

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Débora de Oliveira Nogueira

**Óxido de Grafeno funcionalizado com JEFFAMINE® com potencial de aplicação em
nanofluidos para recuperação avançada de petróleo**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.593
D. 865

Débora de Oliveira Nogueira

Óxido de Grafeno funcionalizado com JEFFAMINE® com potencial de aplicação em nanofluidos para recuperação avançada de petróleo.

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Glaura Goulart Silva

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

N778o
2024
D Nogueira, Débora de Oliveira.
Óxido de grafeno funcionalizado com JEFFAMINE® com potencial de aplicação em nanofluidos para recuperação avançada de petróleo [manuscrito] / Débora de Oliveira Nogueira. 2024.
92 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 79-89.

Apêndice: f. 90-92.

1. Físico-química – Teses. 2. Nanociências – Teses. 3. Nanotecnologia – Teses. 4. Óxido de grafeno – Teses. 5. Aminas – Teses. 6. Poliacrilamida – Teses. 7. Viscosidade – Teses. 8. Recuperação secundária do petróleo – Teses. 9. Termogravimetria – Teses. 10. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 11. Microscopia eletrônica de transmissão – Teses. I. Silva, Glaura Goulart, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Óxido de Grafeno Funcionalizado com Jeffamine com Potencial de Aplicação em Nanofluidos para Recuperação Avançada de Petróleo"****Débora de Oliveira Nogueira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profª. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMGProfª. Meiriane Cristina Faria Soares Lima
COLTECProf. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 08 de fevereiro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 09/02/2024, às 10:01, 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 **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 09/02/2024, às 11:08, 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 **Meiriane Cristina Faria Soares Lima, Professora Ensino Básico Técnico Tecnológico**, em 13/02/2024, às 18:02, 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 **3016792** e o código CRC **8D551277**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado forças durante essa etapa da vida e iluminado minha caminhada até o fim;

Aos meus pais, Nevinha e Gilson, por todo amor, incentivo e por sempre acreditarem na minha capacidade;

A prof^a. Dr^a. Glaura Goulart pela orientação, ensinamentos, paciência e confiança no meu trabalho;

A prof^a. Dr^a Cláudia Vasconcelos; prof^a. Dr^a. Meiriane Cristina e ao prof. Dr. Fabiano Vargas por terem aceitado o convite para fazer parte da banca avaliadora com tanto apreço em compartilhar seus conhecimentos e colaborar para o aperfeiçoamento deste trabalho;

Aos meus companheiros do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) pela contribuição direta e indireta para conclusão deste trabalho;

Em especial, ao colaborador prof. Dr. Vinicius Caliman por toda coorientação, paciência e apoio. Aos colegas de laboratório Aline Ingrid, André Montijo, Caique Olliveira, Laryssa Lino, Luciana Oliveira, Pollyanna Santos, Raphaela Faustino, Raquel Fonseca e Sthéfany Zaida, entre tantos outros, que acompanharam toda minha trajetória científica mais de perto e foram essenciais durante todo o processo;

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade e desafios compartilhados. Em especial, Ananda Rodrigues; Deybson Lucas; Eduardo Ferreira e Iviny Santiago;

A todos os professores com que tive oportunidade de conviver, pelos ensinamentos que contribuíram com o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Em especial, ao corpo docente do Departamento de Química da UFMG;

As xuxus do 4/301, Cintia Lima e Isadora Guedes por ter feito com que toda essa mudança de vida fosse a mais leve possível, com todo apoio, conselhos de vida e sorvete aos domingos;

A todos que me acompanharam nessa jornada, seja parte da UFMG ou não, de perto e principalmente de longe, estavam comigo nas melhores e piores horas. Motivando-me a continuar e que, de alguma maneira, contribuíram para conclusão de mais uma etapa;

Por fim, agradeço a UFMG, ao CTNANO, ao Centro de Microscopia e aos órgãos de fomento Fapemig, CNPq e Capes pelo apoio financeiro e estrutural para realização desta pesquisa.

RESUMO

A exploração de campos petrolíferos maduros para garantir o máximo de extração, diminuindo a necessidade de abertura de novos poços é uma alternativa de utilização eficiente dessa fonte energética, com mitigação de impactos ambientais e sociais. Dentro desse contexto, o presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo de estabilidade de dispersões baseadas em óxido de grafeno (GO) funcionalizado com JEFFAMINE[®] com potencial de aplicação em nanofluidos para recuperação avançada de petróleo. A funcionalização do óxido de grafeno foi realizada utilizando dois tipos de polietereaminas (JEFFAMINE[®] M-1000 e M-600) por rotas sintéticas diferentes - reator micro-ondas e mistura mecânica - além de 3 percentuais de JEFFAMINE[®] distintas em relação à massa total (85%; 92% e 96%). A partir de análises espectroscópicas (FTIR); térmicas (TG/ dTG); morfológicas (MET) e análise elementar (CHNO) constatou-se a funcionalização de todas as amostras. O tipo de rota sintética não afetou consideravelmente os resultados, e uma maior quantidade de JEFFAMINE[®] provocou uma maior funcionalização ao se usar a JEFFAMINE[®] M-600. Entre todas as amostras, a maior funcionalização ocorreu com o uso de 96% da M-600 que apresentou um teor de nitrogênio de 2,1 % em massa. O estudo de estabilidade das dispersões aquosas foi realizado através de medidas de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial Zeta. As melhores dispersões foram das amostras de GO aminadas com a M-1000, e a utilização de apenas 85% de amina resultou em uma funcionalização equivalente à proporção de 96%. Portanto, as dispersões feitas com o GO funcionalizado com JEFFAMINE[®] M-1000 com 85% via reator micro-ondas que apresentaram potencial Zeta de -36 mV e diâmetro hidrodinâmico médio de 662 ± 80 nm e, via mistura mecânica com potencial Zeta de -41 mV e diâmetro hidrodinâmico médio de 348 ± 14 nm foram utilizadas para os testes de aplicação em nanofluidos. Para a produção dos nanofluidos utilizou-se concentração de nanomaterial de 0,00; 0,25; 0,50 e 1,00% e força iônica $\mu = 0,0$ e $\mu = 0,3$. A viscosidade em função da concentração foi definida à uma taxa de cisalhamento $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de 70 °C típicas de reservatório. Em força iônica zero todos os nanofluidos apresentaram ganhos de viscosidade em relação ao nanofluido referência (sem nanomaterial), já em força iônica $\mu = 0,3$, apenas os nanofluidos com maior concentração de GO aminado (1,00%) apresentaram ganho de viscosidade, a síntese de micro-ondas teve ganho de 15% contra apenas 2% da mistura mecânica, demonstrando, assim, além de uma rota sintética preferível, uma aplicabilidade promissora.

Palavras-Chave: aminação; óxido de grafeno; JEFFAMINE; nanofluidos; viscosidade.

ABSTRACT

The exploration of mature oil fields to guarantee maximum extraction, reducing the need to open new wells, is an alternative for the efficient use of this energy source, with mitigation of the inherent environmental and social impacts. Within this context, this work presents the synthesis, characterization and stability study of dispersions based on graphene oxide (GO) functionalized with JEFFAMINE[®] with potential application in nanofluids for advanced oil recovery. The functionalization of graphene oxide was carried out using two types of polyetheramine (JEFFAMINE[®] M-1000 and M-600) by different synthetic routes - microwave reactor and mechanical mixing - in addition to 3 percentages of JEFFAMINE in relation to the total mass (85%; 92% and 96%). Based on spectroscopic analysis (FTIR), thermal analysis (TG/dTG), morphological analysis (MET) and elemental analysis (CHNO), all the samples were functionalized. The type of synthetic route did not considerably affect the results, and a greater amount of JEFFAMINE[®] led to greater functionalization when using JEFFAMINE[®] M-600. Among all the samples, the greatest functionalization occurred with the use of 96% of M-600, which had a nitrogen content of 2.1% by mass. The stability study of the aqueous dispersions was carried out using particle size measurements by dynamic light scattering (DLS) and zeta potential. The best dispersions were of the GO samples aminated with M-1000, and the use of only 85% amine resulted in a functionalization equivalent to the proportion of 96%. Therefore, the dispersions made with GO functionalized with JEFFAMINE[®] M-1000 at 85% via microwave reactor, which had a Zeta potential of -36 mV and an average hydrodynamic diameter of 662 ± 80 nm, and via mechanical mixing with a Zeta potential of -41 mV and an average hydrodynamic diameter of 348 ± 14 nm, were used for the nanofluid application tests. To produce the nanofluids, nanomaterial concentrations of 0.00, 0.25, 0.50 and 1.00%, and ionic strengths $\mu = 0.0$ and $\mu = 0.3$ were used. The viscosity was calculated using a shear rate of 7.34 s^{-1} and a temperature of $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, like that of a reservoir. At zero ionic strength all the nanofluids showed gains in viscosity compared to the reference nanofluid (without nanomaterial), while at ionic strength $\mu = 0.3$, only the nanofluids with the highest concentration of aminated GO (1.00%) showed a gain in viscosity, especially the microwave synthesis, which showed a gain of 15% compared to only 2% for the mechanical mixture, thus demonstrating, in addition to a preferable synthetic route, promising applicability.

