

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JESÚS ANDRÉS NUNCIRA VALENCIA

**NANOFLUIDOS CONTENDO NANOMATERIAIS DE CARBONO AMINADOS:
PREPARO E PROPRIEDADES**

**BELO HORIZONTE – MG
2021**

JESÚS ANDRÉS NUNCIRA VALENCIA

**NANOFLUIDOS CONTENDO NANOMATERIAIS DE CARBONO AMINADOS:
PREPARO E PROPRIEDADES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.
Linha de Pesquisa: Tecnologias Limpas, Materiais e Nanotecnologia.
Orientadora: Glaura Goulart Silva.
Coorientador: Vinicius Caliman.

FICHA CATALOGRÁFICA

N972n	<p>Nuncira Valencia, Jesús Andrés. Nanofluidos contendo nanomateriais de carbono aminados [recurso eletrônico : preparo e propriedades / Jesús Andrés Nuncira Valencia. - 2021. 1 recurso online (xx, 124 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Glaura Goulart Silva. Coorientador: Vinicius Caliman.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 115-124.</p> <p>Bibliografia: f. 106-114. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Nanotubos de carbono - Teses. 3. Óxido de grafeno - Teses 4. Poliacrilamida - Teses. 5. Reologia - Teses. I. Silva, Glaura Goulart. II. Caliman, Vinicius. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"NANOFLUIDOS CONTENDO NANOMATERIAIS DE CARBONO AMINADOS: PREPARO E PROPRIEDADES"

Jesús Andrés Nuncira Valencia

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

60ª TESE APROVADA EM 29 DE NOVEMBRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 29/11/2021, às 17:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 29/11/2021, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Jorge Espanhol Andrade, Usuário Externo**, em 29/11/2021, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 29/11/2021, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudia Regina Elias Mansur, Usuária Externa**, em 29/11/2021, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Caliman, Professor do Magistério Superior**, em 29/11/2021, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1057639** e o código CRC **AEFA46B**.

AGRADECIMENTOS

Em especial à professora Glaura Goulart Silva pela orientação, confiança, profissionalismo e conhecimentos compartilhados. Obrigado pela oportunidade de trabalhar com você e sua equipe.

Ao professor Vinicius Caliman pelo acompanhamento, orientação, discussões e apoio constante ao longo do meu doutorado.

Aos grandes amigos Vinícius Gomide, Tiago Silveira e Taiza Reis. Obrigado pela amizade, apoio e constante ajuda no laboratório.

A todos os colegas e amigos do CTNano, em especial ao Cláudio Laudares, Pedro Vilela, Ana Luiza Silvestre, Marcos Felisberto, Renata Spolti e Tarcizo Cruz.

Aos professores coordenadores do CTNano, especialmente ao Luiz Orlando Ladeira e Marcos Pimenta. Foi uma grande honra aprender de vocês.

Ao corpo docente e técnico-administrativo do Departamento de Engenharia Química da UFMG, em especial aos professores Marcelo Cardoso, Éder Domingos de Oliveira, Vanessa Lins, Manuel Houmard e Kátia Figueiredo; e às profissionais Fernanda Abreu e Shirley Garcia.

Ao corpo docente e técnico-administrativo do Departamento de Química da UFMG, em especial aos professores Luciano Montoro, Hállen Daniel R. Calado e Rubén Sinisterra.

A todos os colegas e amigos do Departamento de Química, principalmente ao Lucius Bomfim, Cleidi Rocha, Gabrieli Parrilha, Victor Manferrari e Daniel Lippross.

A toda a equipe do Centro de Microscopia da UFMG pela disponibilidade e auxílio nas imagens de MET e Crio-MET.

Aos meus grandes amigos em Belo Horizonte: Jorge, Jesús, Jaime, Luz e Edgar.

À minha querida UFMG e toda sua comunidade. Obrigado mais uma vez por me acolher e contribuir na minha formação acadêmica e integral.

À CAPES pela concessão da bolsa e à Petrobras e INCT Nanocarbono pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que estiveram envolvidos nesta conquista.

E por último, à minha família pelo carinho, confiança e apoio nesta caminhada.

Aos meus professores, família e amigos.

“La libertad, Sancho, es uno de los más preciosos dones que a los hombres dieron los cielos; con ella no pueden igualarse los tesoros que encierra la tierra ni el mar encubre; por la libertad, así como por la honra, se puede y debe aventurar la vida.”

El ingenioso hidalgo Don Quijote de la Mancha. (Cap. LVIII, Parte II).

Miguel de Cervantes.

RESUMO

A fim de garantir um alto grau de dispersão e transferir suas excelentes propriedades mecânicas, reológicas e térmicas para outras matrizes e solventes, nanotubos de carbono (NTC) e grafeno podem ser modificados quimicamente mediante a inserção de grupos oxigenados e aminados em sua estrutura. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) é um polieletrólito solúvel em água e de alto caráter viscosificante, a qual é comumente usada em processos de recuperação avançada de petróleo (IOR). No entanto, em temperaturas elevadas e alta concentração de sais, a HPAM sofre hidrólise dos grupos acrilamida, tendo como resultado uma queda na sua viscosidade. Essa queda influenciará de maneira negativa a eficiência de varrido na IOR, tendo consequências econômicas e energéticas indesejáveis. Este trabalho de doutorado foi dividido em três series. Na Série 1 foi estudado o sistema composto por NTC oxidados (NTCO) e aminados com trietilenotetramina (TETA). Para isso, foi desenvolvida uma metodologia de síntese que permitiu a obtenção de NTCO-TETA. Em seguida, foram avaliadas as propriedades coloidais de nanofluidos (NF) contendo NTCO-TETA. Por último, foi realizado um estudo das propriedades reológicas de NF contendo NTCO-TETA e dispersos em solução aquosa de HPAM com o objetivo de avaliar a sua degradação química sob condições de reservatório de petróleo e gás. Na Série 2 foram repetidos os estudos descritos na Série 1, porém para o sistema composto por óxido de grafeno (GO) aminado com TETA. A Série 3 foi proposta de maneira exploratória e seu objetivo foi o estudo das propriedades coloidais e reológicas de NF contendo híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA. A metodologia de síntese desenvolvida se mostrou energeticamente viável e com baixo impacto ambiental, permitindo a obtenção de nanomateriais de carbono (NMC) com alta qualidade estrutural e morfológica. Além disso, a presença de grupos amina nos NMC foi confirmada através de técnicas de CHN, TG/DTG e FTIR. O estudo coloidal mostrou que todos os NF de carbono apresentaram alta carga superficial e tamanhos de partícula na escala nano. Finalmente, o estudo reológico mostrou a grande influência da morfologia das nanopartículas na sua organização espacial. Adicionalmente, foram observados ganhos na viscosidade em NF contendo NTCO-TETA e híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA, confirmando assim a potencial aplicação destes NMC em processos de IOR.

Palavras-chave: nanotubos de carbono aminados; óxido de grafeno aminado; poliacrilamida parcialmente hidrolisada; reologia; recuperação avançada de petróleo.

ABSTRACT

In order to ensure a high degree of dispersion and transfer their outstanding mechanic, rheological, and thermal properties to other matrices and solvents, carbon nanotubes (CNT) and graphene can be chemically modified by inserting oxygenated and amino groups into their structure. Partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) is a water-soluble polyelectrolyte of high viscosifying character, which is commonly used in improved oil recovery (IOR) processes. However, at high temperatures and high salt concentration, HPAM undergo hydrolysis of the acrylamide groups, resulting into a viscosity decrease. This will negatively affect the IOR sweeping performance, and thus, an outcome of economical and energetic undesired consequences. This Ph.D. research was divided into three series. In the first series, the objective was to study the system composed by previously oxidized amino-CNT, treated with triethylenetetramine (TETA). For this, a synthesis methodology was carried on, so TETA-CNT were obtained. Then, the colloidal properties of TETA-CNT nanofluids (NF) were studied when dispersed in both water and HPAM solutions. At last, a rheological study was performed on both aqueous TETA-CNT NF and HPAM + TETA-CNT NF, in order to evaluate their chemical decomposition under oil and gas reservoir conditions. In the second series, the whole process of series 1 was repeated, yet, using graphene oxide (GO) aminated with TETA. The third series was proposed as an exploring scope and its goal was to study both colloidal and rheological properties TETA-GO:TETA-CNT hybrids NF. The synthesis methodologies carried on showed to be energetically viable and had a low environmental impact, allowing to obtain carbon nanomaterials with high structural and morphological quality. In addition, the presence of amine groups into the carbon nanomaterials (CNM) structure was confirmed by CHN, TG/DTG and FTIR techniques. The colloidal study showed that all carbon NF display high surface charge and apparent particle sizes in the nanometer range. Finally, the rheological study showed the great influence of the morphology of the nanoparticles on their spatial organization. Besides, a viscosity gain was observed in TETA-CNT NF and TETA-GO:TETA-CNT hybrids NF, confirming the applicability of these CNM in IOR processes.

Key words: aminated carbon nanotubes; aminated graphene oxide; partially hydrolyzed polyacrylamide; rheology; enhanced oil recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas representativas do: (a) grafeno, (b) nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e (c) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).	26
Figura 2 - Reações de aminação por: (a) adição e (b, c) substituição nucleofílica, entre os NMC previamente oxidados e o composto aminado de fórmula geral RNH_2	27
Figura 3 - Representação esquemática de algumas das aplicações dos nanofluidos.....	31
Figura 4 - Esquema modificado das etapas envolvidas na recuperação de petróleo. Modificado de Speight (2016)[4].	39
Figura 5 - Estrutura química da poliacrilamida parcialmente hidrolisada.	40
Figura 6 - Organograma dos resultados das 3 séries estudadas.	50
Figura 7 - Curvas TG (linhas contínuas) e DTG (linhas pontilhadas) para amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).	53
Figura 8 - Espectros de FTIR de amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).	55
Figura 9 - Difractogramas de DRX para amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).....	56
Figura 10 - Espectros de Raman para amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).....	56
Figura 11 - Micrografias de MET para amostras de: (a-c) NTC, (d-f) NTCO e (g-i) NTCO-TETA.	58
Figura 12 - Perfis de intensidade de cinzas para amostras de: (a) NTC, (b) NTCO e (c) NTCO-TETA.	59
Figura 13 - Micrografias de Crio-MET de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA.	59
Figura 14 - Ângulos de contato de filmes de NTCO-TETA em: (a) o ppm – referência, (b) 1000 ppm, (c) 2000 ppm, (d) 3000 ppm, (e) 4000 ppm e (f) 5000 ppm.	60
Figura 15 - (a-c) tamanho aparente de partícula e, (d-f) potencial zeta, de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função do: (a, d) pH, (b, e) temperatura e (c, f) concentração.	63
Figura 16 - (a-c) distribuições por intensidade a 25 °C de: (a) solução aquosa de HPAM (2000 ppm), (b) solução salina (0,6 mol.L ⁻¹) de HPAM (2000 ppm) e (c) nanofluido de HPAM (2000 ppm) + 1% NTCO-TETA em meio salino (0,6 mol.L ⁻¹). (d-f) distribuições por intensidade a 70 °C de: (d) solução aquosa de HPAM (2000 ppm), (e) solução salina (0,6 mol.L ⁻¹) de HPAM (2000 ppm) e (f) nanofluido de HPAM (2000 ppm) + 1% NTCO-TETA em meio salino (0,6 mol.L ⁻¹). No in-set de cada gráfico são apresentadas as fotografias das amostras analisadas.	65

- Figura 17** - Distribuições por intensidade de potencial zeta a 25 °C de: (a) solução aquosa de HPAM (2000 ppm), (b) solução salina (0,6 mol.L⁻¹) de HPAM (2000 ppm) e (c) nanofluido de HPAM (2000 ppm) + 1% NTCO-TETA em meio salino (0,6 mol.L⁻¹). No in-set de cada gráfico são apresentadas as fotografias das amostras analisadas..... 66
- Figura 18** - Espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA. O in-set mostra a relação linear entre absorvância em 262 nm. 67
- Figura 19** - (a) curvas de viscosidade de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função da taxa de cisalhamento. (b) variação da viscosidade de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função da concentração. (c) curvas de tensão de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função da taxa de cisalhamento. Os símbolos abertos e linhas segmentadas representam os dados experimentais e ajustados, respectivamente. Todas as medidas foram feitas a 25 °C..... 70
- Figura 20** - (a) varreduras de deformação oscilatória de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA obtidas a uma frequência constante de 10 rad.s⁻¹. (b) variação em função da frequência de G' e (c) variação em função da frequência de G'', de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA a uma deformação constante de 0,1%. Todas as varreduras foram obtidas a 25 °C. 72
- Figura 21** - Micrografias ópticas de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA mostrando a evolução dos estados de agregação, assim como a formação, crescimento e propagação de clusters em: (a) 1000 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 3000 ppm, (d) 4000 ppm e (e) 5000 ppm. ... 74
- Figura 22** - Curvas de (a) viscosidade e (b) tensão, em função da taxa de cisalhamento de soluções aquosas de HPAM em concentrações de 1000 ppm (linhas pretas), 2000 ppm (linhas azuis), 3000 ppm (linhas vermelhas), 4000 ppm (linhas verdes) e 5000 ppm (linha marrons), obtidas a 25 °C..... 74
- Figura 23** - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a: (a) 25 °C e (b) 70 °C), de solução aquosa de HPAM (1000 ppm) (linhas verdes), solução salina (0,6 mol.L⁻¹) de HPAM (1000 ppm) (linhas pretas), nanofluido salino de HPAM (1000 ppm) + 1% NTCO-TETA (linhas roxas). 75
- Figura 24** - Variação da viscosidade em função da temperatura a uma taxa de cisalhamento constante de 7,34 s⁻¹ para: solução aquosa de HPAM (1000 ppm) (barras verdes), solução salina (0,6 mol.L⁻¹) de HPAM (1000 ppm) (barras pretas), nanofluido aquoso de NTCO-TETA (1000 ppm) (barras azuis) e nanofluido salino de HPAM + 1% de NTCO-TETA (barras roxas). 77
- Figura 25** - Variação da viscosidade em função do tempo de envelhecimento de soluções salinas de HPAM (barras laranjas), nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA (0,5%)

(barras verdes) e nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA (1,0 %) (barras roxas) obtidas a 70 °C.	78
Figura 26 - Curvas TG (linhas contínuas) e DTG (linhas pontilhadas) para amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).....	81
Figura 27 - Espectros de FTIR de amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).....	83
Figura 28 - Difractogramas de DRX para amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).	84
Figura 29 - Espectros de Raman para amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).	84
Figura 30 - Micrografias de MET para amostras de: (a-c) GO e (d-f) GO-TETA.....	85
Figura 31 - Perfis de intensidade de cinzas para amostras de: (a) GO e (b) GO-TETA.	86
Figura 32 - Micrografias de Crio-MET de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA.	86
Figura 33 - Ângulos de contato de filmes de GO-TETA em: (a) 0 ppm – referência, (b) 1000 ppm, (c) 2000 ppm, (d) 3000 ppm, (e) 4000 ppm e (f) 5000 ppm.	87
Figura 34 - (a-c) tamanho aparente de partícula e (d-f) potencial zeta, de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função do: (a, d) pH, (b, e) temperatura e (c, f) concentração.	90
Figura 35 - Espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA. O in-set mostra a relação linear entre absorvância (em 262 nm).	91
Figura 36 - (a) curvas de viscosidade de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função da taxa de cisalhamento. (b) variação da viscosidade de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função da concentração. (c) curvas de tensão de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função da taxa de cisalhamento. Os símbolos abertos e linhas pontilhadas representam os dados experimentais e ajustados, respectivamente. Todas as medidas foram feitas a 25 °C.	94
Figura 37 - (a) Varreduras de deformação oscilatória de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA obtidas a uma frequência constante de 10 rad.s ⁻¹ . Variação em função da frequência de: (b) G' e (c) G'' de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA a uma deformação constante de 0,1%. Todas as varreduras foram obtidas a 25 °C.....	96
Figura 38 - Micrografias ópticas de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA mostrando a evolução da fase isotrópica para a fase nemática em: (a) 1000 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 3000 ppm, (d) 4000 ppm e (e) 5000 ppm.	97

Figura 39 - (a) Tamanho aparente de partícula e (b) potencial zeta de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA em função da proporção de NMC e concentração de 800 ppm, obtidos a 25 °C.	100
Figura 40 - Micrografias de Crio-MET de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA.	101
Figura 41 - (a) curvas de viscosidade e (b) curvas de tensão, de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA em proporções de m/m de 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 e 9:1, obtidas a 25 °C e concentração total de 800 ppm.	102
Figura 42 - Viscosidade a 70 °C em função do tempo, sob cisalhamento constante de 7,34 s ⁻¹ de nanofluidos aquosos híbridos contendo HPAM (1000 ppm) + 1% (10 ppm) de GO-TETA:NTCO-TETA. A barra preta mostra o valor de viscosidade da solução salina (0,6 mol.L ⁻¹) de HPAM (1000 ppm) de referência.....	103
Figura B1 - Estruturas químicas do: (a) composto aminado TETA e (b) polímero de HPAM.	118
Figura B2 - Curvas TG (linhas contínuas) e DTG (linhas pontilhadas) para: TETA (linha verde) e HPAM (linha laranja).	119
Figura B3 - Espectros de FTIR em modo ATR para a HPAM.	120
Figura C1 - Curva de titulação ácido-base da TETA.....	121
Figura D1 - (a) Espectro por EDS do grafite comercial. (b) Micrografia MEV do grafite comercial. (c) mapa de cor do carbono (cor vermelha) do grafite comercial.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Abreviações dos diversos nanomateriais de carbono utilizados neste trabalho.	42
Tabela 2 - Parâmetros empregados no micro-ondas para as reações de aminação.	43
Tabela 3 - Massas dos sais utilizados na preparação da solução salina.	49
Tabela 4 - Condições de reservatório de petróleo e gás.	51
Tabela 5 - Composição elementar percentual por CHN para os NTC, NTCO e NTCO-TETA.	52
Tabela 6 - Valores de perda de massa (%) e T_{md} (°C) para os NTC, NTCO e NTCO-TETA.	53
Tabela 7 - Parâmetros ajustados obtidos a partir da lei de potências ($\eta = m\gamma n - 1$) para nanofluidos contendo NTCO-TETA.	70
Tabela 8 - Composição elementar percentual por CHN para o Gr, GO e GO-TETA.	80
Tabela 9 - Valores de perda de massa (%) e T_{md} (°C) para os Gr, GO e GO-TETA.	82
Tabela 10 - Parâmetros ajustados obtidos a partir da lei de potências ($\eta = m\gamma n - 1$) para nanofluidos contendo GO-TETA.	95
Tabela 11 - Valores de D_h e ζ obtidos por DLS e ELS para os nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA em função da proporção de NMC e com concentração total de 800 ppm, a 25 °C.	100
Tabela A1 - Volumes dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados utilizados no preparo dos nanofluidos aquosos híbridos.	117
Tabela B1 - Composição elementar percentual por CHN para a TETA e a HPAM.	118
Tabela B2 . Valores de perda de massa (%) e T_{md} (°C) para a TETA e a HPAM.	119
Tabela B3 - Números de onda e seus respectivos estiramentos analisados no espectro de FTIR para a HPAM.	120

LISTA DE SIGLAS

^1H NMR	–	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
ATBS	–	ácido acrilamido terciário butilo sulfônico
Crio-MET	–	crio-microscopia eletrônica de transmissão
CVD	–	deposição química em fase vapor
D_h	–	diâmetro hidrodinâmico
DLS	–	espalhamento de luz dinâmico
DRX	–	difração de raios-X
DSC	–	calorimetria exploratória diferencial
DTG	–	derivada da termogravimetria
EDA	–	etilenodiamina
EDTA	–	ácido etilendiaminotetraacético
ELS	–	espalhamento de luz eletroforético
FTIR	–	espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
GO	–	óxido de grafeno
GO-TETA	–	óxido de grafeno aminado com TETA
GO-TEPA	–	óxido de grafeno aminado com TEPA
HAPAM	–	poliacrilamida hidrofobicamente modificada
HPAM	–	poliacrilamida parcialmente hidrolisada
IOR	–	recuperação avançada de petróleo
KH550	–	3-aminopropiltriétoxisilano
LVR	–	região viscoelástica linear
MM	–	massa molar
MET	–	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	–	microscopia eletrônica de varredura
MFA	–	microscopia de força atômica
NF	–	nanofluido
NMC	–	nanomaterial de carbono
NP	–	nanopartícula
NTC	–	nanotubo de carbono
NTCO	–	nanotubo de carbono oxidado
NTCO-TETA	–	nanotubo de carbono oxidado e aminado com TETA

ODA	–	octadecilamina
PDI	–	Índice de polidispersão
PEI	–	polietilenimina
TG	–	termogravimetria
TEPA	–	tetraetilenopentamina
TETA	–	trietilenotetramina
T _{md}	–	temperatura máxima de decomposição (associada à DTG)
UV-Vis	–	espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH	–	variação de entalpia
ζ	–	potencial zeta
d	–	distância (ou espaçamento) interplanar (associado à DRX)
G'	–	módulo de armazenamento
G''	–	módulo de perda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo Geral	24
2.2 Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 Nanomateriais de carbono	25
3.2 Funcionalização covalente de nanomateriais de carbono.....	26
3.3 Nanofluidos	30
3.3.1 Métodos de preparo de nanofluidos.....	31
3.3.2 Nanofluidos contendo NMC	32
3.3.3 Nanofluidos híbridos.....	33
3.3.4 Nanofluidos e sua aplicação na recuperação avançada de petróleo.....	35
3.4 Recuperação avançada de petróleo.....	36
3.5 Poliacrilamida parcialmente hidrolisada	39
4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais	42
4.2 Reator de micro-ondas.....	43
4.3 Técnicas de caracterização	43
4.3.1 Análise Elementar por C, H, N (CHN).....	43
4.3.2 Termogravimetria (TG/DTG).....	43
4.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)	44
4.3.5 Espectroscopia de Raman	44
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
4.3.7 Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão (Crio-MET).....	45
4.3.8 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	45
4.3.9 Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS).....	45
4.3.10 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)	46
4.3.11 Reologia.....	46
4.3.12 Microscopia Óptica.....	46
4.3.13 Ângulo de Contato	47
4.4 Síntese dos Materiais e Preparo dos Sistemas	47

4.4.1	Aminação dos NMC	47
4.4.1.1	Nanotubos de carbono aminados com TETA	47
4.4.1.2	Óxido de grafeno aminado com TETA	48
4.4.2	Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados.....	48
4.4.3	Preparo das soluções aquosas de HPAM	48
4.4.4	Preparo da solução salina.....	49
4.4.5	Preparo dos nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA para envelhecimento	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
	Condições de reservatório de petróleo e gás	51
5.1	<i>Série 1: NTCO-TETA</i>	52
	Caracterizações Físico-químicas dos NTCO-TETA	52
5.1.1	Análise Elementar	52
5.1.2	Análises Termogravimétricas	52
5.1.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	54
5.1.4	Difração de Raios-X	54
5.1.5	Espectroscopia de Raman	55
5.1.6	Microscopia e Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	57
5.1.7	Ângulo de Contato	59
	Estudo Coloidal de Nanofluidos contendo NTCO-TETA.....	61
5.1.8	Espalhamento de Luz Dinâmico e Eletroforético	61
5.1.9	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível.....	66
	Estudo Reológico de Nanofluidos contendo NTCO-TETA	68
5.1.10	Reologia de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA	68
	<i>Propriedades em regime permanente</i>	68
	<i>Propriedades em regime oscilatório</i>	71
	<i>Microscopia Óptica</i>	73
5.1.11	Reologia de nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA	73
	Considerações Finais da Série 1: NTCO-TETA.....	79
5.2	<i>Série 2: GO-TETA</i>	80
	Caracterizações Físico-químicas do GO-TETA	80
5.2.1	Análise Elementar	80
5.2.2	Análises Termogravimétricas	80

5.2.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	82
5.2.4	Difração de Raios-X	82
5.2.5	Espectroscopia de Raman	83
5.2.6	Microscopia e Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão	85
5.2.7	Ângulo de Contato	87
	Estudo Coloidal de Nanofluidos contendo GO-TETA.....	88
5.2.8	Espalhamento de Luz Dinâmico e Eletroforético	88
5.2.9	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível.....	90
	Estudo Reológico de Nanofluidos contendo GO-TETA	91
5.2.10	Reologia de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA	91
	<i>Propriedades em regime permanente</i>	91
	<i>Propriedades em regime oscilatório</i>	95
	<i>Microscopia Óptica</i>	97
5.3	<i>Série 3: Híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA</i>	99
5.3.1	Espalhamento de Luz Dinâmico e Eletroforético	99
5.3.2	Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	100
5.3.3	Reologia de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA.	101
5.3.4	Reologia de nanofluidos aquosos híbridos contendo HPAM + GO-TETA:NTCO-TETA	102
6.	CONCLUSÕES.....	104
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
8.	BIBLIOGRAFIA.....	107
9.	APÊNDICES	116
	Apêndice A. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados	116
	A1. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados analisados por DLS e ELS	116
	116
	A2. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados em pH 7 e 10.....	116
	A3. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados analisados por UV-Vis.	116
	A4. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados analisados por reologia	116
	A5. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo híbridos de NMC aminados	117
	Apêndice B. Caracterizações Físico-químicas da TETA e da HPAM	118
	Apêndice C. Curva de Titulação Ácido-Base da TETA.....	121

Apêndice D. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafite Comercial	122
Apêndice E. Trabalhos produzidos durante o doutorado	123
E1. Artigos Publicados	123
E2. Artigos Submetidos.....	123
E3. Depósitos de Patente aceitos	123
E4. Participação em congressos, encontros e eventos	124
E5. Coorientações em Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC).....	125
E6. Participação em Bancas de TCC	125

1. INTRODUÇÃO

A alta demanda energética no Brasil e no mundo sugere o desenvolvimento de novas estratégias e tecnologias para produção de energia. Atualmente, o consumo energético no Brasil cresce 2,2% por ano e espera-se que para o ano 2040, sua participação atinja 3% do consumo global. Em contrapartida, a produção energética no Brasil aumenta 2,6% por ano, onde o petróleo e seus derivados desempenham um papel crucial, já que estima-se um aumento na produção neste setor de 70% nos próximos 20 anos[1]. O petróleo em seu estado natural geralmente encontra-se preso dentro de um sistema composto principalmente de rochas porosas e permeáveis conhecido como reservatório[2]. É por isso que para sua recuperação e transporte até as superfícies são empregados diversos tipos de técnicas de recuperação. Uma dessas técnicas consiste na injeção de polímeros nos reservatórios através de poços de injeção com o objetivo de aumentar a viscosidade da fase aquosa e, desta forma, conseguir um varrido vertical uniforme e atingir um fator de recuperação desejado[3]. A injeção de polímeros faz parte das técnicas de recuperação avançada de petróleo (IOR), que são métodos empregados após o esgotamento dos métodos convencionais de recuperação[4].

Dentre os polímeros mais utilizados na IOR, a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) tem sido uma boa alternativa no momento de recuperar o petróleo que está contido nos reservatórios. No entanto, as severas condições de salinidade e temperatura dentro dos reservatórios fazem com que os grupos acrilamida da HPAM sofram hidrólise, tendo como consequência uma diminuição nas suas propriedades viscosificantes, o que resulta em perdas energéticas e econômicas no processo[5]. Para compensar essas limitações, a adição de nanomateriais de carbono (NMC), em particular nanotubos de carbono (NTC) e grafeno, em soluções de HPAM através do uso da nanotecnologia, se apresenta como uma potencial ferramenta para obter ganhos na viscosidade destas soluções poliméricas e, portanto, benefícios econômicos e energéticos, com o intuito de considerar sua aplicação e estudo nos diversos reservatórios do Brasil. Diante este cenário surge a motivação deste trabalho de doutorado, cujo objetivo geral consistiu na síntese, caracterização e preparo de nanofluidos contendo nanomateriais de carbono aminados com trietilenotetramina (TETA), para sua posterior incorporação em soluções aquosas e de HPAM, a fim de estudar as propriedades de molhabilidade, coloidais e reológicas.

A partir dos desafios enfrentados ao longo desta pesquisa, novas fronteiras no campo dos nanomateriais de carbono em suspensão aquosa foram descobertas, as quais mostraram

resultados promissórios que com certeza irão contribuir não só para o conhecimento técnico e científico nesta área de pesquisa, mas também para os estudos de aplicação destes nanomateriais no futuro. Nessa ordem de ideias, o estudo das reações de aminação mostrou ganhos nos tempos de reação e aumentos na escala de produção de NMC aminados, o que levou a considerar esta metodologia como uma alternativa confiável, energeticamente viável e economicamente atrativa. Por outro lado, o estudo coloidal dos nanofluidos de carbono permitiu avaliar os fenômenos de agregação/dispersão destes sistemas coloidais, os quais são fundamentais no momento da aplicação destes nanomateriais em processos e tecnologias que envolvam longos tempos de armazenamento sob diferentes condições físico-químicas. Finalmente, o estudo reológico dos nanofluidos de carbono permitiu analisar o ordenamento espacial dos NMC aminados assim como suas contribuições viscosas e elásticas. Estas propriedades estudadas, inéditas em NMC aminados, são de extrema importância, pois fornecem informações do estado dinâmico destes nanomateriais quando em suspensão aquosa, as quais desempenham um papel crucial no momento de definir o tipo de tecnologia na qual estes sistemas baseados em carbono podem ser implementados.

Enfim, este documento está composto por 7 capítulos seguido da seção de apêndices. Esta introdução, que compreende o Capítulo 1, mostra brevemente o cenário energético atual no Brasil e no mundo, junto com alguns dos desafios mais representativos no setor energético. Além disso, este capítulo apresenta a motivação deste trabalho de doutorado, assim como algumas das descobertas mais representativas observadas ao longo das etapas desenvolvidas. A seguir, no Capítulo 2, são apresentados os objetivos que foram definidos ao longo deste trabalho. O Capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica com o objetivo de conhecer o estado da arte atual dos NMC e seus principais desafios e aplicações no setor energético. Também são definidos os principais conceitos envolvidos na IOR assim como as principais características e propriedades da HPAM. Posteriormente, os materiais de partida, materiais produzidos, procedimentos, metodologias, equipamentos e técnicas de caracterização que foram utilizadas são apresentados no Capítulo 4. Já, no Capítulo 5, é apresentada a discussão dos resultados mais representativos obtidos neste trabalho de doutorado e, em seguida, as conclusões são apresentadas no Capítulo 6. Por último, as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 7.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho de doutorado teve como objetivo geral a síntese, caracterização e preparo de nanofluidos contendo nanomateriais de carbono aminados com TETA, para sua posterior incorporação em matrizes aquosas e de HPAM, a fim de estudar as suas propriedades de molhabilidade, coloidais e reológicas para subsidiar consideração para utilização em processos de recuperação avançada de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia energeticamente viável e ambientalmente sustentável de síntese de NTCO-TETA e GO-TETA, com alta qualidade química, estrutural e morfológica, a partir dos seus precursores oxidados NTCO e GO.
- Preparar nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA e GO-TETA, a fim de estudar suas propriedades de molhabilidade, coloidais e reológicas.
- Preparar nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA a fim de estudar a variação da viscosidade em função do tempo de envelhecimento sob condições de reservatório de petróleo e gás.
- Preparar nanofluidos híbridos contendo HPAM + GO-TETA:NTCO-TETA com o objetivo de analisar as suas propriedades coloidais e reológicas para sua possível aplicação na recuperação avançada de petróleo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOMATERIAIS DE CARBONO

Nanomateriais de carbono são estruturas únicas que apresentam ao menos uma das suas dimensões na escala nanométrica[6]. Entre os diversos tipos de NMC, o grafeno e os nanotubos de carbono têm atraído enorme atenção devido às suas notáveis propriedades químicas e físicas, tais como: elevada condutividade elétrica, excelente condutividade térmica, boa estabilidade química, propriedades ópticas avançadas e alta resistência mecânica[7]. Estas extraordinárias propriedades tornam o grafeno e os NTC materiais multifuncionais e de alto desempenho para sua aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia[8].

O grafeno, cuja estrutura é apresentada na **Figura 1(a)**, consiste em um arranjo bidimensional hexagonal de átomos de carbono de hibridação sp^2 [9]. Desde a sua primeira produção e caracterização por Novoselov e Geim (2004)[10], o grafeno tem recebido considerável atenção devido às suas excepcionais propriedades como, por exemplo, elevado módulo de Young de 1 TPa e elevada resistência à tração de 130 GPa, tornando-o o material mais forte já medido[11]. Além disso, o grafeno também possui grande área superficial de 2630 $m^2.g^{-1}$ [12], alta condutividade elétrica de $10^6 S.cm^{-1}$ [13] e alta condutividade térmica de 5300 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [14]. Por outro lado, NTC podem ser considerados como folhas de grafeno de hibridação sp^2 enroladas adequadamente[15]. Estas nanoestruturas de carbono podem ser classificadas, entre outros, de acordo ao número de folhas de grafeno que conformam a sua estrutura em: nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada formando um cilindro com diâmetros entre 0,4 e 3 nm como mostrado na **Figura 1(b)**; e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), onde dois ou mais folhas de grafeno enrolam-se para formar um conjunto de NTCPS concêntricos como apresentado na **Figura 1(c)**, com diâmetros variando entre 1,4 e 100 nm[16]. NTC exibem propriedades diferenciadas como, por exemplo, elevado módulo de Young de 1 TPa e elevada resistência à tração de 100 GPa, a qual é 10 vezes maior do que qualquer fibra industrial[17]. Adicionalmente, NTC podem apresentar condutividade térmica de até 3500 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à temperatura ambiente[18], mobilidade intrínseca em suspensão de até $10^5 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [19] e alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro = 1000)[20].

No entanto, o grafeno e os NTC tendem a formar agregados estáveis quando dispersos em meios aquosos devido ao seu alto caráter aromático. Estes agregados são produto das fortes

interações de van der Waals entre eles, os quais levam a alterações indesejadas nas propriedades já descritas[21]. A fim de melhorar sua dispersibilidade e evitar fenômenos indesejados de agregação, grafeno e NTC podem ser funcionalizados através de métodos covalentes e não covalentes. Neste trabalho de doutorado a discussão foi direcionada para a funcionalização covalente, que consiste na inserção de grupos funcionais na estrutura destes NMC mediante reações químicas, induzindo assim a conversão de alguns átomos de carbono de hibridação sp^2 para sp^3 [21].

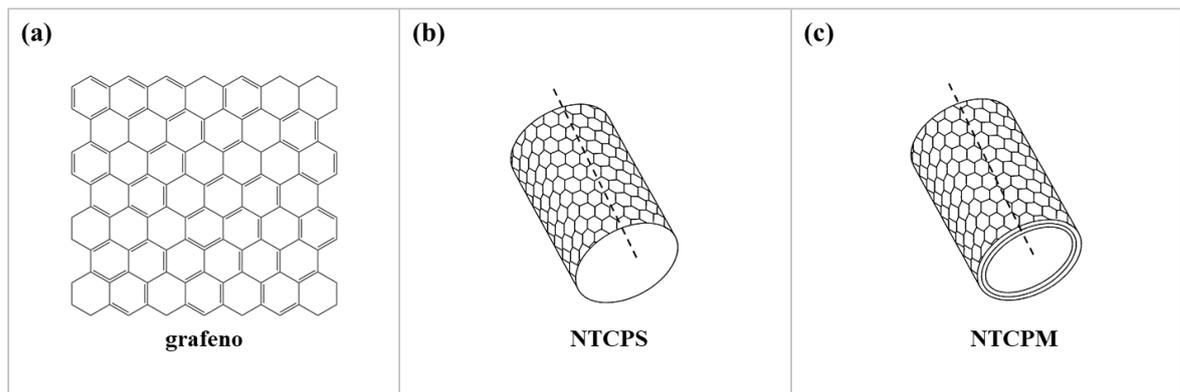


Figura 1 - Estruturas representativas do: (a) grafeno, (b) nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e (c) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DE NANOMATERIAIS DE CARBONO

A funcionalização covalente de grafeno e NTC envolve inicialmente a transição da hibridação sp^2 para sp^3 dos átomos de carbono, além da perda da sua conjugação eletrônica devido à inserção de defeitos. Estes defeitos, também chamados de sítios funcionais ativos, são gerados a partir da introdução de átomos como nitrogênio ou flúor; grupos funcionais como hidroxila (-OH) ou carboxila (-COOH); e até moléculas poliméricas nas estruturas do grafeno e dos NTC[22]. Entre os diversos tipos de funcionalização covalente, a amino-funcionalização ou aaminação através de reações de adição e/ou substituição nucleofílica, tem sido amplamente estudada devido ao alto caráter nucleofílico dos átomos de nitrogênio presentes nos compostos aminados, os quais favoreceram as ligações interfaciais entre os NMC e outros materiais de interesse[23]. No caso da reação por substituição nucleofílica, o par de elétrons disponíveis nos grupos amina promoverão um ataque nucleofílico nos diferentes grupos oxigenados presentes na estrutura dos NMC, tendo como resultado a formação de novos grupos funcionais, tais como: amidas, imidas, entre outros.

Na **Figura 2** são apresentadas três reações de aminação entre NMC, especificamente grafeno e NTC, e um composto aminado cuja fórmula geral será abreviada como RNH_2 sendo R um grupo ou radical orgânico. Vale a pena destacar que estes NMC precisam ser previamente oxidados para assim promover a sua posterior aminação, pois a presença de funções oxigenadas na sua estrutura, facilitará a ligação covalente de diversos tipos de grupos amina como será explicado a seguir. Na **Figura 2(a)** observa-se a reação por adição entre o anel epóxi, neste caso presente só no grafeno, e o composto aminado RNH_2 . Nesta reação, o par de elétrons disponíveis no grupo NH_2 promove a abertura do grupo epóxi da nanoestrutura tendo como resultado a formação de um grupo amida e um álcool secundário[24]. Na **Figura 2(b)** apresenta-se a reação por substituição entre o grupo carboxila presente nos NMC, e o composto RNH_2 , para a formação de um grupo amida entre o carbono do grupo carboxila e o nitrogênio do composto aminado, além de água[25]. Finalmente, a **Figura 2(c)** mostra a reação por substituição entre o grupo cetona presente nos NMC, e o composto RNH_2 , com o objetivo de formar um grupo imina entre o carbono da nanoestrutura de carbono e o nitrogênio do composto aminado, além de água[26].

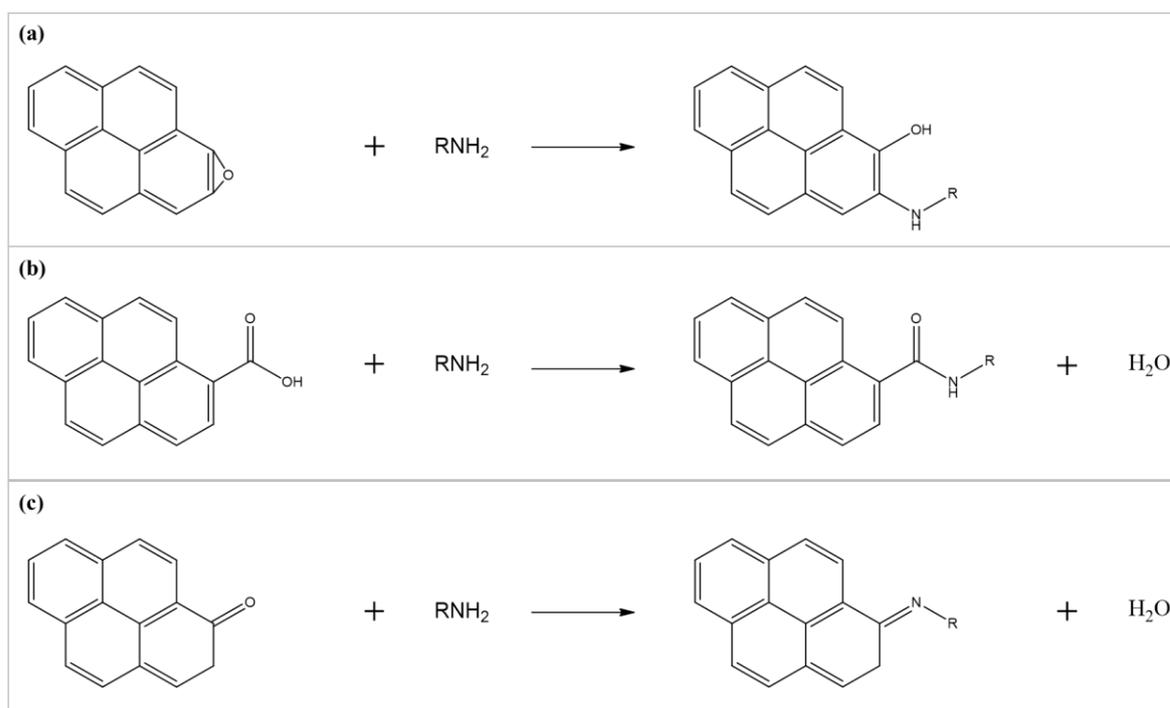


Figura 2 - Reações de aminação por: (a) adição e (b, c) substituição nucleofílica, entre os NMC previamente oxidados e o composto aminado de fórmula geral RNH_2 .

São várias as estratégias que têm sido implementadas na aminação, tanto por adição como por substituição nucleofílica de NMC, dentre as quais vale a pena destacar: a expansão térmica assistida por vácuo[27], tratamento por plasma[28], tratamento hidrotérmico com

auxílio de autoclave[29] e agitação em fase líquida[30]. Este último método é de grande interesse, pois muitos dos compostos empregados para aaminação encontram-se no estado líquido, como será descrito posteriormente. Por outro lado, uma das vantagens da aaminação por substituição nucleofílica é que pode acontecer em meios aquosos. Adicionalmente, diversos outros compostos aminados têm sido empregados com sucesso na aaminação de NMC, desde aminas alifáticas e aromáticas, até biomoléculas e polímeros de baixa massa molar[23].

Nos últimos anos, a aaminação em fase líquida de NMC vem se consolidando como uma estratégia eficiente para a funcionalização destas nanoestruturas de carbono, ao mesmo tempo que tem aberto uma fronteira de possibilidades para a aplicação destes nanomateriais em diversas áreas da ciência e tecnologia. Nessa ordem de ideias, Li e colaboradores (2011)[31] simultaneamente funcionalizaram e reduziram GO com octadecilamina (ODA), sob agitação mecânica a 90 °C durante 20 horas, com o intuito de melhorar a condutividade elétrica em nanocompósitos de poliestireno. Neste trabalho, a amino-funcionalização do GO foi conduzida sem o uso de agentes químicos redutores ou catalisadores. Padrões de difração de raios-X mostraram um deslocamento em 2θ de 11,4° para 3,7°, indicando que houve um aumento na distância interplanar de 0,8 nm (GO) para 2,3 nm (GO-ODA) devido à presença do ODA na estrutura do grafeno. Além disso, espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR) para amostras de GO-ODA exibiram um sinal H em 3,359 ppm, o qual está relacionado às aminas secundárias covalentemente ligadas ao GO.

