD 0%) em diferentes concentrações utilizada para determinação de band gap óptico

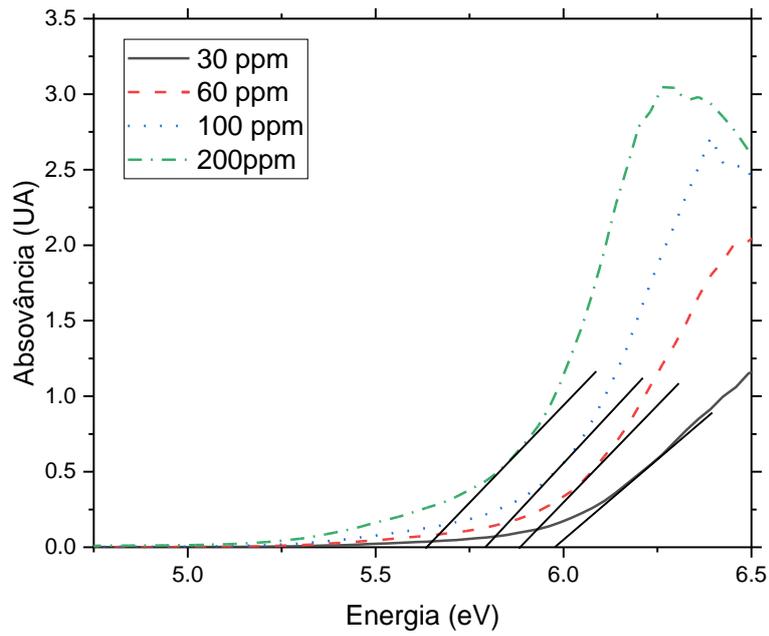


Figura 27: Curva energia vs absorvância de HPAM-AMPS (HD 10%) em diferentes concentrações utilizada para determinação de band gap óptico

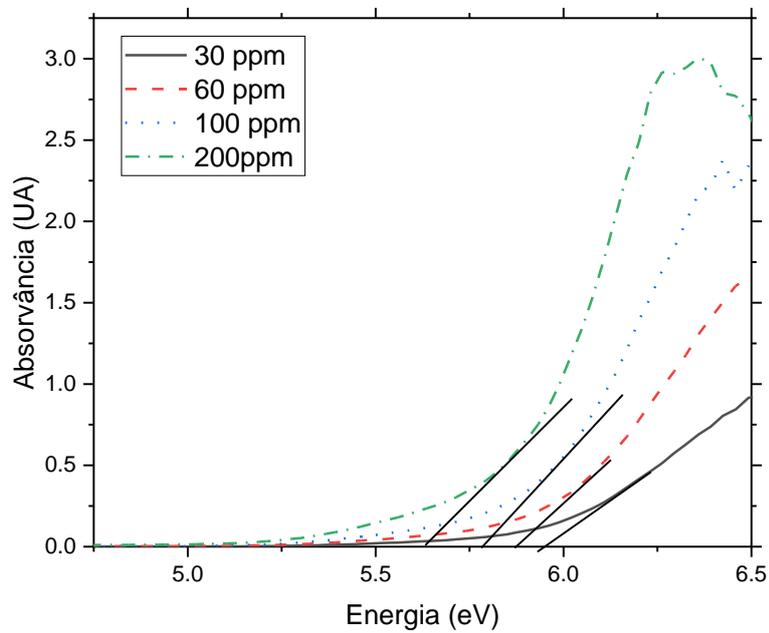


Figura 28: Curva energia vs absorvância de HPAM-AMPS (HD 30%) em diferentes concentrações utilizada para determinação de band gap óptico

8. Anexo

8.1. Artigos Publicados

JOURNAL OF **Applied Polymer** SCIENCE

RESEARCH ARTICLE |  Full Access

Impact of hydrolysis on the quantification of sulfonated acrylamide copolymers by size exclusion chromatography with UV detection

Cecília C. R. Gonçalves, Angela C. P. Duncke, Luis Maqueira, Eduardo J. Creato, Jones Limberger, Aurora Pérez-Gramatges 

First published: 13 August 2024 | <https://doi.org/10.1002/app.56122>

 SECTIONS

 PDF  TOOLS  SHARE

Abstract

Size exclusion chromatography with UV detection (SEC-UV) is a precise method for quantifying polyacrylamides in water. However, its accuracy can be compromised in complex matrices due to chemical degradation of the polymer. This study focuses on the impact of hydrolysis on quantifying sulfonated polyacrylamide copolymers (PAM-AMPS) via SEC-UV, analyzing key influencing factors. Using controlled hydrolysis, hydrolyzed copolymer (HPAM-AMPS) standards with varying hydrolysis degree (HD) (HD = 7%–33%) were prepared without significant changes in polymer chain size. SEC-UV analysis revealed that quantification accuracy is highly dependent on hydrolysis extent. Errors are minimal for HD up to 10%, but significantly higher for HDs of 22%–33%. Furthermore, this effect is modulated by polymer concentration. Our findings indicate that there are two compensating factors for the decrease in molar absorptivity due to amide-to-carboxylate substitution: the sulfonate group acting as an additional chromophore, and a redshift in absorption spectra due to hydrogen bonding at higher concentrations. This interplay between HD and concentration in this type of sulfonated polyacrylamide can help reduce quantification errors in complex aqueous samples prone to chemical degradation, like those found in environmental and subsurface applications.