Keywords: amination; graphene oxide; JEFFAMINE; nanofluids; viscosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura do Grafeno.	17
Figura 2 - Representação estrutural do óxido de grafeno.	20
Figura 3 - Esquema de algumas reações típicas de polieteraminas.	23
Figura 4- Representação Estrutural da JEFFAMINE [®] (a) M-600 e (b) M-1000.	24
Figura 5 - O potencial eletrostático em função da distância entre duas partículas, segundo a teoria DLVO.	26
Figura 6 - Representação estrutural da poliacrilamida (PAM) e da poliacrilamida hidrolisada (HPAM).	29
Figura 7 - Comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.	31
Figura 8 - Representação reacional do GO funcionalizado com diferentes tipos de JEFFAMINE [®] levando a formação de amidas e aminas secundárias em sua estrutura.	36
Figura 9- Curva termogravimétrica do óxido de grafeno.	39
Figura 10 - Espectro de FTIR-ATR do óxido de grafeno.	40
Figura 11 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de óxido de grafeno.	41
Figura 12- Curva termogravimétrica da JEFFAMINE [®] M-600.	42
Figura 13 - Curva Termogravimétrica da JEFFAMINE [®] M-1000	43
Figura 14 - Espectro FTIR-ATR da JEFFAMINE [®] M-600	44
Figura 15 - Espectro FTIR-ATR da JEFFAMINE [®] M-1000.	44
Figura 16 - Amostras liofilizadas: (a) óxido de grafeno; (b) M600_MM2; (c) M600_MW2; (d) M600_MM4; (e) M600_MW4; (f) M600_MM8; (g) M600_MW8; (h) M1000_MM2; (i) M1000_MW2; (j) M1000_MM4; (k) M1000_MW4; (l) M1000_MM8; ; (m) M1000_MW8.	46
Figura 17 - Curvas termogravimétricas do óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE [®] M-600: (a) M600_MM2; (b) M600_MM4; (c) M600_MM8; (d) M600_MW2; (e) M600_MW4; (f) M600_MW8.	47
Figura 18 - Curvas termogravimétricas derivadas do (a) óxido de grafeno; (b) M600_MM2; (c) M600_MM4; (d) M600_MM8; (e) M600_MW2; (f) M600_MW4; (g) M600_MW8 e (h) JEFFAMINE [®] M-600.	48
Figura 19 - Curvas termogravimétricas do óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE [®] M-	

1000: (a) M1000_MM2; (b) M1000_MM4; (c) M1000_MM8; (d) M1000_MW2; (e) M1000_MW4; ; (f) M1000_MW8.	50
Figura 20 - Curvas termogravimétricas derivadas do (a) óxido de grafeno; (b) M1000_MM2; (c) M1000_MM4; (d) M1000_MM8; (e) M1000_MW2; (f) M1000_MW4; (g) M1000_MW8 e (h) JEFFAMINE [®] M-1000.	51
Figura 21 - Espectro FTIR-ATR das amostras (a) GO; (b) JEFFAMINE [®] M-600; (c) M600_MM8; (d) M600_MW8. Evidenciando as principais bandas originadas pelo GO pela linha pontilhada em vermelho e advindas da JEFFAMINE [®] em azul.	55
Figura 22- Espectro FTIR-ATR das amostras (a) GO; (b) JEFFAMINE [®] M-1000; (c) M1000_MM2; (d) M1000_MW2. Evidenciando as principais bandas originadas pelo GO pela linha pontilhada em vermelho e advindas da JEFFAMINE [®] em azul.	56
Figura 23 – Espectro FTIR com a expansão da região de $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}=\text{C}$ para (a) Óxido de grafeno; (b) JEFFAMINE [®] M-600; (c) M600_MM8; (d)M600_MW8; (e) JEFFAMINE [®] M-1000; (f) M1000_MM2 e (g)M1000_MW2. A linha pontilhada em vermelho indica a localização das bandas no óxido de grafeno e as linhas pontilhadas em preto os deslocamentos após a aminação.	57
Figura 24- Espectro FTIR com a expansão da região de $1340\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ para (a) Óxido de grafeno; (b) JEFFAMINE [®] M-600; (c) M600_MM8; (d)M600_MW8; (e) JEFFAMINE [®] M-1000; (f) M1000_MM2 e (g)M1000_MW2. A linha pontilhada em vermelho indica a localização das bandas no óxido de grafeno; as linhas pontilhadas em verde e azul a banda característica do grupo éter na JEFFAMINE [®] M-600 e JEFFAMINE [®] M-1000, respectivamente.	58
Figura 25 – Dispersões 50 ppm: (a) M600_MM2; (b) M600_MM4; (c) M600_MM8; (d) M600_MW2; (e) M600_MW4; (f) M600_MW8.	60
Figura 26 - Dispersões do óxido de grafeno aminado com Jeffamine M-1000 (50 ppm): (a) M600_MM2; (b) M600_MM4; (c) M600_MM8; (d) M600_MW2; (e) M600_MW4; (f) M600_MW8.	61
Figura 27- Curvas DLS das dispersões aquosas de GO e GO- JEFFAMINE [®] M-1000 (50 ppm).	62
Figura 28 - Curvas DLS das dispersões aquosas de GO; GO- JEFFAMINE [®] M-1000 (50 ppm) e GO- JEFFAMINE [®] M-1000 (200 ppm).	62
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de (a)óxido de	

grafeno; (b) GO-M1000-MM2 e (c) GO-M1000-MW2.....	67
Figura 30 - Nanofluidos M1000_MM2 em força iônica zero (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%	69
Figura 31 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MM2 ($\mu = 0$) em comparação ao nanofluido referência (000).....	69
Figura 32- Nanofluidos M1000_MM2 em força iônica 0,3 (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%	70
Figura 33 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MM2 ($\mu = 0,3$) em comparação ao nanofluido referência (000).....	70
Figura 34 - Nanofluidos M1000_MW2 em força iônica zero (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%	71
Figura 35 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MW2 ($\mu = 0$) em comparação ao nanofluido referência (000).	71
Figura 36 - Nanofluidos M1000_MW2 em força iônica 0,3 (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%	72
Figura 37 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MW2 ($\mu = 0,3$) em comparação ao nanofluido referência (000).	72
Figura 38- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos de poliacrilamida e GO-M1000_MM2 ($\mu = 0$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$	74
Figura 39- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos de poliacrilamida e GO-M1000_MM2 ($\mu = 0,3$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$	75
Figura 40- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos preparados a partir da M1000_MW2 ($\mu = 0$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$	75
Figura 41 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos preparados a partir da M1000_MW2 ($\mu = 0,3$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros experimentais de síntese de GO- JEFFAMINE®	34
Tabela 2 - Volumes de HPAM, água e solução salina utilizados na produção de nanofluidos com força iônica (μ) = 0,3.	38
Tabela 3 – Resultado da análise de CHNO para as amostras de óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE® M-600 e M-1000.	52
Tabela 4 – Resultado da segunda análise de CHNO para as amostras de óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE® M-600 e M-1000.	52
Tabela 5 - Tamanho de partícula, índice de polidispersão e potencial zeta das dispersões de óxido de grafeno aminado com a JEFFAMINE® M-1000.	63
Tabela 6 - Viscosidade (mPa.s) dos nanofluidos com diferentes concentrações de nanocarga e força iônica distintas na taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$	68

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

® – Marca Registrada (forma de proteção da própria marca)

μ – Força iônica

η – Viscosidade

τ – Tensão de cisalhamento

γ – Velocidade de Cisalhamento

ζ – Potencial Zeta

R_H – Raio Hidrodinâmico

T_{max} – Temperaturas de taxa máxima de perda (associada a DTG)

AHEW – Peso equivalente de hidrogênio amínico

CVD – Deposição Química em fase vapor

DLS – Espalhamento dinâmico de Luz

dTG – Derivada da termogravimetria

EOR – Recuperação Avançada de Petróleo

FTIR-ATR – Infravermelho com transformada de Fourier em modo de Reflectância Total Atenuada

GO – óxido de grafeno

HPAM – Poliacrilamida Hidrolisada

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

PAM - Poliacrilamida

PPO – Poli(óxido de propileno)

PEO – Poli(óxido de etileno)

TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Grafeno.....	17
3.2 Funcionalização do Grafeno	19
3.2.1 Oxidação.....	19
3.2.2 Aminoação.....	21
3.3 JEFFAMINE®.....	22
3.4 Coloides	24
3.5 Nanofluidos para recuperação avançada de petróleo	27
3.5.1 Medidas de Viscosidade em Nanofluidos	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.2 Caracterizações.....	33
4.3 Síntese de GO-JEFFAMINE® a partir de GO.....	34
4.4 Preparo das dispersões.....	36
4.5 Preparo dos nanofluidos	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização do GO.....	39
5.1.1 Análise Térmica (TG/dTG)	39
5.1.2 Análise Espectroscópica (FTIR).....	40
5.1.3 Análise Morfológica (MET).....	41
5.2 Caracterização das JEFFAMINE®	42