Em outro trabalho, Carpio e colaboradores (2014)[32] reagiram GO com ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), sob condições de agitação magnética por 12 horas a 75 °C, a fim de estudar as suas propriedades antimicrobianas e a sua capacidade para a absorção de metais pesados. Espectros de absorção de UV-Vis de GO mostraram um pico máximo de absorção em 231 nm, o qual foi deslocado para 262 nm em amostras de GO-EDTA, sugerindo a presença do EDTA na estrutura do GO. Por outro lado, o perfil de altura encontrado por microscopia de força atômica (AFM) evidenciou um aumento na espessura do nanomaterial de 1,0 nm (GO) para 1,5 nm (GO-EDTA), o que também permitiu induzir a presença do composto aminado na estrutura do nanomaterial.

Finalmente, Meng e colaboradores (2017)[33] prepararam GO amino funcionalizado mediante agitação mecânica durante 24 horas utilizando dois compostos aminados diferentes: polietilenimina (PEI) e 3-aminopropiltriétoxissilano (KH550), com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas em nanocompósitos de polióxido de metileno. Espectros de absorção

na região do infravermelho por transformada de Fourier de amostras de PEI-GO e KH550-GO revelaram a aparição de bandas características em 1565 e 1574 cm^{-1} , respectivamente, relacionadas às vibrações dos estiramentos das ligações -NH, o que confirmou a inserção de grupos amina na estrutura do GO. Além disso, espectros de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) de amostras de PEI-GO e KH550-GO mostraram um pico C 1s em 287,7 e 285,8 eV, respectivamente, os quais estão associados às ligações C-N; e outro pico N 1s comum em 398,4 eV, os quais confirmam a ligação covalente dos compostos aminados na estrutura do GO.

É interessante observar que, como evidenciado nos trabalhos citados acima, métodos de amino-funcionalização em fase líquida com o auxílio de agitação mecânica ou magnética, demandam longos tempos de reação além de fornecimento constante de calor, a fim de garantir a formação das ligações covalentes entre os NMC e os compostos aminados. No entanto, a implementação de radiação assistida por micro-ondas é considerada uma alternativa rápida, eficiente e energeticamente sustentável para a funcionalização de NMC com grupos amina[34]. A amino-funcionalização por radiação assistida por micro-ondas evita longos tempos de reação, garante o aquecimento volumétrico da mistura reacional e permite a produção de NMC aminados não só em pequena, mas também em mediana escala[35, 36]. Além do exposto acima, uma correta configuração dos parâmetros do reator de micro-ondas, como por exemplo: temperatura, potência e tempo, resultará em rendimentos de reação elevados, altos graus de funcionalização e um processo economicamente viável[37, 38].

Por outro lado, diversos grupos de pesquisa têm reportado estudos envolvendo a interação entre NMC aminados e matrizes poliméricas[39-42]. Nosso grupo de pesquisa no CTNano-UFMG tem reportado a influência de pequenas cargas de NMC aminados nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas em diversos sistemas poliméricos. Sendo assim, os três trabalhos a seguir utilizaram diferentes etilenoaminas como composto aminado, e radiação no micro-ondas como fonte de energia. Ribeiro e colaboradores (2015)[43] estudaram a influência do GO aminado com tetraetilenopentamina (TEPA) nas propriedades térmicas e mecânicas em compósitos epóxi, e encontraram um aumento no módulo elástico e dureza de 72% e 143%, respectivamente, através de medidas de nanoindentação, além de um ganho de 103% na condutividade térmica em nanocompósitos de óxido de grafeno aminado com TEPA (GO-TEPA).

Em um trabalho recente, Neves e colaboradores (2018)[44] incorporaram NTCO funcionalizados com TETA em resinas de epóxi. O objetivo principal desse trabalho foi

confirmar a ligação entre o nanomaterial e a resina, determinando o calor da reação através de medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Curvas DSC mostraram um pico bem definido para o nanocompósito contendo nanotubo de carbono aminado com TETA (NTCO-TETA)/epóxi, relacionado à uma variação de entalpia (ΔH) de $-6,0 \pm 0,6 \text{ J.g}^{-1}$, a qual não apareceu em amostras de epóxi puro ($\Delta H = 0 \text{ J.g}^{-1}$). Esses resultados permitiram afirmar a existência de ligações covalentes entre os NTC e a resina epóxi, já que os grupos amina da TETA possuem a capacidade de abrir os anéis do epóxi e posteriormente reagir com ele, como apresentado anteriormente.

Por último, Lima e colaboradores (2016)[45] investigaram as propriedades reológicas de nanopartículas de *carbon black* modificadas com etilenodiamina (EDA), quando incorporadas em soluções salinas ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de HPAM sob condições de reservatório de petróleo e gás. Medidas de viscosidade a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraram um ganho de 30% em nanofluidos contendo *carbon black*-EDA/HPAM quando comparados com a solução salina de HPAM de referência, após 90 dias de envelhecimento. Além disso, testes de alto cisalhamento exibiram incrementos de até 20% na viscosidade em nanofluidos contendo *carbon black*-EDA/HPAM a uma taxa de cisalhamento de 10000 s^{-1} , em comparação com a solução salina de HPAM de referência.

3.3 NANOFLUIDOS

Outra perspectiva na qual os NMC em suspensão podem ser abordados é a partir da definição de nanofluidos. Nesse sentido, nanofluidos podem ser definidos como sistemas coloidais estáveis compostos por nanopartículas (fase sólida) dispersas em um fluido base (fase líquida), e que apresentam propriedades elétricas, reológicas e térmicas aprimoradas quando comparados com fluidos convencionais, como por exemplo: água ou óleos lubrificantes[46]. Essas propriedades excepcionais fazem dos nanofluidos potenciais candidatos a serem aplicados em diversas áreas, tais como: automobilística[47], eletrônica[48], energias renováveis[49], energia nuclear[50] e recuperação de petróleo[51], como esquematizado na **Figura 3**. A fase sólida de um nanofluido pode ser composta por nanopartículas, tais como: metais, não-metais, óxidos, carbonetos, cerâmicas, nanomateriais híbridos e até gotas de líquido em escala nano; enquanto a fase líquida pode ser formada por líquidos pouco viscosos como água, ou muito viscosos como óleos minerais ou etilenoglicol[52]. Dentre os diversos tipos de nanofluidos já reportados na literatura, destacam-se aqueles cuja fase sólida está composta por nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3)[53], óxido de zinco (ZnO)[54], óxido de titânio

(TiO₂)[55], óxido de silício (SiO₂)[56], cobre[57], ouro e prata[58, 59], assim como nanofluidos baseados em nanomateriais de carbono[60, 61], os quais são de especial interesse neste trabalho de doutorado.

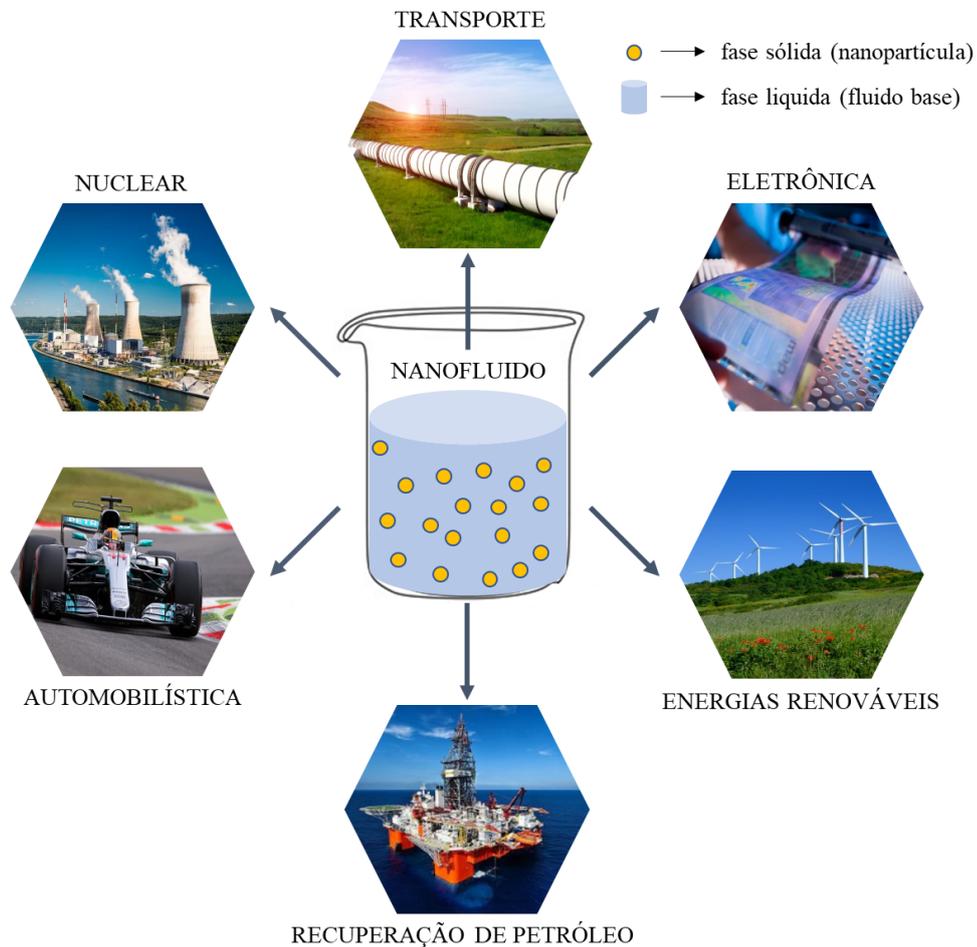


Figura 3 - Representação esquemática de algumas das aplicações dos nanofluidos.

3.3.1 Métodos de preparo de nanofluidos

Garantir o preparo de nanofluidos estáveis é de grande importância no momento de realizar estudos experimentais que possibilitem o aproveitamento das propriedades e características desses sistemas coloidais. Basicamente, existem dois tipos de métodos de preparo de nanofluidos: *one-step* e *two-step*. Cada método apresenta vantagens e benefícios, dependendo da aplicação do nanofluido preparado. A principal diferença entre os dois métodos é a forma em que as nanopartículas são incorporadas ou adicionadas no fluido base[46]. No método *one-step* as nanopartículas são produzidas e dispersas simultaneamente no fluido base. Processos de secagem, armazenamento, transporte e redispersão de nanopartículas são evitados neste método, permitindo assim conservar as propriedades físico-químicas do nanomaterial e

garantindo uma boa dispersão na fase líquida. No método *two-step* as nanopartículas estão inicialmente em forma de pó. Posteriormente, numa segunda etapa, o nanomaterial é incorporado no fluido base para sua dispersão com o auxílio de agentes dispersantes ou de forças externas como, por exemplo: ultrassom de banho, ultrassom de ponta ou agitadores mecânicos. O método *two-step* é o mais econômico para o preparo de nanofluidos e ideal para sua produção em grande escala, no entanto, uma das limitações é o baixo grau de dispersão das nanopartículas em pó na fase líquida, o qual leva à formação de agregados e aglomerados no sistema[62].

3.3.2 Nanofluidos contendo NMC

Nanofluidos contendo NMC são sistemas coloidais cuja fase sólida está composta por diversos tipos de carbono, tais como: negro de fumo ou *carbon black*[63], fulerenos[64], grafeno[65] ou nanotubos de carbono[66]. No caso dos nanofluidos contendo NTC, o método *two-step* é o mais utilizado para seu preparo, pois esta metodologia permite a obtenção de NTC em grandes quantidades, porém sabe-se da sua tendência à agregação quando em suspensão por causa das fortes interações de van der Waals entre eles. Para isso, diversos métodos de funcionalização químicos e físicos têm sido empregados a fim de fornecer uma alta repulsão eletrostática entre os NTC e poder preparar assim um nanofluido estável e homogêneo[67]. Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa no CTNano-UFGM tem ampla experiência em processos de funcionalização química de NTC, especificamente em processos de oxidação[68, 69] e aminação de NTC[44, 70].

No caso dos nanofluidos contendo grafeno, a discussão é direcionada para aqueles cuja fase sólida é composta por GO e GO aminado, pois estes materiais estão diretamente envolvidos na realização deste trabalho de doutorado. Em relação ao GO, o método *two-step* de Hummers (1958)[71] representa a base para a obtenção de nanofolhas de GO através de processos de exfoliação química em solução. Diversos outros estudos têm reportado alterações e modificações a este método em termos de tempos de reação, fonte de calor ou tipos de secagem e desidratação[65, 72-74]. Em nosso trabalho de 2019[75] foi possível medir e comparar algumas propriedades coloidais de nanofluidos contendo GO produzidos pelo método *one-step* no CTNano-UFGM, com outros nanofluidos contendo GO obtidos sob diferentes condições de preparo. Em relação ao GO aminado, encontrou-se que o método *two-step* é o mais utilizado, pois foram evidentes etapas de secagem e desidratação no final de cada processo de aminação[32, 33, 40, 76].

Diversos fatores, tais como: concentração[77] e grau de funcionalização de nanopartícula[60], pH da dispersão[78] e temperatura do sistema[66], são extremamente importantes no momento de preparar nanofluidos, pois estes parâmetros terão uma influência direta na sua estabilidade. A escolha correta destes fatores permitirá obter nanofluidos altamente estáveis e com propriedades coloidais, reológicas e térmicas superiores em relação a outros fluidos convencionais[67, 79].

3.3.3 Nanofluidos híbridos

Outra classe de nanofluidos considerados relativamente novos, são aqueles cuja fase sólida está composta por dois ou mais tipos de nanopartículas de composições químicas e/ou estruturas diferentes. Usualmente estes sistemas coloidais são chamados de nanofluidos híbridos, e seu objetivo principal consiste na obtenção de sistemas altamente estáveis que permitam o aproveitamento das propriedades mais relevantes dos constituintes individuais, porém em uma única fase homogênea[80]. Em relação aos métodos de preparo, nanofluidos híbridos podem ser obtidos através dos métodos *one-step* e *two-step*, como descrito no item 3.3.1. No entanto, Kumar e Arasu (2018)[80], e Sidik e colaboradores (2017)[81], listaram outros procedimentos comumente empregados na obtenção de uma ampla variedade de sistemas híbridos, dentre os quais, destacam-se os métodos: hidrotérmicos, termomecânicos ou termoquímicos. Finalmente, Mani e colaboradores (2013)[82] prepararam nanofluidos híbridos contendo NMC a partir da mistura de cada constituinte em suspensão com o auxílio de um banho de ultrassom a fim de promover a sua total dispersão.

Por outro lado, como é discutido para os nanofluidos contendo NMC (item 3.3.2), é importante ressaltar que durante o preparo de um nanofluido híbrido, existe uma série de fatores e condições que podem alterar a sua estabilidade e que, portanto, podem afetar negativamente as propriedades desejadas. Tais fatores são principalmente: concentração e proporção das nanopartículas no fluido base, pH da dispersão, intensidade da força externa aplicada e temperatura do sistema. Devido a isso, ao processar um nanofluido híbrido é fundamental determinar as melhores condições de preparo, pois estas permitirão obter elevados graus de dispersão e homogeneidade[81].

Existem na literatura inúmeros estudos de nanofluidos híbridos cuja fase sólida está composta por nanopartículas de distinta natureza e composição[80, 81]. No entanto, devido às

propriedades já mencionadas, neste trabalho é de grande interesse o preparo e caracterização de sistemas híbridos baseados em NMC, especificamente em sistemas compostos por grafeno e NTC. Nesse sentido, existem diversos trabalhos que apresentam resultados em nanofluidos híbridos contendo pelo menos um tipo de NMC como constituinte, dentre os quais vale a pena destacar: híbridos de SiO_2 e NTCO dispersos em água destilada[83], híbridos de óxido de magnésio (MgO) e NTC dispersos em etilenoglicol[84], híbridos de óxido de ferro (Fe_3O_4) e óxido de grafeno reduzido (rGO) dispersos em água destilada[85] e híbridos de óxido de níquel (NiO) e grafeno dispersos em óleo natural[86].

Além disso, diversos outros autores têm publicado estudos com nanofluidos híbridos contendo só NMC com foco nas suas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. Aravind e Ramaprabhu (2012)[87] prepararam nanofluidos híbridos contendo grafeno e NTC, e dispersos em água destilada, com o intuito de estudar suas propriedades térmicas e elétricas em função da temperatura e da concentração. Eles observaram que a condutividade térmica aumentou com a concentração e temperatura, pois nanofluidos híbridos com fração volumétrica de 0,040 %v/v exibiram aumentos nesta propriedade de 11,3% e 97,5%, a 25 e 50 °C, respectivamente, em relação ao valor encontrado em nanofluidos híbridos contendo 0,011 %v/v. Em adição, eles observaram que nanofluidos híbridos (0,030 %v/v) apresentaram valores de condutividade elétrica de 50 e 94 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 25 e 50 °C, respectivamente, os quais foram valores consideravelmente elevados quando comparados com a condutividade elétrica da água destilada (3,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Em outro trabalho, Zhou e colaboradores (2017)[88] processaram nanofluidos contendo GO e NTC na proporção de 1:2, e dispersos em meio aquoso, a fim de avaliar a sua influência nas propriedades mecânicas de pasta de cimento. Ensaio de compressão mostraram que híbridos contendo 0,02:0,04 %m/m de GO:NTC, apresentaram ganhos de até 9,1% na resistência à compressão em relação à amostra de controle, após 28 dias de envelhecimento. Além disso, testes de flexão permitiram observar um aumento de 16,7% na resistência à flexão em pastas de cimento contendo híbridos nas mesmas condições de concentração descritas no ensaio de compressão.

Finalmente, Yen e colaboradores (2011)[89] preparam nanofluidos híbridos contendo grafeno e NTCO na proporção 2:1, para sua posterior aplicação como eletrodos em células solares. Inicialmente eles observaram que híbridos de grafeno:NTCO dispersos em uma solução aquosa de KOH (0,1 mol.L⁻¹) apresentaram níveis superiores de absorção de corante no espectro

UV-Vis quando comparados com os níveis obtidos em eletrodos compostos por nanopartículas de TiO_2 . Além disso, espectros de impedância eletroquímica mostraram valores de resistências em serie e de transferência de carga (14,0 e 13,6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente) consideravelmente menores em eletrodos compostos por híbridos de grafeno:NTCO, em comparação às obtidas em eletrodos compostos por nanopartículas de TiO_2 (19,0 e 18,0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente).

3.3.4 Nanofluidos e sua aplicação na recuperação avançada de petróleo

O uso da nanotecnologia na indústria do petróleo vem-se tornando uma alternativa promissora para sua aplicação em processos de IOR. Devido as suas propriedades coloidais, reológicas e térmicas diferenciadas, nanofluidos são potenciais candidatos a serem injetados em reservatórios de petróleo com o objetivo de aumentar os fatores de recuperação e obter maiores rendimentos. Para isso, nanofluidos precisam ser sistemas economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis, além de ter a capacidade de tolerar as condições adversas de temperatura, salinidade e cisalhamento presentes nos diversos reservatórios. Nesse sentido, vários estudos em escala de laboratório têm reportado o grande potencial de uma ampla variedade de nanopartículas quando incorporadas em fluidos de injeção[45, 90-92].

Além disso, vários trabalhos já têm reportado incrementos consideráveis no fator de recuperação utilizando nanofluidos sob condições de reservatório. Por exemplo, Soleimani e colaboradores (2018)[20], prepararam nanofluidos contendo NTC nas concentrações de 0,05, 0,30 e 0,40 %m/m, e dispersos em dodecil sulfato de sódio, com o intuito de avaliar sua influência na eficiência de recuperação de petróleo em testes de injeção em meios porosos. Para isso, um sistema de rocha porosa contendo um óleo bruto foi varrido com uma solução salina, com concentração de 30000 ppm, seguido da injeção do nanofluido de NTC. Resultados representativos mostraram que, na etapa de recuperação avançada, isto é, após a injeção da solução salina, nanofluidos contendo 0,05, 0,30 e 0,40 %m/m de NTC, exibiram eficiências de recuperação de 12,22%, 18,57% e 14,44%, respectivamente, indicando que o sistema com concentração intermediária apresentou o resultado mais favorável em termos de aplicação. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por meio de testes de queda pendente pois, nas mesmas concentrações, foi encontrado que NTC exibiram valores de tensão superficial de 31,17, 33,46 e 32,57 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente, sendo 0,30 %m/m a concentração de NTC que apresentou o maior valor de tensão superficial e, portanto, a menor tensão interfacial, o que permitiu obter maiores eficiências de recuperação.

Em outro trabalho, Luo e colaboradores (2016)[93] prepararam nanofluidos contendo nanopartículas Janus de natureza anfifílica baseadas em grafenos aminados, e dispersas em uma solução salina de 4 %m/m de NaCl e 1 %m/m de CaCl₂, com o objetivo de determinar o fator de recuperação destes nanofluidos sob condições de reservatório de petróleo. Inicialmente, eles observaram que, ao adicionar os nanofluidos em um sistema composto por heptano/solução salina, as nanopartículas anfifílicas ao invés de se agregar, formaram um filme fino na interface entre o hidrocarboneto e a fase aquosa salina. Por outro lado, testes de injeção em um sistema de rocha porosa e em presença de um óleo bruto, mostraram um fator de recuperação de petróleo incremental, isto é, após a injeção da solução salina, de 10,2% e 15,2% em nanofluidos Janus com concentração de 0,005 e 0,010 %m/m, respectivamente.

Finalmente, Alomair e colaboradores (2014)[94] dispersaram nanopartículas de Al₂O₃, NiO, SiO₂ e TiO₂, com concentrações de 0,01, 0,05 e 0,10 %m/m, cada uma, em soluções salinas com concentração de 30000 ppm, a fim de determinar o melhor nanofluido para aplicação em IOR. Ao realizar um teste de injeção em um sistema de rocha porosa e em presença de um óleo pesado, eles encontraram que, nanofluidos contendo SiO₂ (0,01 %m/m) e Al₂O₃ (0,05 %m/m), apresentaram incrementos de recuperação de petróleo de 5,90% e 6,02%, respectivamente, quando comparados com a solução salina (30000 ppm) de referência. Além disso, eles prepararam nanofluidos híbridos contendo SiO₂ (0,01 %m/m) e Al₂O₃ (0,05 %m/m) na proporção de 1:1 e observaram que, sob condições de reservatório de petróleo, isto é, temperatura de 80 °C e salinidade de 160000 ppm, nanofluidos híbridos contendo SiO₂ e Al₂O₃ exibiram um fator de recuperação 23,72% maior que a solução salina de referência (160000 ppm).

3.4 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

A recuperação de petróleo consiste no conjunto de técnicas utilizadas para transportar o óleo bruto desde os reservatórios até as superfícies, para sua posterior transformação em produtos de consumo, tais como: gasolina, diesel, querosene, gás natural, carvão, coque, plásticos, entre outros[4, 95]. Neste processo é importante considerar três conceitos listados a seguir:

- **Fator de recuperação (RF):** Definido como o volume de petróleo recuperado sobre a estimativa de petróleo no local (OIP) e pode ser expresso mediante a **Equação 1:**

$$RF = E_{PS} \cdot E_S \cdot E_D \cdot E_C \quad (1)$$

Onde E_{PS} é a eficiência de deslocamento microscópico, que descreve a fração de petróleo deslocado dos poros das rochas pelo fluido injetado; E_S é a eficiência de varrido macroscópica, que descreve a proporção de volume de petróleo deslocado no reservatório pelo fluido de injeção; E_D é o fator de volume, que descreve a proporção do volume total do reservatório ligado aos poços de petróleo; e E_C é o fator de eficiência econômica, que está relacionado com a vida útil dos equipamentos e instalações, e energia do reservatório[96].

- **Razão de mobilidade (M):** Relacionada ao deslocamento macroscópico dos fluidos, e compara a mobilidade do fluido de injeção com o fluido deslocado, como apresentado na **Equação 2:**

$$M = \lambda_i / \lambda_d = (k_i / \eta_i) / (k_d \cdot \eta_d) \quad (2)$$

Onde λ_i e λ_d são as mobilidades dos fluidos de injeção e fluido deslocado, que a sua vez podem ser expressas como as relações entre as permeabilidades efetivas (k_i e k_d) e as viscosidades (η_i e η_d) dos fluidos injetados e deslocados, respectivamente. A razão de mobilidade pode apresentar uma grande influência sobre o fator de recuperação. Em geral, para valores de $M > 1$, o fluido injetado flui com maior facilidade do que o fluido deslocado ao longo do reservatório, assim formando caminhos em forma de dendritos e, portanto, diminuindo o contato dos fluidos na sua interfase. Neste caso a mobilidade é considerada desfavorável. Para conseguir então um aumento no fator de recuperação é recomendado que M seja igual à unidade[97].

- **Número de capilaridade (C_N):** Está relacionado com o deslocamento microscópico dos fluidos, e permite quantificar os efeitos capilares dos poros das rochas no reservatório, como apresentado na **Equação 3:**

$$C_N = v \cdot \eta / \sigma \quad (3)$$

Onde v é a velocidade intersticial ou velocidade de Darcy, η é a viscosidade do fluido injetado e σ é a tensão interfacial entre o fluido injetado e o deslocado. Tipicamente, quando $C_N < 10^{-5}$ os deslocamentos microscópicos dominam sobre os macroscópicos, ou seja, os efeitos capilares são predominantes no reservatório. Em geral, é possível obter valores altos de C_N mediante a redução da tensão interfacial entre os fluidos, utilizando surfactantes no fluido de

injeção ou aplicando calor no sistema e, assim, conseguir uma condição favorável para a recuperação de petróleo[96, 97].

Por outro lado, e como apresentado na **Figura 4**, a recuperação de petróleo pode ser dividida em três etapas: recuperação primária, secundária e avançada, sendo esta última também conhecida como IOR. A recuperação primária é a etapa em que o petróleo é forçado até a superfície pela ação de forças naturais como: expansão de petróleo, expansão de gás acumulado, deslocamento de água pressurizada e drenagem mediante gradientes de altitudes. Nesta primeira etapa até um 15% do OIP pode ser recuperado. A recuperação secundária é necessária para transportar até as superfícies entre 15% e 20% do OIP mediante a injeção de fluidos como água e gás natural. A recuperação avançada, que pode ser dividida em técnicas químicas, gasosas, térmicas ou microbianas, permite recuperar entre 4 e 11% a mais do OIP mediante a implementação de novas estratégias ou variações dos métodos secundários; e cujo objetivo é reduzir a viscosidade do óleo bruto presente no reservatório[2].

Na IOR, utiliza-se a injeção de polímeros a fim de aumentar a viscosidade do fluido de injeção para consequentemente melhorar a eficiência de varrido, por redução da razão de mobilidade entre o fluido injetado e o fluido oleoso[2]. Neste processo, polímeros naturais ou sintéticos, solúveis em água e com elevada massa molar são injetados em concentrações entre 1000 e 3000 ppm[98] e, uma vez dentro dos reservatórios, mediante interações físicas e químicas com a fase aquosa, conseguem aumentar sua viscosidade resultando em uma diminuição na razão de mobilidade e um varrido vertical uniforme[99]. Nesse sentido, existem dois tipos de polímeros frequentemente utilizados: sintéticos à base de poliácridamida (PAM), e os naturais, como o xantana[100]. A escolha do polímero depende da natureza e características de cada reservatório, tais como: temperatura, salinidade, entre outros. Além disso, alguns trabalhos têm reportado que a adição de diferentes tipos de nanopartículas pode introduzir uma melhora nas respostas reológicas e mecânicas dos polímeros injetados no reservatório[2, 101, 102].

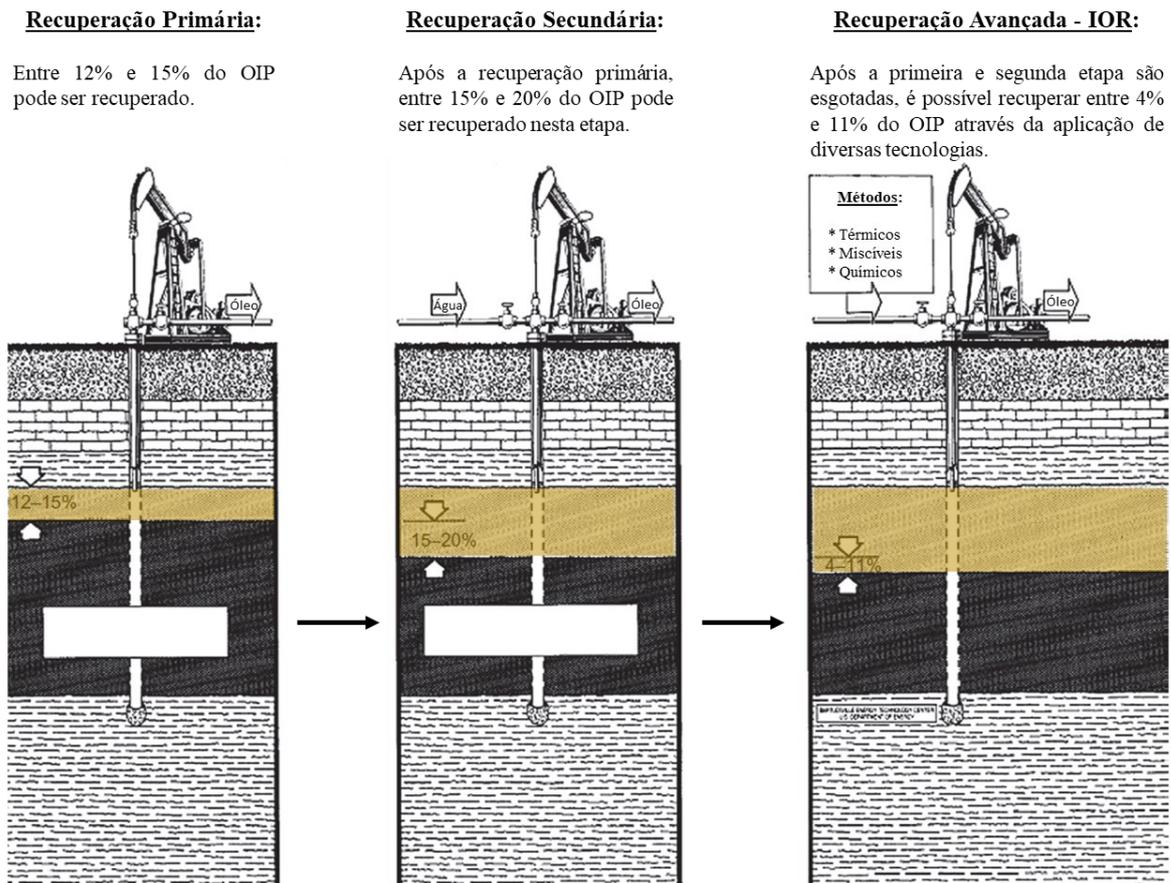


Figura 4 - Esquema modificado das etapas envolvidas na recuperação de petróleo. Modificado de Speight (2016)[4].

3.5 POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLISADA

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), cuja estrutura química é apresentada na **Figura 5**, é um polímero sintético de natureza polieletrólítica, solúvel em água e de alta massa molar. Quando dissolvida em água salina, é amplamente utilizada como fluido de injeção em processos de IOR. Devido a sua alta capacidade viscosificante, fluidos de HPAM conseguem aumentar a eficiência de varrido e reduzir a razão de mobilidade quando injetados nos reservatórios. Porém, a principal limitação destes polímeros é a sua degradação estrutural e química sob condições de reservatório (alta temperatura e alta salinidade), causada pelas interações entre íons e contra-íons presentes na água do mar; e pela hidrólise dos grupos acrilamida da sua estrutura, tendo como resultado uma diminuição no seu raio hidrodinâmico e uma perda de viscosidade do fluido de injeção[90, 103]. Do ponto de vista reológico, a HPAM em solução aquosa apresenta comportamento pseudoplástico ou “*shear-thinning*”, devido ao alinhamento das cadeias poliméricas na direção do fluxo à medida que o cisalhamento aumenta. Além disso, a é amplamente reportado que viscosidade de fluidos de HPAM é altamente influenciada pela temperatura e força iônica do meio contínuo[104, 105].

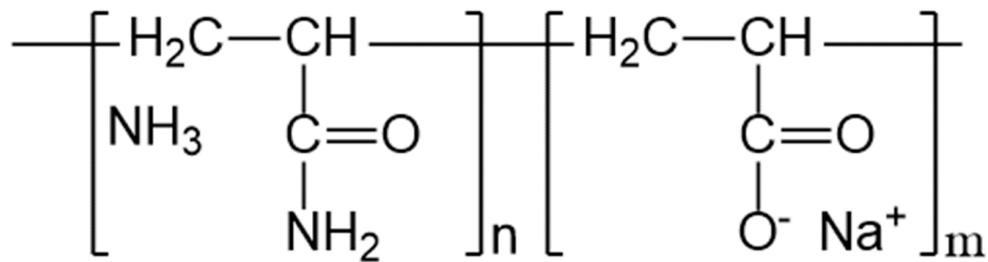


Figura 5 - Estrutura química da poliacrilamida parcialmente hidrolisada.

A fim de compensar estas limitações, os NMC se apresentam como uma promissora ferramenta, visando o aumento das propriedades reológicas e térmicas dos fluidos de HPAM. Nesse sentido, vários trabalhos têm sido reportados utilizando a nanotecnologia e diferentes tipos de nanomateriais como alternativas para melhorar processos envolvendo a IOR[103, 104]. Entre outros, Nguyen e colaboradores (2014)[106] estudaram a influência do GO na estabilidade de fluidos viscosos à base de diferentes tipos de polímeros de acrilamida, a 135 °C e 366000 ppm (36,6%) de salinidade. Eles encontraram que, sistemas contendo copolímeros de acrilamida e ácido acrilamido terciário butilo sulfônico (ATBS), aditivados com 300 ppm de GO, apresentaram uma perda na sua viscosidade de 53,7% após 28 dias de envelhecimento.

Por outro lado, Zhu e colaboradores (2014)[107] não utilizaram NMC mas propuseram o uso de nanopartículas (NP) de sílica em fluidos contendo poliacrilamida hidrofobicamente modificada (HAPAM), a fim de avaliar o seu comportamento reológico sob condições de alta salinidade e temperatura. Eles observaram que a adição de NP de sílica (0,5 %m/m) em sistemas contendo HAPAM, representou um ganho na viscosidade 3 vezes maior e um comportamento superior no seu módulo de armazenamento, em comparação com fluidos contendo só HAPAM.

Finalmente, e como evidenciado na revisão bibliográfica apresentada acima, são diversos os estudos e trabalhos envolvendo a utilização de NMC funcionalizados não só em aplicações de IOR, mas também em diversas outras áreas da ciência e da tecnologia. Devido a isso, é necessário o desenvolvimento de metodologias de síntese eficientes de produção, que garantam a obtenção de nanomateriais com boa reprodutibilidade e estabilidade química, além de boas propriedades estruturais e morfológicas. A partir do exposto anteriormente, este trabalho de doutorado teve como desafio a produção e caracterização de nanofluidos de NMC funcionalizados com grupos amina, e sua posterior incorporação em soluções poliméricas de HPAM. Acredita-se que as estruturas únicas dos NMC produzidos, especificamente NTC e grafeno, assim como suas extraordinárias propriedades físicas e químicas, poderão compensar

as limitações comumente encontradas nos processos de injeção de polímeros em aplicações de IOR. Para isso, diversos estudos foram implementados ao longo deste trabalho, com o objetivo de entender os mecanismos e fenômenos presentes nas diferentes etapas desenvolvidas. Espera-se que os resultados obtidos e as discussões propostas neste documento, contribuam para o desenvolvimento de novas tecnologias associadas à obtenção de benefícios energéticos, ambientais e econômicos em aplicações de IOR, mas também ao desenvolvimento na cooperação entre a academia e o setor industrial e/ou empresarial.

4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

NTC, NTCO do tipo NTCPM, grafite (Gr) e GO foram produzidos, caracterizados e fornecidos pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano-UFGM). NTCO foram obtidos através de tratamento ácido em presença de uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, como reportado pelo nosso grupo no CTNano[69]. GO foi produzido através do método de Hummers modificado como reportado pelo autor[75]. TETA FD 129 Endurecedor foi adquirido da empresa Epoxyfiber do Brasil e HPAM, de referência AN 934 SH, com grau de hidrólise de 30% e massa molar (MM) de $\sim 1,5 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, foi gentilmente doada pela empresa SNF do Brasil. Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) P.A. (MM = 142,04 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foi adquirido da Vetec Química Fina Ltda. Cloreto de sódio (NaCl) P.A. (MM = 58,44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), cloreto de potássio (KCl) P.A. (MM = 74,56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), brometo de potássio (KBr) P.A. (MM = 119,00 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ácido clorídrico (HCl) P.A. (37%) (MM = 36,46 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foram provenientes da empresa Êxodo Científica. Hidróxido de sódio (NaOH) P.A. (MM = 40,00 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e cloreto de magnésio (MgCl_2) P.A. (MM = 203,30 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foram adquiridos da empresa Fmaia. O Cloreto de cálcio (CaCl_2) P.A. (MM = 147,01 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foi fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Hidróxido de amônia (NH_4OH) P.A. (28% – 30%) (MM = 35,05 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foi adquirido da empresa Anidrol. Água deionizada foi retirada de um sistema de osmose inversa disponível no CTNano-UFGM. Todos os materiais e reagentes comerciais foram usados como recebidos e sem tratamento ou purificações posteriores.

Para uma rápida identificação, os nanomateriais de carbono apresentados nos capítulos 4 (Materiais, Equipamentos e Métodos) e 5 (Resultados e Discussões), foram abreviados de acordo à **Tabela 1**.

Tabela 1 - Abreviações dos diversos nanomateriais de carbono utilizados neste trabalho.

Nanomaterial	Abreviação
Nanomaterial de carbono	NMC
Nanotubo de carbono	NTC
Nanotubo de carbono oxidado	NTCO
Nanotubo de carbono aminado com TETA	NTCO-TETA
Grafite	Gr
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno aminado com TETA	GO-TETA
Híbrido de óxido de grafeno aminado e nanotubo de carbono aminado	GO-TETA:NTCO-TETA

4.2 REATOR DE MICRO-ONDAS

O reator de micro-ondas usado para as reações de aminação dos NMC foi um Milestone Start D Microwave Digestivo System e os parâmetros empregados estão listados na **Tabela 2**. Estes parâmetros foram definidos tendo como base os trabalhos do grupo de Lima[91] e Neves[44]. A estufa utilizada para o envelhecimento dos nanofluidos foi uma Ethiktechnology Modelo 400 – 3TD. Adicionalmente, uma câmara seca para o controle de atmosfera da marca Plas Labs foi utilizada para o preparo dos nanofluidos. Os agitadores mecânicos empregados para a confecção dos nanofluidos foram da marca IKA (RW 20) com hélice tipo âncora R1330.

Tabela 2 - Parâmetros empregados no micro-ondas para as reações de aminação.

Parâmetro	Valor	Unidade
Potência	300	W
Rampa de aquecimento	15	min
Rampa de resfriamento	15	min
Tempo de reação	30	min
Agitação	50	%
Temperatura	120 (NTCO)	°C
	80 (GO)	

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Análise Elementar por C, H, N (CHN)

Análises elementares por CHN foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da UFMG num equipamento CHNS/O Series II Analyzer 2400 da Perkin Elmer, usando oxigênio como gás de combustão e nitrogênio como gás de purga. A massa requerida para cada amostra foi de aproximadamente 7 mg em pó.

4.3.2 Termogravimetria (TG/DTG)

Curvas de termogravimetria (TG) e sua respectiva derivada (DTG) foram obtidas no Laboratório de Análises Térmicas no Departamento de Química da UFMG utilizando uma termobalança TGA Q5000 Thermogravimetric Analyzer da TA Instruments, desde a temperatura ambiente até 800 °C (NTC, NTCO e NTCO-TETA, além da TETA e HPAM) e até 1000 °C (Gr, GO, GO-TETA) a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético. A massa requerida para cada amostra foi de aproximadamente 7 mg em pó e uma gota, no caso da TETA.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos no Laboratório de Análises Espectroscópicas no CTNano-UFMG num espectrômetro Frontier IR Spectrophotometer da Perkin Elmer no intervalo de 4000 até 400 cm^{-1} e usando pastilhas de KBr para o preparo das amostras de NMC, e em modo ATR para a amostra de HPAM. A massa requerida para cada amostra foi de aproximadamente 2 mg.

4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Padrões de difração de DRX foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios-X no Departamento de Química da UFMG utilizando um equipamento XRD-7000 X-Ray Diffractometer da Shimadzu, usando uma taxa de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ com eixo de acionamento $\theta-2\theta$, e um intervalo de 5° até 50° . O comprimento de onda de radiação incidente foi 0,154 nm e as distâncias (ou espaçamentos) interplanares (d) dos diferentes NMC foram calculadas através da lei de Bragg, como mostrado na **Equação 4**:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (4)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo de incidência. A massa requerida para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

4.3.5 Espectroscopia de Raman

Medidas de espectroscopia Raman foram feitas no Laboratório de Análises Espectroscópicas no CTNano-UFMG, utilizando um equipamento Raman Confocal Alpha300 R da WITec num intervalo de número de onda de 500 até 4000 cm^{-1} . O laser de excitação usado foi de 457 nm e a potência foi de 1 mW. A massa requerida para cada amostra foi de aproximadamente 2 mg.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Imagens de MET foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG utilizando um microscópio Tecnai G2 – 20 da FEI Company operando a 220 kV de voltagem. Para o preparo das amostras, uma gota de suspensão concentrada de cada NMC foi diluída em água deionizada até observar uma cor levemente transparente. A seguir, a nova suspensão foi submetida a

ultrassom em um banho por 5 min e, em seguida, uma gota foi pingada sobre uma grade de cobre da Lacey Carbon (300 mesh). A seguir, a grade contendo a amostra foi deixada na bancada durante 24 h para a evaporação das moléculas de água. Adicionalmente, foi empregado o software ImageJ Fiji a fim de obter informações sobre os diâmetros e número de camadas gráficas dos NMC.

4.3.7 Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão (Crio-MET)

Imagens de Crio-MET foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG num microscópio Tecnai G2-12 – Spirit Bio-Twin da FEI Company operando a 120 kV de voltagem, e com o auxílio de um adaptador “*Cryo-Transfer holds*” que foi acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão. Para o preparo das amostras, inicialmente as grades de cobre (Lacey Carbon 300 mesh) foram submetidas ao processo de “*glow discharge*” numa metalizadora Bal-Tec modelo MED 020, e em presença de gás argônio a uma corrente de 9,2 mA durante 60 s. Em seguida, 3 μ L de cada amostra foram depositados nas grades e, após 20 s, foram realizados dois *blottings* de 8 s cada um, utilizando um EM GP2 LEICA Plunge Freezer. Posterior a isso, as grades contendo as amostras foram congeladas em etano líquido pelo método de imersão e armazenadas em nitrogênio líquido para sua posterior análise.

4.3.8 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Medidas por DLS foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do CTNano-UFMG num analisador de partículas Litesizer 500 da Anton Paar. Todas as análises foram feitas utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm. O volume de amostra utilizado foi de 1,0 ml e o tempo de estabilização das amostras foi de 1 min.

4.3.9 Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS)

Medidas por ELS foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do CTNano-UFMG num analisador de partículas Litesizer 500 da Anton Paar. Para as medidas dos nanofluidos aquosos contendo NMC, foi utilizada uma célula de potencial Omega Cuvette equipada com eletrodos de ouro e latão niquelado e um volume de amostra de 350 μ l. Por outro lado, curvas de ELS de soluções salinas de HPAM e nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA foram obtidas utilizando o acessório Univette equipado com eletrodos de paládio e o volume requerido de amostra utilizado foi 900 μ l.