5.2.1 Análise Térmica (TG/dTG)	42
5.2.2 Análise Espectroscópica (FTIR).....	43
5.3 Caracterização das amostras de GO aminadas	44
5.3.1 Análise Térmica (TG/dTG)	46
5.3.2 Análise Elementar (CNHO).....	51
5.3.3 Análises Espectroscópicas (FTIR).....	54
5.4 Estudo da estabilidade coloidal	59
5.5 Análise Morfológica (MET).....	65
5.6 Nanofluidos	67
6 CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A - INFORMAÇÕES REFERENTES A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GO AMINADAS	90

1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos campos que sustentaram as produções de petróleo até o início dos anos 2000 são agora considerados campos maduros, pois entraram em declínio e reduziram sua produção. No Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE) 2022-2031 do Ministério de Minas e Energia foi inserido um novo tópico no capítulo “Produção de Petróleo e Gás Natural” evidenciando que a extensão da vida dos campos e o aumento do fator de recuperação - através de métodos de recuperação secundária e terciária - gera um aumento de produção dos campos terrestres e marítimos que, antes desinvestidos, podem voltar a produzir garantindo a empregabilidade dos funcionários instalados no local e diminuindo a necessidade de abertura de novos poços. Neste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos para aprimorar as fases de recuperação avançada (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) e prolongar a vida útil dos campos ganha destaque com uma alternativa de sustentabilidade importante para o período de décadas que ainda são previstas para efetivar a diminuição radical do uso deste recurso não renovável.

Dentre as tecnologias em desenvolvimento para EOR, o uso de nanomateriais como aditivos se mostra promissor ao melhorar a mobilidade do petróleo retido, reduzir a proporção de água/óleo recuperado, aumentar a eficiência da varredura e, finalmente, alcançar taxas de recuperação mais elevadas (ALI et al., 2018). Nanocompósitos à base de polímeros são sintetizados pela dispersão de partículas em nanoescala dentro de uma matriz polimérica (OBINO; YADAV, 2021). Os polímeros são utilizados como componente fundamental para recuperação melhorada de petróleo devido às suas propriedades de estabilidade, viscosidade, filtrabilidade e compatibilidade com surfactantes (LEVITT; POPE, 2008). A poliacrilamida (PAM) e seus derivados estão entre eles, porém, o uso somente da PAM e de seus copolímeros apresenta desvantagens, pois são sensíveis a altas temperaturas e ambientes alcalinos, levando a hidrólise e precipitação. Além da sensibilidade à alta força iônica, as altas temperaturas dos reservatórios diminuem a viscosidade, que é essencial no processo de recuperação (DE LIMA et al., 2019). A incorporação de nanomateriais reduz a suscetibilidade à hidrólise e subsequente perda de eficácia nesses polímeros tradicionais.

O uso de materiais à base de carbono, como o óxido de grafeno, aumenta a compatibilidade com o petróleo e permite uma melhor penetração em reservatórios. Podem melhorar a viscosidade dos fluidos; reduzir a tensão interfacial entre óleo e água e aumentar a

mobilidade do petróleo no reservatório. Porém, o seu desempenho na EOR depende de fatores como concentração de nanopartículas e pH (KHORAMIAN et al., 2019; NGUYEN et al., 2021).

Os nanofluidos são definidos como compostos por nanopartículas sólidas ou nanocompósitos misturados com um fluido/meio dispersante (DEVENDIRAN; AMIRTHAM, 2016). O grande desafio da aplicação destes na EOR está na decantação das nanopartículas e a estabilidade dos nanofluidos é algo fundamental para o seu desenvolvimento e utilização. Embora as forças capilares possam manter a estabilidade sob condições adversas do reservatório, íons em ambientes de alta salinidade podem alterar a densidade de carga superficial das nanopartículas e o aumento das temperaturas pode induzir o movimento e agregação de nanopartículas, impactando ainda mais a estabilidade (IVANOVA et al., 2020).

Surfactantes e polímeros são utilizados tanto na fase dispersante como para alteração superficial das nanopartículas, com o intuito de superar o problema da aglomeração e garantir uma estabilidade ideal para as condições dos reservatórios (SADEGHINEZHAD et al., 2016). Torna-se, portanto, interessante desenvolver derivados, como a formação de compósitos nanofluidos, com a finalidade de aprimorar a formulação para aplicabilidade sob as condições próprias dos reservatórios de exploração petrolífera.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de dispersões aquosas estáveis de óxido de grafeno funcionalizado com oligômeros de polieteramidas do tipo JEFFAMINE[®] que propiciem a elaboração de nanofluidos com poliacrilamida com propriedades reológicas compatíveis com a aplicação em recuperação avançada de petróleo.

2.2 Objetivos Específicos

- Funcionalizar e caracterizar físico-quimicamente o óxido de grafeno com aminas do tipo JEFFAMINE[®];
- Caracterizar a dispersão do óxido de grafeno aminado em meio aquoso;
- Preparar e caracterizar reologicamente os nanofluidos contendo poliacrilamida com diferentes concentrações do óxido de grafeno aminado.

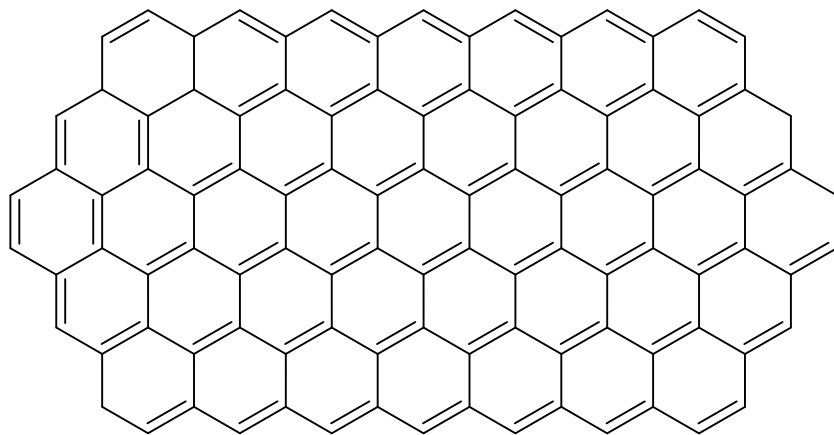
3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo vamos apresentar os conceitos fundamentais e uma revisão da literatura sobre os aspectos mais essenciais do trabalho, a saber: i) grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno aminado; ii) aminas oligoméricas como a JEFFAMINE[®]; iii) dispersões coloidais; e iv) nanofluidos e medidas de viscosidade.

3.1 Grafeno

O grafeno foi isolado em 2004 pelos pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov, sendo uma forma alotrópica do carbono bidimensional (2D). Essa descoberta lhes garantiu o prêmio Nobel de Física em 2010, uma vez que se acreditava que materiais com uma única camada de átomos só eram possíveis se preexistisse uma estrutura 3D para crescimento do cristal (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2004). A partir do grafeno pode-se visualizar a montagem de nanomateriais e materiais de carbono já existentes, podendo ser arranjado na forma de fulereno (0D), enrolado como nanotubo (1D) ou empilhado para formação de grafite (3D).

Figura 1- Representação da estrutura do Grafeno.



Fonte: autoral (2023)

Em sua estrutura fundamental (Figura 1), o grafeno consiste em uma única camada de átomos de carbono ligados covalentemente. Cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos por ligações sp^2 criando uma camada plana e bidimensional. O grafeno tem uma ampla

gama de aplicações potenciais em diversas áreas, incluindo eletrônica (transistores, sensores, circuitos integrados flexíveis) (KRISHNAN et al., 2023), materiais compósitos (ZHAO et al., 2022), energia (armazenamento de energia, células solares) (VENKATESH et al., 2022) e muitas outras áreas de pesquisa.

Todos os métodos de produção de grafeno têm suas vantagens e desvantagens. A exfoliação mecânica do grafite pirolítico com uso de fita scotch, apesar de ser um método super simples e barato tem o menor potencial de produção em escala (NOVOSELOV et al., 2005). A exfoliação do óxido de grafite reduzido a partir do aquecimento do óxido de grafite em meio alcalino produzindo uma estrutura de grafeno mais intacta, porém, é uma rota sintética que demanda alto controle de impurezas e condições operacionais durante o processo (DAO; JEONG, 2015).

Para o método de esfoliação líquida por sonicação, o grafite é disperso em um meio líquido apropriado, e se tem grande controle do tamanho do grafeno, apesar de um processo energeticamente intenso (CAI et al., 2018). Por fim, a técnica de deposição de vapor de carbono em folhas de cobre, permitem a retenção de uma estrutura bidimensional monocamada devido fraco acoplamento ao cristal, porém, o equipamento de deposição química em fase de vapor (CVD do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) é altamente custoso e requer alta energia (ABBAS et al., 2022). Dentre os diversos métodos, a exfoliação-redução oxidativa, a exfoliação em fase líquida e a deposição química de vapor se destacam quando se fala em uma implementação industrial, já que leva em consideração diversos fatores como rendimento, escalabilidade e impacto ambiental (LEE et al., 2019).

O grafeno possui propriedades eletrônicas notáveis. Ele é um excelente condutor de eletricidade e calor devido à alta mobilidade de seus elétrons. Os elétrons no grafeno seguem uma relação linear entre energia e momento, o que é conhecido como uma relação de dispersão linear em torno do nível de Fermi (POWER; FERREIRA, 2011). Além disso, é altamente transparente na faixa visível do espectro eletromagnético, permitindo que mais de 97% da luz visível passe através dele. Isso o torna adequado para aplicações em dispositivos eletrônicos transparentes, como telas sensíveis ao toque e painéis solares transparentes (LA NOTTE et al., 2017). E, apesar da sua flexibilidade, apresenta alta resistência mecânica. Apesar de seu enorme potencial, a produção em larga escala e a integração do grafeno em produtos comerciais ainda enfrentam desafios significativos, incluindo custos de produção, escalabilidade e padronização (LIN; PENG; LIU, 2019).

Lee *et al* (2015) através de estudos ópticos, demonstraram que a força de interação de Van der Waals é crucial para a reatividade do grafeno, visto a alta resistividade do grafeno à deformação geométrica da rede. Já as bordas apresentam maior capacitância específica, taxa de movimento de elétrons e poder catalítico em comparação ao plano basal, e são locais de defeito advindo dos diferentes métodos de síntese (KOMEILY-NIA; QU; LI, 2021). Os defeitos incluem defeitos topológicos (bordas e furos) e defeitos de vacâncias (anéis não hexagonais), que são relatados como tendo estrutura eletrônica diferente do plano basal do grafeno (YANG *et al.*, 2018). O controle da reatividade do grafeno é uma questão importante porque a funcionalização química pode modular as propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas únicas do grafeno (LEE *et al.*, 2015).

3.2 Funcionalização do Grafeno

Apesar das atraentes propriedades de condução e transmitância óptica do grafeno, a natureza hidrofóbica inerente e a aglomeração em água limitam suas aplicações. A modificação da estrutura do grafeno pode melhorar suas propriedades de compatibilidade ou permitir novas aplicações. Para isso, são utilizadas técnicas que incluem o uso de misturas de surfactantes; polimerização em emulsão; esfoliação; oxidação; sonicação e funcionalização química.

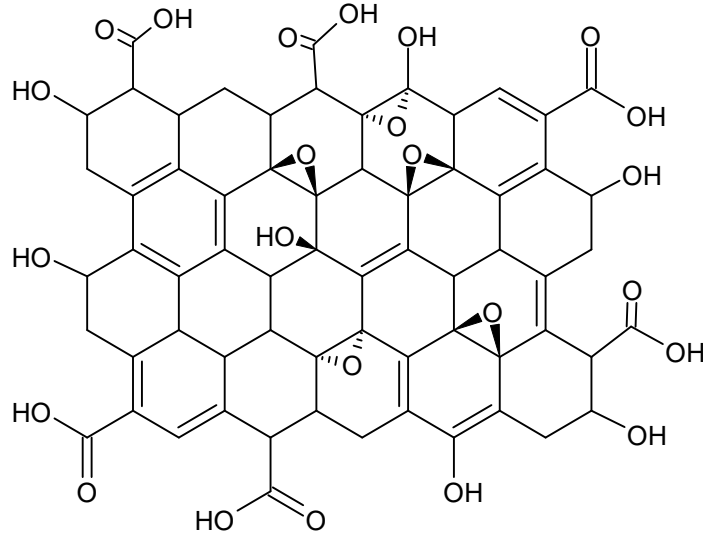
Os métodos comuns disponíveis para funcionalização de materiais à base de grafeno são a funcionalização covalente através de ligações carbono-carbono ou ligações de heteroátomo a carbono e funcionalização não covalente através de forças de atração fracas como empilhamento π - π ou CH- π . A funcionalização do grafeno com diferentes moléculas aumenta seu band gap, reatividade e solubilidade aquosa útil para diversas aplicações (APÁTIGA *et al.*, 2021; GEORGAKILAS *et al.*, 2012).

3.2.1 Oxidação

O óxido de grafeno (GO) é um material da família do grafeno, mas que apresenta em sua estrutura grupos oxigenados como grupos epóxi, hidroxilas e grupos carboxílicos, porém a estrutura exata do óxido de grafeno (GO) ainda é difícil de determinar devido à sua natureza não estequiométrica e dependente da rota de síntese (BHAWAL *et al.*, 2016). Portanto, várias estruturas de GO foram propostas, e dentre elas, a estrutura molecular de Lerf-Klinowski (

Figura 2) é a mais aceita como modelo de GO com base nas análises de RMN e DRX (LERF, 1997).

Figura 2 - Representação estrutural do óxido de grafeno.



Fonte: Autoral (2023)

Devido à oxidação, a estrutura do grafeno sofre alterações que resultam em defeitos, impurezas, rugas, fragmentação entre outras mudanças estruturais. Essas modificações podem influenciar nas características do GO de modo a torná-lo um nanomaterial versátil, mas complexo de utilizar (KRISHNAMOORTHY et al., 2013). O GO desperta grande interesse entre os pesquisadores devido ao baixo custo, alta área superficial, hidrofiliabilidade, solubilidade e baixa densidade (BAHIRAEI; HESHMATIAN, 2019).

Existem quatro rotas principais para a síntese de GO que incluem as de Brodie, Staudenmaier, Hofmann e Hummers. Todas essas rotas têm em comum o uso de um ácido forte concentrado junto com um agente oxidante. No entanto, diferentes rotas resultam em GO com diferentes defeitos de rede e graus e tipos de funcionalização (FEICHT et al., 2019). No método de Brodie é utilizado ácido nítrico aquecido sobre uma mistura física de grafite e cloreto de potássio, formando o oxidante *in situ* (BRODIE, 1859). Na rota proposta por Staudenmaier, é utilizado uma mistura de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico, seguido da adição de cloreto de potássio, aprimorando o método proposto por Brodie (STAUDENMAIER, 1898).

Já o método de Hofmann utiliza ácido nítrico concentrado em combinação com ácido sulfúrico concentrado e cloreto de potássio (HOFMANN; KÖNIG, 1937). Por fim, o método Hummers é uma técnica mais rápida, segura e eficiente ao utilizar permanganato de potássio

(KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico concentrado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Atualmente, vários métodos partem do método de Hummers alterando algumas condições experimentais, como temperatura e proporção de reagentes, e são intitulados Hummers Modificado (ALKHOUZAAM et al., 2020; MÉNDEZ-LOZANO; PÉREZ-REYNOSO; GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, 2022; ZAABA et al., 2017).

Frente ao grafeno, o óxido de grafeno é relativamente mais fácil de produzir em grande escala e o processo de oxidação é mais acessível e menos exigente em termos de recursos. A solubilidade lhe garante fácil manipulação e incorporação em várias formulações, como tintas (LI et al., 2018), revestimentos anticorrosivos (JENA; PHILIP, 2022), nanocompósitos e nanofluidos. A reatividade química dos grupos oxigenados o torna adequado na remediação ambiental, sendo uma barreira eficaz à difusão de gases e moléculas orgânicas, útil em aplicações de revestimentos em membranas de separação (ALKHOUZAAM; QIBLAWEY, 2021).

Entretanto, é fundamental ressaltar que a escolha entre grafeno puro e óxido de grafeno está diretamente relacionada às necessidades específicas de uma determinada aplicação. Enquanto o óxido de grafeno oferece vantagens em termos de processamento e funcionalização química, o grafeno puro se destaca devido à sua inigualável condutividade elétrica e térmica. Portanto, a escolha depende das propriedades desejadas e dos requisitos da aplicação em questão, uma vez que, a presença de átomos de oxigênio tem um impacto significativo na condutividade e outras características (CHEN; LI, 2020).

3.2.2 Aaminação

A aaminação do óxido de grafeno é um processo que envolve a introdução de grupos amino ($-\text{NH}_2$) na estrutura do óxido de grafeno, substituindo alguns dos grupos funcionais de oxigênio presentes na superfície e bordas do GO. A aaminação do GO requer controle sobre as condições da reação, incluindo a escolha do agente de aaminação e a temperatura de reação. O controle adequado desses parâmetros é importante para obter o grau desejado de funcionalização e evitar danos à estrutura do GO. Os átomos de nitrogênio em grupos amina são mais nucleofílicos que os átomos de oxigênio, assim, vários estudos focam na funcionalização do GO com aminas a fim de aumentar a compatibilidade com materiais de interesse (CALIMAN et al., 2018).