4.3.10 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Espectros de UV-Vis foram obtidos no Laboratório de Análises Espectroscopias no CTNano-UFMG utilizando um equipamento UV/VIS Spectrometer Lambda 35 da Perkin Elmer, num intervalo de número de onda de 800 até 200 cm^{-1} . Para as medições foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e o volume de amostra utilizado foi 3,0 ml.

4.3.11 Reologia

Medidas reológicas foram feitas num reômetro Anton Paar MCR 302, utilizando uma geometria de placas paralelas de 50 mm de diâmetro e um gap de 0,102 mm, equipada com um acessório *trap* de captura de solvente. Além disso, a temperatura do sistema foi controlada com um acessório Peltier P-PTD200/56/AIR, e o volume de amostra utilizado foi de aproximadamente 750 μL . Para as medidas de reologia permanente (varreduras de viscosidade e tensão) em função da taxa de cisalhamento, foi estabelecido um intervalo de 0,01 até 100 s^{-1} (nanofluidos contendo NTCO-TETA) e de 0,1 até 100 s^{-1} (nanofluidos contendo GO-TETA). Por outro lado, curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções aquosas de HPAM, soluções salinas de HPAM e nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA foram obtidas num intervalo de 0,01 até 100 s^{-1} . Para as medidas de viscosidade em função da temperatura, foi fixada a taxa de cisalhamento em 7,34 s^{-1} durante 600. Vale a pena destacar que 7,34 s^{-1} é o valor de taxa de cisalhamento sugerido pela nossa empresa parceira Petrobras, e indica o cisalhamento no qual os fluidos injetados irão estar submetidos no reservatório de petróleo[108]. Os estudos de envelhecimento foram obtidos sob uma taxa de cisalhamento constante de 7,34 s^{-1} e todas as amostras foram cisalhadas durante 30 min a 70 $^{\circ}\text{C}$ [91]. Varreduras em regime oscilatório dos nanofluidos contendo NMC foram feitas a fim de determinar a região viscoelástica linear (LVE) a uma frequência constante de 10 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Varreduras de frequência entre 10 e 0,1 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ foram feitas dentro da região LVE a uma deformação constante de 0,1% a fim de estudar as contribuições viscosas e elásticas dos nanofluidos contendo NMC.

4.3.12 Microscopia Óptica

Imagens por microscopia óptica foram obtidas num microscópio Imager A2 da Zeiss e uma câmera AxioCam 503 adaptada. As medidas foram feitas em modo transmissão e utilizando uma lente objetiva de 20x. Adicionalmente, foi empregado o software ImageJ Fiji para o tratamento das micrografias. As amostras foram preparadas depositando uma gota de cada

nanofluido de carbono numa lâmina de vidro de microscópio, a qual foi coberta com uma lamínula formando assim uma célula “sanduiche”, a qual foi levada para o microscópio justo após seu preparo.

4.3.13 Ângulo de Contato

A molhabilidade dos NMC foi avaliada mediante medidas de ângulo de contato à temperatura ambiente, utilizando um goniômetro Data Physics OCA 15 operando em modo de queda séssil. Para isso, uma gota de água destilada (8 μL) foi depositada sobre a superfície da amostra a uma taxa de dosagem de $0,50 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ e, após 60 s, foi determinado o ângulo de contato. Os valores apresentados representam a média de 5 medidas em 5 regiões diferentes da superfície. Para o preparo das amostras, foram obtidos filmes de NTCO-TETA e GO-TETA através do método de *spin-coating* (modelo WS 650 MZ-23NPPB da Laurell Technologies Corporation) como descrito a seguir: 1 ml de cada nanofluido de carbono foi depositado num substrato de SiO_2 . Em seguida, uma rampa em regime permanente de 0 até 300 rpm durante 5 s foi realizada e, imediatamente depois, uma varredura a 600 rpm durante 25 s foi feita. O procedimento acima foi repetido mais uma vez a fim de garantir a formação de um filme homogêneo. Posterior a isso, os filmes de NMC foram deixados no dessecador durante 12 com o objetivo de remover as moléculas de água e humidade.

4.4 SÍNTESE DOS MATERIAIS E PREPARO DOS SISTEMAS

4.4.1 Aminoação dos NMC

4.4.1.1 Nanotubos de carbono aminados com TETA

Em um balão de fundo redondo de 250 ml contendo 100 ml de TETA e sob agitação magnética, foram adicionados vagarosamente 1,0 g de NTCO em pó. A escolha dessa massa de NTCO foi com objetivo de atingir uma razão NTCO:TETA de 1:100 m/v. A seguir, o balão foi deixado em um ultrassom de banho por 20 min. Após o tempo acima, a mistura reacional foi levada para o reator micro-ondas onde a reação de aminoação foi realizada seguindo os parâmetros listados na **Tabela 2**. Após a reação, o balão foi resfriado até temperatura ambiente e seu conteúdo foi centrifugado e lavado com abundante água destilada até pH neutro. A massa coletada foi liofilizada por 48 h a fim de retirar a humidade. Finalmente, a massa final de NTCO-TETA foi pesada e o rendimento da reação foi de 64,1%.

4.4.1.2 Óxido de grafeno aminado com TETA

A partir das diversas sínteses foi observado que o GO-TETA produzido a partir de GO em pó apresentou baixa estabilidade coloidal e uma alta tendência à agregação em meios aquosos. Foi decidido então utilizar o GO em suspensão aquosa para reação com a TETA. Para isso, em um balão de fundo redondo de 500 ml contendo 100 ml de TETA e sob agitação magnética, foram adicionados vagarosamente 200 ml de uma suspensão mãe aquosa de GO com concentração de 5 g.L^{-1} . A escolha desse volume da dispersão de GO foi com objetivo de atingir uma razão GO:TETA de 1:100 m/v. A seguir, foi repetido então o procedimento descrito no item 4.4.1.1. Após a determinação da massa final de GO-TETA, o rendimento da reação foi de 69,9%.

4.4.2 Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados

Foram preparadas uma série de nanofluidos aquosos contendo NMC aminados variando parâmetros como pH da solução, concentração de NMC e proporção entre eles. Para isso, foram preparadas suspensões mães aquosas concentradas de cada NMC e, em seguida, elas foram submetidas a um banho de ultrassom durante 20 min. O pH de cada suspensão mãe foi ajustado utilizando HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) para atingir pH 3, e NH_4OH ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) para atingir pH 7 e 10. Posteriormente, foram feitas diluições a partir de cada suspensão mãe com o objetivo de atingir as concentrações desejadas para cada análise. No **Apêndice A** são descritos em detalhe os procedimentos de preparo das diversas suspensões dos NMC que foram analisadas por DLS e ELS, UV-Vis e reologia.

4.4.3 Preparo das soluções aquosas de HPAM

Em um béquer contendo 100 ml de água deionizada foram adicionadas vagarosamente 500 mg de HPAM, sob agitação mecânica (200 rpm) e utilizando uma hélice tipo âncora. Posterior a isso, a solução de HPAM foi mantida sob agitação mecânica por 16 h à temperatura ambiente e 600 rpm. Após o tempo acima, a solução de HPAM foi deixada sob agitação mecânica por mais 2 h a 300 rpm, a fim de completar um tempo total de agitação de 18 h. Os parâmetros de preparo das soluções de HPAM estão baseados nos trabalhos anteriores do nosso grupo no CTNano-UFMG[109, 110]. A seguir, foi repetido o procedimento descrito acima, porém, adicionado 400, 300, 200 e 100 mg de HPAM, com o intuito de obter 5 soluções aquosas de HPAM em concentrações 5000, 4000, 3000, 2000 e 1000 ppm.

4.4.4 Preparo da solução salina

A metodologia de preparo da solução salina foi baseada nos trabalhos anteriores do nosso grupo no CTNano-UFGM[109, 110]. Primeiramente, foram medidas em balança as massas dos sais da solução de acordo com a **Tabela 3**. A seguir, os sais foram solubilizados em água destilada e transferidos quantitativamente a um balão volumétrico de 1 L. Então, o volume da solução foi completado com água destilada, formando uma solução salina de concentração $1,5531 \text{ mol.L}^{-1}$ (92610 ppm).

Tabela 3 - Massas dos sais utilizados na preparação da solução salina.

Sal	KCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	KBr	Na ₂ SO ₄	NaCl
Massa / g	1,57	2,34	14,01	0,24	0,39	74,03

4.4.5 Preparo dos nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA para envelhecimento

A metodologia de preparo dos nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA foi baseada nos trabalhos anteriores do nosso grupo no CTNano-UFGM[109, 110]. Em resumo, foram preparados 3 nanofluidos contendo 1000 ppm de HPAM e 0% (0 ppm), 0,5% (5 ppm) e 1,0% (10 ppm) de NTCO-TETA, respectivamente. Vale a pena destacar que a concentração de NTCO-TETA foi calculada em relação à concentração da HPAM e não da solução. Para isso, em um béquer sob agitação mecânica e utilizando uma hélice do tipo âncora, foram preparados 500 ml de uma solução mãe aquosa de HPAM com concentração de 3000 ppm seguindo a metodologia descrita no item 4.4.3, porém, parando a agitação mecânica após 16 h. Em seguida, foram preparadas três soluções salinas de HPAM com concentração de 1000 ppm e concentração salina final de $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (40324 ppm) a partir da solução mãe. Posteriormente, e sob agitação mecânica (300 rpm), foram adicionadas suspensões aquosas de NTCO-TETA em duas das soluções de HPAM a fim de atingir as concentrações de 0,5% (5 ppm) e 1,0% (10 ppm). Finalmente, os 3 nanofluidos foram transferidos para uma câmara seca e purgados com gás nitrogênio durante 20 min. Durante o processo de purga, a quantidade de oxigênio dissolvido medido para cada amostra oscilou entre 1 e 3 ppm. Após a purga, os 3 nanofluidos foram transferidos para frascos de vidro de 1000 ml, lacrados e armazenados na estufa a 70 °C para envelhecimento durante 99 dias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dividido em 3 séries de resultados relacionadas aos diferentes NMC produzidos, caracterizados e estudados ao longo deste trabalho de doutorado, como apresentado no organograma da **Figura 6**. A primeira série é nomeada como NTCO-TETA e apresenta os resultados e discussões das caracterizações envolvendo este nanomaterial, desde sua produção até sua influência nas propriedades reológicas em soluções de HPAM sob condições de reservatório de petróleo e gás. A segunda série, nomeada como GO-TETA, apresenta resultados e discussões semelhantes aos da Série 1, com exceção do estudo de envelhecimento reológico. A terceira série, nomeada como Híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA mostra os resultados mais representativos de um trabalho desenvolvido no nosso grupo no CTNano-UFMG e que deu como resultado o Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) do aluno Victor Manferrari, estudante de Bacharelado em Química da UFMG, trabalho que foi supervisionado e coorientado pelo candidato.

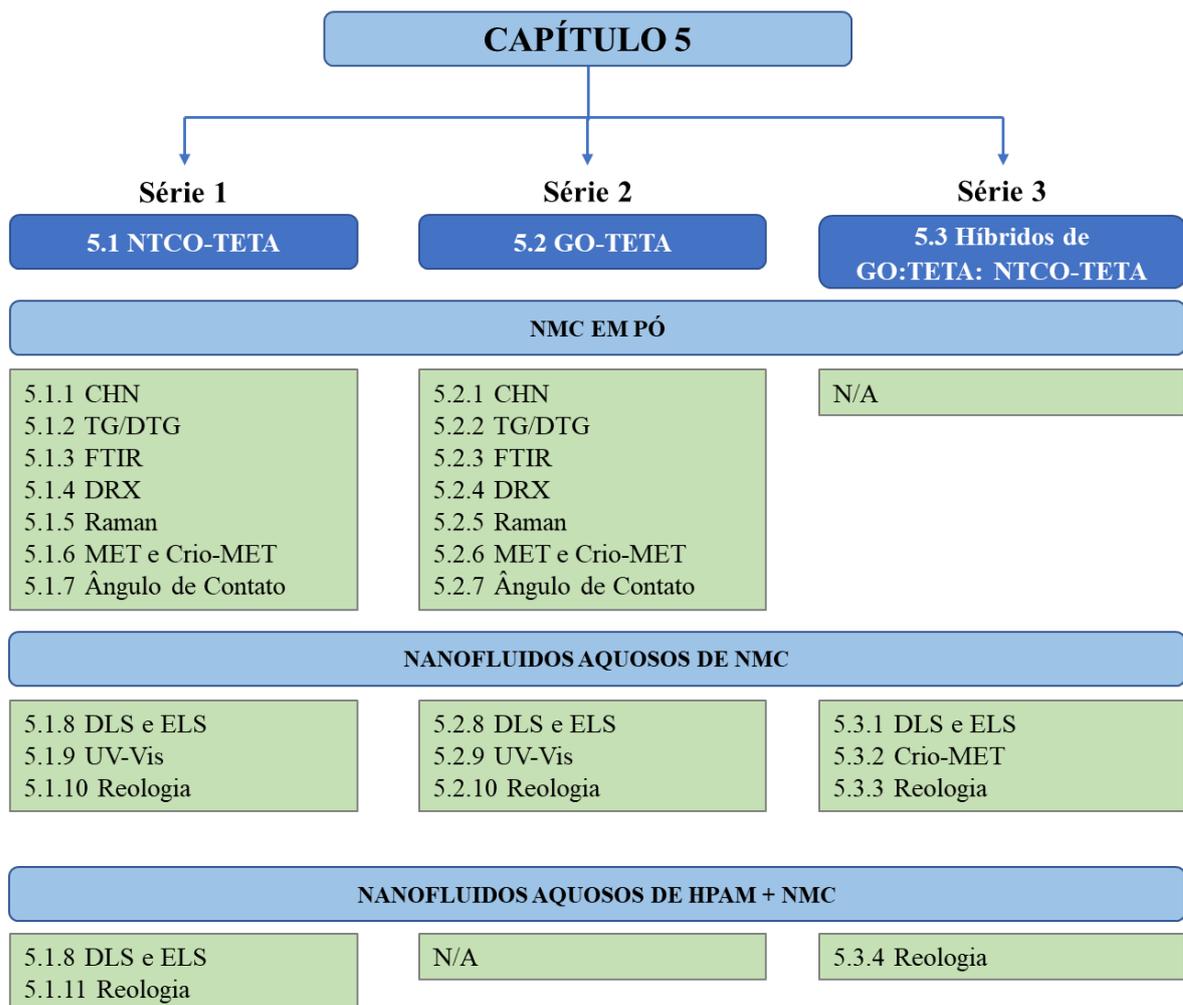


Figura 6 - Organograma dos resultados das 3 séries estudadas.

Condições de reservatório de petróleo e gás

Ao longo da discussão deste capítulo é indicado que alguns resultados de caracterizações de soluções salinas de HPAM e de nanofluidos contendo HPAM + NMC, foram obtidos sob condições de reservatório de petróleo e gás. Essas condições, tais como temperatura do poço, concentração de sais da água do mar, taxa de varredura do fluido injetado e presença de oxigênio dissolvido no poço, podem variar de acordo com a natureza deste e da técnica de recuperação de petróleo empregada. Neste trabalho essas condições foram propostas e fornecidas pela empresa parceira Petrobras, as quais estão listadas na **Tabela 4**. Embora seja um grande desafio trabalhar nas condições agressivas de reservatório aqui utilizadas, entende-se que este esforço aproxima o trabalho de um cenário de aplicabilidade relevante.

Tabela 4 - Condições de reservatório de petróleo e gás.

Condição	Valor
Concentração de sais na solução salina	0,6 mol.L ⁻¹ (40324 ppm)
Temperatura da amostra armazenada	70 °C
Taxa de cisalhamento no reômetro	7,34 s ⁻¹
Concentração de O ₂ dissolvido na amostra	≤ 3 ppm

5.1 SÉRIE 1: NTCO-TETA

Caracterizações Físico-químicas dos NTCO-TETA

5.1.1 Análise Elementar

Análises elementares por CHN dos NTCO-TETA, assim como dos seus precursores (NTC e NTCO), foram feitas em triplicata e os valores obtidos são listados na **Tabela 5**. NTC apresentam um teor na %C de 97,17% indicando assim a sua alta pureza e composição carbonosa. À medida que as etapas de modificação química dos NTC avançaram, o teor na %C caiu para 81,14% (NTCO) e 82,22% (NTCO-TETA), o que indica a presença de grupos funcionais, tais como: grupos oxigenados ou grupos amina na estrutura dos nanotubos. Adicionalmente, observou-se um aumento no teor de nitrogênio de 0,21% (NTC e NTCO) para 4,49% (NTCO-TETA) após a reação de aminação, o que permite confirmar a inserção de grupos amina provenientes da TETA na estrutura dos nanotubos. Finalmente, as massas faltantes para 100% nas três amostras de NMC associam-se à presença de traços de oxigênio presentes nelas[91]. Estes resultados obtidos por CHN para os NMC estão em concordância com os reportados por Vuković e colaboradores (2009)[111], e Estévez-Martínez e colaboradores (2013)[112]. Por outro lado, no **Apêndice B** são listados os resultados da composição elemental percentual para o composto aminado TETA e o polímero de HPAM.

Tabela 5 - Composição elemental percentual por CHN para os NTC, NTCO e NTCO-TETA.

Amostra	%C	%H	%N
NTC	97,17 ± 0,37	0,00 ± 0,00	0,21 ± 0,01
NTCO	81,14 ± 0,06	0,59 ± 0,01	0,21 ± 0,00
NTCO-TETA	82,22 ± 0,00	1,16 ± 0,10	4,49 ± 0,54

5.1.2 Análises Termogravimétricas

A **Figura 7** mostra a curva TG/DTG do NTCO-TETA juntamente com a de seus precursores (NTC e NTCO). Observam-se três regiões de perda de massa ao longo da faixa de temperatura estudada (40 – 800 °C). A primeira região compreendida entre 40 e 120 °C mostra a perda de umidade presente nas amostras. Na segunda região (120 – 400 °C) é possível observar a degradação térmica de grupos oxigenados nos NTCO (linha vermelha) e dos grupos amina presentes na amostra de NTCO-TETA (linha azul). A última região compreendida entre 400 e 800 °C está associada à degradação térmica das nanoestruturas de composição carbonosa[45]. Observa-se também que o NTC de partida (linha preta), apresenta elevada estabilidade térmica de sua estrutura até 400 °C. Na região compreendida entre 400 até 800 °C

observa-se uma perda de massa de 97% com uma temperatura máxima de decomposição (T_{md}) em 542 °C, e 3% de resíduo final, relacionado à presença do catalisador utilizado no processo de produção por deposição química em fase vapor (CVD). Para as amostras funcionalizadas, NTCO e NTCO-TETA, observa-se uma perda de massa de 8% e 11%, respectivamente, na região compreendida entre 120 e 400 °C, indicando um aumento progressivo no grau de funcionalização. Além disso, o deslocamento da T_{md} na segunda região de 240 °C (NTCO) para 329 °C (NTCO-TETA) sugere a presença de grupos amida nos NTC amino funcionalizados[91].

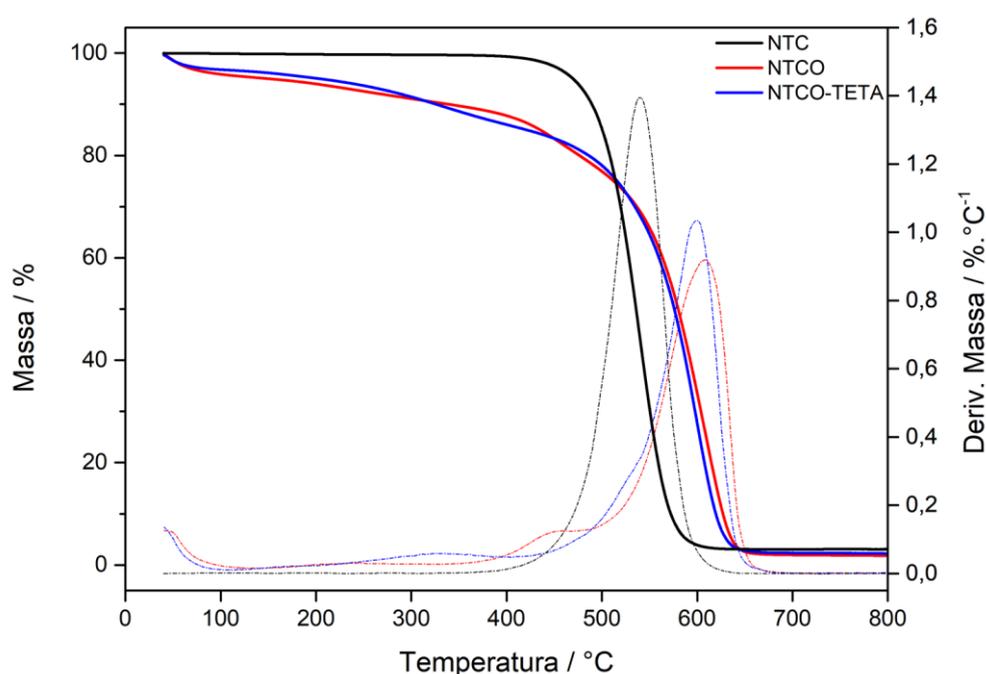


Figura 7 - Curvas TG (linhas contínuas) e DTG (linhas pontilhadas) para amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).

A fim de analisar em detalhe os eventos térmicos nas diferentes faixas de temperatura, a **Tabela 6** lista as perdas de massa e as T_{md} dos NTC, NTCO e NTCO-TETA. Adicionalmente, e com o objetivo de complementar a discussão das análises termogravimétricas, a **Figura B2** no **Apêndice B** apresenta os resultados de TG/DTG do composto aminado TETA e do polímero de HPAM.

Tabela 6 - Valores de perda de massa (%) e T_{md} (°C) para os NTC, NTCO e NTCO-TETA.

Amostra	Faixa de temperatura / °C					
	40 – 120		120 – 400		400 – 800	
Perda de massa / %	T_{md} / °C	Perda de massa / %	T_{md} / °C	Perda de massa / %	T_{md} / °C	Resíduo / %

NTC	0	N/A	0	N/A	97	542	3
NTCO	4	52	8	240	86	604	2
NTCO-TETA	3	46	11	329	84	593	2

5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Espectros de FTIR de amostras de NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul) são apresentados na **Figura 8**. No espectro do NTCO observa-se uma banda de absorção em 3428 cm^{-1} associada às vibrações dos estiramentos das ligações -OH presentes nos grupos carboxila dos NTCO[111] e/ou em moléculas de água produto da umidade atmosférica[113]. As bandas observadas em 2915 e 2862 cm^{-1} nos espectros de NTCO e NTCO-TETA, são atribuídas às vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, das ligações C-H dos grupos CH_2 [111]. Além disso, ambos espectros apresentam bandas entre 2400 e 2279 cm^{-1} , as quais indicam a presença de CO_2 atmosférico durante a medida[114]. As bandas observadas em 1717 e 1632 cm^{-1} são características das vibrações dos estiramentos assimétricos das ligações C=O dos grupos carboxilas e das vibrações dos estiramentos das ligações C=C, respectivamente[115, 116]. A banda exibida em 1573 cm^{-1} é referente às vibrações dos estiramentos assimétricos dos ânions carboxilatos[116]. As bandas localizadas entre 1386 e 1026 cm^{-1} estão associadas às vibrações dos estiramentos das ligações C-O[112].

Por outro lado, no espectro do NTCO-TETA apresenta-se uma banda em 3400 cm^{-1} associada às vibrações dos estiramentos das ligações N-H das aminas primárias, e que a sua vez esta sobreposta à banda em 3428 cm^{-1} , que como discutido no espectro do NTCO, está relacionada as vibrações dos estiramentos das ligações -OH[111, 117]. A banda observada em 1642 cm^{-1} é característica das vibrações dos estiramentos das ligações N-H das amidas primárias[30]. A banda que aparece em 1571 cm^{-1} associa-se às vibrações dos estiramentos das ligações N-H dentro do plano[111]. As bandas que aparecem entre 1386 e 1026 cm^{-1} são interpretadas de maneira semelhante às analisadas no espectro do NTCO. Adicionalmente, o **Apêndice B** apresenta o espectro de FTIR da HPAM assim como a discussão das suas bandas principais.

5.1.4 Difração de Raios-X

A **Figura 9** apresenta os difratogramas de DRX dos diversos tipos de nanotubos estudados. Observam-se picos intensos em 2θ entre $25,7^\circ$ e $26,0^\circ$ (plano 002) nos difratogramas

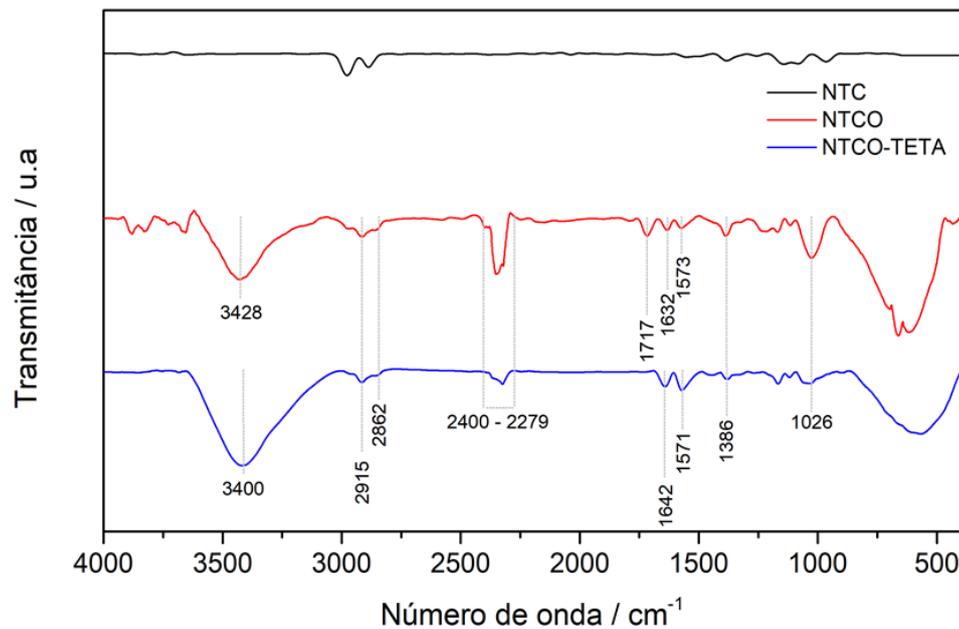


Figura 8 - Espectros de FTIR de amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).

para NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul), que correspondem a uma distância interplanar de 0,34 nm (NTC) e 0,35 nm (NTCO e NTCO-TETA) entre as paredes dos nanotubos[111]. Adicionalmente, um pico menos intenso em $2\theta = 42,8$ (plano 100) é observado nas três amostras, o qual está associado à estrutura gráfica planar dos NMC. Por outro lado, os outros picos observados em 2θ entre 43° e 45° estão associados às distâncias internas entre as paredes dos nanotubos como reportado por Vuković e colaboradores[111] e, a resíduos de catalisador do processo de CVD no caso dos NTC[117]. É interessante observar que as três amostras de NMC analisadas apresentam padrões de DRX semelhantes e distâncias interplanares próximas, o que sugere que os processos de modificação química, isto é, oxidação e aminação, não alteraram significativamente a estrutura cilíndrica característica dos nanotubos de carbono[118].

5.1.5 Espectroscopia de Raman

A **Figura 10** apresenta os espectros de Raman de NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul) onde é possível avaliar o grau de desordem dos nanotubos de carbono analisados. Observa-se que as três amostras exibem um pico característico em aproximadamente 1580 cm^{-1} também chamado de banda G, o qual aparece devido aos modos análogos E_{2g} do grafite, isto é, à presença de átomos de carbono de hibridação sp^2 . Além disso, os picos em 1368 cm^{-1} (banda D) e 2729 cm^{-1} (banda 2D) são atribuídos à

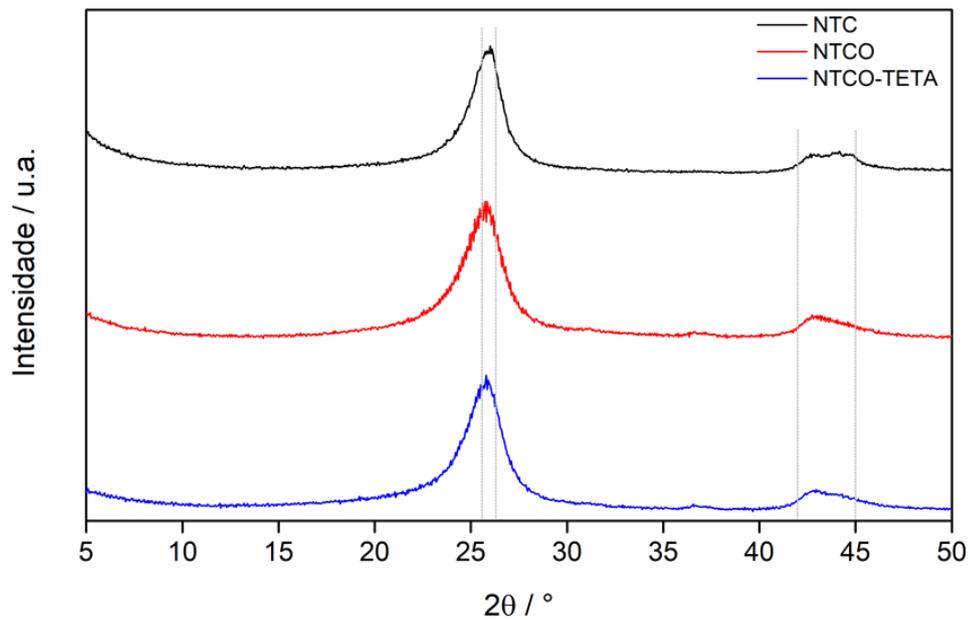


Figura 9 - Difratomogramas de DRX para amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).

presença de defeitos estruturais, mas também a presença de átomos de carbono amorfos de hibridação sp^2 [119]. Por outro lado, a relação entre as bandas D e G (I_D/I_G) mostra um incremento de 0,70 (NTC) para 0,87 (NTCO) e 0,90 (NTCO-TETA), o qual está em concordância com os resultados observados nas curvas TG/DTG pois quanto maior (I_D/I_G), maior o grau de funcionalização dos nanotubos[34].

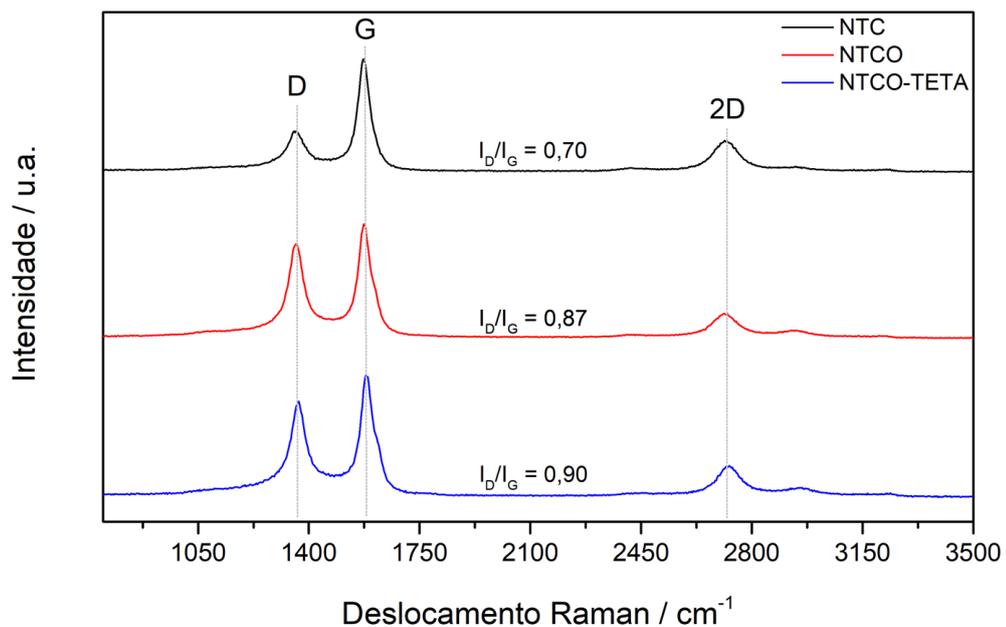


Figura 10 - Espectros de Raman para amostras de: NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul).

5.1.6 Microscopia e Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão

A **Figura 11** apresenta as micrografias de MET em diferentes resoluções para amostras de NTC (a-c), NTCO (d-f) e NTCO-TETA (g-i), onde é possível confirmar a morfologia cilíndrica e estrutura de multicamadas dos nanotubos de carbono, assim como as mudanças superficiais causadas pelos processos de modificação química de oxidação e aminação. Como observado, NTC exibem estruturas simétricas e alinhadas com diâmetros externos de $13,5 \pm 0,1$ nm. À medida que os processos de modificação química avançam, NTCO e NTCO-TETA exibem superfícies irregulares nas suas paredes externas como indicado pelas setas amarelas. Acredita-se que estas superfícies irregulares aparecem como consequência da presença de defeitos estruturais gerados a partir das reações de oxidação e posterior aminação. Quando comparados com os NTC, os diâmetros externos dos NTCO e NTCO-TETA são $18,6 \pm 1,0$ nm e $28,0 \pm 0,2$ nm, respectivamente. Sugere-se que o aumento de 5,1 nm (NTCO) e 14,5 nm (NTCO-TETA), seja devido à presença dos grupos oxigenados e da TETA, respectivamente, na estrutura dos nanotubos de carbono. Outras estruturas semelhantes são reportadas nos trabalhos de Neves e colaboradores (2018)[44] e, Lima e colaboradores (2018)[91].

A fim de complementar a discussão das imagens de MET, a **Figura 12** mostra os perfis de cinzas obtidos no Software ImageJ Fiji para as amostras de NTC (linha preta), NTCO (linha vermelha) e NTCO-TETA (linha azul), os quais foram gerados ao longo das seções retangulares em amarelo mostradas nas micrografias **11(c)**, **11(f)** e **11(i)**, respectivamente. É possível observar que na seção retangular selecionada, amostras de NTC (**12(a)**) apresentam ao redor de 12 camadas gráficas numa distância de 4,5 nm, o que indica um espaçamento interplanar de $0,36 \pm 0,03$ nm. Por outro lado, NTCO (**12(b)**) apresentam aproximadamente 15 camadas numa distância de 5,1 nm, indicando um espaçamento interplanar de $0,35 \pm 0,02$ nm. Finalmente, observa-se que amostras de NTCO-TETA (**12(c)**) exibem aproximadamente 18 camadas com espaçamento interplanar de $0,34 \pm 0,02$ nm numa distância de 6,3 nm ao longo da seção retangular analisada. Vale a pena destacar que estes resultados estão em concordância com as distâncias interplanares determinadas por DRX no item **5.1.4**. Adicionalmente, Soleimani e colaboradores (2018)[20] determinaram distâncias interplanares de 0,33 nm em nanotubos de carbono de paredes múltiplas produzidos por CVD, através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução.

Por outro lado, a **Figura 13** mostra as imagens de Crio-MET para amostras de NTCO-TETA em suspensão aquosa. A crio-microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta

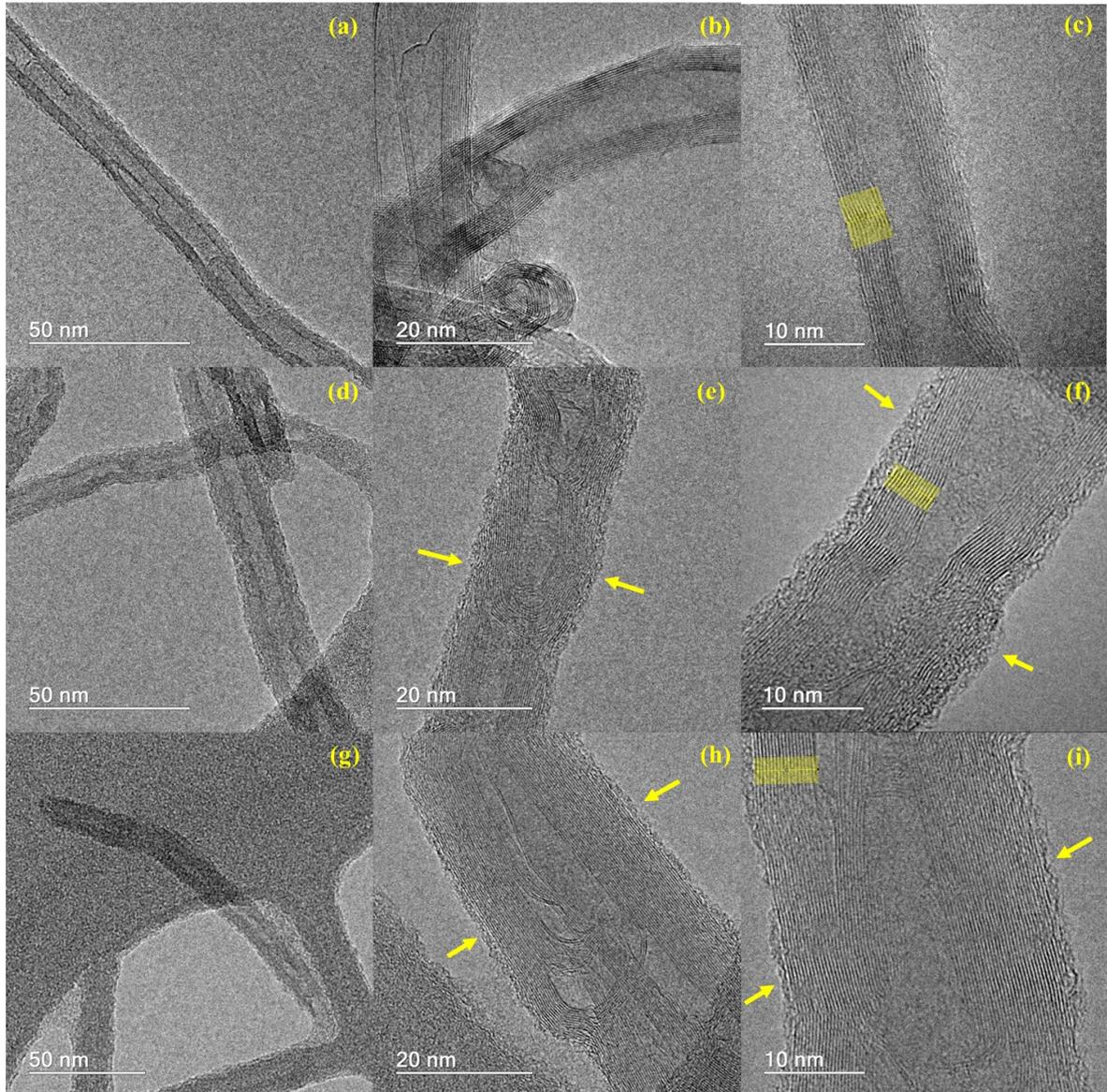


Figura 11 - Micrografias de MET para amostras de: (a-c) NTC, (d-f) NTCO e (g-i) NTCO-TETA.

poderosa que permite analisar não só as propriedades morfológicas de diversos materiais, mas também o seu estado de agregação/dispersão em regime dinâmico mediante a obtenção de uma “foto” instantânea do material[120]. Similar ao observado nas imagens por MET, NTCO-TETA exibem morfologia cilíndrica característica o que confirma que os processos de oxidação e posterior aaminação não foram destrutivos. Além disso, é interessante observar que, em suspensão aquosa, NTCO-TETA apresentam distribuição espacial aleatória promovendo a formação de emaranhados com as nanoestruturas vizinhas, com comprimentos da ordem de alguns micrômetros. Esta organização espacial permitirá entender as propriedades coloidais e reológicas destes nanofluidos, as quais serão apresentadas nas seções posteriores.

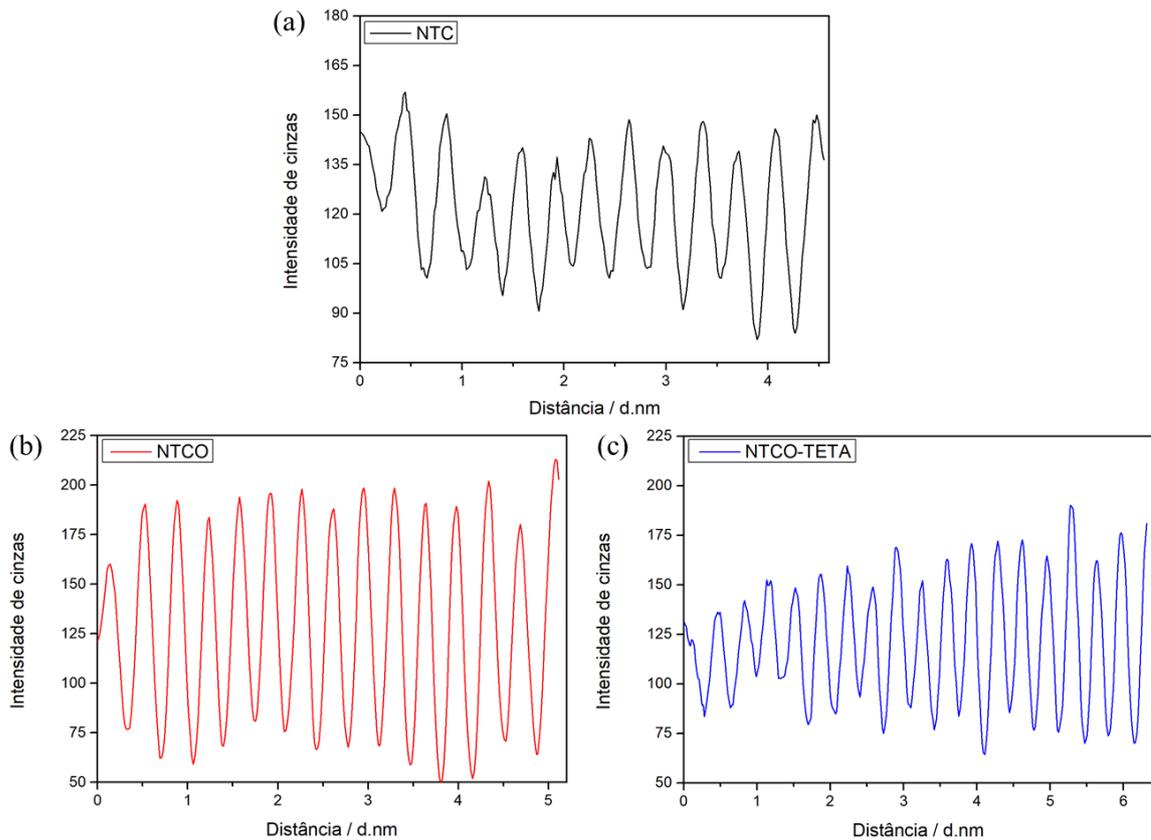


Figura 12 - Perfis de intensidade de cinzas para amostras de: (a) NTC, (b) NTCO e (c) NTCO-TETA.