Por exemplo, vários tipos de aminas têm sido usadas para funcionalizar o óxido de grafeno para ser aplicado como reforço de resinas epóxi (PARK; LEE; LEE, 2017), modificação de membranas para adsorção de corantes (AHMAD et al., 2022), compósitos poliméricos (ZAHID et al., 2021), captura de dióxido de carbono (LIU et al., 2019a), catálise (CHEN et al., 2021), entre muitos outros.

A aminação do óxido de grafeno ocorre por meio da reação entre as aminas e os grupos oxigenados, as reações de acoplamento geralmente requerem ativação do grupo ácido usando cloreto de tionila (SOCl_2), e agentes acopladores como 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC) em conjunto com 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (WU et al., 2016), hidroxibenzotriazol (HOBt) (LIU et al., 2019a) ou N-hidroxisuccinimida (NHS) (ANIRUDHAN; CHITHRA SEKHAR; ATHIRA, 2020), ou ainda, hexafluorofosfato de 2-(7-aza-1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametilurônio (HATU) (WANG et al., 2020). A adição subsequente das aminas produz grupos funcionais ligados covalentemente à estrutura de óxido de grafeno formando amidas, e aumentando a dispersabilidade do grafeno em solventes orgânicos.

Além dos grupos ácidos carboxílicos encontrados no óxido de grafeno, as folhas de GO contêm grupos epóxi que são quimicamente reativos em seus planos basais. Esses grupos epóxi pode ser modificados por meio de reações de abertura de anel sob uma variedade de condições. Um mecanismo provável para essa reação implica o ataque nucleofílico ao carbono α por parte de uma amina (DREYER et al., 2010).

3.3 JEFFAMINE®

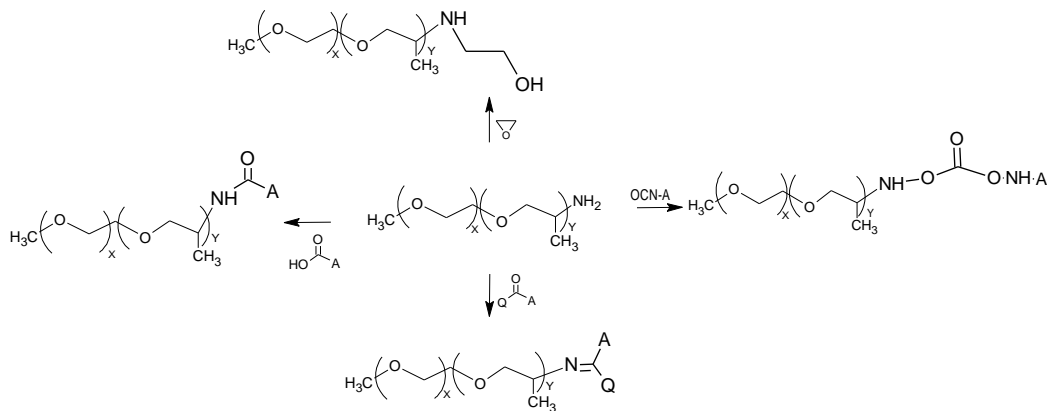
JEFFAMINE® é uma marca comercial registrada pela *Huntsman Corporation* e se refere a poliéteres alifáticos modificados com grupos de aminas primárias nas posições terminais. Os poliéteres em questão podem ser de óxido de etileno (PEO), óxido de propileno (PPO) ou uma mistura de ambos (PPO/PEO). Elas representam um vasto grupo de compostos separados pelo tipo de amina e sua massa molecular, podem ser monoaminas (série M), diaminas (série D e ED), e triaminas (série T), entre outras (HUNTSMAN CORPORATION, 2023).

Os grupos terminais amina fornecem reatividade química, permitindo, por exemplo, a formação de ligações cruzadas, como agentes de reticulação, e reações de polimerização (MARQUES et al., 2018; YU; CHENG; HE, 2021). Além disso, a grande variedade de massa

molecular, e diferentes unidades de repetição, com variação na proporção de óxido de etileno/óxido de propileno, lhes garante uma ampla aplicação no desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas (ALDALUR; ARMAND; ZHANG, 2020).

De acordo com o esquema da Figura 3, as polieteraminas sofrem reações típicas de aminas primárias; as reações com epóxidos ocorre sem catalizadores, e a adição desses à JEFFAMINE[®] produz aminoálcoois para cada “N-H” - dependendo de que série a JEFFAMINE[®] utilizada faça parte; a reação entre JEFFAMINE[®] com poli(isocianatos) forma poliureia sem a necessidade do uso de catalisadores. Amidas podem ser formadas com JEFFAMINE[®] através de uma reação catalisada por ácido com ácidos carboxílicos, lactamas ou anidridos. Iminas são formadas ao reagir JEFFAMINE[®] com aldeídos e cetonas sob altas temperaturas. (HUNTSMAN CORPORATION, 2007).

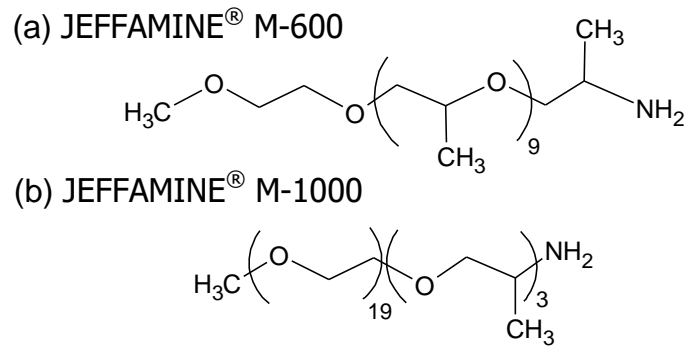
Figura 3 - Esquema de algumas reações típicas de polieteraminas.



Fonte: Autorial (2023)

A JEFFAMINE[®] M-600 tem como polímero-base o poli(propileno glicol) ou poli(óxido de propileno) (PPG ou PPO) com caráter mais hidrofóbico já que a proporção entre as cadeias muda para PPO/PEO = 9/1 (Figura 4(a)), e a massa molar ponderal é aproximadamente 600 g/mol o seu peso equivalente de hidrogênio da amina (AHEW) é de 291 g/eq e a amina total é entre 1,58 e 1,79 Meq/g. Já JEFFAMINE[®] M-1000 tem como polímero-base o poli(etileno glicol) ou poli(óxido de etileno) (PEG ou PEO) com caráter mais hidrofílico já que a proporção entre as cadeias PPO/PEO = 3/19 (Figura 4(b)), com massa molar ponderal (Mw) aproximado de 1000 g/mol; o seu peso equivalente de hidrogênio da amina (AHEW) é de 489 g/eq e a amina total é de 0,94 Meq/g. Possui diversas aplicabilidades, como, agente de flotação de minério; e emulsificante agrícola e de resinas epóxis. (HUNTSMAN CORPORATION, 2007, 2023).

Figura 4- Representação Estrutural da JEFFAMINE® (a) M-600 e (b) M-1000.



Fonte: Autoral (2023)

3.4 Coloides

Coloides são composições constituídas por uma fase dispersa, que se encontra finamente dividida, enquanto a outra fase, denominada meio de dispersão, atua como o ambiente que as envolve. O comportamento coloidal pode estar associado a uma área de superfície bastante aumentada das partículas em suspensão em comparação com o volume das mesmas à medida que o seu tamanho é reduzido. Assim, as propriedades essenciais das dispersões coloidais podem ser atribuídas ao fato que a razão entre a área superficial e o volume das partículas é muito grande (KINGSLEY OGEMDI, 2019). O termo “Coloide” só foi definido na década de 1860 pelo inglês Graham quando estudou os processos de difusão das macromoléculas em solução (WISNIAK, 2013).

As nanopartículas de uma fase dispersa, podem ser obtidas pelo método *top-down* onde há a fragmentação de um corpo até que adquira um tamanho conveniente, ou pelo método *bottom-up* pelo qual partículas menores se agregam até que atinja um tamanho coloidal (HARISH et al., 2022). A fragmentação de partículas grandes ou gotículas para as dimensões coloidais podem ser obtidas através de moagem, pulverização ou aplicação de cisalhamento (CHO et al., 2009). Já a agregação de pequenas moléculas pode ser produzida por precipitação, condensação ou reações redox, entre outras (BELMOUADDINE et al., 2017).