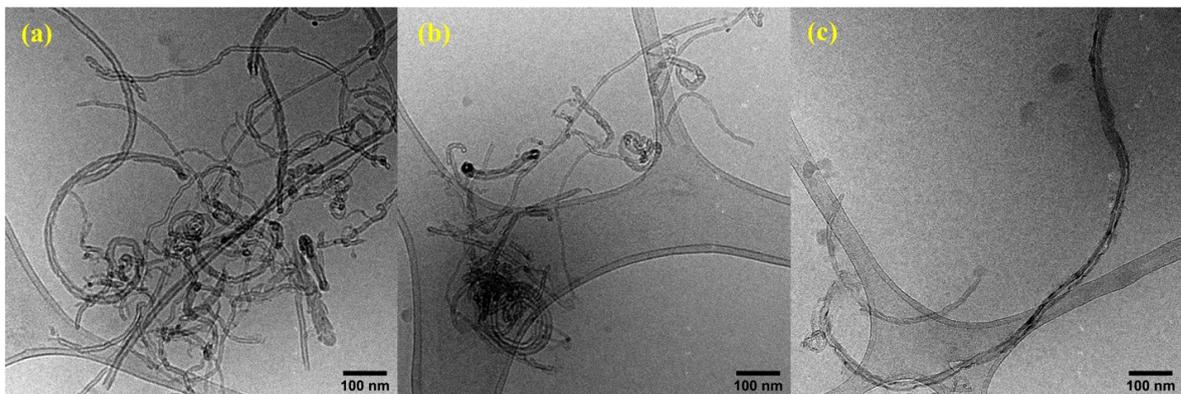


Figura 13 - Micrografias de Crio-MET de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA.

5.1.7 Ângulo de Contato

A **Figura 14** mostra os ângulos de contato de filmes de NTCO-TETA em diferentes concentrações, assim como do substrato de SiO_2 usado como referência. Materiais com ângulo de contato maior do que 90° são considerados hidrofóbicos, enquanto aqueles com ângulo menor a 90° são hidrofílicos. Materiais hidrofóbicos repelem as moléculas de água da sua superfície, o que reduz o seu grau de dispersão em solventes e matrizes aquosas. Materiais

hidrofílicos interagem facilmente com moléculas de água tendo como resultado boas dispersões e melhoras na molhabilidade e propriedades de superfície[121]. Como apresentado na **Figura 14(a)**, o substrato de SiO₂ de referência exibe ângulo de contato de 59,3° o que confirma a sua natureza hidrofílica. Por outro lado, filmes de NTCO-TETA a 1000 ppm (**Figura 14(b)**) e 2000 ppm (**Figura 14(c)**) apresentam ângulos de contato de 35,8° e 26,1°, respectivamente, indicando que estes são mais polares em comparação ao substrato de SiO₂. À medida que a concentração do filme aumenta, o caráter hidrofílico dos NTCO-TETA aumenta, exibindo ângulos de contato de 22,8° (3000 ppm) e 16,3° (4000 ppm), como mostrado nas **Figuras 14(d)** e **14(e)**, respectivamente. No entanto, o resultado mais interessante aparece no filme de 5000 ppm (**Figura 14(f)**), pois a gota depositada sobre o filme molhou completamente a superfície do nanomaterial de carbono, exibindo um comportamento característico de um material superhidrofílico com ângulo de contato de 0°. Este fenômeno ocorre, pois com o aumento da concentração de NTCO-TETA, aumenta a densidade de grupos amina na superfície do substrato melhorando assim a interação das nanoestruturas de carbono com solventes aquosos.

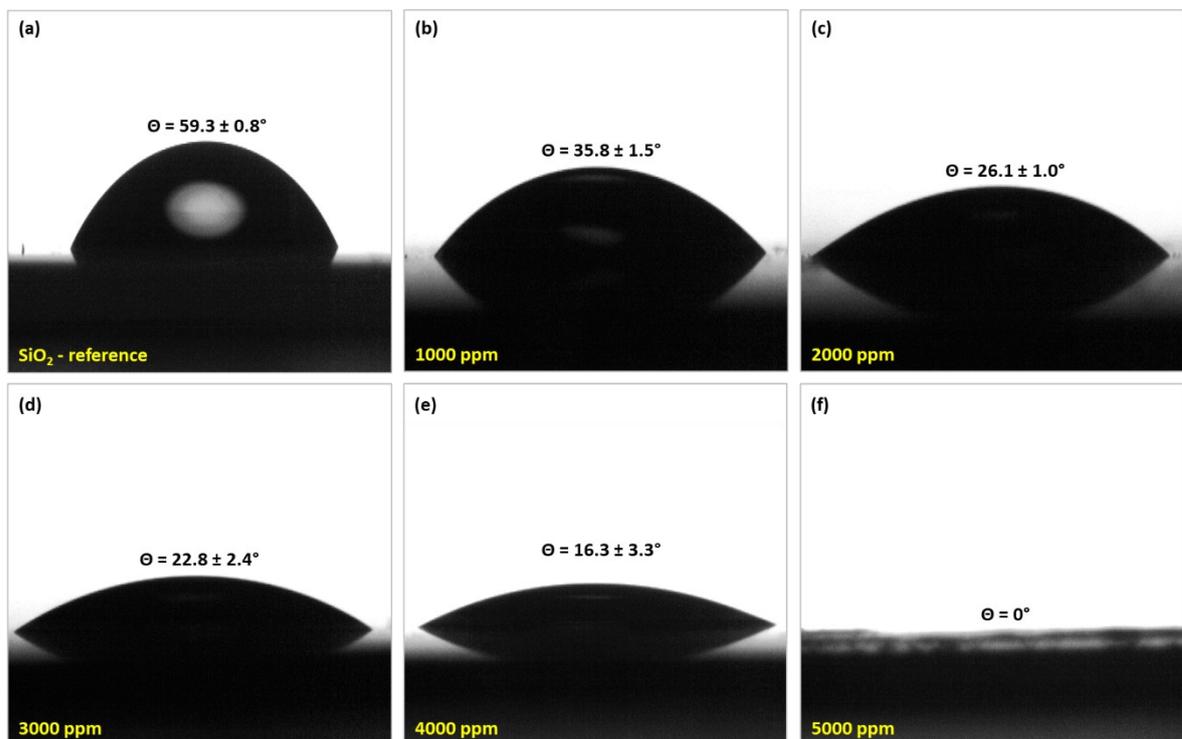


Figura 14 - Ângulos de contato de filmes de NTCO-TETA em: (a) o ppm – referência, (b) 1000 ppm, (c) 2000 ppm, (d) 3000 ppm, (e) 4000 ppm e (f) 5000 ppm.

Estudo Coloidal de Nanofluidos contendo NTCO-TETA

5.1.8 Espalhamento de Luz Dinâmico e Eletroforético

A **Figura 15** apresenta os resultados do estudo coloidal por DLS (**15(a-c)**) e ELS (**15(d-f)**) de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função do pH, temperatura e concentração. A **Figura 15(a)** mostra os valores de tamanho aparente de partícula em função do pH obtidos a 100 ppm e 25 °C. Observa-se que nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem diâmetros hidrodinâmicos (D_h) de $(204,2 \pm 4,8)$ nm, $(2615,3 \pm 196,4)$ nm e $(267,0 \pm 21,2)$ nm em pH 3, 7 e 10, respectivamente. Sugere-se que o motivo pelo qual nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem tamanhos aparentes na escala nanométrica sob condições de acidez e basicidade, seja devido a que, em pH 3, os grupos amina da TETA encontram-se protonados, exibindo assim carga superficial positiva e, portanto, favorecendo a interação eletrostática entre os NTCO-TETA e o meio aquoso[122]. Por outro lado, em pH 10, os grupos oxigenados presentes nos nanotubos de carbono encontram-se ionizados em meio aquoso, o que resulta numa repulsão eletrostática entre estas nanoestruturas de carbono[123]. Portanto, para as análises posteriores de DLS em função da temperatura e concentração, o pH foi fixado em 3 a fim de garantir a protonação de todos os grupos amina, como observado na curva de titulação ácido-base da TETA na **Figura C1** no **Apêndice C**.

Nessa ordem de ideias, a **Figura 15(b)** apresenta a variação do tamanho aparente de partícula em função da temperatura, a 100 ppm. Nota-se que a 25, 45 e 70 °C, nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem D_h de $(204,2 \pm 4,8)$ nm, $(184,9 \pm 3,0)$ nm e $(202,7 \pm 3,8)$ nm, respectivamente, indicando que não houve uma diferença significativa no tamanho de partícula dos NTCO-TETA com o aumento da temperatura. Por outro lado, na **Figura 15(c)** é possível observar a variação do tamanho de partícula em função da concentração a 25 °C. Evidencia-se que nanofluidos contendo NTCO-TETA apresentam D_h médio de $(224,4 \pm 10,4)$ nm, com tamanhos de partícula variando entre $(204,2 \pm 4,8)$ nm e $(236,9 \pm 3,5)$ nm, numa faixa de concentração entre 100 e 1000 ppm. Estes resultados são extremamente interessantes, pois abrem uma fronteira de possibilidades para a utilização destes nanofluidos contendo carbono tanto em meio ácido como básico, mas também em aplicações envolvendo gradientes de temperatura e uma ampla faixa de concentração. Adicionalmente, a utilização de surfactantes e outros agentes dispersantes é evitada, o que representa vantagens do ponto de vista econômico e ambiental. Resultados semelhantes foram reportados por Yuce e colaboradores (2014)[124] ao determinar tamanhos de partícula variando entre 90 e 100 nm para suspensões de NTC

aminados, porém, numa concentração fixa de $1,0 \text{ mg.ml}^{-1}$ e dispersos numa mistura de água Milli-Q/surfactante a temperatura ambiente.

A **Figura 15(d)** apresenta os resultados de potencial zeta (ζ) em função do pH a uma concentração de 100 ppm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nota-se que em pH 3, nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem ζ de $(+30,7 \pm 0,1) \text{ mV}$, o que indica que a carga catiônica dos grupos amina, os quais encontram-se protonados, é a responsável pela repulsão eletrostática entre os NTCO-TETA, fazendo com que as interações partícula-partícula entre estas nanoestruturas diminuam, o que permite a obtenção de um nanofluido coloidalmente estável[39]. Por outro lado, em pH 10 é observado um ζ de $(-34,0 \pm 2,9) \text{ mV}$, o qual está associado à forte repulsão eletrostática entre os NTCO-TETA, como resultado da ionização das funções oxigenadas presentes na estrutura dos nanotubos[123]. No entanto, em pH 7, o valor de ζ foi $(-10,5 \pm 0,3) \text{ mV}$, o qual encontra-se dentro da região de instabilidade coloidal[75]. Este valor de ζ aparece devido à carga superficial negativa (ou positiva, em alguns casos) insuficiente dos NTCO-TETA, promovendo assim uma aproximação entre os nanotubos, o que também explica o aumento no seu D_h [123].

Similar ao descrito nos resultados por DLS, para as análises posteriores de ELS em função da temperatura e concentração, o pH foi fixado em 3 a fim de garantir a protonação de todos os grupos amina. A **Figura 15(e)** mostra a variação do potencial zeta em função da temperatura a 100 ppm. Observa-se uma tendência da carga superficial de mudar para valores mais positivos com o aumento da temperatura, tendo como resultado ζ de $(+30,7 \pm 0,1) \text{ mV}$, $(+41,4 \pm 1,4) \text{ mV}$ e $(+44,1 \pm 1,2) \text{ mV}$, a 25 , 45 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Esta tendência é atribuída à força termoforética, a qual é definida como a força atuando sobre um íon (i) que está sob a influência de um gradiente de temperatura, como indicado pela **Equação (5)**:

$$F_{T,i} = -2k_B\alpha_i\nabla T \quad (5)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, α_i o coeficiente de Soret da nanopartícula, que é definido como a relação entre o coeficiente de difusão térmica e o coeficiente de difusão normal, e ∇T é o gradiente de temperatura[125]. Neste trabalho, os íons presentes no nanofluido de NTCO-TETA são íons H^+ e OH^- , cujos coeficientes de Soret são positivos, como reportado por Das (2017)[126]. Portanto, estes íons migrarão em sentido oposto ao gradiente de temperatura, isto é, na direção oposta à superfície da nanopartícula, fazendo com que o potencial zeta aumente à medida que aumenta a temperatura do sistema. Por outro lado, na **Figura 15(f)** é possível observar que, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem um ligeiro aumento

no ζ de $(+30,7 \pm 0,1)$ mV para $(+35,1 \pm 0,9)$ mV à medida que a concentração aumenta de 100 para 1000 ppm. Como observado, estes valores de carga superficial encontram-se dentro da região de estabilidade coloidal. Sugere-se que o motivo pelo qual nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem alta carga superficial positiva ao longo da faixa de concentração estudada, é devido à protonação dos grupos amina presentes na sua estrutura.

Existem na literatura poucos relatos das propriedades coloidais de nanotubos de carbono aminados. Tantra e colaboradores (2010)[127] fizeram um estudo similar, porém, utilizando suspensões aquosas de dois tipos de nanotubos de carbono modificados quimicamente com grupos carboxila (4% e 8% de funcionalização, respectivamente). Eles encontraram que o D_h dos NTCO (4%) variou entre 178 e 1248 nm, enquanto o ζ oscilou entre -58 e -10 mV, numa faixa de concentração de 0,40 até 0,02 %m/m. Para os NTCO (8%), foram reportados valores de D_h entre 182 e 1175 nm, e de ζ entre -58 e -11 mV, numa faixa de concentração de 0,80 até 0,02 %m/m.

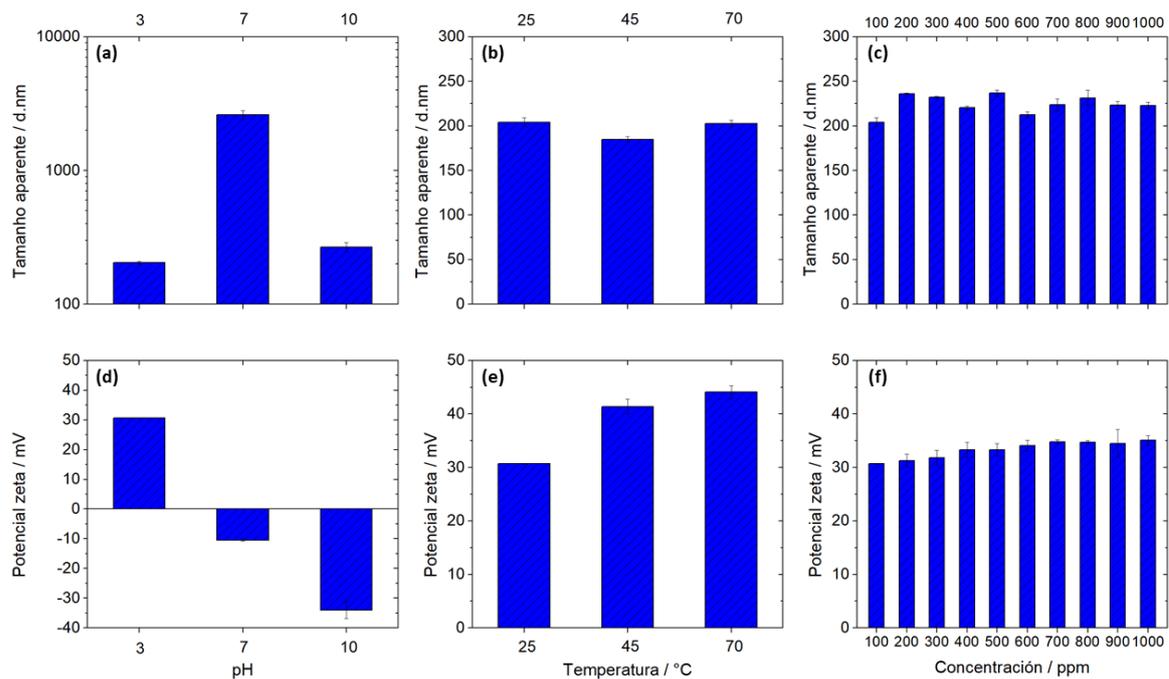


Figura 15 - (a-c) tamanho aparente de partícula e, (d-f) potencial zeta, de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função do: (a, d) pH, (b, e) temperatura e (c, f) concentração.

A **Figura 16** apresenta as distribuições por intensidade de tamanho aparente de partícula de soluções aquosas e salinas de HPAM, assim como de nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA em meio salino, a 25 e 70 °C. Vale a pena ressaltar que, embora a HPAM seja considerada uma solução polimérica quando solubilizada em meio aquoso e não um coloide, o intuito deste estudo foi analisar a influência dos sais da solução, da temperatura e da HPAM,

no tamanho aparente de partícula de nanofluidos contendo NTCO-TETA sob condições de reservatório de petróleo e gás.

Na **Figura 16(a)** observa-se que soluções aquosas de HPAM a 25 °C exibem três populações com D_h de $(57,7 \pm 19,5)$ nm, $(770,3 \pm 125,3)$ nm e $(6230,5 \pm 1842,2)$ nm, e um índice de polidispersão (PDI) de $(29,3\% \pm 5,9)$. Ao aumentar a força iônica da solução para $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (40324 ppm), nota-se que a solução salina de HPAM a 25 °C (**Figura 16(b)**) exibe duas populações com D_h de $(52,4 \pm 6,7)$ nm e $(791,7 \pm 70,5)$ nm, e PDI de $(26,7 \pm 4,8)$. A composição química da solução salina está descrita no item 4.4.4. Ao comparar as duas distribuições, percebe-se que não houve mudanças significativas no diâmetro hidrodinâmico das duas primeiras populações. No entanto, a população de $(6230,5 \pm 1842,2)$ nm não foi observada na distribuição de HPAM em solução salina. Acredita-se que este fenômeno seja devido à influência negativa dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} presentes na solução salina, sobre os grupos polieletrólíticos da HPAM, os quais vão blindar os emaranhados poliméricos de maior tamanho causando com que o volume hidrodinâmico da HPAM diminua com o aumento da força iônica, como reportado por Nourafkan e colaboradores (2019)[128] e Hu e colaboradores (2017)[90].

Ao analisar a **Figura 16(c)**, observa-se que nanofluidos contendo NTCO-TETA dispersos em solução salina de HPAM a 25 °C, apresentam duas populações com D_h de $(66,4 \pm 5,5)$ nm e $(1866,8 \pm 147,6)$ nm, e PDI de $(28,6 \pm 1,9)$. Vale a pena esclarecer que a concentração de 1% (10 ppm) de NTCO-TETA foi calculada em função da concentração do polímero de HPAM e não da solução. Ao comparar as distribuições das soluções salinas de HPAM com e sem NTCO-TETA, é possível afirmar que a menor população não apresentou mudanças consideráveis no seu diâmetro hidrodinâmico. No entanto, é interessante observar que a segunda população mostrou um deslocamento para valores maiores de D_h , de $(791,7 \pm 70,5)$ nm para $(1866,8 \pm 147,6)$, isto é, 235% maior quando adicionados apenas 1% de NTCO-TETA. Este fenômeno pode ser explicado a partir da análise feita por Zheng e colaboradores (2017)[129], quem afirmaram que os grupos funcionais de caráter hidrofílico presentes em nanopartículas de SiO_2 quimicamente modificadas, promoveram a formação de redes e estruturas mais rígidas e resistentes através de ligações hidrogênio entre as nanopartículas de SiO_2 e os grupos amida da HPAM, tendo como resultado maiores tamanhos hidrodinâmicos em suspensão quando comparados com a HPAM sem nanopartícula.

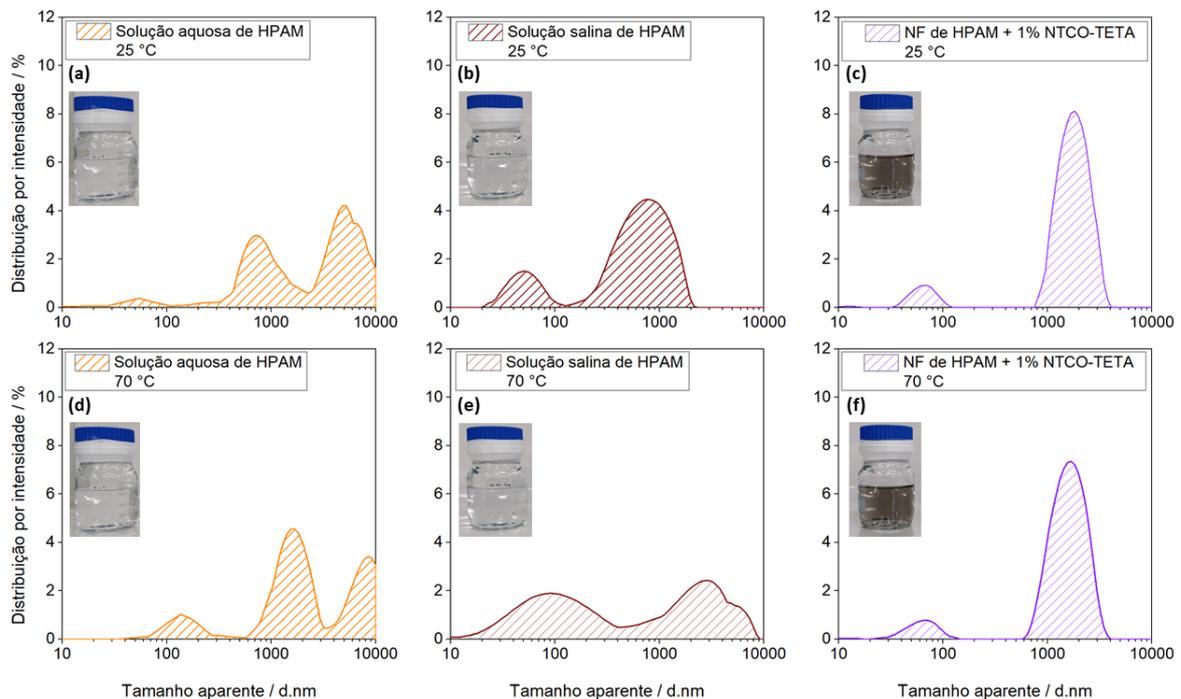


Figura 16 - (a-c) distribuições por intensidade a 25 °C de: (a) solução aquosa de HPAM (2000 ppm), (b) solução salina ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de HPAM (2000 ppm) e (c) nanofluido de HPAM (2000 ppm) + 1% NTCO-TETA em meio salino ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$). (d-f) distribuições por intensidade a 70 °C de: (d) solução aquosa de HPAM (2000 ppm), (e) solução salina ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de HPAM (2000 ppm) e (f) nanofluido de HPAM (2000 ppm) + 1% NTCO-TETA em meio salino ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$). No in-set de cada gráfico são apresentadas as fotografias das amostras analisadas.

Soluções aquosas e salinas HPAM, assim como nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA em meio salino, também foram caracterizados por ELS a 25 °C e as curvas de distribuição de potencial zeta são apresentadas na **Figura 17**. HPAM são polieletrólitos que em solução aquosa exibem carga superficial negativa devido ao seu caráter aniônico fornecido pelos grupos carboxila presentes nos monômeros de ácido acrílico[90, 130]. Como descrito na seção de Materiais no item **4.1**, a HPAM utilizada neste trabalho apresenta um grau de hidrólise de 30%, o que significa que a proporção dos monômeros que conformam o copolímero é de 70% de acrilamida e 30% de ácido acrílico. A **Figura 17(a)** mostra que soluções aquosas de HPAM apresentam ζ de -15,0 mV, o qual confirma a repulsão eletrostática entre as cadeias do polímero.

Ao adicionar os sais na solução de HPAM (**Figura 17(b)**), nota-se que o ζ aumenta para -4,4 mV devido à blindagem dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} presentes na solução salina, sobre as unidades monoméricas carregadas da HPAM, tendo como resultado a diminuição na densidade de carga superficial[103]. Já, quando adicionados os NTCO-TETA na solução salina de HPAM (**Figura 17(c)**), a carga elétrica superficial mostra uma leve queda de -4,4 para -9,4 mV. Esse aumento provavelmente está relacionado à formação de ligações hidrogênio entre os

NTCO-TETA e a HPAM, as quais são responsáveis pela formação de redes e estruturas mais rígidas e resistentes, como descrito anteriormente nas análises por DLS. Como resultado dessas interações físicas, as unidades monoméricas da HPAM estarão menos expostas em determinados sítios aos efeitos indesejados de blindagem por parte dos íons da solução salina.

Num trabalho semelhante, Sharma e colaboradores (2017)[131] prepararam nanofluidos aquosos contendo HPAM e adicionados com nanopartículas de SiO₂ (0,5, 1,0 e 1,5 %m/m), e encontraram que, tanto o D_h como o ζ aumentavam com a concentração de nanopartícula de SiO₂ quando medidos a temperatura ambiente. É importante esclarecer que algumas limitações foram encontradas no momento de processar as replicatas para as amostras analisadas por ELS, o que levou a obter medidas pontuais contendo apenas uma corrida para cada amostra. Acredita-se que esta limitação esteja relacionada à condutividade elétrica das amostras dispersas em solução salina, pois elas exibiram valores de 40,4 mS.cm⁻¹ (solução salina de HPAM) e 43,6 mS.cm⁻¹ (nanofluido de HPAM + NTCO-TETA), os quais estão perto do valor limite que o equipamento utilizado consegue detectar. Devido a isso, as medidas por ELS das soluções aquosas e salinas de HPAM, assim como de nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA a 70 °C, foram evitadas a fim de garantir o funcionamento normal do equipamento utilizado.

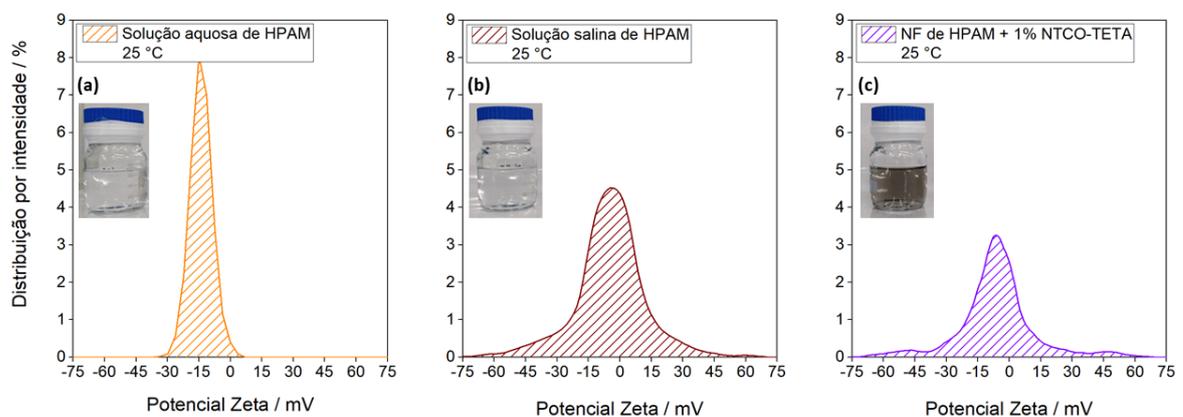


Figura 17 - Distribuições por intensidade de potencial zeta a 25 °C de: (a) solução aquosa de HPAM (2000 ppm), (b) solução salina (0,6 mol.L⁻¹) de HPAM (2000 ppm) e (c) nanofluido de HPAM (2000 ppm) + 1% NTCO-TETA em meio salino (0,6 mol.L⁻¹). No in-set de cada gráfico são apresentadas as fotografias das amostras analisadas.

5.1.9 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível

A fim de complementar o estudo coloidal feito por DLS e ELS, espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA foram obtidos com intuito de analisar a variação da intensidade de absorção de luz na região UV-Vis em função da concentração. Usualmente, NTC em suspensão exibem um pico máximo de absorção

característico entre 200 e 300 nm, o qual decresce gradualmente em direção à região do infravermelho devido à fenômenos de espalhamento, como reportado por Yu e colaboradores (2007)[132]. A **Figura 18** apresenta os espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA, obtidos em 10 concentrações diferentes, começando em 200 ppm e diminuindo a cada 20 ppm. Como esperado, observa-se um pico de absorção máxima em 262 nm indicado pela linha cinza pontilhada, o qual torna-se menos intenso à medida que a concentração de NTCO-TETA decresce. Por outro lado, é esperado que ao diminuir a concentração de NTCO-TETA no nanofluido, a absorbância máxima diminua também[133]. Adicionalmente, o in-set da **Figura 18** apresenta a relação linear entre a absorbância medida em 262 nm e a concentração dos nanofluidos contendo NTCO-TETA. A partir de um ajuste linear ($R^2 = 0,9968$) foi possível determinar que a essa relação é descrita através da **Equação (6)**:

$$A = 0,001.C - 0,029 \quad (6)$$

Onde A é a absorbância em unidades de absorbância e C a concentração em ppm. Esta relação permitirá o cálculo direto da concentração de nanofluidos contendo NTCO-TETA uma vez que o valor máximo de absorbância seja determinado no espectro de absorção de UV-Vis. Outros autores têm reportado valores semelhantes de absorção máxima em nanofluidos contendo NTC oxidados[134] e NTC aminados[135].

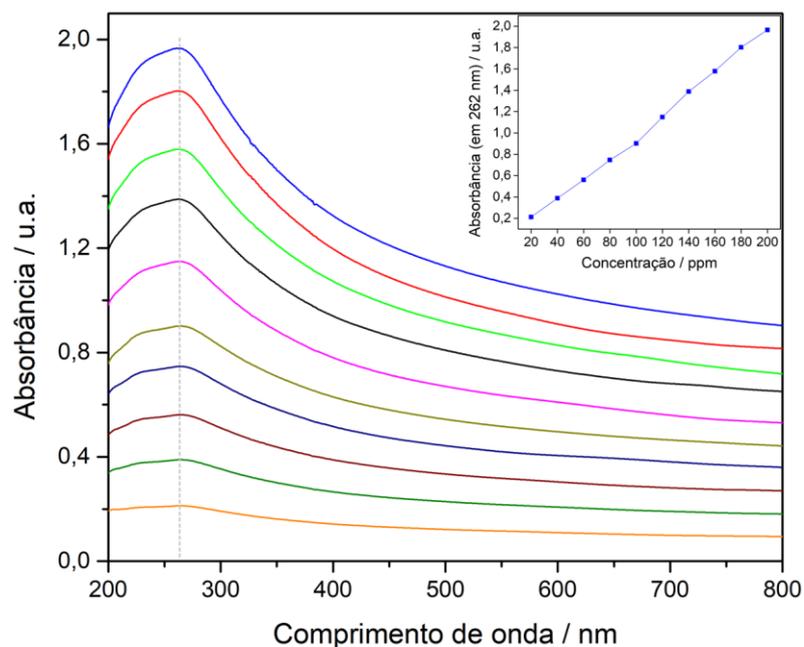


Figura 18 - Espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA. O in-set mostra a relação linear entre absorbância em 262 nm.

Estudo Reológico de Nanofluidos contendo NTCO-TETA

5.1.10 Reologia de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA

Propriedades em regime permanente

A caracterização das propriedades de fluxo e ordenamento molecular através da reologia tem um papel fundamental na confecção e aplicação de nanofluidos. Nesse sentido, a resposta reológica de qualquer nanofluido dependerá principalmente do tamanho, forma e concentração de partícula, mas também da composição química e viscosidade do fluido base[61]. A **Figura 19** mostra os resultados do estudo por reologia em regime permanente de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA a 25 °C. A **Figura 19(a)** apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de nanofluidos contendo NTCO-TETA em diferentes concentrações. Nota-se que a resposta viscosa dos nanofluidos de carbono depende da quantidade de NTCO-TETA em suspensão, conforme a viscosidade aumenta com a concentração. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que quanto maior a concentração de NTCO-TETA, maior a chance de formação de agregados na suspensão e, portanto, para dissipar esses agregados, é necessário um aumento na tensão de cisalhamento interna, o que resulta num aumento da viscosidade do nanofluido[61]. Resultados semelhantes foram observados por Hobbie e Fry (2007)[136] em NTCPM, porém, dispersos em poliisobutileno de baixa massa molecular.

A **Figura 19(b)** exibe os valores de viscosidade de nanofluidos contendo NTCO-TETA em função da concentração e em 3 taxas de cisalhamento diferentes. A 100 s^{-1} é observado um aumento na viscosidade de até 327%, de 1000 para 5000 ppm. No entanto, em taxas intermediárias (1 s^{-1}) e baixas ($0,01 \text{ s}^{-1}$), o aumento na viscosidade é muito maior atingindo valores 5831% e 12779% maior, respectivamente, no mesmo intervalo de concentração. Acredita-se que essa diferença na porcentagem de aumento da viscosidade seja devido a que, em altas taxas de cisalhamento (100 s^{-1}), as forças hidrodinâmicas do sistema dominam sobre o movimento Browniano, resultando em uma diminuição na resistência à deformação por parte dos NTCO-TETA como consequência do alinhamento destes na direção do fluxo[137]. Por outro lado, em baixas concentrações, nanofluidos contendo NTCO-TETA apresentam baixa viscosidade e, além disso, exibem comportamento isotrópico causado pela repulsão eletrostática entre os grupos amina presentes na estrutura dos nanotubos. À medida que a concentração aumenta, os NTCO-TETA tendem a se alinhar paralelamente uns aos outros numa fase nemática.

Como reportado por Lee e colaboradores (2017)[138], nanofluidos vão da fase isotrópica para a fase nemática acima da sua concentração crítica, a qual usualmente aparece sob condições de alta viscosidade. A partir disso, e como indicado pela região sombreada na **Figura 19(b)**, a mudança da inclinação na curva de viscosidade sugere que essa transição ocorre em aproximadamente 3000 ppm. Em um trabalho semelhante, Kumar e colaboradores (2014)[139] encontraram que, para nanofluidos de óxido de grafeno, a região de transição da fase isotrópica para a nemática ocorre em aproximadamente 0,33 %vol como resultado da formação de cristais líquidos de baixa viscosidade.

A **Figura 19(c)** mostra que nanofluidos contendo NTCO-TETA a 1000 ppm exibem comportamento pseudoplástico em baixas taxas de cisalhamento ($0,01 - 10 \text{ s}^{-1}$), isto é, a tensão de cisalhamento apresenta uma relação não linear com a taxa de cisalhamento. No entanto, acima de 10 s^{-1} o comportamento Newtoniano é evidente e, portanto, a tensão de cisalhamento aumenta linearmente com a taxa de cisalhamento. Este comportamento Newtoniano é uma resposta por parte dos NTCO-TETA à influência das forças hidrodinâmicas, as quais conseguem vencer as interações partícula-partícula (movimento Browniano), levando assim a um sistema orientado onde os NTCO-TETA encontram-se alinhados na direção do fluxo[140]. Por outro lado, nanofluidos entre 2000 e 5000 ppm não apresentam mais o comportamento Newtoniano e, em contraste, o comportamento pseudoplástico torna-se mais pronunciado com o aumento da concentração, e com a tensão de cisalhamento tendendo a permanecer constante devido à formação de redes rígidas entre os NTCO-TETA. Em um trabalho recente, Omrani e colaboradores (2019)[60] observaram comportamentos semelhantes em nanofluidos aquosos contendo NTCO com características e propriedades físico-químicas diferentes. No entanto, Shahsavani e colaboradores (2018)[141] observaram comportamentos pseudoplásticos em NTCO dispersos numa mistura água/etilenoglicol, e em intervalos de taxa de cisalhamento similares aos reportados neste trabalho.

Adicionalmente, o comportamento reológico dos nanofluidos contendo NTCO-TETA foi ajustado utilizando um modelo reológico de lei de potência ($\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$) com η a viscosidade, m o índice de consistência e n o índice de fluxo; e os dados ajustados (linhas segmentadas) foram plotados junto com os dados experimentais (símbolos abertos) nas **Figuras 19(a)** e **19(c)**, respectivamente. Nota-se que o modelo aplicado se ajusta bem aos dados experimentais na faixa de concentração entre 2000 e 5000 ppm. No entanto, a 1000 ppm o modelo não se ajusta muito bem aos dados experimentais sendo mais evidente em altas taxas

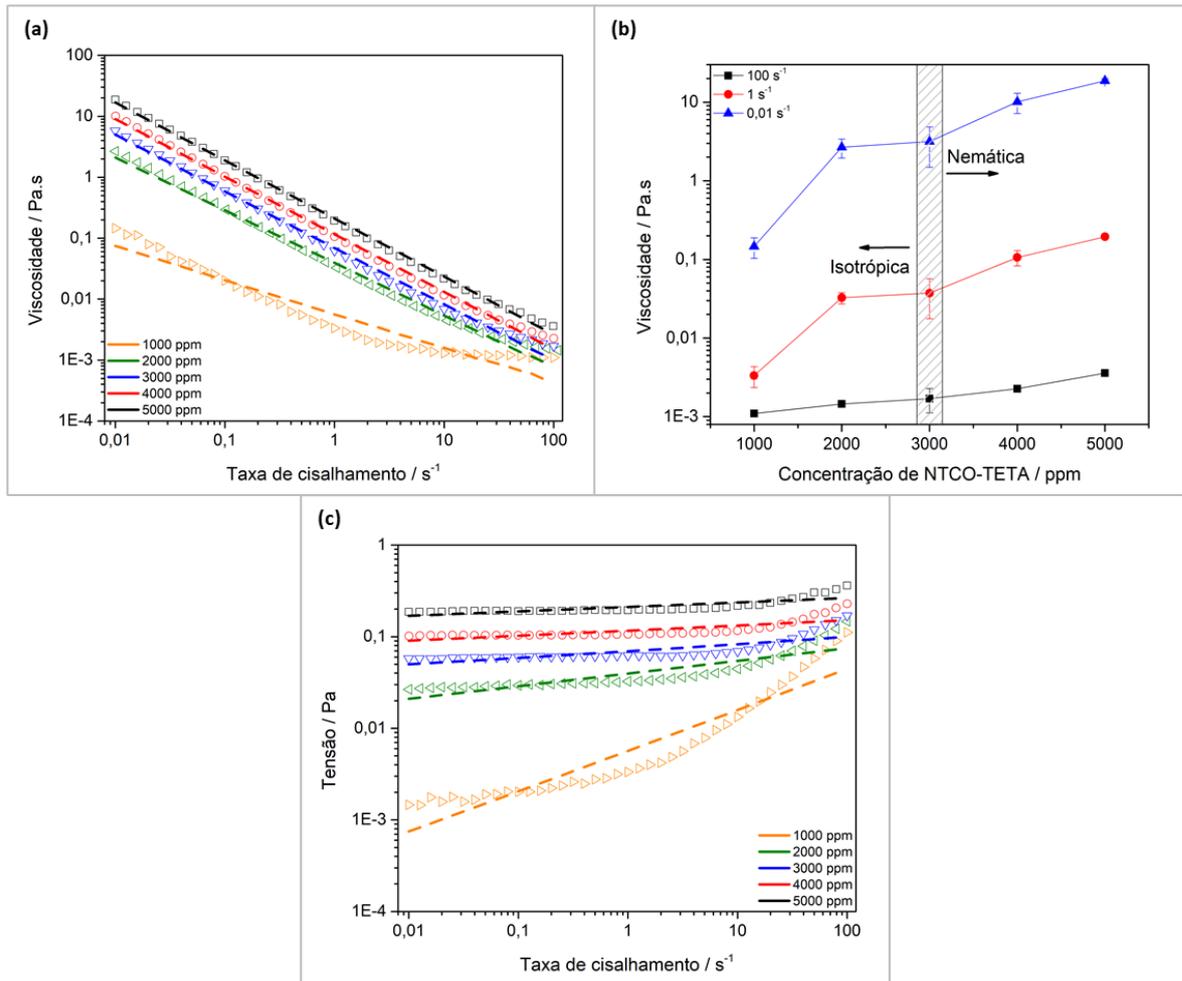


Figura 19 - (a) curvas de viscosidade de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função da taxa de cisalhamento. (b) variação da viscosidade de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função da concentração. (c) curvas de tensão de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA em função da taxa de cisalhamento. Os símbolos abertos e linhas segmentadas representam os dados experimentais e ajustados, respectivamente. Todas as medidas foram feitas a 25 °C.

de cisalhamento, isto é, na região Newtoniana. Além disso, em reologia em regime permanente, n é uma medida da pseudoplasticidade do material. Nesse sentido, para $n = 1$ a viscosidade torna-se constante e, portanto, o fluido exibe comportamento Newtoniano, enquanto para $n < 1$, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento tendo como resultado um comportamento pseudoplástico[142]. Como listado na **Tabela 7**, n diminui de 0,4526 (1000 ppm) para 0,0487 (5000 ppm) o que permite confirmar que à medida que a concentração aumenta, nanofluidos contendo NTCO-TETA exibem comportamento cada vez mais pseudoplástico.

Tabela 7 - Parâmetros ajustados obtidos a partir da lei de potências ($\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$) para nanofluidos contendo NTCO-TETA.

Concentração / ppm	m	n
1000	0,0057	0,4526

2000	0,0396	0,1393
3000	0,0693	0,1060
4000	0,1163	0,0588
5000	0,2111	0,0487

Propriedades em regime oscilatório

A **Figura 20** mostra os resultados do estudo por reologia oscilatória de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA a 25 °C. Na **Figura 20(a)**, que apresenta as varreduras de deformação oscilatória de nanofluidos contendo NTCO-TETA a uma frequência de 10 rad.s⁻¹, observa-se que os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') aumentam com a concentração ao longo da faixa de deformação estudada. Este comportamento é devido a que quanto maior a concentração de NTCO-TETA, maior será a tensão oscilatória requerida para quebrar as redes e estruturas formadas entre os NTCO-TETA. Por outro lado, nota-se que $G' > G''$ em baixas deformações, e $G' < G''$ em altas deformações, o que indica um comportamento típico de materiais viscoelásticos[143]. Além disso, o ponto onde $G' = G''$ ocorre em deformações intermediárias e mostra a transição do estado sólido para o estado líquido à medida que a deformação aumenta, começando em 2,4% (1000 ppm) até 20,5% (5000 ppm). Em um trabalho semelhante, Kinloch e colaboradores (2002)[144] reportaram o ponto de transição em aproximadamente 10% para dispersões concentradas de NTC, valor que é característico de sistemas floculados. Adicionalmente, nota-se que para cada nanofluido, G' exibe região viscoelástica linear (LVR) até 0,1% (4000 e 5000 ppm) e até 1,1% (2000 e 3000 ppm), com exceção do nanofluido de 1000 ppm, no qual a região LVR não é bem definida, pois G' é dependente da deformação ao longo do intervalo estudado, o que indica um fraco comportamento viscoelástico da amostra. No entanto, acima do LVE, nanofluidos contendo NTCO-TETA entre 2000 e 5000 ppm são dependentes da deformação aplicada o que significa que as redes e estruturas formadas inicialmente foram quebradas irreversivelmente[139].

As **Figuras 20(b)** e **20(c)** mostram as varreduras de frequência angular de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA a 25 °C. A fim de garantir a preservação da estrutura dos NTCO-TETA, as varreduras de frequência foram obtidas dentro da LVR a uma deformação oscilatória constante de 0,1%. Para nanofluidos contendo 1000 ppm não foi possível obter uma varredura completa devido ao seu fraco comportamento viscoelástico, o que dificultou a coleta de dados oscilatórios confiáveis em baixas frequências. No entanto, para as outras concentrações (2000 até 5000 ppm), tanto G' (**Figura 20(b)**) como G'' (**Figura 20(c)**), tendem

a permanecer constantes em baixas frequências, isto é, de 0,1 até 10 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, o qual está associado a uma estrutura típica de gel. Acima de 10 s^{-1} , G' e G'' tornam-se dependentes da frequência, indicando que as redes formadas pelos NTCO-TETA não conseguem resistir aos valores de frequência aplicada e, portanto, quebram-se com o aumento desta. Resultados viscoelásticos semelhantes foram observados por Vallés e colaboradores (2014)[140] em nanofluidos contendo óxido de grafeno. Por outro lado, nota-se que $G' > G''$ ao longo de toda a faixa de frequência estudada, o que significa que a componente elástica domina sobre a componente viscosa, permitindo afirmar que nanofluidos contendo NTCO-TETA apresentam comportamento viscoelástico típico de sólidos[144].