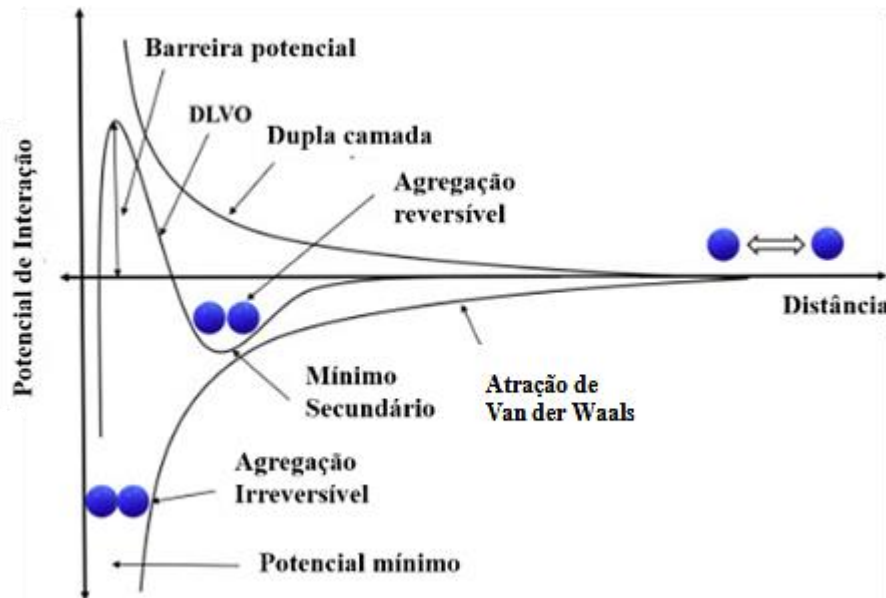
Algumas propriedades características de soluções coloidais são o efeito Tyndall, o movimento browniano, e a mobilidade eletroforética. O efeito Tyndall consiste na capacidade de as partículas coloidais difratarem a luz visível como consequência do seu tamanho (KRAEMER; DEXTER, 1927). O movimento browniano consiste nos movimentos rápidos e

desordenados das partículas no meio disperso (HASSAN; RANA; VERMA, 2015). A mobilidade eletroforética diz respeito ao movimento de partículas carregadas sob a influência de forças eletrostáticas para um eletrodo de carga oposta quando é aplicada uma diferença de potencial em uma solução contendo eletrólitos (OHSHIMA, 2006).

Como possuem diversas aplicações industriais, farmacêuticas e de pesquisa, a estabilidade de dispersões coloidais é um aspecto fundamental para entender e controlar o comportamento das partículas coloidais em uma solução, pois afeta diretamente a eficácia e a vida útil dos produtos. A estabilidade cinética das partículas, ou seja, a relação entre a estabilidade com o passar do tempo divide os coloides em duas categorias: liofóbicos e liofílicos. Se as partículas permanecem estáveis devido a afinidade entre a sua superfície e o solvente, o sistema é classificado como liofílico, já se a interação entre as partículas supera a interação com o solvente, levando a agregação e sedimentação, o coloide é denominado liofóbico (DE MORAIS et al., 2016).

A teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek, no final da década de 40, estabelece o modelo de estabilidade cinética de dispersões coloidais. Como ilustra a Figura 5, as forças atrativas de Van der Waals e as forças repulsivas entre as duplas camadas elétricas das partículas são as forças influentes na agregação das partículas. A interação entre as partículas se torna mais atrativa à medida que a distância entre elas diminui (ADAIR; SUVACI; SINDEL, 2001).

Figura 5 - O potencial eletrostático em função da distância entre duas partículas, segundo a teoria DLVO.



Fonte: Adaptado (LANGFORD et al,2022)

O mínimo secundário na curva DLVO representa uma energia de atração ainda fraca, de modo que, se as partículas se aproximam ainda mais, chegam no limite da barreira potencial que garante a estabilização das partículas pela força de repulsão eletrostática, a altura dessa barreira que define a estabilidade cinética do sistema. Ao superar a barreira, por aplicação de forças externas, e adentrar na região de potencial mínimo a agregação se torna irreversível e as nanopartículas aglomeram (LANGFORD; BRUCHSALER; GUPTA, 2022).

A melhoria da estabilidade cinética, ou seja, prevenir a colisão e aglutinação das partículas, pode ser alcançada por meio da criação de uma maior barreira eletrostática, seja modificando a superfície com grupos químicos que repelem umas às outras por repulsão estérica (HU et al., 2021), o uso de surfactantes para diminuição da tensão superficial (KRISHNAKUMAR; ELANSEZHIAN, 2022), ou controle de pH afetando a carga superficial e a estabilidade (WANG et al., 2021).

Do ponto de vista termodinâmico, as partículas coloidais que, possuem uma grande área superficial e alta energia de superfície para serem termodinamicamente estáveis deveriam reduzir sua energia, o que implicaria no aumento de tamanho e levaria à agregação e precipitação. Então, a estabilidade termodinâmica se daria pelo controle de tamanho de partícula e de características de sua superfície o que ainda é causa de muita pesquisa (NELSON;

FRIEDMAN, 2022; WAGNER; PROSS, 2011).

A estabilidade de uma dispersão coloidal pode depender de vários fatores, incluindo as propriedades das partículas, as condições do meio dispersante e a presença de outros componentes na solução. Portanto, a escolha de estratégias para melhorar a estabilidade deve ser adaptada às necessidades específicas de cada sistema coloidal.

Este trabalho visa contribuir com a pesquisa sobre a estabilidade de dispersões de grafeno e óxido de grafeno o que é um aspecto crítico quando se trabalha com esses nanomateriais em aplicações tecnológicas, pois esses podem ser propensos a aglomeração ou sedimentação se não forem devidamente estabilizados. O grafeno puro é conhecido por ser altamente suscetível à aglomeração, devido às forças de Van der Waals entre suas camadas (ATIF; INAM, 2016). Já o óxido de grafeno (GO) é mais facilmente disperso em solventes aquosos devido à presença de grupos funcionais polares, no entanto, a estabilidade das dispersões de GO também pode ser muito afetada por fatores como pH e concentração de íons (GUDARZI, 2016).

Para estabilizar as dispersões de grafeno, podem ser usadas várias estratégias, como funcionalização, modificando a superfície do grafeno com grupos funcionais para melhorar a dispersabilidade em solventes específicos ou matrizes poliméricas e reduzir a aglomeração (YU et al., 2020). O uso de surfactantes para reduzir a tensão superficial, ou uso de ultrassom de alta energia para exfoliar, criando defeitos e funcionalizações e assim permitir dispersar melhor o grafeno (NAZARI et al., 2019). Além das estratégias já citadas para o grafeno, que também se aplicam ao óxido de grafeno, outras para melhorar a estabilidade de dispersões de óxido de grafeno incluem o ajuste de pH, uma vez que GO é mais estável em pHs alcalinos (KASHYAP; MISHRA; BEHERA, 2014) e o controle fino de interação com íons (LIU et al., 2019b).

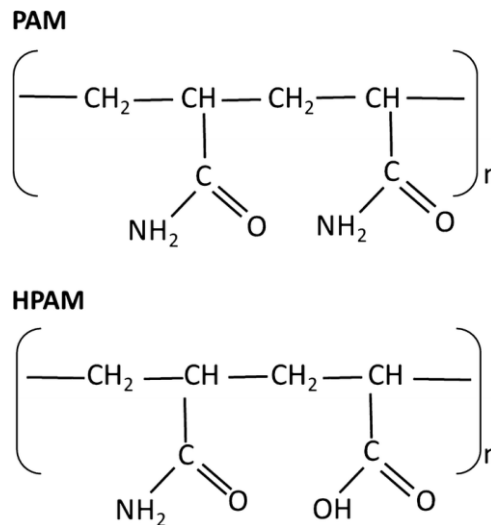
3.5 Nanofluidos para recuperação avançada de petróleo

Ao longo da última década, numerosos estudos demonstraram o potencial de vários tipos de nanomateriais, incluindo nanopartículas, nanocompósitos, nanofluidos e pontos quânticos, para aplicações na recuperação avançada de petróleo. Devido ao seu tamanho nanométrico, alta energia superficial e relação superfície-volume os nanomateriais podem aprimorar as técnicas químicas tradicionais de recuperação avançada de petróleo, como emulsões, surfactantes e polímeros, por meio de diferentes mecanismos (JIANG et al., 2023).

Mais especificamente, os nanofluidos são sistemas formados por, pelo menos, uma base fluída ou fase dispersante e uma fase dispersa de nanopartículas. Eles podem ser divididos em dois tipos – metálicos e não metálicos – dependendo do tipo da fase dispersa (LE BA et al., 2020). Ainda, a síntese pode ocorrer por dois métodos: método de um único passo com polimerização em situ e as nanopartículas já misturadas ou em dois passos – mais simples e utilizado – onde sintetiza-se as nanopartículas e o polímero separadamente e depois ocorre a mistura (MEHRALI et al., 2014; YU; XIE; BAO, 2010). Nanofluidos eficientes devem atuar reduzindo a tensão interfacial óleo-água; mantendo a estabilidade e desempenho frente às condições adversas do reservatório; e aumentando a eficiência de arraste do óleo promovendo a recuperação de óleo residual (GBADAMOSI et al., 2018).