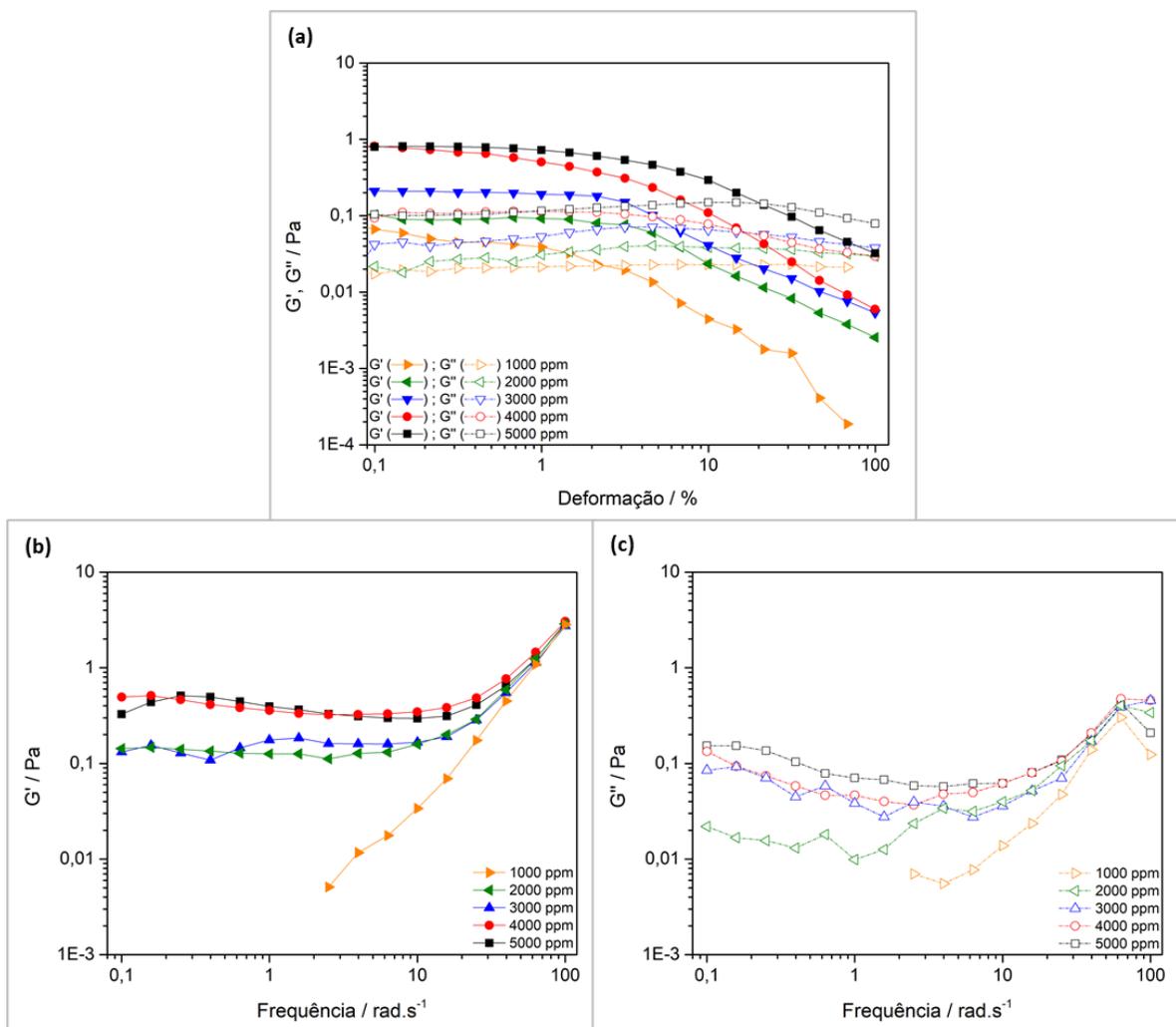


Figura 20 - (a) varreduras de deformação oscilatória de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA obtidas a uma frequência constante de 10 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) variação em função da frequência de G' e (c) variação em função da frequência de G'' , de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA a uma deformação constante de 0,1%. Todas as varreduras foram obtidas a 25 °C.

Microscopia Óptica

Com o objetivo de complementar os resultados reológicos, imagens de microscopia óptica (**Figura 21**) foram obtidas a fim de acompanhar o estado de agregação de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA, assim como a formação, crescimento e propagação de clusters. A 1000 ppm (**Figura 21(a)**), pequenos pontos escuros de forma irregular são evidentes, indicando que uma parte dos NTCO-TETA começam a se agregar e formar estruturas ordenadas locais. À medida que a concentração aumenta (2000 ppm), uma parte destes agregados começam a se juntar resultando na formação de pequenos clusters de NTCO-TETA, como indicado pelas setas amarelas na **Figura 21(b)**. A 3000 ppm (**Figura 21(c)**), clusters de maior tamanho são formados (quadrados amarelos) indicando a presença de grandes agregados de nanoestruturas de carbono aleatoriamente distribuídos ao longo da amostra. Além disso, outras regiões com agregados de NTCO-TETA de menor tamanho ainda são evidentes, sugerindo a coexistência de dois diferentes estados de agregação, o que pode explicar a mudança na resposta viscosa observada na **Figura 19(b)**. Na **Figura 21(d)**, os clusters de maior tamanho (4000 ppm) começam a se espalhar indicando a propagação da fase mais concentrada ao longo da amostra e minimizando o movimento Browniano. Finalmente, a 5000 ppm (**Figura 21(e)**), observa-se um estado de agregação predominante com clusters de tamanho considerável, na qual os NTCO-TETA exibem estrutura altamente agregadas. Além disso, notam-se regiões irregulares com contrastes escuros e claros (quadrado amarelo), o que se associa a uma estrutura típica de Schlieren a qual é comumente observada em cristais líquidos. É interessante destacar que estes resultados obtidos estão em concordância com os reportados pelo Song e Windle (2005)[145], quem foram pioneiros na caracterização do ordenamento molecular e comportamento orientacional de nanotubos de carbono.

5.1.11 Reologia de nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA

As **Figuras 22(a)** e **22(b)** mostram as curvas de viscosidade e tensão, respectivamente, de soluções aquosas de HPAM em função da taxa de cisalhamento, a 25 °C e em diferentes concentrações. Como esperado, a viscosidade de soluções aquosas de HPAM diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, o qual está associado a um comportamento pseudoplástico. Este fenômeno é devido ao desemaranhamento das cadeias da HPAM, assim como à quebra das redes poliméricas que não conseguem se manter devido à deformação progressiva imposta pelo reômetro, tendo como resultado um alinhamento gradual das cadeias na direção do fluxo[146]. Além disso, à medida que a concentração de HPAM aumenta, a sua viscosidade e

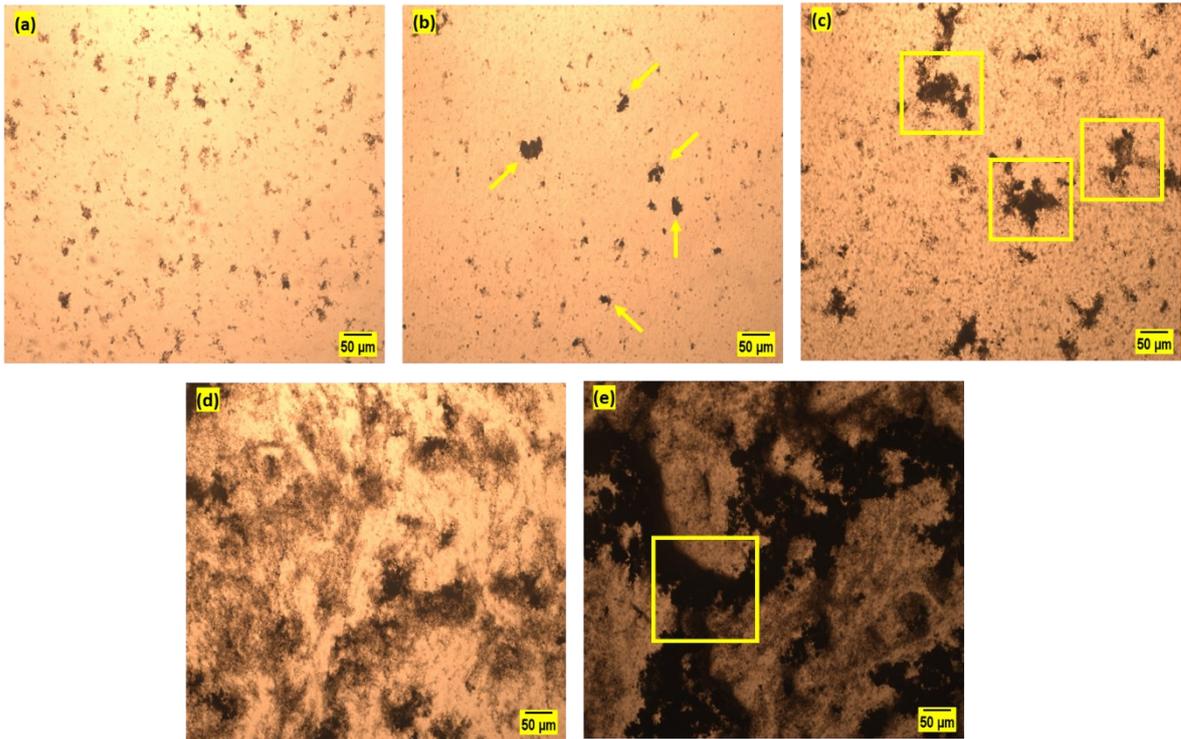


Figura 21 - Micrografias ópticas de nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA mostrando a evolução dos estados de agregação, assim como a formação, crescimento e propagação de clusters em: (a) 1000 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 3000 ppm, (d) 4000 ppm e (e) 5000 ppm.

tensão aumentam também, atingindo valores de até uma ordem de grandeza a mais entre a menor e a maior concentração. Resultados semelhantes foram observados por Gao e colaboradores (2013)[147] sob condições similares de concentração e temperatura, porém, empregando tempos maiores de agitação (48 h) durante o preparo das soluções aquosas de HPAM.

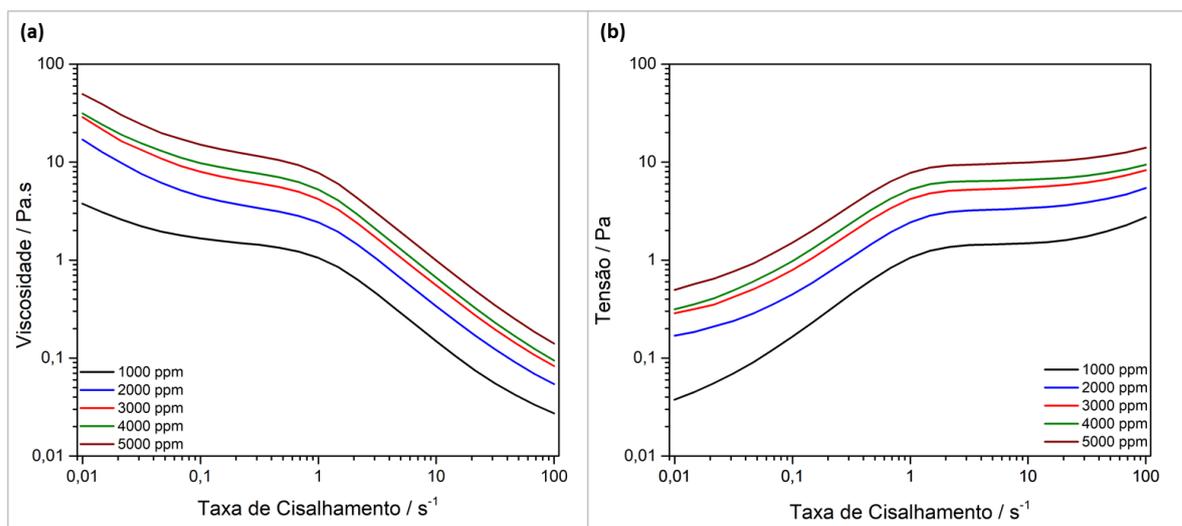


Figura 22 - Curvas de (a) viscosidade e (b) tensão, em função da taxa de cisalhamento de soluções aquosas de HPAM em concentrações de 1000 ppm (linhas pretas), 2000 ppm (linhas azuis), 3000 ppm (linhas vermelhas), 4000 ppm (linhas verdes) e 5000 ppm (linha marrons), obtidas a 25 °C.

A **Figura 23** mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de soluções aquosas e salinas de HPAM, assim como de nanofluidos contendo NTCO-TETA obtidas a 25 °C (**Figura 23(a)**) e 70 °C (**Figura 23(b)**). Nota-se que as três amostras estudadas apresentam comportamentos característicos de fluidos pseudoplásticos ao longo de todo o intervalo de deformação estudado, tanto a 25 como a 70 °C. No caso dos NTCO-TETA, esse comportamento é devido à quebra das interações partícula-partícula entre eles[140]. No caso da HPAM, a queda na sua viscosidade é devida à quebra das associações hidrofóbicas intermoleculares[90]. Por outro lado, percebe-se que ao longo de toda a faixa de deformação estudada, nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA exibiram viscosidades semelhantes em relação à solução salina de HPAM o qual chamou a atenção pois não foram observados ganhos significativos na viscosidade. Acredita-se que, pelo fato de a varredura de taxa de cisalhamento ser uma análise rápida, o tempo de cisalhamento entre ponto e ponto não foi o suficiente para promover a interação entre os NTCO-TETA e a HPAM. Por isso, nas análises posteriores fixou-se a taxa de cisalhamento durante um tempo de 30 min e foi estudada a resposta viscosa nos nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA.

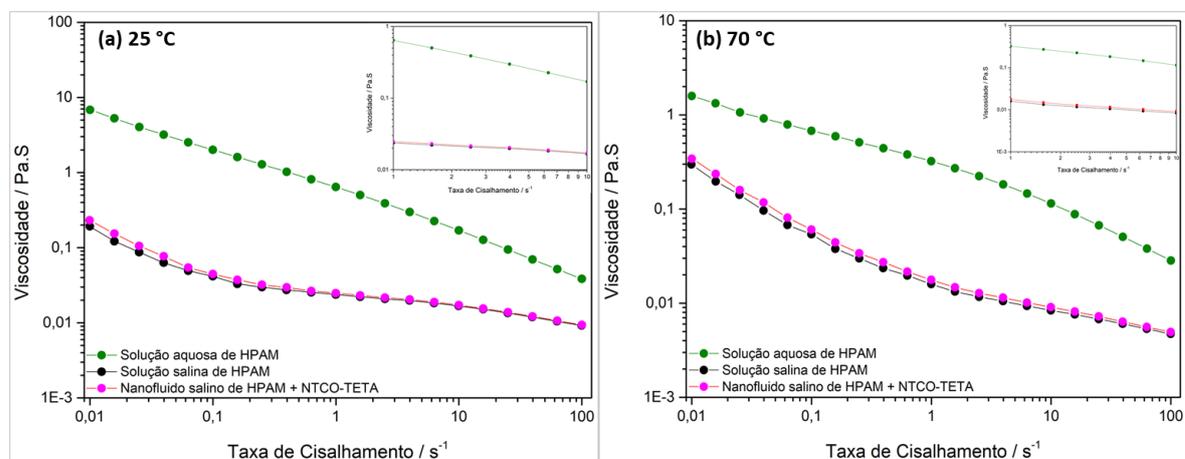


Figura 23 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a: (a) 25 °C e (b) 70 °C), de solução aquosa de HPAM (1000 ppm) (linhas verdes), solução salina (0,6 mol.L⁻¹) de HPAM (1000 ppm) (linhas pretas), nanofluido salino de HPAM (1000 ppm) + 1% NTCO-TETA (linhas roxas).

A **Figura 24** mostra os valores de viscosidade obtidos a uma taxa de cisalhamento constante de 7,34 s⁻¹ e em três valores de temperatura diferentes para soluções aquosas e salinas de HPAM, nanofluidos contendo NTCO-TETA e nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA. O objetivo deste experimento foi avaliar a tanto a influência dos sais, como o efeito da temperatura no nanofluido final com o intuito de considerar a sua aplicação em processos de IOR. Nesse sentido, a escolha tanto da taxa de cisalhamento como do intervalo de temperatura teve como objetivo estudar a resposta viscosa das amostras preparadas em condições de

reservatório de petróleo e gás[45]. Nota-se que a que todas as amostras avaliadas são dependentes da temperatura, pois a sua viscosidade diminui com o aumento desta. No caso das soluções aquosas de HPAM (barras verdes), a sua viscosidade cai de 0,16 Pa.S (25 °C) para 0,12 Pa.S (70 °C), o que equivale a uma queda de 24%. Essa queda da viscosidade, como já explicado na **Figura 23**, é devida à quebra das associações hidrofóbicas intermoleculares[90]. Quando adicionados os sais na solução de HPAM (barras pretas), observa-se uma queda abrupta na sua viscosidade a qual é mais pronunciada à medida que a temperatura aumenta, quando comparada com a solução de HPAM sem sais. Como já explicado, os íons Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} da solução salina ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) promovem uma diminuição nas ligações intramoleculares e intermoleculares entre as cadeias do polímero através de um efeito de blindagem nas unidades monoméricas carregadas da HPAM, o que leva a uma aproximação entre as cadeias poliméricas vizinhas[108, 148, 149].

Por outro lado, observa-se que a viscosidade dos nanofluidos contendo NTCO-TETA (barras azuis) é consideravelmente menor à viscosidade das soluções aquosas e salinas de HPAM. Além disso, nota-se uma queda de $8,5 \times 10^{-4}$ para $5,0 \times 10^{-4}$ Pa.S quando a temperatura aumentou de 25 para 70 °C, o que equivale a uma queda de 41%. Essa queda pode ser explicada pelo fato de que, com o aumento progressivo da temperatura, as interações de van der Waals responsáveis pela formação de redes entre os NTCO-TETA são enfraquecidas gradualmente, tendo como resultado NTCO-TETA alinhados e com menor resistência a deformação imposta pelo reômetro[141]. Finalmente, quando adicionados 1% (10 ppm) de NTCO-TETA na solução salina de HPAM (barras roxas), observa-se um efeito positivo na viscosidade da solução polimérica nas três temperaturas estudadas. Vale a pena esclarecer que a concentração de 1% (10 ppm) de NTCO-TETA foi calculada em função da concentração do polímero de HPAM e não da solução. Nesse sentido, nota-se que nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA apresentam valores de viscosidade 48% (25 e 45 °C) e 39% (70°C) superiores, quando comparadas com as viscosidades da solução salina de HPAM. Sugere-se que o motivo deste aumento seja devido à formação de redes e estruturas complexas entre a HPAM e os NTCO-TETA[131]. Além disso, acredita-se que um aumento na temperatura, promoverá a formação de interações físicas entre os grupos funcionais presentes na superfície dos NTCO-TETA e os monômeros de acrilamida e ácido acrílico que conformam a HPAM, devido a sua natureza polieletrólítica[45, 90].

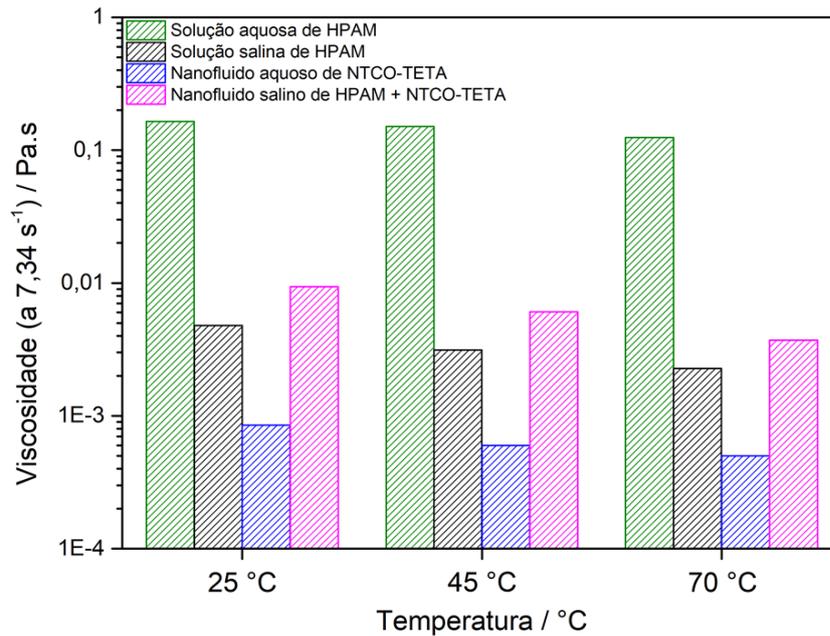


Figura 24 - Variação da viscosidade em função da temperatura a uma taxa de cisalhamento constante de $7,34 \text{ s}^{-1}$ para: solução aquosa de HPAM (1000 ppm) (barras verdes), solução salina ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de HPAM (1000 ppm) (barras pretas), nanofluido aquoso de NTCO-TETA (1000 ppm) (barras azuis) e nanofluido salino de HPAM + 1% de NTCO-TETA (barras roxas).

Por último, foi realizado um estudo de envelhecimento durante 99 dias com o intuito de analisar a resposta viscosa em nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA preparados e armazenados sob condições de reservatório de petróleo e gás. A **Figura 25** mostra as variações das viscosidades em nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA com concentrações de NTCO-TETA de 0,5% (5 ppm) (barras verdes) e 1,0% (10 ppm) (barras roxas), assim como em uma solução salina de HPAM de referência (barras laranjas) obtidas a 70 °C e $7,34 \text{ s}^{-1}$. Observa-se um leve aumento na viscosidade nas três amostras do dia 1 para o dia 2, o qual está relacionado ao balanço das associações intra e intermoleculares do polímero durante as primeiras horas do envelhecimento[90, 118]. Por outro lado, nota-se uma diminuição progressiva da viscosidade em todas as amostras estudadas a partir do dia 2 de envelhecimento, a qual tendeu a ser constante a partir do dia 71. Esse comportamento de queda e posterior estabilização da viscosidade está associado a fenômenos de hidrólise dos grupos acrilamida da HPAM, assim como à quebra das redes poliméricas responsáveis por oferecer resistência ao cisalhamento[90].

Após uma semana de envelhecimento (dia 8), nanofluidos contendo 1,0% (10 ppm) de NTCO-TETA mostraram uma viscosidade 22% superior à viscosidade da solução salina de HPAM de referência. Após o primeiro mês de envelhecimento (dia 29), foram observados ganhos de viscosidade de 22% e 23% em nanofluidos contendo 0,5% (5 ppm) e 1,0% (10 ppm),

respectivamente. Já, no dia 99 de envelhecimento, nanofluidos contendo 0,5% (5 ppm) e 1,0% (10 ppm) de NTCO-TETA, apresentaram uma viscosidade 9% e 14% maior em relação à viscosidade da HPAM de referência. Como observado, o sistema composto por 1,0% (10 ppm) de NTCO-TETA apresentou ganhos em viscosidade em relação ao sistema de referência ao longo de todo o estudo de envelhecimento o que sugere a sua utilização como um eventual fluido de recuperação de petróleo.

Outros autores têm reportado estudos de envelhecimento reológico envolvendo HPAM e diversas nanopartículas com resultados e fenômenos semelhantes aos observados neste trabalho[45, 91, 105]. Por exemplo, Rashid e colaboradores (2011)[130] realizaram um estudo de envelhecimento de soluções salinas (5 %m/m NaCl) contendo HPAM durante 90 dias a 80 °C. Neste trabalho, os autores observaram que a viscosidade da solução de HPAM diminuiu rapidamente em função do tempo, passando de 22 cP no primeiro dia para ~1 cP no último dia de envelhecimento. Em outro trabalho, Hu e colaboradores (2017)[90] incorporaram nanopartículas de SiO₂ (0,8 %m/m) em soluções salinas (8 %m/m) de HPAM, e submeteram ao envelhecimento durante 12 dias a 80 °C. Após o envelhecimento, eles encontraram que a viscosidade de nanofluidos contendo SiO₂ foi aproximadamente 5 vezes maior ($\eta \sim 7,5$ cP) à viscosidade da solução de HPAM de referência ($\eta \sim 1,7$ cP).

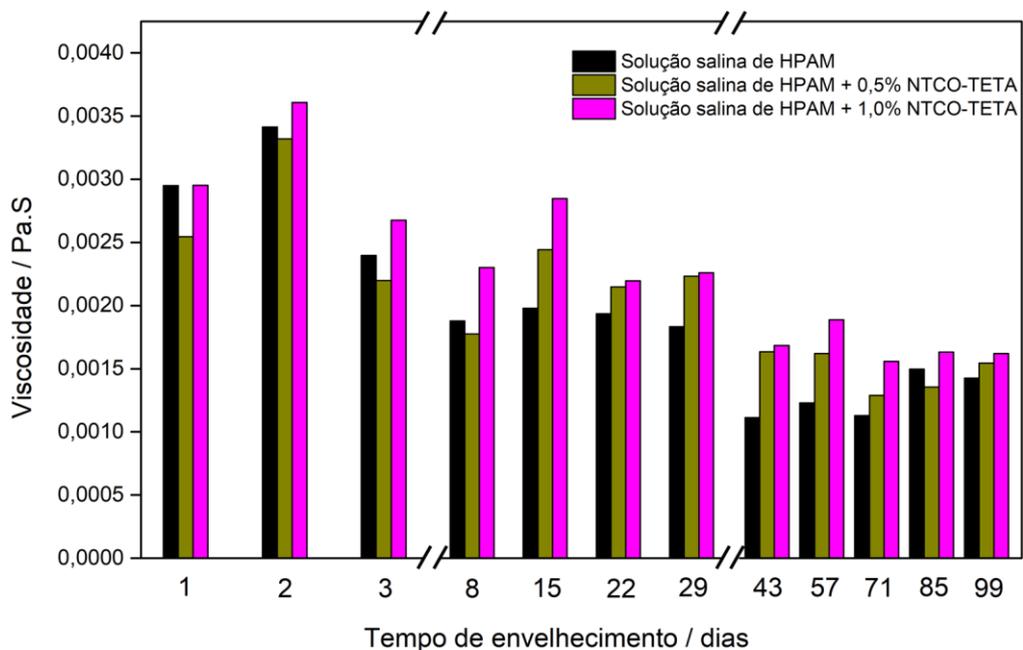


Figura 25 - Variação da viscosidade em função do tempo de envelhecimento de soluções salinas de HPAM (barras laranjas), nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA (0,5%) (barras verdes) e nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA (1,0 %) (barras roxas) obtidas a 70 °C.

Considerações Finais da Série 1: NTCO-TETA

Como considerações finais da Série 1, é possível afirmar que, a partir dos resultados obtidos, a inserção de grupos amina na estrutura dos nanotubos de carbono foi conduzida com sucesso e, portanto, foram estabelecidas as bases para uma metodologia confiável de aminação de NTC com TETA. Nessa ordem de ideias, os NTCO-TETA produzidos com o auxílio do micro-ondas apresentaram excelentes propriedades químicas e estruturais, como confirmado pelas análises de CHN, TG/DTG, FTIR, DRX e Raman. Adicionalmente, foi evidenciada a estrutura de multicamadas assim como a morfologia cilíndrica dos nanotubos de carbono, mesmo após as reações de oxidação e posterior aminação, como evidenciado nas micrografias de MET e Crio-MET, assim como a natureza hidrofílica dos NTCO-TETA quando em contato com a água (ângulo de contato). As propriedades coloidais dos nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA mostraram tamanhos aparentes de partícula na escala nanométrica e valores de carga superficial dentro da região de estabilidade coloidal.

Por outro lado, através da reologia e com auxílio da microscopia óptica, foi possível caracterizar o ordenamento espacial dos nanofluidos de carbono mediante a identificação das fases isotrópicas e nemáticas, além dos diferentes estados de agregação e formação de clusters. Adicionalmente, foi confirmada a influência positiva dos NTCO-TETA na viscosidade de nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA sob condições de reservatório de petróleo e gás, o que permite a sua eventual utilização como fluidos de recuperação de petróleo.

5.2 SÉRIE 2: GO-TETA

Caracterizações Físico-químicas do GO-TETA

5.2.1 Análise Elementar

Análises elementares por CHN do GO-TETA, assim como de seus precursores (Gr e GO), foram feitas em triplicata e os valores obtidos são listados na **Tabela 8**. No caso do Gr, é possível observar um teor na %C, %H e %N de 52,15%, 0,27% e 0,29%, respectivamente. O teor restante, de aproximadamente 47,29%, está associado à presença de sílica, silicatos e outros minerais provenientes do processo de extração e obtenção do material, como confirmado no espectro de EDS apresentado na **Figura D1** do **Apêndice D**. No caso do GO, o teor de %C observado é de 49,94%, com uma massa faltante para 100% de 47,33%, associado à presença de grupos oxigenados, os quais foram introduzidos durante o processo de oxidação[65]. Nesta etapa não é observada a presença de outros minerais em amostras de GO, pois eles saíram durante os processos de lavagem e ajuste de pH, como confirmado nas caracterizações posteriores. Por outro lado, percebe-se um aumento no teor de %C de 49,94% (GO) para 55,65% (GO-TETA), o que sugere uma redução no grau de oxidação do grafeno causada pela TETA durante a reação de aminação[43]. Além disso, observa-se um aumento no teor de %N de 0,20% (GO) para 12,2% (GO-TETA) após a reação de aminação, o que sugere a inserção de grupos amina na estrutura do grafeno.

Tabela 8 - Composição elementar percentual por CHN para o Gr, GO e GO-TETA.

Amostra	%C	%H	%N
Gr	52,15 ± 0,00	0,27 ± 0,03	0,29 ± 0,00
GO	49,94 ± 0,00	2,44 ± 0,22	0,20 ± 0,07
GO-TETA	55,65 ± 0,11	3,51 ± 0,13	12,21 ± 0,00

5.2.2 Análises Termogravimétricas

A **Figura 26** mostra as curvas TG/DTG do GO-TETA juntamente com a de seus precursores (Gr e GO) onde observam-se três regiões de perda de massa ao longo da faixa de temperatura estudada. A primeira região compreendida entre 40 e 120 °C mostra a evaporação de moléculas de água (umidade) presente nas amostras. Na segunda região (120 – 400 °C) é possível observar a degradação térmica dos diferentes grupos oxigenados e dos grupos amina presentes nas amostras de GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde). A última região compreendida entre 400 e 1000 °C está associada à degradação térmica das nanoestruturas de composição carbonosa[43]. Para o Gr de partida (linha preta), é possível observar uma estabilidade térmica de sua estrutura até 600 °C, a qual é superior à estabilidade observada nos

NTC de partida na **Figura 7**. Na região compreendida entre 400 até 1000 °C observa-se uma perda de massa de 70% com uma temperatura máxima de decomposição (T_{md}) em 921 °C, e 28% de resíduo final que está associado à presença de sílica, silicatos e outros minerais provenientes do processo de extração e obtenção do material, porém, são retirados da amostra durante os processos de lavagem posteriores.

Por outro lado, o GO apresenta uma perda de massa de 39% ($T_{md} = 160$ °C) na região de temperatura entre 120 e 400 °C, a qual está relacionada à degradação térmica dos grupos oxigenados inseridos durante o tratamento ácido. Nesse mesmo intervalo de temperatura, o GO-TETA exibe uma perda de massa de 29% ($T_{md} = 285$ °C), a qual está associada à decomposição térmica dos grupos amina da TETA. O motivo pelo qual o GO-TETA apresenta uma perda de massa menor ao GO na mesma região de decomposição térmica, está relacionado à redução parcial do GO causada pela TETA, como indicado por Meng e colaboradores (2017)[33]. Além disso, o aumento observado na porcentagem de perda de massa do GO (36%) para o GO-TETA (62%) na região compreendida entre 400 e 1000 °C, suporta a afirmação colocada acima. Ribeiro e colaboradores (2015, 2013) observaram comportamentos térmicos semelhantes em GO-TEPA[43] e GO-TETA[150], respectivamente.

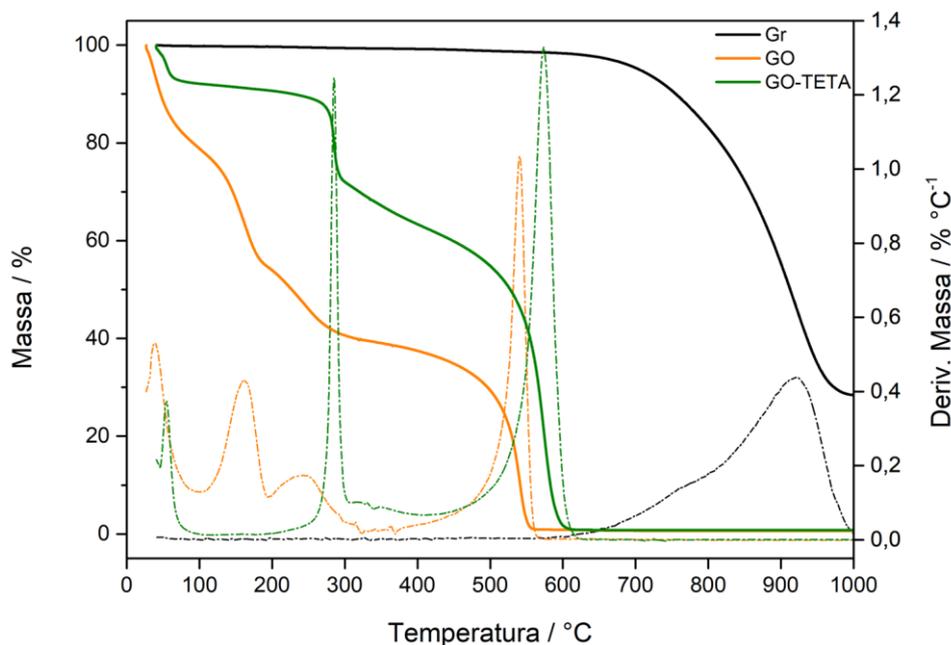


Figura 26 - Curvas TG (linhas contínuas) e DTG (linhas pontilhadas) para amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).

A fim de analisar em detalhe os eventos térmicos nas diferentes faixas de temperatura, a **Tabela 9** lista as perdas de massa e as T_{md} do Gr, GO e GO-TETA.

Tabela 9 - Valores de perda de massa (%) e T_{md} (°C) para os Gr, GO e GO-TETA.

Amostra	Faixa de temperatura / °C						
	(40 – 120)		(120 – 400)		(400 – 1000)		Resíduo / %
	Perda de massa / %	T_{md} / °C	Perda de massa / %	T_{md} / °C	Perda de massa / %	T_{md} / °C /	
Gr	0	N/A	1	335	70	921	
GO	24	40	39	160	36	541	1
GO-TETA	8	55	29	285	62	573	1

5.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Espectros de FTIR de amostras de Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde) são apresentados na **Figura 27**. Nos espectros de Gr e GO observa-se uma banda larga de absorção em 3433 cm^{-1} associada às vibrações dos estiramentos das ligações -OH dos grupos oxigenados presentes no GO, assim como das moléculas de água absorvidas provenientes da umidade do ambiente presentes tanto no Gr como no GO[88, 151]. Adicionalmente, a banda em 1632 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos estiramentos das ligações C=C[88]. As bandas que aparecem entre 2978 e 2796 cm^{-1} nos três espectros estão relacionadas às vibrações dos estiramentos das ligações C-H, enquanto a banda em 1064 cm^{-1} no espectro do GO é atribuída às vibrações dos estiramentos dos grupos C-O[40, 152].

No espectro do GO-TETA percebe-se uma banda larga entre 3695 e 3021 cm^{-1} com um máximo em 3434 cm^{-1} associada às vibrações dos estiramentos das ligações N-H. Observa-se também que esta banda está sobreposta à banda observada nos espectros de Gr e GO em 3433 cm^{-1} , e cuja intensidade diminui no espectro de GO-TETA, indicando assim uma redução na densidade de funções oxigenadas após a reação de aminação. A banda de absorção que aparece em 1652 cm^{-1} é característica das vibrações dos modos de flexão dos grupos -N(R)H da TETA[29]. A banda observada em 1568 cm^{-1} está relacionada às vibrações dos estiramentos das ligações N-H[33]. As bandas exibidas em 1381 e 820 cm^{-1} , estão associadas às vibrações simétricas dos modos de flexão dos grupos amina e dos estiramentos das ligações N-H, respectivamente[29].

5.2.4 Difração de Raios-X

A **Figura 28** apresenta os difratogramas de DRX dos diversos tipos de grafenos estudados. Observa-se que o Gr (linha preta) apresenta um pico intenso e bem definido em 2θ

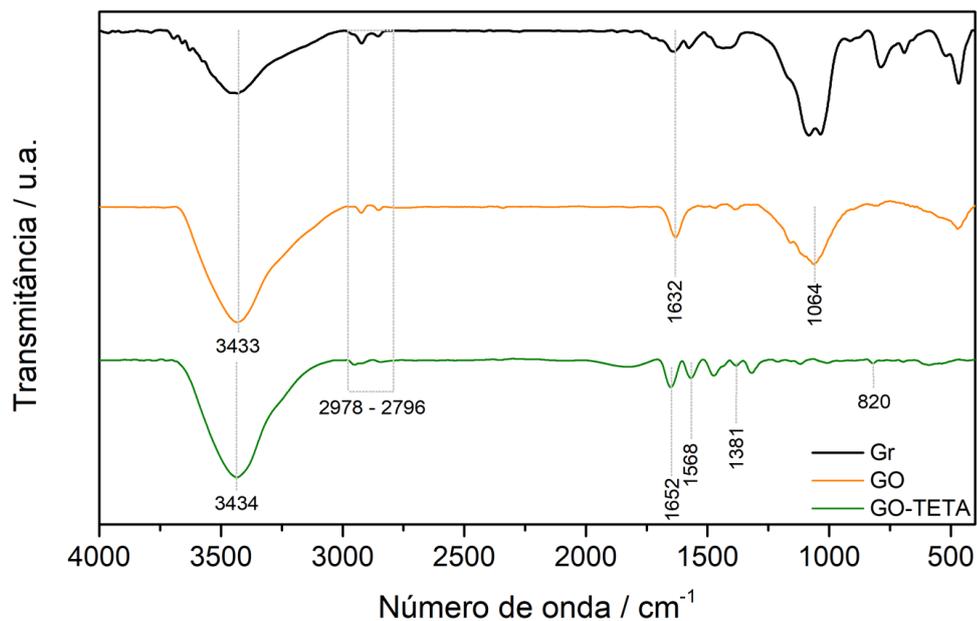


Figura 27 - Espectros de FTIR de amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).

= $26,5^\circ$ associado à sua estrutura lamelar característica (plano 002) com espaçamento interplanar de 0,34 nm[152]. Por outro lado, um pico largo e menos intenso em $2\theta = 8,7^\circ$ com espaçamento interplanar de 1,0 nm é observado no padrão de difração do GO (linha laranja), o qual está relacionado à geração de defeitos estruturais inseridos em forma de funções oxigenadas ao longo do tratamento ácido[75]. No difratograma do GO-TETA (linha verde), esse pico é deslocado para $8,4^\circ$ após a reação de aminação, indicando um aumento na distância interplanar de 1,0 nm para 1,1 nm, como resultado da inserção dos grupos amina do TETA na estrutura do grafeno[151]. Além disso, a aparição de um pico alargado em $2\theta = 23,1^\circ$, equivalente a uma distância interplanar de 0,38 nm, indica a presença de estruturas grafíticas empilhadas o que confirma a redução parcial do GO durante a reação de aminação[29].

5.2.5 Espectroscopia de Raman

A **Figura 29** apresenta os espectros de Raman do Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde) onde é possível avaliar o grau de desordem dos grafenos analisados. Similar ao analisado no espectro de Raman dos nanotubos de carbono, nanomateriais baseados em grafeno exibem dois picos característicos em aproximadamente 1370 e 1596 cm^{-1} os quais correspondem às bandas D e G, respectivamente. A banda D está associada ao modo simétrico A_{1g} e aparece devido à presença de defeitos na forma de átomos de carbono de hibridação sp^3 provenientes dos processos de oxidação e posterior aminação. A banda G aparece devido às vibrações dentro do plano de átomos de carbonos de hibridação sp^2 (modo simétrico E_{2g}).

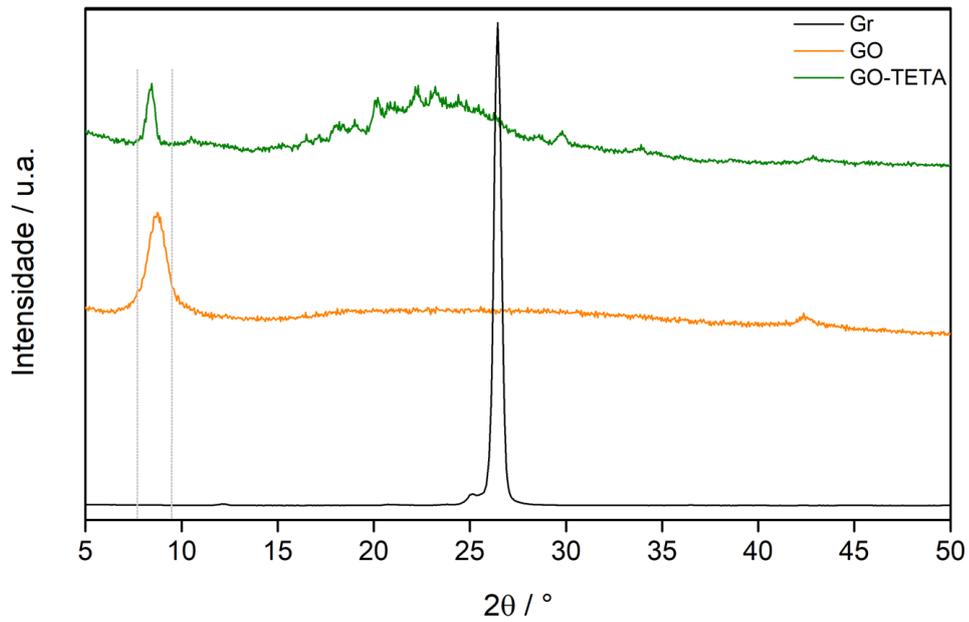


Figura 28 - Difratomogramas de DRX para amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).

Adicionalmente, outras bandas de menor intensidade são observadas em 2717 cm^{-1} (banda 2D), 2971 cm^{-1} (banda D+G) e 3168 cm^{-1} (banda 2G). As bandas 2D e 2G estão relacionadas aos sobretons das bandas D e G, respectivamente, enquanto a banda D+G aparece devido ao modo de combinação das bandas D e G [65]. Por outro lado, a relação das bandas (I_D/I_G) mostra um aumento de 0,25 (Gr) para 0,93 (GO) e 1,00 (GO-TETA), o que significa que o grau de desordem estrutural aumentou após as reações de oxidação e aminação.

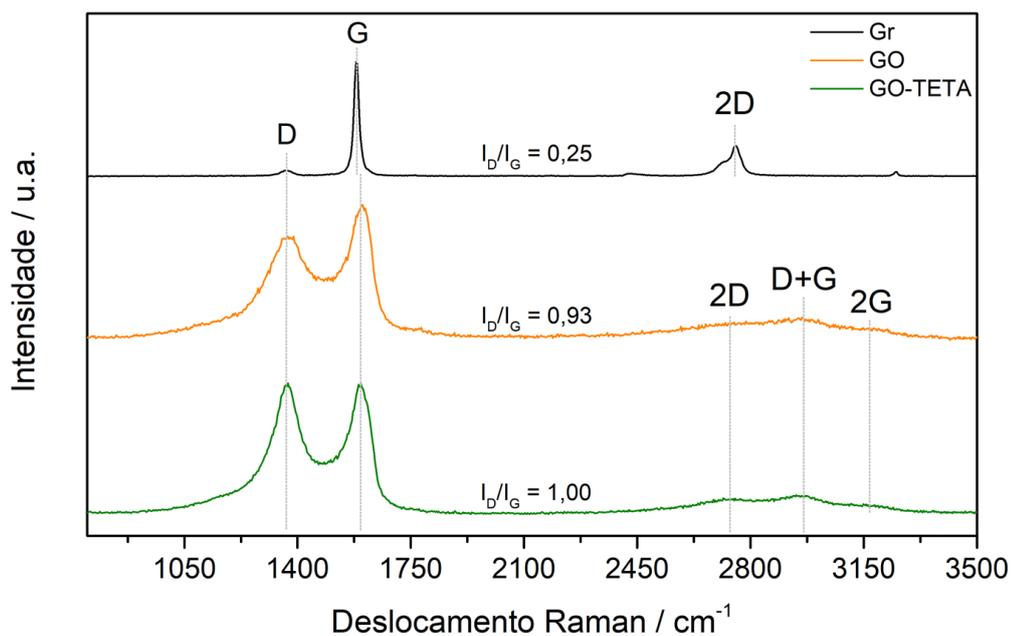


Figura 29 - Espectros de Raman para amostras de: Gr (linha preta), GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde).

5.2.6 Microscopia e Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão

A **Figura 30** apresenta as micrografias de MET em diferentes resoluções para amostras de GO (a-c) e GO-TETA (d-f), onde é possível confirmar a sua morfologia lamelar e de textura fina, assim como a presença de algumas camadas gráficas. Observa-se que amostras de GO e GO-TETA exibem tamanhos laterais entre 401 e 1084 nm (**Figura 30(a)**) e entre 137 e 455 nm (**Figura 30(d)**), respectivamente, os quais são semelhantes aos reportados na literatura[43, 153]. Por outro lado, os contrastes escuros observados na amostra de GO-TETA na **Figura 30(d)** aparecem devido à superposição entre folhas e/ou à dobragem de algumas bordas[76]. Além disso, e como indicado pelas setas amarelas, ambas amostras de grafenos modificados apresentam superfícies irregulares e amorfas nas suas bordas, como consequência da presença de defeitos estruturais gerados a partir das reações de oxidação e aminação.

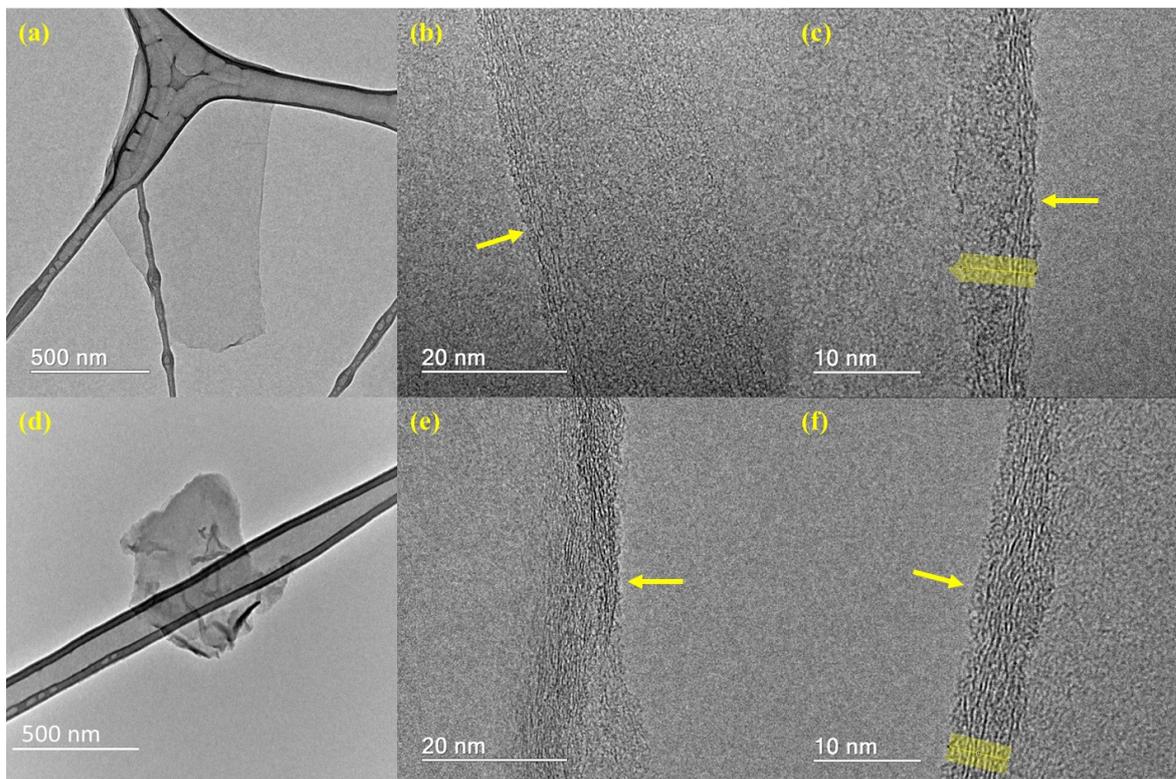


Figura 30 - Micrografias de MET para amostras de: (a-c) GO e (d-f) GO-TETA.

A fim de complementar a discussão das imagens de MET, a **Figura 31** mostra os perfis em tons cinzas obtidos no Software ImageJ Fiji para as amostras de GO (linha laranja) e GO-TETA (linha verde), os quais foram gerados ao longo das seleções retangulares em amarelo mostradas nas micrografias **30(c)** e **30(f)**, respectivamente. Vale a pena dizer que, embora esta ferramenta não permita calcular o número exato de camadas gráficas, pois estas dependem do posicionamento das folhas em relação ao feixe de elétrons do microscópio, ela permite obter

uma estimativa através da análise dos tons de cinzas obtidas. Nesse sentido, é possível observar que as amostras de GO (**Figura 31(a)**) apresentam entre 5 e 6 camadas gráficas, enquanto amostras de GO-TETA (**Figura 31(b)**) apresentam entre 6 e 7 camadas gráficas, o que confirma a natureza de multicamada dos grafenos analisados. Resultados semelhantes foram obtidos por Ribeiro e colaboradores (2013)[150] porém, em amostras de GO-TEPA.

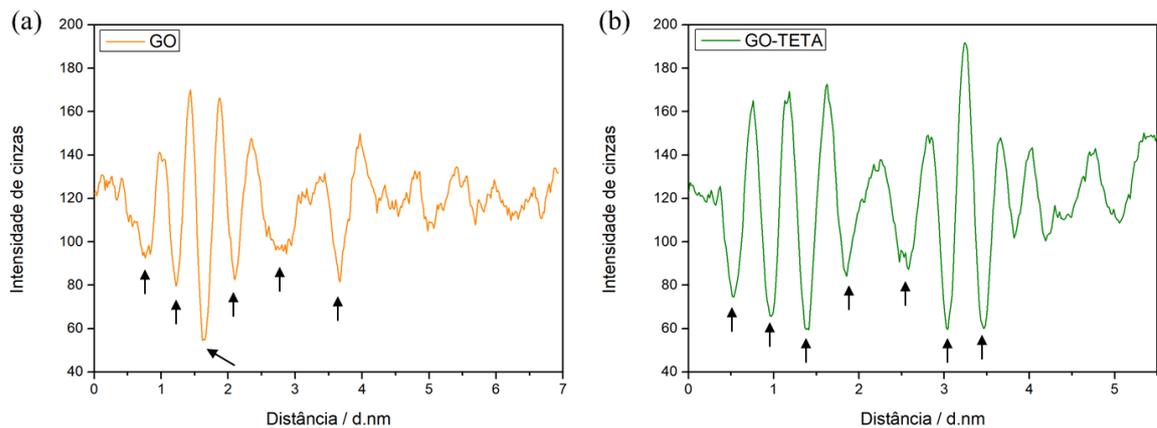


Figura 31 - Perfis de intensidade de cinzas para amostras de: (a) GO e (b) GO-TETA.

Por outro lado, a **Figura 32** mostra as imagens de Crio-MET para amostras GO-TETA onde é possível analisar a sua organização espacial quando em suspensão. Observa-se que após a reação de aminação, as nanofolhas de grafeno mantiveram a sua estrutura bidimensional característica o que confirma que os processos de oxidação e posterior aminação foram não destrutivos. Adicionalmente, a presença de algumas nanofolhas sobrepostas é observada com tamanhos laterais da ordem de alguns micrômetros.

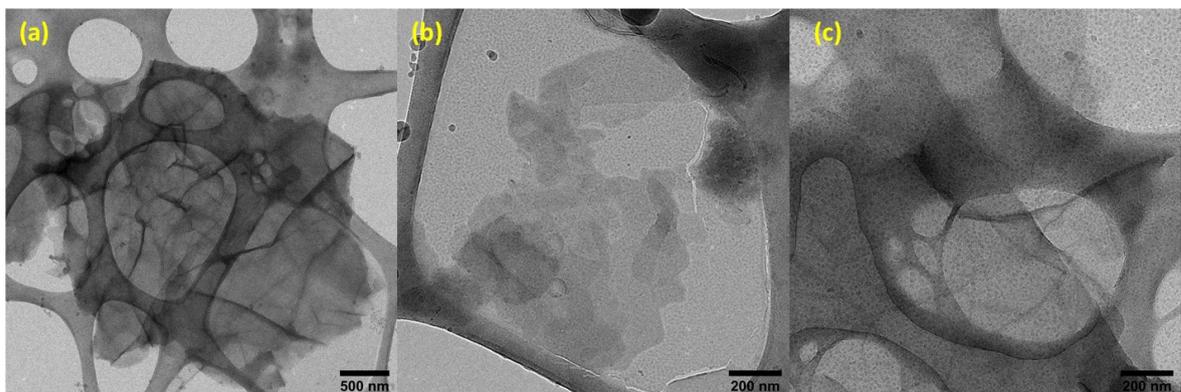


Figura 32 - Micrografias de Crio-MET de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA.

5.2.7 Ângulo de Contato

A **Figura 33** apresenta os ângulos de contato de filmes de GO-TETA em diferentes concentrações, assim como do substrato de SiO₂ usado como referência. Como já discutido no item 5.1.7, o substrato de SiO₂ de referência (**Figura 33(a)**) exibe um ângulo de contato de 59,3° o que confirma a sua natureza hidrofílica. Por outro lado, é evidente que mudanças na concentração no filme de GO-TETA tem uma influência considerável na sua rugosidade e, portanto, na interação do GO-TETA com a água. A 1000 ppm (**Figura 33(b)**) e 2000 ppm (**Figura 33(c)**), filmes de GO-TETA apresentam ângulos de contato de 40,0° e 34,1°, respectivamente, mostrando que a nanoestrutura de carbono é mais polar do que o substrato de SiO₂. À medida que a concentração de GO-TETA aumenta, o caráter hidrofílico aumenta exibindo valores de ângulo de contato de 10,7° (3000 ppm) e 8,8° (4000 ppm), como mostrado nas **Figuras 33(d)** e **33(e)**, respectivamente. A 5000 ppm (**Figura 33(f)**), filmes de GO-TETA exibem comportamento superhidrofílico com ângulo de contato de 4,2°. Este fenômeno pode ser explicado de maneira semelhante ao explicado para os NTC no sentido de que, quanto maior a concentração de GO-TETA no filme, maior será a densidade de grupos amina presentes no substrato de SiO₂ resultando numa excelente hidrofobicidade do GO-TETA.

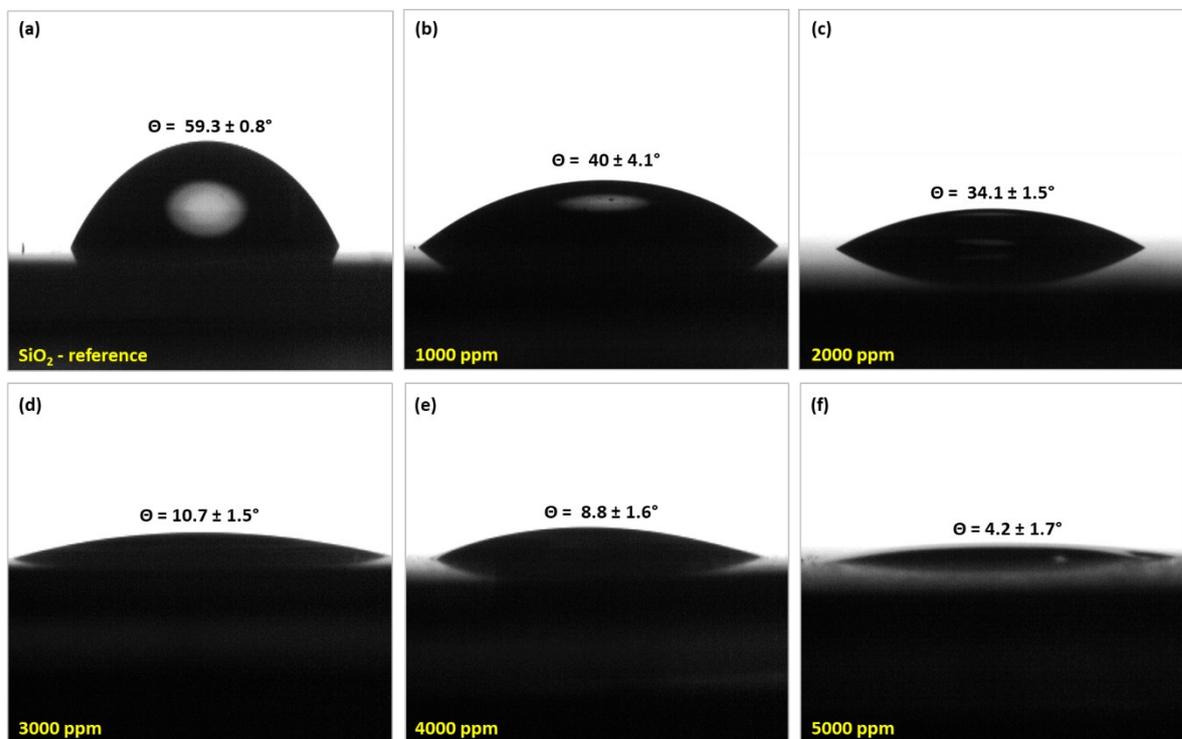


Figura 33 - Ângulos de contato de filmes de GO-TETA em: (a) 0 ppm – referência, (b) 1000 ppm, (c) 2000 ppm, (d) 3000 ppm, (e) 4000 ppm e (f) 5000 ppm.

Estudo Coloidal de Nanofluidos contendo GO-TETA

5.2.8 Espalhamento de Luz Dinâmico e Eletroforético

A **Figura 34** apresenta os resultados do estudo coloidal por DLS (**34(a-c)**) e ELS (**34(d-f)**) de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função do pH, temperatura e concentração. Em geral, nanofluidos compostos por grafeno apresentam três faixas de tamanho aparente de partícula sendo elas: $D_h < 200$ nm, D_h entre 200 e 1000 nm e, $D_h > 1000$ nm[61]. Além disso, é importante destacar que estes tamanhos aparentes são fortemente dependentes das condições físicas e químicas e, portanto, a intensidade do laser espalhado e as populações podem variar ligeiramente. Como já reportamos anteriormente[75], populações com $D_h < 200$ nm aparecem devido ao posicionamento das bordas (espessura) do grafeno na direção do laser espalhado, enquanto populações com D_h entre 500 e 1000 nm surgem devido à presença de nanofolhas de grafeno, assim como de alguns clusters de tamanhos nanométricos. Além disso, populações com $D_h > 1000$ nm estão associadas à incidência do laser sobre nanofolhas de grafeno de tamanhos micrométricos, mas também sobre nanofolhas que se encontram sobrepostas umas com outras.

A **Figura 34(a)** mostra os valores de tamanho aparente de partícula em função do pH obtidos a 100 ppm e 25 °C. Em pH 3 é observada uma população como D_h de $(1258,7 \pm 105,3)$ nm, a qual aumenta progressivamente para $(1350,1 \pm 134,9)$ nm e depois para $(1482,9 \pm 174,7)$ nm quando o pH atinge 7 e 10, respectivamente, o que permite confirmar que, em condições ácidas, nanofluidos contendo GO-TETA exibem menores tamanhos de partícula devido à protonação dos grupos amina provenientes da TETA. Por outro lado, e como já definido nos resultados dos NTCO-TETA, para as análises posteriores de DLS em função da temperatura e concentração, o pH foi fixado em 3 a fim de garantir a protonação de todos os grupos amina, como observado na curva de titulação ácido-base da TETA na **Figura C1** do **Apêndice C**.

Nessa ordem de ideias, a partir da **Figura 34(b)**, que apresenta a variação do tamanho aparente de partícula em função da temperatura a 100 ppm, nota-se que à medida que a temperatura aumenta, o tamanho aparente de nanofluidos contendo GO-TETA tende a decrescer gradualmente de $(1258,7 \pm 105,3)$ nm a 25 °C, para $(994,4 \pm 141,9)$ nm e depois para $(489,4 \pm 21,6)$ nm, quando a temperatura atinge 45 e 70 °C, respectivamente. Este fenômeno é devido à quebra dos clusters de GO-TETA de tamanhos micrométricos, os quais não conseguem se manter em suspensão em altas temperaturas.

Por outro lado, a **Figura 34(c)** apresenta a variação do tamanho de partícula em função da concentração a 25 °C. Observa-se a presença de duas populações características do grafeno ao longo da faixa de concentração estudada. A primeira população exhibe tamanhos aparentes na escala micrométrica variando entre $(1141,7 \pm 31,1)$ e $(2117,4 \pm 369,4)$ nm, com D_h de $(1695,8 \pm 333,7)$ nm, enquanto a segunda população mostra D_h de $(332,8 \pm 55,5)$ nm, com tamanhos aparentes variando entre $(232,6 \pm 84,2)$ e $(408,5 \pm 37,3)$ nm. Este incremento no tamanho aparente está associado à fenômenos de agregação devido as atrações de van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, empilhamentos do tipo π - π e colisões de moléculas de água[61].

A literatura reporta resultados por DLS de nanofluidos contendo grafenos aminados com tamanhos de partícula semelhantes aos apresentados neste trabalho. Por exemplo, Krasteva e colaboradores (2019)[154] obtiveram D_h de $(560,0 \pm 300)$ nm em nanofluidos aquosos contendo óxido de grafeno modificado com amônia e sem alteração do seu pH. Em outro trabalho, Georgieva e colaboradores (2020)[155] prepararam nanofluidos aquosos contendo óxido de grafeno modificado com hidroxilamina (1 mg.ml^{-1}) e encontraram D_h de $(594,0 \pm 270)$ nm. No entanto, Gurunathan e colaboradores (2013)[74] observaram um aumento no D_h de 1645 nm (GO) para 2116 nm (GO aminado) em nanofluidos aquosos contendo óxido de grafeno modificado com trietilamina ($500 \text{ }\mu\text{g.ml}^{-1}$).

A **Figura 34(d)** mostra os resultados de potencial zeta (ζ) em função do pH a uma concentração de 100 ppm e 25 °C. Observa-se que em pH 3 a carga catiônica dos grupos amina protonados fornece ζ positivo de $(+33,5 \pm 1,0)$ mV, resultando num sistema coloidal estável. À medida que o pH aumenta, a carga superficial do GO-TETA decresce gradualmente, atingindo ζ de $(+11,5 \pm 1,0)$ e $(-15,9 \pm 0,3)$ mV, em pH 7 e 10, respectivamente. Em um trabalho semelhante, Feng e colaboradores (2014)[152] observaram a mesma tendência em nanofluidos aquosos contendo óxido de grafeno aminado num intervalo de pH entre 2 e 7. Eles encontraram que em pH 3, o potencial zeta medido foi $\zeta = +5$ mV. Quando o pH do nanofluido foi ajustado para 4, foi atingido o ponto isoelétrico, isto é, $\zeta = 0$ mV. Finalmente, quando o pH foi ajustado para 7, foi obtido um valor de ζ de aproximadamente -48 mV.

Por outro lado, a **Figura 34(e)** mostra que, com o aumento da temperatura, a carga superficial do GO-TETA tende a se deslocar para valores mais positivos de $(+33,5 \pm 1,0)$ mV a 25 °C, para $(+46,4 \pm 0,6)$ e $(+49,4 \pm 0,3)$ mV, a 45 e 70 °C, respectivamente. O motivo deste aumento já foi discutido na seção dos NTCO-TETA e é devido à força termoforética atuando

sobre os íons H^+ e OH^- , o que provoca que estes migrem no sentido oposto ao gradiente de temperatura, isto é, na direção oposta à superfície da nanopartícula, fazendo com que o potencial zeta aumente à medida que aumenta a temperatura do sistema.

Finalmente, a **Figura 34(f)** mostra que nanofluidos contendo GO-TETA exibem carga superficial positiva ao longo da faixa de concentração estudada com ζ variando de $(+33,5 \pm 1,0)$ mV (100 ppm) a $(37,9 \pm 1,2)$ mV (1000 ppm), confirmando a alta estabilidade coloidal destas nanoestruturas de carbono quando em suspensão aquosa. Estes resultados obtidos estão em concordância com o trabalho reportado por Georgieva e colaboradores (2020)[155].

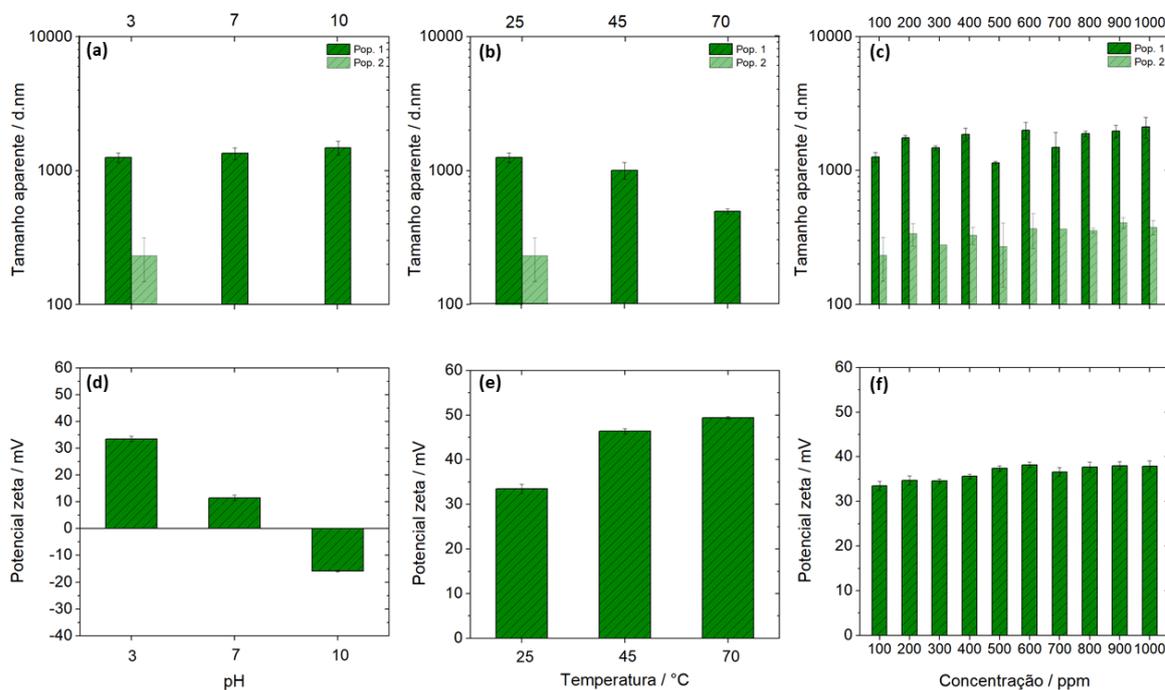


Figura 34 - (a-c) tamanho aparente de partícula e (d-f) potencial zeta, de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função do: (a, d) pH, (b, e) temperatura e (c, f) concentração.

5.2.9 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível

A fim de complementar o estudo coloidal feito por DLS e ELS, espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA foram obtidos com intuito de analisar a variação da intensidade de absorção de luz na região UV-Vis em função da concentração. Como esperado, a **Figura 35** mostra como a intensidade de absorção do GO-TETA diminui com a concentração. Além disso, observa-se um pico de absorção máxima que aparece em 262 nm o qual é característico das transições $\pi-\pi^*$ das ligações aromáticas C-C[76]. Por outro lado, no in-set da **Figura 35** é possível observar a relação linear entre a absorbância máxima medida em 262 nm e a concentração de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA. A partir de um ajuste

linear ($R^2 = 0,9971$) foi possível determinar que a essa relação é descrita através da **Equação (7)**:

$$A = 0,011.C + 0,031 \quad (7)$$

Onde A é a absorbância em unidades de absorbância e C a concentração em ppm. Semelhante ao que foi analisado para os NTCO-TETA, esta relação permitirá o cálculo direto da concentração de nanofluidos contendo GO-TETA uma vez o valor máximo de absorbância seja determinado no espectro de absorção de UV-Vis.

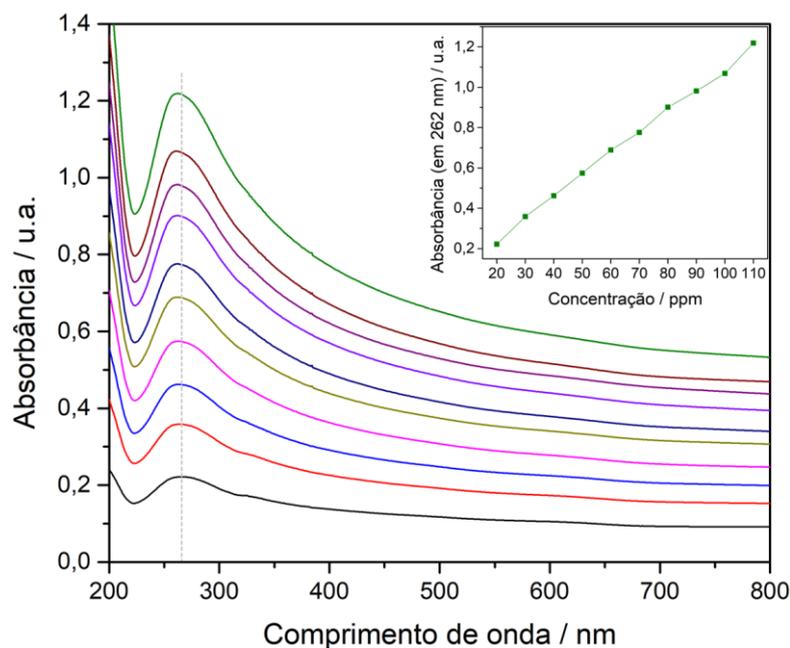


Figura 35 - Espectros de absorção de UV-Vis de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA. O in-set mostra a relação linear entre absorbância (em 262 nm).

Estudo Reológico de Nanofluidos contendo GO-TETA

5.2.10 Reologia de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA

Propriedades em regime permanente

Nanofluidos baseados em grafeno exibem comportamentos não Newtonianos do tipo pseudoplástico ou viscoplásticos em baixas taxas de cisalhamento, e Newtonianos em altas taxas de cisalhamento[61, 65, 156]. Também é amplamente reportado que ao aumentar a concentração de grafeno, é observado um aumento na viscosidade do nanofluido[77, 92, 139]. A **Figura 36(a)** apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (símbolos abertos) de nanofluidos contendo GO-TETA em diferentes concentrações a 25 °C. Similar ao observado para os NTCO-TETA, a viscosidade aumenta com a concentração devido

a que, quanto maior a quantidade de GO-TETA na suspensão aquosa, maior a chance de formação de aglomerados e, portanto, maior será a tensão requerida para quebrar estes aglomerados[61]. Este comportamento observado nos GO-TETA é típico de fluidos viscoplásticos.

Além disso, nota-se que nanofluidos contendo GO-TETA exibem dois comportamentos reológicos característicos. No primeiro comportamento, o qual é observado em baixas taxas de cisalhamento, os nanofluidos apresentam comportamento pseudoplástico o qual torna-se mais pronunciado em altas concentrações de GO-TETA. Este fenômeno está associado à formação de estruturas semelhantes à de um gel rígido como consequência das fortes interações partícula-partícula (movimento Browniano), as quais dominam sobre as forças hidrodinâmicas do sistema. Na segunda região, observada em altas taxas de cisalhamento, o comportamento Newtoniano é predominante em todas as amostras devido ao alinhamento dos GO-TETA na direção do fluxo como consequência da tensão imposta pelo reômetro. Por outro lado, a transição do comportamento pseudoplástico para o Newtoniano acontece em taxas de cisalhamento intermediárias e, como observado, é dependente da concentração de GO-TETA. Nesta região de transição, as forças hidrodinâmicas dominam sobre o movimento Browniano das nanopartículas e, por tanto, a viscosidade torna-se independente do taxa de cisalhamento aplicada[140].

A **Figura 36(b)** exibe os valores de viscosidade de nanofluidos contendo GO-TETA em função da concentração e em 3 taxas de cisalhamento diferentes. Observa-se que a 100 s^{-1} os nanofluidos exibem um incremento na sua viscosidade de 27% quando a sua concentração aumenta de 1000 para 5000 ppm. No entanto, em taxas de cisalhamento intermediárias (1 s^{-1}) e baixas ($0,1\text{ s}^{-1}$), o incremento na viscosidade é muito mais pronunciado, pois são observados aumentos de 167% e 563%, respectivamente, no mesmo intervalo de concentração. Por outro lado, em baixas concentrações, nanofluidos contendo GO-TETA formam uma fase isotrópica devido à repulsão eletrostática dos grupos amina presentes na TETA. À medida que a concentração aumenta, nanofolhas de GO-TETA tendem a se orientar paralelas umas com outras exibindo uma fase nemática, limitando a liberdade das nanopartículas para se movimentar[138]. Adicionalmente, a concentração crítica na qual essa transição isotrópica-nemática ocorre, foi determinada em 3000 ppm, como indicado pela região sombreada. Em um trabalho semelhante, Kumar e colaboradores (2014)[139] determinaram que, para cristais

líquidos de dispersões de GO, a região de transição entre as fases isotrópica e nemática acontecia numa fração volumétrica de 0,33%.

A **Figura 36(c)** apresenta as curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento (símbolos abertos) de nanofluidos contendo GO-TETA em diferentes concentrações a 25 °C. Nota-se um incremento não linear da tensão em baixas taxas de cisalhamento que confirma o comportamento pseudoplástico dos nanofluidos, o qual torna-se mais evidente em altas concentrações de GO-TETA. Com o aumento da taxa de cisalhamento, a tensão começa a variar linearmente e portanto, a transição do comportamento pseudoplástico para o Newtoniano ocorre[139]. Como observado, esta transição é dependente da concentração de nanopartícula, a qual varia entre aproximadamente 1 s^{-1} (1000 ppm) e 10 s^{-1} (5000 ppm). Estes resultados estão em concordância com os reportados por Vallés e colaboradores (2014)[140], que caracterizaram as propriedades reológicas em regime permanente de suspensões concentradas de GO.

Resultados reológicos semelhantes foram observados por outros autores. Por exemplo, Tesfai e colaboradores (2013)[156] preparam nanofluidos aquosos contendo GO em concentrações entre 0,05 e 0,5 g.L^{-1} , e observaram comportamentos Newtonianos a partir de uma taxa de cisalhamento de 200 s^{-1} . Além disso, eles perceberam que a viscosidade dos nanofluidos aumentou com a concentração do GO, mostrando incrementos de até 48% em amostras contendo 0,5 g.L^{-1} de nanomaterial, quando comparadas com nanofluidos contendo 0,05 g.L^{-1} . Em outro trabalho, Esfahani e colaboradores (2016)[61] reportaram comportamentos Newtonianos em nanofluidos contendo 0,01 e 0,05 %m/m de GO entre 10 e 100 s^{-1} . No entanto, comportamentos pseudoplásticos em baixas taxas de cisalhamento foram evidenciados em nanofluidos contendo 0,1 e 0,5 %m/m de GO, além de ganhos de até uma ordem de grandeza a mais na sua viscosidade.

O comportamento reológico dos nanofluidos contendo GO-TETA também foi ajustado utilizando um modelo reológico de lei de potência ($\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$) com η a viscosidade, m o índice de consistência e n o índice de fluxo; e os dados ajustados (linhas pontilhadas) foram plotados junto com os dados experimentais (símbolos abertos) nas **Figuras 36(a)** e **36(c)**, respectivamente. Observa-se que, em baixas taxas de cisalhamento, o modelo aplicado apresenta comportamentos reológicos semelhantes aos dados experimentais, pois a viscosidade

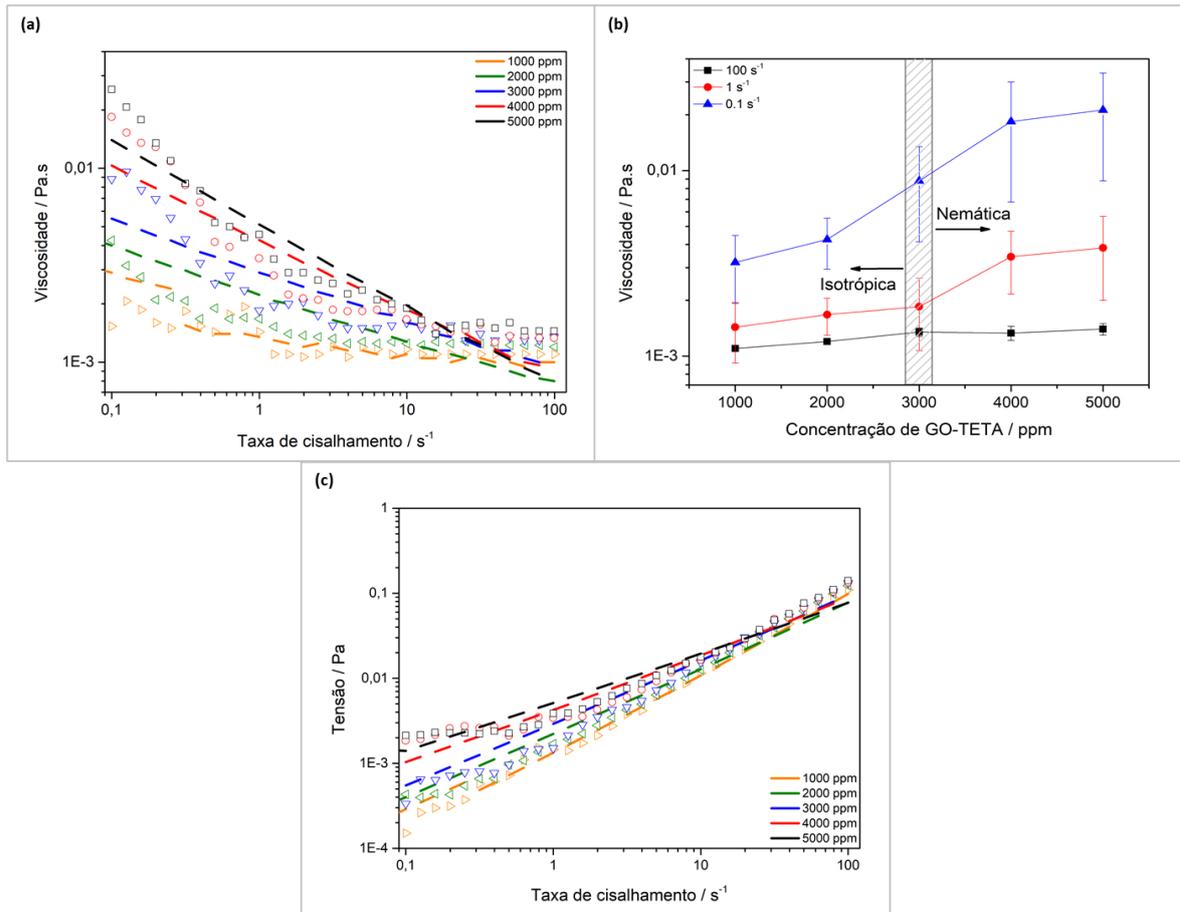


Figura 36 - (a) curvas de viscosidade de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função da taxa de cisalhamento. (b) variação da viscosidade de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função da concentração. (c) curvas de tensão de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA em função da taxa de cisalhamento. Os símbolos abertos e linhas pontilhadas representam os dados experimentais e ajustados, respectivamente. Todas as medidas foram feitas a 25 °C.

diminui enquanto a tensão aumenta, com o aumento da taxa de cisalhamento. No entanto, o modelo aplicado não se ajusta muito bem aos dados experimentais, especificamente em altas taxas de cisalhamento, o que sugere a aplicação de outros modelos reológicos, tais como: o modelo de Bingham ou de Herschel-Bulkley para os ensaios futuros. Este fenômeno indica que nanofluidos contendo GO-TETA são menos estáveis do ponto de vista reológico quando comparados, por exemplo, com nanofluidos contendo NTCO-TETA e, por tanto, a sua tendência a uma eventual agregação em função do tempo será maior.

No entanto, e como listado na **Tabela 10**, o índice n decresce de 0,9359 (1000 ppm) para 0,5955 (5000 ppm), o que indica que à medida que a concentração aumenta, nanofluidos contendo GO-TETA exibem comportamento pseudoplástico devido a predominância das forças hidrodinâmicas sobre as interações partícula-partícula (movimento Browniano).

Tabela 10 - Parâmetros ajustados obtidos a partir da lei de potências ($\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$) para nanofluidos contendo GO-TETA.

Concentração / ppm	m	n
1000	0,0013	0,9359
2000	0,0022	0,7691
3000	0,0029	0,7695
4000	0,0042	0,6675
5000	0,0051	0,5955

Propriedades em regime oscilatório

A **Figura 37** mostra os resultados do estudo por reologia oscilatória de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA a 25 °C. Na **Figura 37(a)**, que mostra as varreduras de deformação oscilatória, é possível observar que os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') não aumentam linearmente com o aumento da concentração de GO-TETA na faixa de deformação estudada. No entanto, nota-se que $G' > G''$ em baixas frequências, o que indica um comportamento típico de um material elástico. Com o aumento da concentração, o ponto de transição onde $G' = G''$ aparece em deformações intermediárias para todos os nanofluidos contendo GO-TETA, exceto para a aquele com concentração de 2000 ppm. Observa-se que o ponto de transição aumenta gradualmente em termos da deformação de 2,0% (1000 ppm) para 100% (3000 ppm).

Por outro lado, nota-se que G' exibe comportamento viscoelástico linear (LVR) até 0,1% para nanofluidos com concentrações de 3000, 4000 e 5000 ppm. Para 1000 e 2000 ppm, não foi possível determinar a região LVR pois, como observado, G' é dependente da deformação aplicada ao longo de todo o intervalo estudado, o que sugere a presença de um material com baixo grau de viscoelasticidade. Adicionalmente, em nanofluidos contendo 3000, 4000 e 5000 ppm, G' torna-se dependente da deformação oscilatória acima da LVR indicando uma quebra irreversível das estruturas e redes tridimensionais formadas entre os GO-TETA[139]. Em um trabalho semelhante, Vallés e colaboradores (2014)[140] reportaram valores de $G' = G''$ entre 5% (8 %vol) e 40% (0,90 %vol) para suspensões concentradas de GO.

As **Figuras 37(b)** e **37(c)** mostram as varreduras de frequência de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA e realizadas a 25 °C. A fim de garantir a preservação da estrutura dos GO-TETA, as análises foram obtidas dentro da LVR a uma deformação oscilatória constante de 0,1%. Para nanofluidos contendo 1000 e 2000 ppm não foi possível obter uma varredura

completa devido ao seu baixo grau de viscoelasticidade, o que dificultou a coleta de dados oscilatórios confiáveis em baixas frequências. No entanto, para as concentrações entre 3000 e 5000 ppm, tanto o G' como G'' mostraram uma tendência a se manter constantes em baixas frequências (de 0,1 até 10 rad.s^{-1}), comportamento que está associado a presença de estruturas do tipo gel.

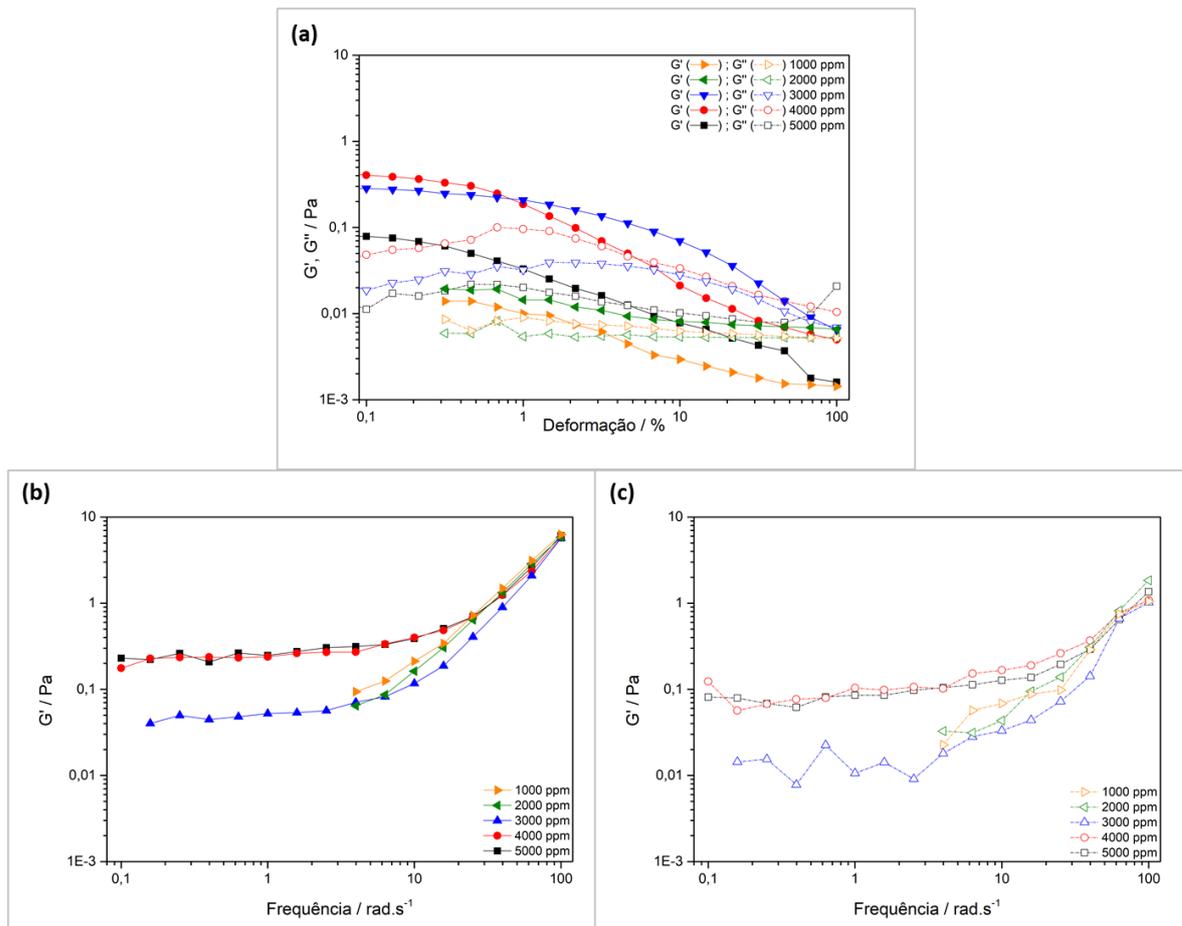


Figura 37 - (a) Varreduras de deformação oscilatória de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA obtidas a uma frequência constante de 10 rad.s^{-1} . Variação em função da frequência de: (b) G' e (c) G'' de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA a uma deformação constante de 0,1%. Todas as varreduras foram obtidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Acima de 10 rad.s^{-1} , G' e G'' tornam-se dependentes da frequência em todos os nanofluidos, pois exibem um aumento considerável com o aumento da frequência, o que permite afirmar que, em altas frequências, as estruturas dos GO-TETA não conseguem resistir a frequência aplicada e, por tanto, quebram-se com a possibilidade de recuperar a sua estrutura inicial após um tempo de repouso. Vallés e colaboradores (2014)[140] observaram resultados semelhantes, porém, em nanofluidos contendo GO. Adicionalmente, observa-se também que G' é superior a G'' ao longo de toda a faixa de frequência estudada, o que significa que a componente elástica domina sobre a viscosa. Esta resposta dinâmica permite concluir que

nanofluidos contendo GO-TETA exibem comportamento viscoelástico típico de sólidos, o qual, é observado também em cristais líquidos de GO concentrados[139].