A poliacrilamida (PAM) e seus derivados (Figura 6) estão entre os polímeros mais utilizados como base fluida na produção de nanofluidos. A poliacrilamida pelo sua alta massa molecular é um agente espessante conhecido para aplicações EOR, porém, devido sua natureza não iônica, possui alta adsorção em superfícies minerais limitando a sua utilização direta para EOR químico. A forma hidrolisada HPAM é a principal utilizada pois diminui a adsorção e melhora as propriedades físico-químicas desejadas para EOR e ainda a HPAM tolera melhor altas forças mecânicas presentes ao inundar um reservatório. Quando dissolvido em água, o polímero encontra-se desnovelado devido a cargas eletrostáticas na estrutura do polímero e a viscosidade da solução polimérica aumenta. Os fatores que influenciam a propriedade viscosa do HPAM são a massa molecular do polímero, a concentração do polímero, o grau de hidrólise, a salinidade, a temperatura e a taxa de cisalhamento (GBADAMOSI et al., 2022; SKAUGE et al., 2018).

Figura 6 - Representação estrutural da poliacrilamida (PAM) e da poliacrilamida hidrolisada (HPAM).



Fonte: Clavijo *et al* (2019)

Além da sensibilidade da HPAM à alta salinidade e temperatura, o grande desafio na produção de nanofluidos também está na propensão das nanopartículas à aglomeração no ambiente em que são inseridos que são caracterizados por alta salinidade, alta temperatura e litologia complexa. Nesses ambientes há grande influência da dupla camada elétrica, de efeitos estéricos, e forças de van der Waals. O equilíbrio entre essas interações concorrentes deve ser trabalhado para favorecer a dispersão das nanopartículas, impedindo sua agregação e formação de aglomerados (KAZEMZADEH *et al.*, 2019). A manipulação do potencial Zeta e da densidade de carga, através do ajuste de pH são estratégias para melhorar a estabilidade das nanopartículas no nanofluido, assim como, o revestimento superficial de nanopartículas por diferentes grupos funcionais para melhorar suas propriedades superficiais.

Diversos trabalhos na literatura utilizam-se dessas estratégias, e, assim, as nanopartículas de grafeno e derivados apresentam resultados positivos nas características reológicas e de estabilização dos fluidos de perfuração, na alteração da molhabilidade, na tensão interfacial e na melhoria da estabilidade de emulsões (SIKIRU *et al.*, 2021). Por exemplo, Ehsan Jafarbeigi *et al* (2020) obtiveram resultados eficazes sobre o efeito do nanofluido de grafeno funcionalizando com N-(1-Naftil)etilenodiamina na molhabilidade de rochas carbonáticas em condições de reservatórios (JAFARBEIGI *et al.*, 2020). Assim como o grafeno sulfonado em rochas de arenito (RADNIA *et al.*, 2018).

Já De Vasconcelos *et al* (2022) produziram nanofluidos de grafeno funcionalizado com etilenodiamina com viscosidade aumentada em 146% em relação à HPAM de referência após

90 dias de envelhecimento à 70 °C em estufa. Aliabadian *et al* (2020) estudaram a eficiência do óxido de grafeno modificado com grupos OH no plano basal (S-GO) ou nas bordas (E-GO) para recuperação de óleo, e a taxa de recuperação de óleo em solução de HPAM contendo 0,2 % de S-GO foi melhorada em 7,8% em relação à solução de HPAM (ALIABADIAN *et al.*, 2020).

3.5.1 Medidas de Viscosidade em Nanofluidos

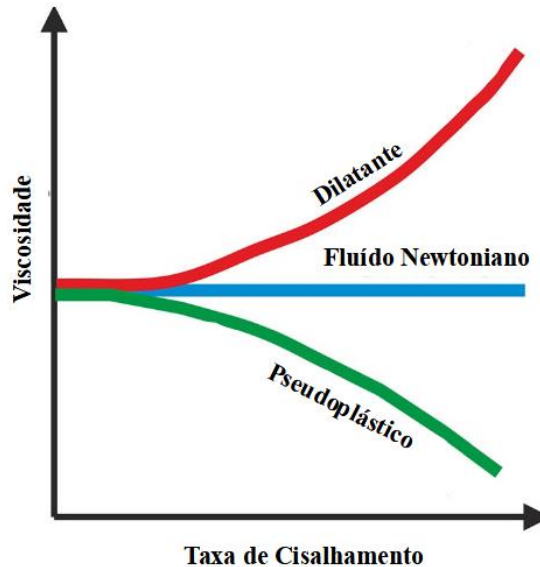
A viscosidade é uma característica intrínseca dos fluidos definida como a resistência ao fluxo causada por fricção interna que moléculas e partículas de soluto e solvente sofrem ao serem forçadas a deslizar entre si. A reologia é o ramo da física que descreve e avalia a deformação e o comportamento de fluxo dos materiais e a reometria engloba as técnicas de medição dos dados reológicos (HOU; KASSIM, 2005). A viscosidade dinâmica (η), também conhecida como viscosidade absoluta, expressa em termos da força necessária para deslocar uma unidade de área por uma unidade de distância ($N.s/m^2$), e a viscosidade cinemática (ν), que representa a relação entre a viscosidade dinâmica e a densidade do fluido (m^2/s) (MARTYR; PLINT, 2012).

As abordagens comumente utilizadas para investigar o comportamento reológico envolvem principalmente experimentos de cisalhamento estacionário e ensaios de cisalhamento dinâmico (oscilatório). No que diz respeito às medições de cisalhamento estacionário, a prática mais comum consiste na análise da viscosidade (ou tensão de cisalhamento), levando em consideração variáveis como taxa de cisalhamento, temperatura ou tempo. Os ensaios de cisalhamento oscilatório, entretanto, estão associados à determinação do módulo de armazenamento G' e do módulo de perda G'' em função da frequência de oscilação, temperatura ou tempo. Os módulos G' e G'' representam a energia armazenada e dissipada durante a deformação da amostra, ou seja, propriedades “elástica” e “viscosas” do material, respectivamente (JÓŹWIAK; BONCEL, 2020).

O comportamento do fluxo de cisalhamento (em T constante) pode ser apresentado por curvas de fluxo, onde a tensão de cisalhamento (τ) está em função da velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), ou por curvas de viscosidade, onde cada ponto é medido usando a lei da viscosidade ($\eta = \tau / \dot{\gamma}$) ficando em função da tensão ou da taxa de cisalhamento. De acordo com as curvas (Figura 7) é possível saber se os fluidos possuem comportamento viscoso ideal (newtoniano); pseudoplástico ou fluxo dilatante, ambos não-newtonianos (MEZGER, 2018).

O fluido newtoniano tem viscosidade constante à medida que se aumenta o cisalhamento, e os não-newtonianos variam a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, pseudoplástico tem sua viscosidade diminuída, enquanto, dilatantes aumentam a viscosidade.

Figura 7 - Comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptada (Józwiak e Boncel,2020)

Os nanofluidos geralmente manifestam propriedades reológicas de natureza altamente complexa. A elevação da concentração de nanopartículas além do limite diluído provoca interações substanciais entre as partículas, juntamente com um ordenamento de longo alcance. Essas interações podem induzir efeitos não newtonianos, como variações na viscosidade durante o cisalhamento, resultando em perda ou ganho. Tais fenômenos podem ser compreendidos através das transições de estados ordenados para estados desordenados durante o processo de fluxo. (ESTELLE et al., 2013).

As propriedades reológicas dos nanofluidos são mais complicadas também devido à sobreposição de outros efeitos relacionados, ou seja, além da concentração das partículas, a reologia dos nanofluidos é bastante dependente da temperatura, agregação (GAGANPREET; SRIVASTAVA, 2012), formato da partícula (TIMOFEEVA; ROUTBORT; SINGH, 2009), uso e tipo de surfactante, pH, período de ultrassonicação utilizado durante a preparação do nanofluido, e etc (KOCA et al., 2018). Além disso, as dispersões podem exibir características tanto viscosas quanto elásticas quando sofrem deformação, devido à rede interconectada de aglomerados.

Os modelos clássicos atualmente disponíveis demonstram limitações na previsão dos resultados de viscosidade para nanofluidos. Além disso, observa-se uma considerável variação nos resultados de viscosidade para eles entre diferentes grupos de pesquisa. Essa inconsistência e dispersão nos resultados podem ser atribuídas a diversas disparidades, como a utilização de nanopartículas com diferentes tamanhos e purezas, a adoção de equipamentos de medição ou geometrias distintas, a consideração de faixas diversas de taxas de cisalhamento, a escala de aglomeração, bem como a aplicação de métodos diversos na dispersão e preparação das amostras. (SUNDAR et al., 2013).

Tang *et al* (2022) mediu a viscosidade da HPAM e de seus nanofluidos com diferentes formulações e nanopartículas de SiO₂; CaO; GO-COOH e CNT-NH₂ à 30 °C e obteve resultados promissores, nos quais a viscosidade dos nanofluidos foi maior que a da HPAM, com destaque para a viscosidade do nanofluido com nanopartículas de CNT-NH₂ e 0,7% de HPAM que chega a 195,11 mPa·s (TANG et al., 2022). Cancela et al (2022) observou que diferentes tamanhos das partículas de negro de fumo incorporadas à HPAM influenciaram no comportamento reológico do fluido em comparação ao fluido sem nanopartículas, fluidos de HPAM com nanopartículas com granulometrias maiores tinham maior viscosidade que granulometrias menores, evidenciando a influência do tamanho de partícula na viscosidade do sistema (CANCELA et al., 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados foram a JEFFAMINE[®] M-1000 doada pela corporação Hunstman; a JEFFAMINE[®] M-600 obtida da Sigma Aldrich e o óxido de grafeno (GO) disperso em etanol, preparado através do método modificado de Hummers (REIS et al., 2020), fornecido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano da UFMG. O álcool isopropílico foi fornecido pela empresa Cinética, e a poliacrilamida hidrolisada (HPAM -©934-XV) com 30% de anionicidade e massa molar média de 25000 Dalton foi fornecida pela SNF Floerger (Brasil). Cloreto de potássio, cloreto de sódio, sulfato de sódio, brometo de potássio, cloreto de magnésio hexahidratado, cloreto de cálcio dihidratado foram adquiridos da Synth (Brasil).