Microscopia Óptica

Com o objetivo de complementar os resultados reológicos, imagens de microscopia óptica (**Figura 38**) foram obtidas a fim de acompanhar o estado de agregação de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA, assim como a formação, crescimento e propagação de clusters. A análise feita foi abordada de maneira semelhante aos nanofluidos contendo NTCO-TETA. A 1000 ppm (**Figura 38(a)**), pequenos pontos escuros de morfologia irregular indicam a presença de pequenos agregados associados à presença de GO-TETA. Com o aumento da concentração para 2000 ppm, alguns destes agregados começam a se juntar uns aos outros, resultando na formação de clusters de GO-TETA, como indicado pelas setas amarelas na **Figura 38(b)**. A 3000 ppm (**Figura 38(c)**), clusters de maior tamanho aparecem junto com regiões aleatórias com pequenos agregados, indicando a coexistência de dois diferentes estados de agregação de GO-TETA, e, portanto, a concentração crítica de transição de viscosidade, como indicado pelo quadrado amarelo.

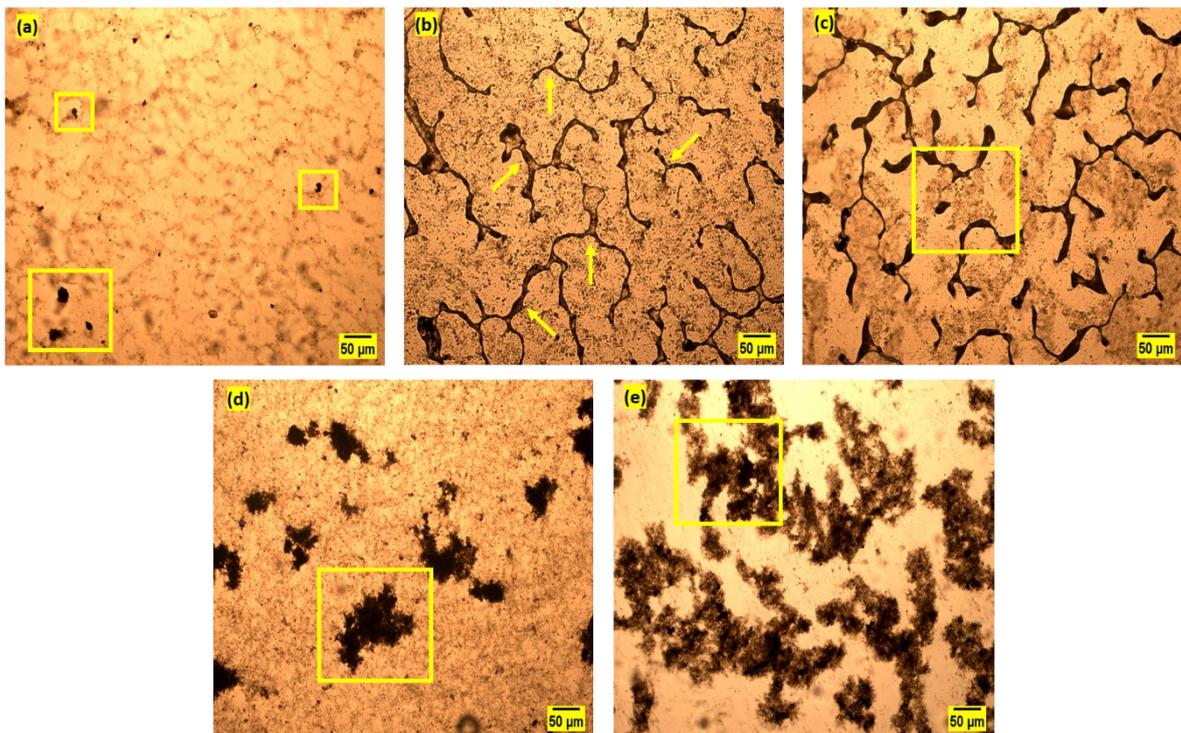


Figura 38 - Micrografias ópticas de nanofluidos aquosos contendo GO-TETA mostrando a evolução da fase isotrópica para a fase nemática em: (a) 1000 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 3000 ppm, (d) 4000 ppm e (e) 5000 ppm.

Na **Figura 38(d)**, clusters de tamanhos consideráveis são evidentes sugerindo a existência de um estado de agregação concentrado, o qual é predominante ao longo da seção analisada. Além disso, nesta concentração, o movimento Browniano entre os GO-TETA é minimizado. Finalmente, a 5000 ppm (**Figura 38(e)**), observa-se um estado de agregação completo no qual os GO-TETA formam uma estrutura rígida que se espalha ao longo da seção de amostra analisada. Adicionalmente, regiões irregulares com contrastes escuros e claros são observadas (quadrado amarelo). Em um trabalho semelhante, Naficy e colaboradores (2014)[157] reportaram a região de transição da fase isotrópica para a nemática a uma concentração de $0,25 \text{ mg.ml}^{-1}$ em nanofluidos contendo GO.

5.3 SÉRIE 3: HÍBRIDOS DE GO-TETA:NTCO-TETA

Esta parte do trabalho de doutorado foi motivada a partir das características intrínsecas dos NMC estudados e dos resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas na Série 1 e Série 2. O objetivo principal então foi explorar algumas das propriedades coloidais e reológicas de nanofluidos contendo GO-TETA e NTCO-TETA, visando no aproveitamento das propriedades físicas e químicas mais relevantes das nanopartículas individuais, porém, em uma única fase homogênea[80]. Acredita-se que o fato de misturar nanopartículas bidimensionais (GO-TETA) com unidimensionais (NTCO-TETA) pode resultar em ordenamentos espaciais inéditos e na formação de redes e estruturas mais complexas. Por outro lado, embora na literatura são encontrados diversos trabalhos de nanofluidos híbridos, são poucos os reportes contendo nanomateriais de carbono aminados, especificamente aqueles contendo grafenos e nanotubos de carbono, o que abre uma fronteira de estudos e aplicações dos híbridos de GO:TETA-NTCO-TETA.

5.3.1 Espalhamento de Luz Dinâmico e Eletroforético

A **Figura 39** mostra os valores de tamanho aparente de partícula (**39(a)**) e de potencial zeta (**39(b)**) de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA, em diferentes proporções de m/m, e somando para concentração total de nanomateriais de 800 ppm. As medidas foram obtidas a 25 °C e em pH 3 a fim de garantir a protonação de todos os grupos amina, como observado na curva de titulação ácido-base da TETA na **Figura C1** do **Apêndice C**. Observa-se que nanofluidos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA não seguem um padrão de tamanho aparente de partícula ao longo de toda a faixa de proporções estudada, o que resulta interessante para a sua análise como coloide. Nota-se uma população predominante (Pop. 1) nas cinco proporções estudadas com D_h médio de $(244,4 \pm 61,8)$ nm. Acredita-se que esta população aparece devido ao posicionamento das bordas do GO-TETA na direção do laser espalhado, como já discutido nas análises do GO-TETA, mas também ao tamanho aparente de partícula característico dos NTCO-TETA.

Uma segunda população (Pop. 2) que aparece em todas as proporções estudadas exceto na proporção 1:9, apresenta D_h médio de $(1405,7 \pm 370,4)$ nm, e está relacionada à incidência do laser sobre a área lateral de nanofolhas de GO-TETA de tamanhos micrométricos, mas também sobre nanofolhas que se encontram sobrepostas umas com outras[75]. As populações restantes com D_h de $(44,8 \pm 25,2)$ nm (Pop. 3) e $(2552,5 \pm 0,0)$ nm (Pop. 4) são observadas nas

proporções 5:5 e 9:1, porém, não representam o ordenamento espacial do sistema híbrido analisado.

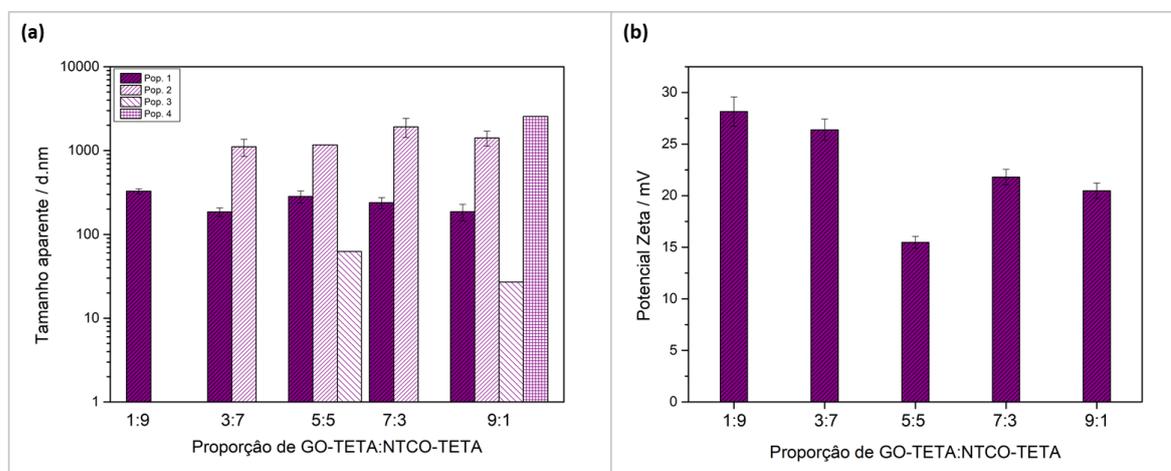


Figura 39 - (a) Tamanho aparente de partícula e (b) potencial zeta de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA em função da proporção de NMC e concentração de 800 ppm, obtidos a 25 °C.

Por outro lado, percebe-se que nanofluidos contendo GO-TETA:NTCO-TETA mostram uma tendência a diminuir sua carga superficial positiva à medida que aumenta a proporção de GO-TETA na suspensão. Esse fenômeno pode ser devido à sobreposição de alguns clusters e agregados de GO-TETA os quais blindam os NTCO-TETA evitando assim a sua interação com o meio contínuo. Para uma melhor análise, a **Tabela 11** lista os valores de D_h e ζ , para os nanofluidos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA.

Tabela 11 - Valores de D_h e ζ obtidos por DLS e ELS para os nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA em função da proporção de NMC e com concentração total de 800 ppm, a 25 °C.

Amostra	Proporção	D_h / nm				ζ / mV
		Pop. 1	Pop. 2	Pop. 3	Pop. 4	
GO-TETA:NTCO-TETA	1:9	327,5 ± 23,4	-	-	-	+28,2 ± 1,4
	3:7	185,5 ± 21,7	1110,8 ± 256,8	-	-	+26,4 ± 1,0
	5:5	283,0 ± 46,7	1170,7 ± 0,0	62,6 ± 0,0	-	+15,5 ± 0,6
	7:3	239,6 ± 35,9	1924,6 ± 497,6	-	-	+21,8 ± 0,7
	9:1	186,2 ± 41,4	1416,9 ± 290,2	27,0 ± 0,0	2552,5 ± 0,0	+20,5 ± 0,7
	Média	244,4	1405,7	44,8	2552,5	+22,5
	Desvio	61,8	370,4	25,2	0,0	5,0

5.3.2 Crio-Microscopia Eletrônica de Transmissão

A **Figura 40** mostra as imagens de Crio-MET em diferentes resoluções de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA onde é possível analisar a sua organização espacial quando em suspensão aquosa. A discussão dos nanomateriais por separado já foi apresentada nos itens **5.1.6** (NTCO-TETA) e **5.2.6** (GO-TETA). Observa-se como alguns

NTCO-TETA exibem uma tendência a se localizar nas bordas laterais das nanofolhas do GO-TETA, o que sugere uma interação física entre as duas nanopartículas do tipo π - π , como reportado por Mani e colaboradores (2013)[82]. Por outro lado, nota-se que outros NTCO-TETA de distribuição espacial aleatória se organizam em forma de emaranhados entre eles, como observado na micrografia 40(c). Resultados semelhantes foram observados também por Xiong e colaboradores (2016)[158], porém, em híbridos compostos por GO, NTC e nanopartículas de MnO_2 .

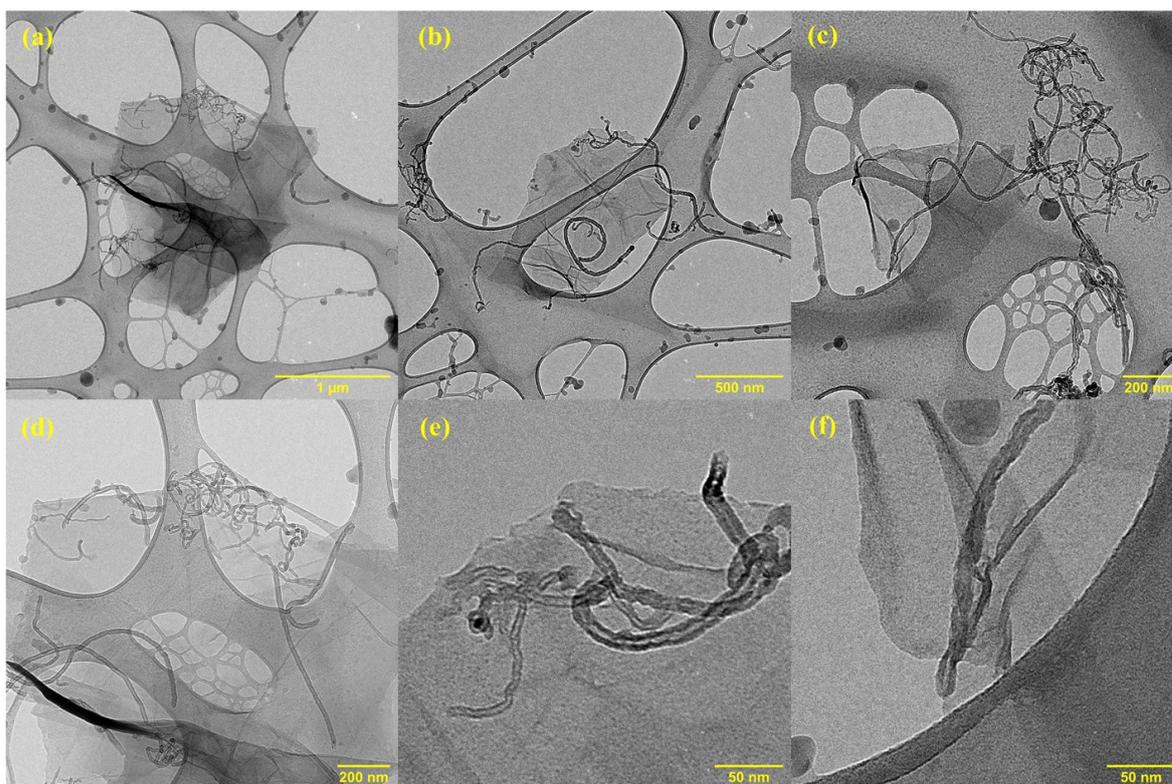


Figura 40 - Micrografias de Crio-MET de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA.

5.3.3 Reologia de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA

A **Figura 41** mostra as curvas de viscosidade e tensão em função da taxa de cisalhamento de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA obtidas a 25 °C em diferentes proporções de m/m e na concentração total de 800 ppm. Observa-se que, similar às curvas obtidas para amostras de GO-TETA, nanofluidos contendo híbridos aminados apresentam dois comportamentos reológicos diferentes ao longo da taxa de cisalhamento estudada e, portanto, sua discussão pode ser abordada de maneira semelhante. Em baixas taxas de cisalhamento, isto é, entre 1 e 10 s^{-1} , é observado um comportamento predominantemente pseudoplástico devido à influência das forças hidrodinâmicas sobre movimento Browniano, que faz com que os híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA se alinhem na direção do fluxo.

Acima de 10 s^{-1} , híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA encontram-se totalmente alinhados na direção do fluxo, o que resulta em uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento aplicada e, portanto, em um comportamento Newtoniano. Este fenômeno é devido à influência das forças hidrodinâmicas que conseguem vencer as interações entre os GO-TETA:NTCO-TETA (movimento Browniano). Por outro lado, não foi observada uma diferença significativa entre os nanofluidos híbridos em termos das proporções estudadas, o que também dificultou a análise do comportamento reológico em menores taxas de cisalhamento. Acredita-se que um aumento na concentração final permita visualizar a influência das proporções de GO-TETA:NTCO-TETA no ordenamento molecular e comportamento orientacional numa ampla faixa de deformação.

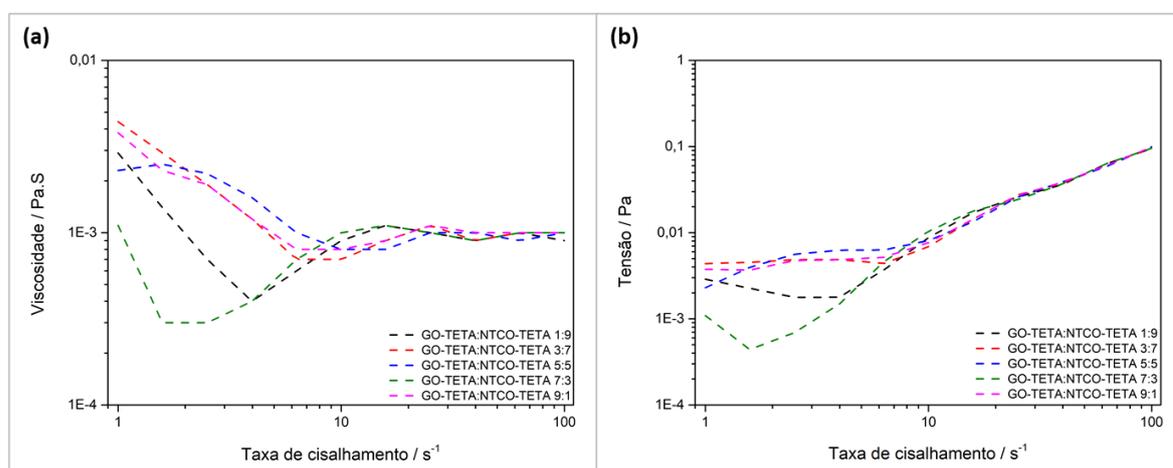


Figura 41 - (a) curvas de viscosidade e (b) curvas de tensão, de nanofluidos aquosos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA em proporções de m/m de 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 e 9:1, obtidas a 25 °C e concentração total de 800 ppm.

5.3.4 Reologia de nanofluidos aquosos híbridos contendo HPAM + GO-TETA:NTCO-TETA

A **Figura 42** mostra as variações das viscosidades em função do tempo de cisalhamento de soluções salinas ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de HPAM (1000 ppm) e de nanofluidos aquosos híbridos contendo HPAM (1000 ppm) + 1% (10 ppm) de GO-TETA:NTCO-TETA. As curvas foram obtidas a 70 °C e cisalhadas no reômetro durante 600 s. Nanofluidos híbridos contendo GO-TETA:NTCO-TETA apresentaram ganhos na sua viscosidade em relação à solução salina de HPAM, porém, percebe-se que o híbrido que ofereceu uma maior resistência à deformação foi o GO-TETA:NTCO-TETA 9:1, com uma viscosidade 54% maior à viscosidade da solução salina de HPAM, seguido do híbrido 5:5 com uma viscosidade 36% maior em relação à solução polimérica. Estes resultados reológicos fazem dos nanofluido híbridos de GO-TETA:NTCO-

TETA potenciais candidatos para sua aplicação como fluidos de recuperação de petróleo e, portanto, pretende-se no futuro testar eles sob condições de envelhecimento semelhante ao apresentado para os NTCO-TETA.

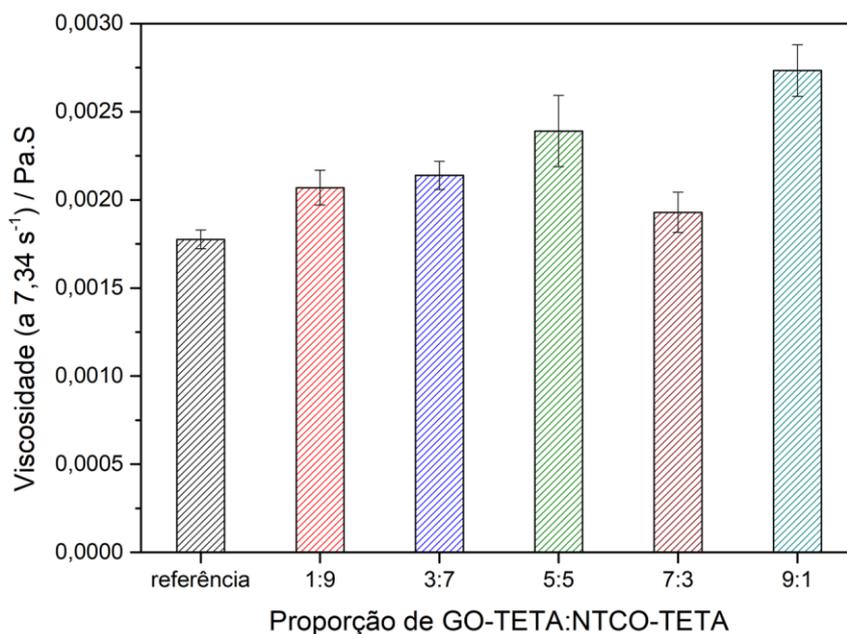


Figura 42 - Viscosidade a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em função do tempo, sob cisalhamento constante de $7,34 \text{ s}^{-1}$ de nanofluidos aquosos híbridos contendo HPAM (1000 ppm) + 1% (10 ppm) de GO-TETA:NTCO-TETA. A barra preta mostra o valor de viscosidade da solução salina ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) de HPAM (1000 ppm) de referência.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho de doutorado foi possível estabelecer uma metodologia de síntese de produção de NMC aminados a partir NMC oxidados, utilizando micro-ondas como fonte geradora de energia, e TETA como composto aminado. Caracterizações físico-químicas confirmaram a morfologia e estrutura química dos NMC aminados sintetizados. Curvas TG/DTG confirmaram a aaminação dos diversos NMC, exibindo perdas de massa de 11% e 29% em amostras de NTCO-TETA e GO-TETA, respectivamente. Além disso, resultados de CHN e FTIR confirmaram a presença de grupos amina na estrutura dos NMC aminados já que foi observado um aumento no teor de %N assim como a aparição das bandas características associadas à presença de grupos amina. Padrões de difração e imagens de MET e Crio-MET permitiram observar que não houve mudanças significativas na morfologia dos NMC após as reações de aaminação.

Além disso, foram obtidas dispersões estáveis de NMC aminados com alta carga superficial e tamanhos aparentes de partícula na escala nanométrica. NTCO-TETA apresentaram em média D_h de $(224,4 \pm 10,4)$ nm e ζ de $(+30,7 \pm 0,1)$ mV, enquanto GO-TETA exibiram duas populações características com D_h de $(1695,8 \pm 333,7)$ nm e $(332,8 \pm 55,5)$ nm, e ζ de $(+33,5 \pm 1,0)$ mV. Em relação aos híbridos aminados de GO:TETA-NTCO:TETA, foram observadas duas populações predominantes com D_h médios de $(244,4 \pm 61,8)$ e $(1405,7 \pm 370,4)$ nm, e ζ de $(+22,5 \pm 5,0)$ mV.

Curvas de viscosidade das dispersões de NMC aminados com TETA permitiram observar a influência da concentração e proporção de nanocarga, no comportamento reológico (Newtoniano e/ou não Newtoniano) em nanofluidos aquosos contendo NTCO-TETA, GO-TETA e híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA. Adicionalmente, medidas reológicas em função da temperatura de nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA permitiram estudar a respostas positiva dos NTCO-TETA quando incorporados em soluções salinas de HPAM, pois foram obtidos valores de viscosidades 48% (25 e 45 °C) e 39% (70 °C) superiores, quando comparados com as viscosidades da solução salina de HPAM de referência mostrando claramente sua aplicação para injeção em campos maduros de petróleo.

Os resultados obtidos por DLS e ELS foram fundamentais neste trabalho, pois permitiram confirmar a estabilidade coloidal dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados indicando assim seu potencial utilização em aplicações envolvendo o preparo de

nanofluidos e nanocompósitos poliméricos. Além disso, a reologia de nanofluidos foi um desafio que precisou de muito trabalho e dedicação, pois esta ferramenta permitiu diferenciar e analisar as regiões onde o movimento Browniano foi responsável pelo ordenamento das nanopartículas, mas também aquelas regiões onde as forças hidrodinâmicas do sistema foram responsáveis pelo alinhamento destas. Nesse sentido, resultados por DLS, ELS e reologia das suspensões aquosas de NMC aminados são de grande relevância acadêmica e científica, pois permitem estudar a organização espacial destes sistemas coloidais do ponto de vista nano e microestrutural. Este conjunto de resultados contribuirão para os futuros trabalhos do grupo que precisem de ferramentas que possam descrever as interações nanopartícula-nanopartícula e nanopartícula-matriz polimérica. Finalmente, um estudo de envelhecimento durante 99 dias, sob condições de reservatório de petróleo e envolvendo nanofluidos contendo HPAM + NTCO-TETA, mostrou ganhos de viscosidade de 22% e 23% após uma semana e um mês de envelhecimento, respectivamente. Além disso, observou-se que o maior ganho de viscosidade atingido foi de 54% no dia 57 em nanofluidos contendo 1,0% de NTCO-TETA, em relação à viscosidade da solução salina de HPAM de referência.

Entretanto, existem ainda desafios por ser superados os quais estão relacionados principalmente à reprodutibilidade das medidas reológicas, assim como à faixa de viscosidade durante os testes de envelhecimento. Para isso, sugere-se então focar os esforços no preparo de nanofluidos utilizando uma solução salina composta por menos constituintes e com menor concentração de sais, mas também considera-se aumentar a concentração da solução de HPAM no nanofluido. Essas sugestões podem gerar algumas limitações em aspectos associados às barreiras tecnológicas e econômicas da aplicação em IOR, e devido a isso, é um tema em desenvolvimento na cooperação da academia com as empresas e indústrias.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho de doutorado, diversos resultados obtidos são inéditos, e com possíveis aplicações em diversas áreas da ciência e da tecnologia, como por exemplo a IOR. Contudo, e como discutido ao logo deste documento, alguns problemas ainda precisam ser resolvidos. Nesse sentido, como primeiro desafio, sugere-se complementar os estudos de molhabilidade dos NMC aminados produzidos, através de testes de queda pendente com o objetivo de analisar outras propriedades interfaciais, tais como tensão superficial. Por outro lado, recomenda-se considerar outros intervalos de força iônica no momento de preparar as soluções salinas de HPAM e os nanofluidos de HPAM + NMC. Além disso, considera-se também trabalhar em outras faixas de concentração de HPAM comumente usadas em processos de IOR.

Em relação aos nanofluidos híbridos de GO:TETA-NTCO-TETA, aconselha-se trabalhar nas mesmas concentrações que seus constituintes individuais, isto é, entre 1000 e 5000 ppm, as quais permitirão a obtenção de resultados reológicos confiáveis e reprodutíveis. Também, é importante consolidar o estudo coloidal para este sistema híbrido, o que implica a análise do diâmetro hidrodinâmico e de potencial zeta em função tanto do pH, como da temperatura e da proporção de NMC. Em relação aos estudos reológicos, sugere-se trabalhar com diversas frequências angulares no momento de determinar a região LVR, pois isso permitirá obter resultados oscilatórios confiáveis no momento de analisar os módulos G' e G'' em função da frequência. Também, é importante considerar a aplicação de outros modelos reológicos que permitam descrever com melhor precisão os dados experimentais obtidos no reômetro. Dentre os modelos existentes, recomenda-se aplicar: o modelo de Bingham e o modelo de Herschel-Buckley.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. E. O. 2019. "BP Energy Outlook – 2019. Insights from the Evolving transition scenario – Brazil." <https://www.bp.com/> (accessed).
- [2] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition*. CRC Press, 2014.
- [3] M. S. Kamal, A. S. Sultan, U. A. Al-Mubaiyedh, and I. A. Hussein, "Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems," *Polymer Reviews*, vol. 55, no. 3, pp. 491-530, 2015.
- [4] J. G. Speight, *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Elsevier Science, 2016.
- [5] M. Rashidi, "Physico-Chemistry Characterization of Sulfonated Polyacrylamide Polymers for Use in Polymer Flooding," Centre for Integrated Petroleum Research, Department of Chemistry., University of Bergen, 2010.
- [6] S. Liu, V. S. Chevali, Z. Xu, D. Hui, and H. Wang, "A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials," *Composites Part B: Engineering*, vol. 136, pp. 197-214, 2018.
- [7] F. Zihao Li and Ling Wang and Yu Li and Yiyu Feng and Wei, "Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications," *Composites Science and Technology*, vol. 179, pp. 10-40, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.028>.
- [8] W. Zhai, N. Srikanth, L. B. Kong, and K. Zhou, "Carbon nanomaterials in tribology," *Carbon*, vol. 119, pp. 150-171, 2017.
- [9] Y. Shen and A. C. Lua, "A facile method for the large-scale continuous synthesis of graphene sheets using a novel catalyst," *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1-6, 2013.
- [10] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [11] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
- [12] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906-3924, 2010.
- [13] L. Dai, D. W. Chang, J. B. Baek, and W. Lu, "Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage," *small*, vol. 8, no. 8, pp. 1130-1166, 2012.
- [14] A. A. Balandin *et al.*, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902-907, 2008.
- [15] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, 10.1038/354056a0 vol. 354, no. 6348, pp. 56-58, 11/07/print 1991.
- [16] V. B. a. J. J. G. a. S. S. a. J. P. Bashida, "Polymer grafted carbon nanotubes—Synthesis, properties, and applications: A review," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 22, p. 100429, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100429>.
- [17] M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: present and future commercial applications," *science*, vol. 339, no. 6119, pp. 535-539, 2013.
- [18] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature," *Nano letters*, vol. 6, no. 1, pp. 96-100, 2006.
- [19] S. K. Samanta, M. Fritsch, U. Scherf, W. Gomulya, S. Z. Bisri, and M. A. Loi, "Conjugated polymer-assisted dispersion of single-wall carbon nanotubes: the power of polymer wrapping," *Accounts of chemical research*, vol. 47, no. 8, pp. 2446-2456, 2014.
- [20] H. Soleimani *et al.*, "Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding," *Results in Physics*, vol. 9, pp. 39-48, 2018.
- [21] V. D. Punetha *et al.*, "Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene," *Progress in Polymer Science*, vol. 67, pp. 1-47, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010>.

- [22] L. W. Zihao Li, Yu Li, Yiyu Feng, Wei, Feng, "Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications," *Composites Science and Technology*, vol. 179, pp. 10-40, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.028>.
- [23] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 7, pp. 1061-1105, 2012.
- [24] C.-S. Jon, L.-Y. Meng, and D. Li, "Recent review on carbon nanomaterials functionalized with ionic liquids in sample pretreatment application," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 120, p. 115641, 2019.
- [25] G. D. Vuković *et al.*, "Ethylenediamine-modified multiwall carbon nanotubes as a Pt catalyst support," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, no. 1-2, pp. 657-664, 2011.
- [26] H. c. Aguilar-Bolados *et al.*, "Facile and scalable one-step method for amination of graphene using leuckart reaction," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 16, pp. 6698-6705, 2017.
- [27] C.-M. Chen *et al.*, "Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 28, pp. 14076-14084, 2012.
- [28] F. Khodadadei, H. Ghourchian, M. Soltanieh, M. Hosseinalipour, and Y. Mortazavi, "Rapid and clean amine functionalization of carbon nanotubes in a dielectric barrier discharge reactor for biosensor development," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 378-385, 2014.
- [29] Z. Han, Z. Tang, Y. Sun, J. Yang, and L. Zhi, "Controllable synthesis of tetraethylenepentamine modified graphene foam (TEPA-GF) for the removal of lead ions," *Scientific reports*, vol. 5, 2015.
- [30] O. Zabihi, M. Ahmadi, and M. Naebe, "One-pot synthesis of aminated multi-walled carbon nanotube using thiol-ene click chemistry for improvement of epoxy nanocomposites properties," *RSC advances*, vol. 5, no. 119, pp. 98692-98699, 2015.
- [31] W. Li *et al.*, "Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites," *Carbon*, vol. 49, no. 14, pp. 4724-4730, 2011.
- [32] I. E. M. Carpio, J. D. Mangadlao, H. N. Nguyen, R. C. Advincula, and D. F. Rodrigues, "Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and antimicrobial applications," *Carbon*, vol. 77, pp. 289-301, 2014.
- [33] X. Meng *et al.*, "Effects of amino-functionalized graphene oxide on the mechanical and thermal properties of polyoxymethylene," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 51, pp. 15038-15048, 2017.
- [34] A. Amiri, M. Maghrebi, M. Baniadam, and S. Z. Heris, "One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 23, pp. 10261-10266, 2011.
- [35] V. Asokan, V. Venkatachalapathy, K. Rajavel, and D. N. Madsen, "Microwave irradiation on carbon black: Studies on the transformation of particles into nano-balls, nano-sticks and nano-onion like structures," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 99, pp. 173-181, 2016.
- [36] W. M. da Silva, H. Ribeiro, J. C. Neves, A. R. Sousa, and G. G. Silva, "Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 39, 2015.
- [37] M. Davarpanah, M. Maghrebi, and E. Hosseinipour, "Microwave-induced high surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes for long-term dispersion in water," *Applied Physics A*, vol. 115, no. 1, pp. 167-175, 2014.
- [38] E. Moaseri, M. Baniadam, M. Maghrebi, and M. Karimi, "A simple recoverable titration method for quantitative characterization of amine-functionalized carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 555, pp. 164-167, 2013.
- [39] T. Sun, H. Fan, Q. Zhuo, X. Liu, and Z. Wu, "Covalent incorporation of aminated carbon nanotubes into epoxy resin network," *High Performance Polymers*, vol. 26, no. 8, pp. 892-899, 2014.

- [40] B. S. Ge, T. Wang, H. X. Sun, W. Gao, and H. R. Zhao, "Preparation of mixed matrix membranes based on polyimide and aminated graphene oxide for CO₂ separation," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, no. 4, pp. 1334-1343, 2018.
- [41] C. Wang *et al.*, "Thermal, mechanical, and morphological properties of functionalized graphene-reinforced bio-based polyurethane nanocomposites," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 117, no. 12, pp. 1940-1946, 2015.
- [42] K. Yang and M. Gu, "The effects of triethylenetetramine grafting of multi-walled carbon nanotubes on its dispersion, filler-matrix interfacial interaction and the thermal properties of epoxy nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 49, no. 11, pp. 2158-2167, 2009.
- [43] H. Ribeiro *et al.*, "Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy," *Polymer Testing*, vol. 43, pp. 182-192, 2015.
- [44] J. C. Neves, V. G. de Castro, A. L. Assis, A. G. Veiga, M. L. M. Rocco, and G. G. Silva, "In-situ determination of amine/epoxy and carboxylic/epoxy exothermic heat of reaction on surface of modified carbon nanotubes and structural verification of covalent bond formation," *Applied Surface Science*, vol. 436, pp. 495-504, 2018.
- [45] M. C. F. S. Lima *et al.*, "Aqueous suspensions of carbon black with ethylenediamine and polyacrylamide-modified surfaces: Applications for chemically enhanced oil recovery," *Carbon*, vol. 109, pp. 290-299, 2016.
- [46] W. Yu and H. Xie, "A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 1, 2012.
- [47] S. S. Chougule and S. K. Sahu, "Comparative study of cooling performance of automobile radiator using Al₂O₃-water and carbon nanotube-water nanofluid," *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, vol. 5, no. 1, 2014.
- [48] A. Sakanova, S. Yin, J. Zhao, J. Wu, and K. Leong, "Optimization and comparison of double-layer and double-side micro-channel heat sinks with nanofluid for power electronics cooling," *Applied Thermal Engineering*, vol. 65, no. 1-2, pp. 124-134, 2014.
- [49] A. Kasaeian, S. Daviran, R. D. Azarian, and A. Rashidi, "Performance evaluation and nanofluid using capability study of a solar parabolic trough collector," *Energy conversion and management*, vol. 89, pp. 368-375, 2015.
- [50] S. M. Mousavizadeh, G. R. Ansarifard, and M. Talebi, "Assessment of the TiO₂/water nanofluid effects on heat transfer characteristics in VVER-1000 nuclear reactor using CFD modeling," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 47, no. 7, pp. 814-826, 2015.
- [51] L. M. Corredor, M. M. Husein, and B. B. Maini, "A review of polymer nanohybrids for oil recovery," *Advances in colloid and interface science*, p. 102018, 2019.
- [52] A. K. Sharma, A. K. Tiwari, and A. R. Dixit, "Rheological behaviour of nanofluids: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, pp. 779-791, 2016.
- [53] J.-Y. Jung, E. S. Kim, and Y. T. Kang, "Stabilizer effect on CHF and boiling heat transfer coefficient of alumina/water nanofluids," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 55, no. 7-8, pp. 1941-1946, 2012.
- [54] M. Kole and T. Dey, "Thermophysical and pool boiling characteristics of ZnO-ethylene glycol nanofluids," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 62, pp. 61-70, 2012.
- [55] L. Fedele, L. Colla, and S. Bobbo, "Viscosity and thermal conductivity measurements of water-based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles," *International journal of refrigeration*, vol. 35, no. 5, pp. 1359-1366, 2012.
- [56] A. Bolukbasi and D. Ciloglu, "Pool boiling heat transfer characteristics of vertical cylinder quenched by SiO₂-water nanofluids," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 50, no. 6, pp. 1013-1021, 2011.
- [57] R. Kathiravan, R. Kumar, A. Gupta, and R. Chandra, "Preparation and pool boiling characteristics of copper nanofluids over a flat plate heater," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, no. 9-10, pp. 1673-1681, 2010.

- [58] G. Paul, T. Pal, and I. Manna, "Thermo-physical property measurement of nano-gold dispersed water based nanofluids prepared by chemical precipitation technique," *Journal of colloid and interface science*, vol. 349, no. 1, pp. 434-437, 2010.
- [59] T. Parametthanuwat, S. Rittidech, and A. Pattiya, "A correlation to predict heat-transfer rates of a two-phase closed thermosyphon (TPCT) using silver nanofluid at normal operating conditions," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, no. 21-22, pp. 4960-4965, 2010.
- [60] A. Omrani, E. Esmaeilzadeh, M. Jafari, and A. Behzadmehr, "Effects of multi walled carbon nanotubes shape and size on thermal conductivity and viscosity of nanofluids," *Diamond and Related Materials*, vol. 93, pp. 96-104, 2019.
- [61] M. R. Esfahani, E. M. Languri, and M. R. Nunna, "Effect of particle size and viscosity on thermal conductivity enhancement of graphene oxide nanofluid," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 76, pp. 308-315, 2016.
- [62] R. Ganvir, P. Walke, and V. Kriplani, "Heat transfer characteristics in nanofluid—a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 451-460, 2017.
- [63] S. Hazra, S. Ghosh, and T. Nandi, "Photo-thermal conversion characteristics of carbon black-ethylene glycol nanofluids for applications in direct absorption solar collectors," *Applied Thermal Engineering*, vol. 163, p. 114402, 2019.
- [64] M. Behera and S. Ram, "Variation of optical properties, rheology, and microstructure in fullerene/poly (vinyl pyrrolidone) nanofluids with fullerene content in n-butanol," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 24, no. 2, pp. 154-161, 2016.
- [65] M. Hadadian, E. K. Goharshadi, and A. Youssefi, "Electrical conductivity, thermal conductivity, and rheological properties of graphene oxide-based nanofluids," *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, no. 12, p. 2788, 2014.
- [66] M. Baratpour, A. Karimipour, M. Afrand, and S. Wongwises, "Effects of temperature and concentration on the viscosity of nanofluids made of single-wall carbon nanotubes in ethylene glycol," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 74, pp. 108-113, 2016.
- [67] M. N. A. W. M. Yazid, N. A. C. Sidik, and W. J. Yahya, "Heat and mass transfer characteristics of carbon nanotube nanofluids: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 914-941, 2017.
- [68] V. G. Castro, I. B. Costa, M. C. Lopes, R. L. Lavall, K. Figueiredo, and G. G. Silva, "Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an optimized acid treatment process," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1158-1166, 2017.
- [69] V. G. Castro *et al.*, "Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, no. 11, pp. 2477-2487, 2019.
- [70] W. M. Silva *et al.*, "Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, no. 6, pp. 1078-1086, 2012.
- [71] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339, 1958.
- [72] M. M. Viana *et al.*, "Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 26, no. 5, pp. 978-984, 2015.
- [73] H. Koolivand, A. Sharif, M. R. Kashani, M. Karimi, M. K. Salooki, and M. A. Semsarzadeh, "Functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites as highly CO₂-selective membranes," *Journal of Polymer Research*, vol. 21, no. 11, p. 599, 2014.
- [74] S. Gurunathan, J. W. Han, and J.-H. Kim, "Green chemistry approach for the synthesis of biocompatible graphene," *International journal of nanomedicine*, vol. 8, p. 2719, 2013.
- [75] J. Nuncira, L. M. Seara, R. D. Sinisterra, V. Caliman, and G. G. Silva, "Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, pp. 1-11, 2019.

- [76] M. A. Ali, K. Kamil Reza, S. Srivastava, V. V. Agrawal, R. John, and B. D. Malhotra, "Lipid–lipid interactions in aminated reduced graphene oxide interface for biosensing application," *Langmuir*, vol. 30, no. 14, pp. 4192-4201, 2014.
- [77] R. Kamatchi, S. Venkatachalapathy, and B. A. Srinivas, "Synthesis, stability, transport properties, and surface wettability of reduced graphene oxide/water nanofluids," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 97, pp. 17-25, 2015.
- [78] M. Mellon, J. Mangadiao, R. Advincula, and E. Pentzer, "The pH dependent reactions of graphene oxide with small molecule thiols," *RSC advances*, vol. 8, no. 33, pp. 18388-18395, 2018.
- [79] E. Sadeghinezhad *et al.*, "A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications," *Energy Conversion and Management*, vol. 111, pp. 466-487, 2016.
- [80] D. D. Kumar and A. V. Arasu, "A comprehensive review of preparation, characterization, properties and stability of hybrid nanofluids," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 1669-1689, 2018.
- [81] N. A. C. Sidik, M. M. Jamil, W. M. A. A. Japar, and I. M. Adamu, "A review on preparation methods, stability and applications of hybrid nanofluids," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 1112-1122, 2017.
- [82] V. Mani, S.-M. Chen, and B.-S. Lou, "Three dimensional graphene oxide-carbon nanotubes and graphene-carbon nanotubes hybrids," *Int J Electrochem Sci*, vol. 8, no. 11641, p. e60, 2013.
- [83] M. Baghbanzadeh, A. Rashidi, A. H. Soleimanisalim, and D. Rashtchian, "Investigating the rheological properties of nanofluids of water/hybrid nanostructure of spherical silica/MWCNT," *Thermochimica Acta*, vol. 578, pp. 53-58, 2014.
- [84] O. Soltani and M. Akbari, "Effects of temperature and particles concentration on the dynamic viscosity of MgO-MWCNT/ethylene glycol hybrid nanofluid: experimental study," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 84, pp. 564-570, 2016.
- [85] M. Mehrali *et al.*, "Investigation of thermal conductivity and rheological properties of nanofluids containing graphene nanoplatelets," *Nanoscale research letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1-12, 2014.
- [86] N. Senniagiri, J. Bensam Raj, and J. Sunil, "Effects of Temperature and Particles Concentration on the Dynamic Viscosity of Graphene-NiO/Coconut Oil Hybrid Nanofluid: Experimental Study," *International Journal of Nanoscience*, p. 1950016, 2019.
- [87] S. Jyothirmayee Aravind and S. Ramaprabhu, "Graphene wrapped multiwalled carbon nanotubes dispersed nanofluids for heat transfer applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 12, p. 124304, 2012.
- [88] C. Zhou, F. Li, J. Hu, M. Ren, J. Wei, and Q. Yu, "Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes," *Construction and Building Materials*, vol. 134, pp. 336-345, 2017.
- [89] M.-Y. Yen *et al.*, "Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells," *Carbon*, vol. 49, no. 11, pp. 3597-3606, 2011.
- [90] Z. Hu, M. Haruna, H. Gao, E. Nourafkan, and D. Wen, "Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide seeded by nanoparticles," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 12, pp. 3456-3463, 2017.
- [91] M. C. F. S. Lima, S. Z. S. d. Amparo, E. J. Siqueira, D. R. Miquita, V. Caliman, and G. G. Silva, "Polyacrylamide copolymer/aminated carbon nanotube-based aqueous nanofluids for application in high temperature and salinity," *Journal of Applied Polymer Science*, 2018.
- [92] H. Jahandideh, P. Ganjeh-Anzabi, S. L. Bryant, and M. Trifkovic, "The significance of graphene oxide-polyacrylamide interactions on the stability and microstructure of oil-in-water emulsions," *Langmuir*, vol. 34, no. 43, pp. 12870-12881, 2018.
- [93] D. Luo *et al.*, "Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 28, pp. 7711-7716, 2016.

- [94] O. A. Alomair, K. M. Matar, and Y. H. Alsaeed, "Nanofluids application for heavy oil recovery," in *SPE Asia Pacific oil & gas conference and exhibition*, 2014: Society of Petroleum Engineers.
- [95] J. G. Speight, "Upgrading heavy oils and residua: the nature of the problem," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 19, pp. 515-527, 1984.
- [96] A. Muggeridge *et al.*, "Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits," *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 372, no. 2006, p. 20120320, 2014.
- [97] S. Thomas, "Enhanced oil recovery-an overview," *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, vol. 63, no. 1, pp. 9-19, 2008.
- [98] M. Han, A. AlSofi, A. Fuseni, X. Zhou, and S. Hassan, "Development of chemical EOR formulations for a high temperature and high salinity carbonate reservoir," in *IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference*, 2013.
- [99] K. C. Taylor and H. A. Nasr-El-Din, "Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 19, no. 3, pp. 265-280, 1998.
- [100] J. S. da Carvalho Santos, M. M. L. Duarte, and E. L. da Barros Neto, "Effects of Temperature and Concentration on the Rheological Behavior of Polyacrylamide-Based Polymers," *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, 2014.
- [101] G. Cheraghian and S. Khalilinezhad, "Effect of nanoclay on heavy oil recovery during polymer flooding," *Petroleum Science and Technology*, vol. 33, no. 9, pp. 999-1007, 2015.
- [102] G. Cheraghian, S. S. K. Nezhad, M. Kamari, M. Hemmati, M. Masihi, and S. Bazgir, "Effect of nanoclay on improved rheology properties of polyacrylamide solutions used in enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 189-196, 2015.
- [103] A. Sultan Kadir, J. G. Seland, A. Skauge, and T. Skauge, "Re-entrant transition of aluminum-crosslinked partially hydrolyzed polyacrylamide in a high salinity solvent by rheology and NMR," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 33, 2016.
- [104] M. C. Soares, P. Licinio, V. Caliman, M. M. Viana, and G. G. Silva, "Rheological studies of semidilute polyacrylamide/carbon nanotube nanofluids," *Journal of Polymer Research*, vol. 20, no. 10, p. 261, 2013.
- [105] D. Zhu, J. Zhang, Y. Han, H. Wang, and Y. Feng, "Laboratory study on the potential EOR use of HPAM/VES hybrid in high-temperature and high-salinity oil reservoirs," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2013.
- [106] B. D. Nguyen, T. K. Ngo, T. H. Bui, D. K. Pham, X. L. Dinh, and P. T. Nguyen, "The impact of graphene oxide particles on viscosity stabilization for diluted polymer solutions using in enhanced oil recovery at HTHP offshore reservoirs," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 1, p. 015012, 2014.
- [107] D. Zhu, L. Wei, B. Wang, and Y. Feng, "Aqueous hybrids of silica nanoparticles and hydrophobically associating hydrolyzed polyacrylamide used for EOR in high-temperature and high-salinity reservoirs," *Energies*, vol. 7, no. 6, pp. 3858-3871, 2014.
- [108] Z. Ye, M. Feng, S. Gou, M. Liu, Z. Huang, and T. Liu, "Hydrophobically associating acrylamide-based copolymer for chemically enhanced oil recovery," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 4, pp. 2901-2911, 2013.
- [109] M. C. F. S. Lima, "Fluidos com carbono nanoestruturados modificados com aminos e acrilamida," Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- [110] J. A. Nuncira, "Síntese e estabilidade coloidal de nanofluidos (NF) aquosos de óxido de grafeno (GO) e propriedades reológicas de NF aquosos de poliácrlamida-GO," Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- [111] G. Vuković *et al.*, "Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 18, pp. 8067-8075, 2009.
- [112] Y. Estévez-Martínez *et al.*, "Grafting of multiwalled carbon nanotubes with chicken feather keratin," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013.

- [113] L. Stobinski *et al.*, "Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 501, no. 1, pp. 77 - 84, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.032>.
- [114] K.-M. Li, J.-G. Jiang, S.-C. Tian, X.-J. Chen, and F. Yan, "Influence of Silica Types on Synthesis and Performance of Amine–Silica Hybrid Materials Used for CO₂ Capture," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 5, pp. 2454-2462, 2014.
- [115] M. C. Lopes *et al.*, "High performance polyurethane composites with isocyanate-functionalized carbon nanotubes: Improvements in tear strength and scratch hardness," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 2, 2017.
- [116] A. Farghali, H. A. Tawab, S. A. Moaty, and R. Khaled, "Functionalization of acidified multi-walled carbon nanotubes for removal of heavy metals in aqueous solutions," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 101-111, 2017.
- [117] M. Peydayesh, T. Mohammadi, and O. Bakhtiari, "Effective treatment of dye wastewater via positively charged TETA-MWCNT/PES hybrid nanofiltration membranes," *Separation and Purification Technology*, vol. 194, pp. 488-502, 2018.
- [118] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, and M. Ye, "Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 464, no. 1-2, pp. 151-156, 2007.
- [119] B. Vinayan, R. Nagar, V. Raman, N. Rajalakshmi, K. Dhathathreyan, and S. Ramaprabhu, "Synthesis of graphene-multiwalled carbon nanotubes hybrid nanostructure by strengthened electrostatic interaction and its lithium ion battery application," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 19, pp. 9949-9956, 2012.
- [120] A. E. Merryman *et al.*, "Interaction between functionalized multiwalled carbon nanotubes and MS2 bacteriophages in water," *Science of the total environment*, vol. 670, pp. 1140-1145, 2019.
- [121] B. M. Thamer, A. Aldabahi, M. Moydeen, A. M. Al-Enizi, H. El-Hamshary, and M. H. El-Newehy, "Synthesis of aminated electrospun carbon nanofibers and their application in removal of cationic dye," *Materials Research Bulletin*, vol. 132, p. 111003, 2020.
- [122] C. Pittman Jr, G.-R. He, B. Wu, and S. Gardner, "Titration of tetraethylenepentamine (TEPA) and its phenyl isocyanate reaction products: a model correction factor for determination of TEPA grafted to carbon surfaces," *Carbon*, vol. 35, no. 3, pp. 333-340, 1997.
- [123] D. Nepal and K. E. Geckeler, "pH-sensitive dispersion and debundling of single-walled carbon nanotubes: lysozyme as a tool," *Small*, vol. 2, no. 3, pp. 406-412, 2006.
- [124] M. Yuce and H. Budak, "Dispersion quality of amine functionalized multiwall carbon nanotubes plays critical roles in polymerase chain reaction enhancement," *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, no. 12, p. 2768, 2014.
- [125] C. Zhao, J. Fu, A. Oztekin, and X. Cheng, "Measuring the Soret coefficient of nanoparticles in a dilute suspension," *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, no. 10, p. 2625, 2014.
- [126] P. K. Das, "Effect of temperature on zeta potential of functionalized gold nanorod," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 21, no. 5, p. 95, 2017.
- [127] R. Tantra, P. Schulze, and P. Quincey, "Effect of nanoparticle concentration on zeta-potential measurement results and reproducibility," *Particuology*, vol. 8, no. 3, pp. 279-285, 2010.
- [128] E. Nourafkan, M. A. Haruna, J. Gardy, and D. Wen, "Improved rheological properties and stability of multiwalled carbon nanotubes/polymer in harsh environment," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, no. 11, p. 47205, 2019.
- [129] C. Zheng, Y. Cheng, Q. Wei, X. Li, and Z. Zhang, "Suspension of surface-modified nano-SiO₂ in partially hydrolyzed aqueous solution of polyacrylamide for enhanced oil recovery," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 524, pp. 169-177, 2017.
- [130] M. Rashidi, A. M. Blokhuis, and A. Skauge, "Viscosity and retention of sulfonated polyacrylamide polymers at high temperature," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, no. 6, pp. 3623-3629, 2011.
- [131] T. Sharma and J. S. Sangwai, "Silica nanofluids in polyacrylamide with and without surfactant: Viscosity, surface tension, and interfacial tension with liquid paraffin," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 152, pp. 575-585, 2017.

- [132] J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution," *Carbon*, vol. 45, no. 3, pp. 618-623, 2007.
- [133] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun, "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes," *Journal of colloid and interface science*, vol. 260, no. 1, pp. 89-94, 2003.
- [134] P. Alafogianni, K. Dassios, S. Farmaki, S. Antiohos, T. Matikas, and N.-M. Barkoula, "On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 495, pp. 118-124, 2016.
- [135] X. Ling, Y. Wei, L. Zou, and S. Xu, "Functionalization and dispersion of multiwalled carbon nanotubes modified with poly-L-lysine," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 443, pp. 19-26, 2014.
- [136] E. Hobbie and D. Fry, "Rheology of concentrated carbon nanotube suspensions," *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 12, p. 124907, 2007.
- [137] Y. Liu, L. Liu, Y. Wang, G. Zhu, and W. Tan, "The rheological behavior of graphite oxide/cationic polyacrylamide suspensions," *RSC advances*, vol. 6, no. 105, pp. 102938-102946, 2016.
- [138] D. Lee, J.-J. Park, M.-K. Lee, and G.-J. Lee, "Aging-resistant nanofluids containing covalent functionalized boron nitride nanosheets," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 40, p. 405704, 2017.
- [139] P. Kumar, U. N. Maiti, K. E. Lee, and S. O. Kim, "Rheological properties of graphene oxide liquid crystal," *Carbon*, vol. 80, pp. 453-461, 2014.
- [140] C. Vallés, R. J. Young, D. J. Lomax, and I. A. Kinloch, "The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide," *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 18, pp. 6311-6320, 2014.
- [141] E. Shahsavani, M. Afrand, and R. Kalbasi, "Experimental study on rheological behavior of water-ethylene glycol mixture in the presence of functionalized multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 131, no. 2, pp. 1177-1185, 2018.
- [142] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. John Wiley & Sons, 2006.
- [143] T. A. Osswald and N. Rudolph, *Polymer Rheology: Fundamentals and Applications*. 2015.
- [144] I. A. Kinloch, S. A. Roberts, and A. H. Windle, "A rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions," *Polymer*, vol. 43, no. 26, pp. 7483-7491, 2002.
- [145] W. Song and A. H. Windle, "Isotropic-nematic phase transition of dispersions of multiwall carbon nanotubes," *Macromolecules*, vol. 38, no. 14, pp. 6181-6188, 2005.
- [146] Y. Li, G. Xu, L. Liu, and H. Gong, "Viscoelasticity of Xanthan and Hydrolytic Polyacrylamide Mixed Aqueous Solutions," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 676-683, 2010.
- [147] C. Gao, "Viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide under shearing and heat," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 203-206, 2013.
- [148] S. Gou *et al.*, "A novel water-soluble hydrophobically associating polyacrylamide based on oleic imidazoline and sulfonate for enhanced oil recovery," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 10, pp. 7805-7814, 2015.
- [149] K. Spildo and E. I. Sæ, "Effect of Charge Distribution on the Viscosity and Viscoelastic Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 9, pp. 5609-5617, 2015.
- [150] H. Ribeiro *et al.*, "Glass transition improvement in epoxy/graphene composites," *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 22, pp. 7883-7892, 2013.
- [151] A. Navaee and A. Salimi, "Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction," *RSC Advances*, vol. 5, no. 74, pp. 59874-59880, 2015.
- [152] F. Fang *et al.*, "Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite," *Journal of hazardous materials*, vol. 270, pp. 1-10, 2014.
- [153] N. Liaros *et al.*, "Nonlinear optical properties and broadband optical power limiting action of graphene oxide colloids," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 13, pp. 6842-6850, 2013.

- [154] N. Krasteva *et al.*, "Aminated Graphene Oxide as a Potential New Therapy for Colorectal Cancer," *Oxidative medicine and cellular longevity*, vol. 2019, 2019.
- [155] M. Georgieva *et al.*, "Amination of Graphene Oxide Leads to Increased Cytotoxicity in Hepatocellular Carcinoma Cells," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 7, p. 2427, 2020.
- [156] W. Tesfai, P. Singh, Y. Shatilla, M. Z. Iqbal, and A. A. Abdala, "Rheology and microstructure of dilute graphene oxide suspension," *Journal of Nanoparticle Research*, journal article vol. 15, no. 10, p. 1989, 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1989-3.
- [157] S. Naficy *et al.*, "Graphene oxide dispersions: tuning rheology to enable fabrication," *Materials Horizons*, vol. 1, no. 3, pp. 326-331, 2014.
- [158] C. Xiong, T. Li, A. Dang, T. Zhao, H. Li, and H. Lv, "Two-step approach of fabrication of three-dimensional MnO₂-graphene-carbon nanotube hybrid as a binder-free supercapacitor electrode," *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 602-610, 2016.
- [159] X. Zhang, M. Han, A. Fuseni, and A. M. Alsofi, "An approach to evaluate polyacrylamide-type polymers' long-term stability under high temperature and high salinity environment," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 180, pp. 518-525, 2019.
- [160] R. Jain, V. Mahto, and V. Sharma, "Evaluation of polyacrylamide-grafted-polyethylene glycol/silica nanocomposite as potential additive in water based drilling mud for reactive shale formation," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 26, pp. 526-537, 2015.
- [161] A. Rabiee, M. E. Zeynali, and H. Baharvand, "Synthesis of high molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamide and investigation on its properties," *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, no. 7, p. 603, 2005.

9. APÊNDICES

APÊNDICE A. PREPARO DOS NANOFLUIDOS AQUOSOS CONTENDO NMC AMINADOS

A1. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados analisados por DLS e ELS

Num balão volumétrico foram preparados 250 ml de uma suspensão mãe de cada NMC aminado com concentração de 1000 ppm. Para isso, 250 mg de NTCO-TETA e GO-TETA foram adicionados em 100 ml de água deionizada dentro de um béquer. Em seguida, o béquer foi levado para um banho de ultrassom durante 20 min. Após o tempo acima, e sob agitação magnética, foi gotejada uma solução ácida de HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) na dispersão contendo os NMC aminados até atingir pH 3. Posterior a isso, a suspensão resultante foi transferida para um balão volumétrico de 250 ml e seu volume foi completado adicionando uma solução padrão de HCl em pH 3. Com as suspensões mães obtidas, foram feitas diluições sucessivas utilizando a solução padrão de HCl (pH 3), para se obter 10 suspensões de NMC aminados em 10 concentrações diferentes (1000 – 100 ppm).

A2. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados em pH 7 e 10

Foi repetido o procedimento descrito em **A1**, porém, gotejando uma solução básica de NH_4OH ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) até atingir pH 7 e 10, e completando o volume no balão volumétrico com uma solução padrão de NH_4OH em pH 7 e 10, respectivamente.

A3. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados analisados por UV-Vis

A partir das soluções mães obtidas no item **A1**, foram feitas diluições utilizando uma solução padrão de HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) em pH 3 a fim de obter suspensões aquosas com concentrações de 200 ppm no caso do NTCO-TETA, e de 110 ppm no caso do GO-TETA. Posterior a isso, e com o objetivo de construir a relação linear entre a absorvância e a concentração, os novos nanofluidos foram diluídos 9 vezes utilizando a mesma solução padrão de HCl (pH 3), a cada 20 ppm no caso do NTCO-TETA, e 10 ppm no caso do GO-TETA.

A4. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados analisados por reologia

Num balão volumétrico foram preparados 100 ml de uma suspensão mãe de cada NMC aminado com concentração de 5000 ppm. Para isso, 500 mg de NTCO-TETA e GO-TETA foram adicionados em 100 ml de água deionizada dentro de um béquer. Em seguida, o béquer

foi levado para um banho de ultrassom durante 20 min. Após o tempo acima, e sob agitação magnética, foi gotejada uma solução ácida de HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) na dispersão contendo os NMC aminados até atingir pH 3. Posterior a isso, os nanofluidos resultantes foram transferidos para balões volumétricos de 100 ml e seus volumes foram completados adicionando a solução padrão de HCl em pH 3. A seguir, foram feitas 5 diluições utilizando as mesmas soluções padrões para cada NMC aminado a partir da concentração da suspensão mãe até 1000 ppm.

A5. Preparo dos nanofluidos aquosos contendo híbridos de NMC aminados

Foram obtidos nanofluidos aquosos contendo híbridos de GO-TETA:NTCO-TETA nas proporções de 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 e 9:1 em massa, e com concentração final de 800 ppm. Para isso, em num balão volumétrico de 20 ml foram adicionados nanofluidos aquosos contendo os volumes de NMC aminados assim como de solução padrão, os quais estão listados na **Tabela A1**.

Tabela A1 - Volumes dos nanofluidos aquosos contendo NMC aminados utilizados no preparo dos nanofluidos aquosos híbridos.

Híbrido	Proporção m/m	Volume / ml			Total
		suspensão mãe de GO-TETA	suspensão mãe de NTCO-TETA	solução padrão de HCl	
GO-TETA:NTCO-TETA	1:9	1,6	14,4	4	20
	3:7	4,8	11,2	4	20
	5:5	8,0	8,0	4	20
	7:3	11,2	4,8	4	20
	9:1	14,4	1,6	4	20

APÊNDICE B. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA TETA E DA HPAM

Análises elementares por CHN do composto aminado TETA e do polímero de HPAM foram feitas em triplicata e os valores obtidos são listados na **Tabela B1**. Observa-se que a TETA apresenta um teor na %C de 50,13% associado à presença de carbonos na sua estrutura como mostrado na **Figura B1**. Além disso, o teor na %N de 36,32% está relacionado à presença das aminas primárias e secundárias que compõem a sua estrutura.

Por outro lado, nota-se que a HPAM apresenta um teor na %C de 37,90% associado à presença dos carbonos da cadeia principal, assim como aos carbonos dos grupos acrilamida e ácido acrílico como apresentado na **Figura B1**. Adicionalmente, o teor na %N de 11,01% está relacionado ao grau de hidrólise do polímero, isto é, à presença de grupos acrilamida. Finalmente, sugere-se que a massa faltante para 100% nas duas amostras associa-se à presença de oxigênio presentes nelas.

Tabela B1 - Composição elemental percentual por CHN para a TETA e a HPAM.

Amostra	%C	%H	%N
TETA	50,13 ± 0,45	11,98 ± 0,47	36,32 ± 0,22
HPAM	37,90 ± 0,06	6,78 ± 0,28	11,01 ± 0,11

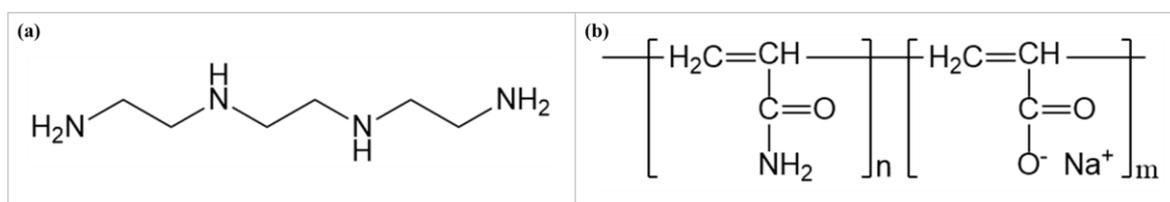


Figura B1 - Estruturas químicas do: (a) composto aminado TETA e (b) polímero de HPAM.

A **Figura B2** apresenta as curvas TG/DTG da TETA (linha verde) e da HPAM (linha laranja) obtidas entre 40 e 800 °C. Observa-se que a TETA apresenta uma única região de perda total de massa compreendida entre 40 e 200 °C e uma T_{md} em 176 °C, a qual está relacionada à degradação completa da sua estrutura[70]. Por outro lado, a HPAM apresenta três regiões de perda de massa, sendo a primeira a mesma da TETA (40 – 200 °C). Neste primeiro evento térmico, a HPAM mostra uma perda de massa de 15% associada à presença de umidade do ambiente e impurezas voláteis. Uma segunda região entre 200 e 300 °C exibe dois eventos térmicos em 243 e 291 °C, e uma perda de massa de 19% a qual está relacionada às reações irreversíveis de imidização entre os grupos amida dos monômeros de acrilamida, o que dá como resultado a produção e posterior liberação de NH_3 , H_2O e CO_2 . A última região de decomposição, que ocorre entre 300 e 500 °C, mostra a degradação das cadeias poliméricas da

HPAM em altas temperaturas[159]. Além disso, acredita-se que o resíduo de 15% observado em 800 °C seja devido à presença de sódio produto da reação de polimerização a partir de monômeros de acrilamida e ácido acrílico, a qual é realizada em presença de NaOH.

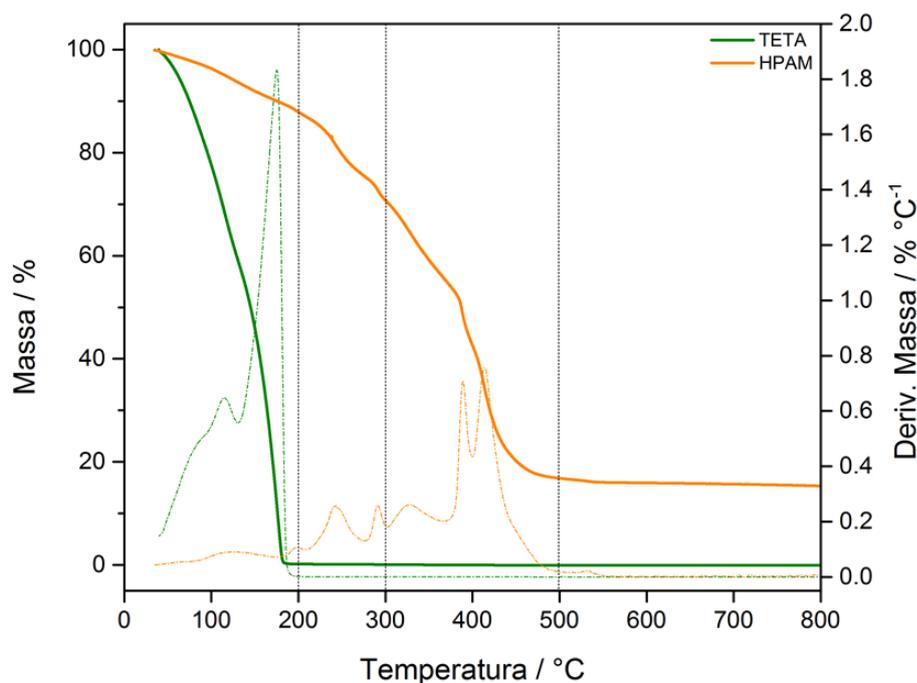


Figura B2 - Curvas TG (linhas contínuas) e DTG (linhas pontilhadas) para: TETA (linha verde) e HPAM (linha laranja).

A fim de analisar em detalhe os eventos térmicos nas diferentes faixas de temperatura, a **Tabela B2** lista as perdas de massa e as T_{md} da TETA e da HPAM.

Tabela B2. Valores de perda de massa (%) e T_{md} (°C) para a TETA e a HPAM.

Amostra	Região / °C						Resíduo / %
	(40 – 200)		(200 – 300)		(300 – 500)		
	Perda de Massa / %	T_{md} / °C	Perda de Massa / %	T_{md} / °C	Perda de Massa / %	T_{md} / °C	
TETA	100	176	N/A	N/A	N/A	N/A	0
HPAM	12	123	19	243 e 291	54	388 e 414	15

O espectro de FTIR em modo ATR da HPAM apresentado na **Figura B3** permitiu confirmar a presença dos monômeros de acrilamida e ácido acrílico. Observa-se uma banda larga de absorção em 3424 cm^{-1} a qual está associada as vibrações dos estiramentos dos grupos -NH_2 da acrilamida, assim como as vibrações dos estiramentos das ligações -OH produto da presença de umidade na amostra[90]. As bandas que aparecem entre 2995 e 2868 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações dos estiramentos das ligações C-H da cadeia do polímero[90, 160].

As bandas observadas entre 2395 e 2291 cm^{-1} indicam a presença de CO_2 atmosférico durante a medida[114]. A banda exibida em 1662 cm^{-1} é característica das vibrações dos estiramentos das ligações C=O dos grupos carboxila[160]. Além disso, o espectro mostra duas bandas em 1453 e 1403 cm^{-1} as quais associam-se às vibrações dos estiramentos dos grupos C-H e CH_2 , respectivamente[161]. A banda que aparece em 1161 cm^{-1} está relacionada às vibrações dos estiramentos das ligações C=O dos grupos carboxila[129].

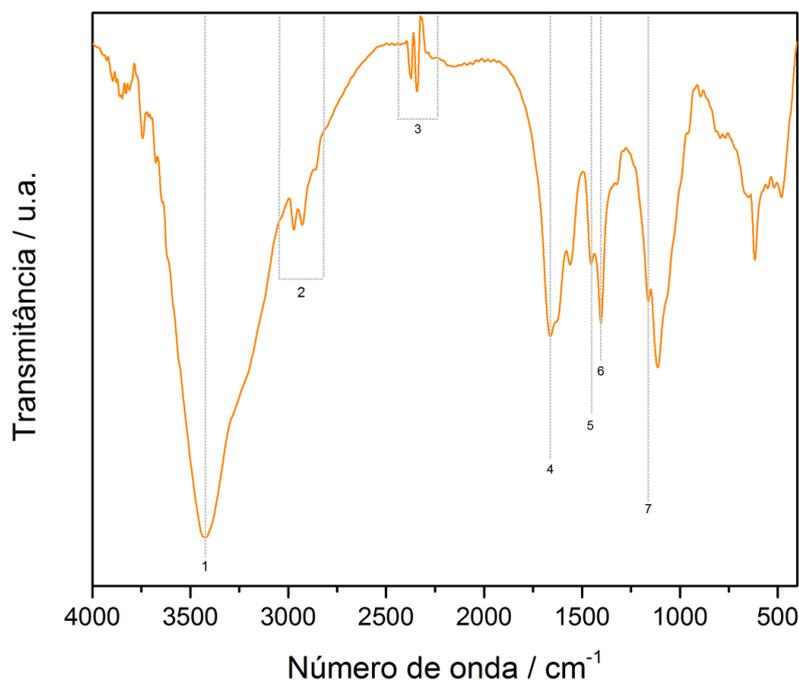


Figura B3 - Espectros de FTIR em modo ATR para a HPAM.

Finalmente, os números que aparecem no espectro de FTIR estão associados à posição das bandas de absorção discutidas acima, as quais estão listadas na **Tabela B3** para sua melhor identificação.

Tabela B3 - Números de onda e seus respectivos estiramentos analisados no espectro de FTIR para a HPAM.

Amostra	Número de onda / cm^{-1}	Estiramentos	Número no espectro
	3424	N-H e O-H	1
	2995 - 2868	C-H	2
	2395 - 2291	CO_2	3
HPAM	1662	C=O	4
	1453	C-H	5
	1403	CH_2	6
	1161	C=O	7

APÊNDICE C. CURVA DE TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE DA TETA

A **Figura C1** apresenta a curva de titulação ácido-base da TETA, a qual foi construída com o intuito de determinar os valores de pH onde aparecem os pontos equivalentes (pontos vermelhos). Observa-se que após consumidos 10,2 ml de HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), a TETA apresenta o primeiro ponto equivalente em pH 7,5 associado à protonação dos grupos $-\text{NH}_2$ localizados nos extremos da sua molécula (aminas primárias). Um segundo ponto equivalente aparece em pH 4,5 o qual está associado à protonação dos grupos $-\text{NH}$ internos (aminas secundárias), permitindo assim a protonação total dos grupos amina que compõem a sua estrutura[122].

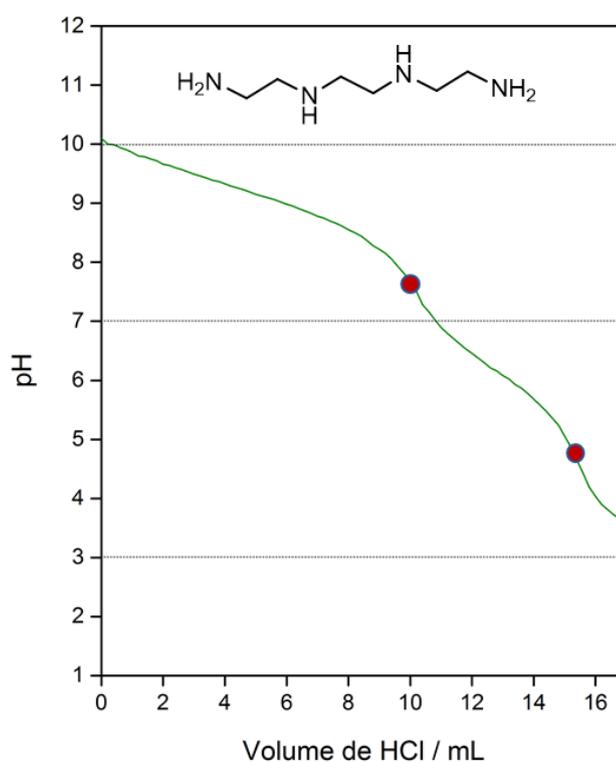


Figura C1 - Curva de titulação ácido-base da TETA.

APÊNDICE D. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GRAFITE COMERCIAL

A **Figura D1** apresenta o espectro de Raios-X por dispersão em energia (EDS) (**D1(a)**) do grafite comercial usado para a produção do GO e posterior GO-TETA. Este espectro por EDS foi obtido a partir da micrografia MEV do grafite comercial apresentada na **Figura D1(b)**. Adicionalmente, a **Figura D1(c)** mostra o mapa de cor do carbono (cor vermelha) do grafite, onde é possível observar a alta composição carbonosa deste precursor de partida. No entanto, outros elementos tais como alumínio, magnésio, oxigênio, silício, ferro, potássio e manganésio são observados no espectro por EDS. Estes elementos aparecem durante o processo de extração do grafite, porém, são removidos do nanomaterial durante as etapas de lavagem no momento na sua modificação química.

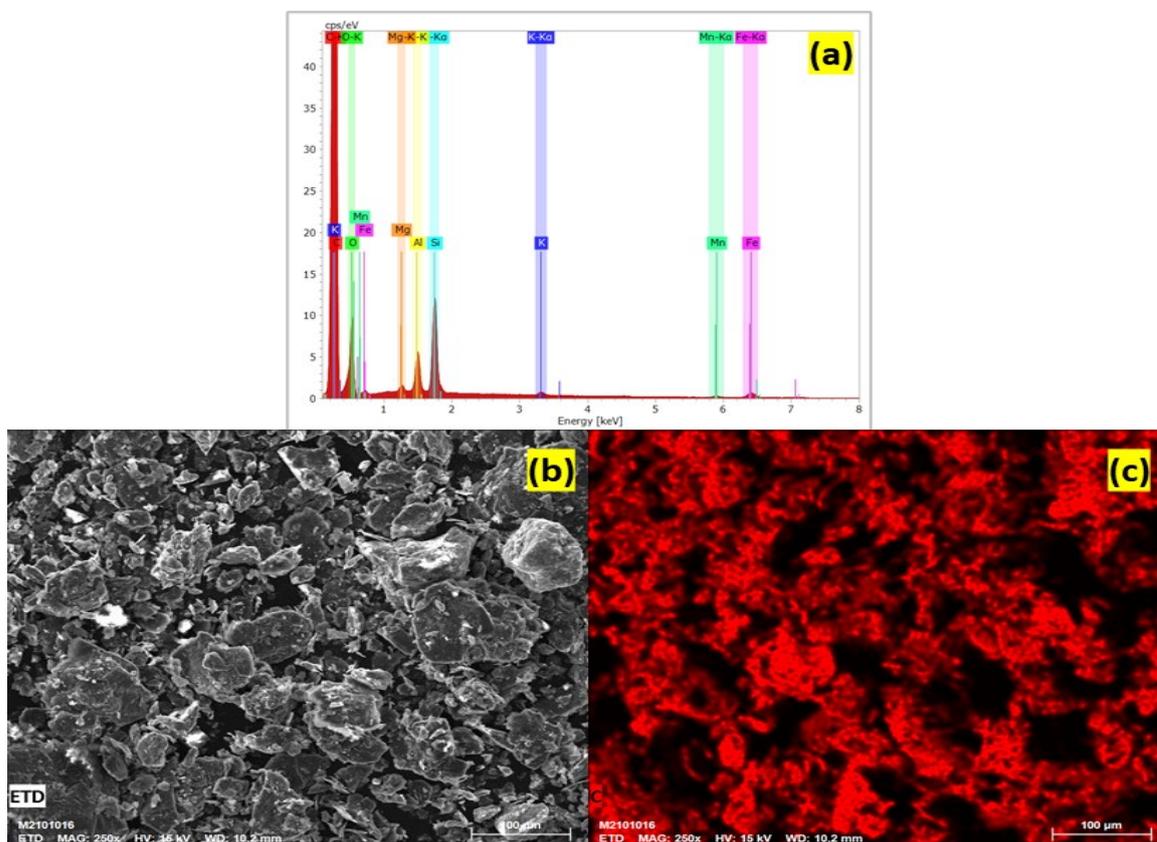


Figura D1 - (a) Espectro por EDS do grafite comercial. (b) Micrografia MEV do grafite comercial. (c) mapa de cor do carbono (cor vermelha) do grafite comercial.

APÊNDICE E. TRABALHOS PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO

E1. Artigos Publicados

1. **Nuncira, J.**; Seara, L. M.; Sinisterra, R. D.; Caliman, V.; & Silva, G. G. *Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids*. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, 28(5), 407-417, **2020**. DOI: doi.org/10.1080/1536383X.2019.1695250
2. Lage, A.; Ladeira, L. O.; Paniago, R. M.; Mosqueira, L.; Castilho, R.O.; Amorim, J.; Pessoa, E.; **Nuncira, J.**; & Faraco, A. *Synthesis and characterization of gold nanorods using the natural products resveratrol, gallic acid, and a purified fraction of Stryphnodendron obovatum by seedless method*. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 16, 100473, **2021**. DOI: doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100473
3. de Andrade, F. V.; de Oliveira, A. B.; Siqueira, G. O.; Júnior, M. M. L.; de Freitas, M. R.; de Lima, G. M.; & **Nuncira, J.** *MnFe₂O₄ nanoparticulate obtained by microwave-assisted combustion: an efficient magnetic catalyst for degradation of malachite green cationic dye in aqueous medium*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(5), 106232, **2021**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106232>

E2. Artigos Submetidos

1. Mol, Q. P.; Barrioni, B. R.; **Nuncira, J.**; & Pereira, M. M. *Pluronic F-127 injectable hydrogel for controllable delivery of bioactive glass nanoparticles with potential applications on bone regeneration*. **Materials Chemistry and Physics**. Data de submissão: **22/08/2021**.

E3. Depósitos de Patente aceitos

1. Assis, Ana Luiza Silvestre; Castro, Vinícius Gomide; Reis, Taiza Maria Cardoso; **Valencia, Jesús Andrés Nuncira**; Ferreira, Felipe Luiz Queiroz; Silva, Glaura Goulart. *Processo de obtenção de nanomateriais concentrados em polímeros via moinho de rolos*. Natureza da patente: patente de invenção (PI). Número de publicação: BR 1020200189590. Instituição: **Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI**. País: Brasil. Data de aceite: **23/09/2020**.
2. Reis, Taiza Maria Cardoso; Castro, Vinícius Gomide; Assis, Ana Luiza Silvestre; **Valencia, Jesús Andrés Nuncira**; Silva, Glaura Goulart. *Processo para obtenção de nanocompósito*

compreendendo óxido de grafeno e resina epóxi e produto. Natureza da patente: patente de invenção (PI). Número de publicação: BR 1020210190400. Instituição: **Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI**. País: Brasil. Data de aceite: **23/09/2021**.

E4. Participação em congressos, encontros e eventos

1. Victor Emanuel Manferrari Menezes Monteiro, Tiago Gonzaga de O. Silveira, Ana Paula Silva, **Jesús Nuncira**, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Síntese e caracterização de carbon black e nanotubos de carbono amino-funcionalizados e avaliação das suas propriedades coloidais, reológicas e térmicas.* **Semana do Conhecimento UFMG, 2017.**
2. Tiago Gonzaga de O. Silveira, Victor Emanuel Manferrari Menezes Monteiro, Ana Paula Silva, **Jesús Nuncira**, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Efficient amine functionalization of carbon nanotubes with triethylenetetramine through microwave assisted reaction for application in nanofluids.* **41ª Reunião Anual da SBQ, 2018.**
3. Tiago Gonzaga de O. e Silveira, **Jesús Nuncira**, Milene A. Luciano, Hélio Ribeiro, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Funcionalização covalente de nanotubos de carbono com grupos amina através de reação assistida por radiação de micro-ondas.* **Semana do Conhecimento UFMG, 2018.**
4. Bianca D. Silva, Pedro M. Andrade, Hélio Ribeiro, Milene A. Luciano, **Jesús Nuncira**, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Estudo reológico de soluções de poliacrilamida parcialmente hidrolisada.* **Semana do Conhecimento UFMG, 2018.**
5. **Jesús Nuncira**, Tiago Gonzaga de O. e Silveira, Bianca D. Silva, Pedro M. Andrade, Milene A. Luciano, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Propriedades coloidais e estudo reológico de envelhecimento de nanofluidos de nanotubos de carbono amino-funcionalizados.* **7º Encontro INCT Nanomateriais de Carbono, 2019.**
6. Victor Emanuel Manferrari Menezes Monteiro, Tiago Gonzaga de O. Silveira, **Jesús Nuncira**, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Estudo coloidal e reológico de nanofluidos aquosos híbridos de grafeno e nanotubos de carbono funcionalizados.* **7º Encontro INCT Nanomateriais de Carbono, 2019.**

7. **Jesús Nuncira**, Tiago Gonzaga de O. e Silveira, Victor Emanuel Manferrari Menezes Monteiro, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Estudo coloidal de dispersões de nanotubos de carbono aminofuncionalizados e aumento de escala (de produção) com menor impacto ambiental. II Workshop de Tecnologias Limpas UFMG, 2019.*
8. Tiago Gonzaga de O. e Silveira, **Jesús Nuncira**, Luciana Cambraia, Vinicius Caliman e Glaura Goulart Silva. *Caracterizações reológicas, coloidais e térmicas de nanofluidos contendo nanotubos de carbono amino-funcionalizados. Semana do Conhecimento UFMG, 2019.*

E5. Coorientações em Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC)

1. **Título:** *Estudo reológico de nanofluidos híbridos de grafeno e nanotubos de carbono incorporados em poliacrilamida para recuperação melhorada de petróleo.* **Autor:** Victor Emanuel Manferrari Menezes Monteiro. **Curso:** Bacharelado em Química. **Orientador:** Prof. Vinicius Caliman (DQ-UFMG). **Coorientador:** Jesús Nuncira (DEQ-UFMG). **Ano:** 2018.
2. **Título:** *Análise do tema polímeros sintéticos nos livros didáticos aprovados pelo PNL D 2018.* **Autor:** Tiago Gonzaga de Oliveira e Silveira. **Curso:** Licenciatura em Química. **Orientadora:** Profa. Roberta Guimarães Correa (DQ-UFMG). **Coorientador:** Jesús Nuncira (DEQ-UFMG). **Ano:** 2019.

E6. Participação em Bancas de TCC

1. **Título:** *Análise Térmica Dinâmico-Mecânica de compósitos de Poliuretano/Nanotubos de Carbono.* **Autora:** Ana Clara Soares Costa. **Curso:** Bacharelado em Química. **Orientadora:** Profa. Glaura Goulart Silva (DQ-UFMG). **Banca examinadora:** Profa. Nelcy Della Santana Mohallem (DQ-UFMG) e Jesús Nuncira (DEQ-UFMG). **Ano:** 2018.