4.2 Caracterizações

Curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TGA da TA Instruments, modelo Q5000, numa taxa de aquecimento de 5 °C/min sob atmosfera de ar sintético a 20 ml/min e o intervalo de temperatura foi de 30 °C a 800 °C.

A obtenção dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier se deu em um Espectrômetro Frontier IR da Perkin Elmer em modo de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante/ZnSe. A varredura foi realizada de 650 a 4000 cm^{-1} . Foram acumuladas 32 varreduras por espectro com resolução de 4 cm^{-1} e força de 115 N.

A determinação dos percentuais de CHNO foi realizada em um analisador elementar EA3100 EuroVector. Para determinação dos percentuais de CHN, as amostras foram pesadas em cápsulas de estanho e a temperatura da coluna reatora mantida em 950 °C. Para determinação de percentual de O, foram usadas cápsulas de prata e uma temperatura de 1000 °C para a coluna reatora. Em ambas as determinações o hélio foi o gás de arraste.

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) no Centro de Microscopia da UFMG, foram preparadas dispersões de 50 ppm do óxido de grafeno liofilizado e das amostras M1000_MM2 e M1000_MW2. Duas gotas foram adicionadas numa grade de cobre específica para MET contendo um filme de carbono amorfo. O microscópio utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-2– - FEI SuperTwin 200

kV.

A determinação de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e de potencial Zeta (ζ) foram realizadas utilizando o equipamento LiteSizer 500 da Anton Paar. O DLS foi feito utilizando cubetas descartáveis, enquanto para o potencial Zeta utilizou-se a cubeta ômega e todas as medidas foram feitas em 5 replicatas.

O comportamento reológico dos nanofluidos foi medido em um reômetro rotacional Anton Paar MCR 302 com geometria de cilindro concêntrico a 70 °C. Condições de cisalhamento constante (taxa de cisalhamento 7,34 s⁻¹) foram usadas para determinar a viscosidade dos nanofluidos em função da concentração sob as diferentes forças iônicas. A viscosidade foi obtida em função da taxa de cisalhamento na faixa de 1 a 1000 s⁻¹.

4.3 Síntese de GO-JEFFAMINE® a partir de GO

O óxido de grafeno foi aminado com a JEFFAMINE® M-600 e com a JEFFAMINE® M-1000 nos percentuais em relação a massa total em 85%, 92% e 96% em relação à massa de GO utilizada. Essas massas de oligômero foram definidas após uma série de 10 sínteses e caracterizações preliminares que indicaram a necessidade de proporções nesta faixa para obter incorporação efetiva da funcionalização no GO. Como explicitado na Tabela 1, além de diferentes proporções, também foram utilizados dois métodos de síntese (mistura mecânica (MM) e reator micro-ondas (MW)) a fim de determinar a melhor rota sintética.

A funcionalização ocorreu com o uso do reator micro-ondas Flexiwave Advanced Flexible Microwave Synthesis Platform da Milestone à temperatura de 70 °C; 120 W de potência e 50 min de tempo de reação, sendo 20 min como tempo de rampa de aquecimento e 30 min de reação com temperatura estável. Para a síntese denominada mistura mecânica foi utilizado apenas um agitador magnético.

Tabela 1- Parâmetros experimentais de síntese de GO- JEFFAMINE®

Amostra	Tipo de JEFFAMINE®	Tipo de síntese	Massa de GO (g)	Massa de JEFFAMINE® (g)	Percentual de JEFFAMINE® (%)	Nomenclatura
1	M-600	Mecânica	0,331	2	85	M600_MM2

2	M-600	Mecânica	0,331	4	92	M600_MM4
3	M-600	Mecânica	0,331	8	96	M600_MM8
4	M-600	Micro-ondas	0,331	2	85	M600_MW2
5	M-600	Micro-ondas	0,331	4	92	M600_MW4
6	M-600	Micro-ondas	0,331	8	96	M600_MW8
7	M-1000	Mecânica	0,331	2	85	M1000_MM2
8	M-1000	Mecânica	0,331	4	92	M1000_MM4
9	M-1000	Mecânica	0,331	8	96	M1000_MM8
10	M-1000	Micro-ondas	0,331	2	85	M1000_MW2
11	M-1000	Micro-ondas	0,331	4	92	M1000_MW4
12	M-1000	Micro-ondas	0,331	8	96	M1000_MW8

Fonte: Autoral (2023)

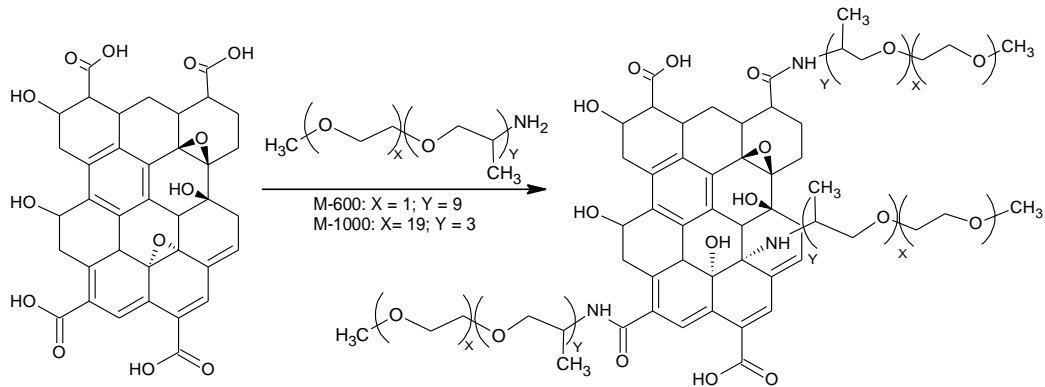
Inicialmente, a massa de JEFFAMINE[®] planejada foi dissolvida em etanol e adicionada em um balão de fundo redondo contendo 0,331 g de óxido de grafeno, sob agitação magnética. Após a adição, a mistura foi deixada em agitação por 10 min. Posteriormente, para as amostras MW, o balão foi colocado no reator micro-ondas por 50 min sob as condições citadas anteriormente. Para as amostras identificadas por MM, a agitação magnética continuou por mais 50 minutos sem aquecimento.

Transcorrido o tempo necessário, o material sintetizado foi distribuído em tubo falcon e passou por diversas centrifugações a fim de realizar lavagens com álcool isopropílico para retirada da amina residual até o pH neutro, uma vez que o pH medido da JEFFAMINE[®] M-

600 é 11,98 e da JEFFAMINE[®] M-1000 é igual a 11,08. O sólido separado por centrifugação foi disperso em água destilada e posto sob agitação no ultrassom de ponta para dispersão e congelado com nitrogênio líquido para passar pelo processo de liofilização.

Por fim, foram realizadas caracterizações físico-químicas dos sólidos liofilizados para confirmar a alteração na composição química (FT-IR); estabilidade térmica (TG/dTG); e análise elementar (CHNO) e mudanças morfológicas (MET) como validação de que a funcionalização ocorreu como esperado. A Figura 8 apresenta a funcionalização pretendida do GO com a JEFFAMINE[®] M-600 e M-1000 levando a formação de amidas ao reagir com o ácido carboxílico e à abertura dos grupos epóxi formando OH e amins secundárias.

Figura 8 - Representação reacional do GO funcionalizado com diferentes tipos de JEFFAMINE[®] levando a formação de amidas e amins secundárias em sua estrutura.



Fonte: Autoral (2023)

4.4 Preparo das dispersões

Dispersões aquosas contendo as amostras liofilizadas foram preparadas com a metodologia a seguir: para uma concentração de 50 ppm foram utilizados 10 mg da amostra em 200 mL de água destilada. A solução foi mantida 1 h no ultrassom de ponta a 20% de amplitude para realizar as medidas de tamanho de partícula (DLS) e estabilidade de dispersão por potencial Zeta.

4.5 Preparo dos nanofluidos

Para simular uma força iônica diferente de zero e um meio de salmoura rigoroso, foi

preparada uma solução salina estoque ($\mu = 1,55$) com 1,57 g de cloreto de potássio (KCl), 2,34 g de cloreto de cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 14,00 g de cloreto de magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,24 g de brometo de potássio (KBr), 0,39 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 74,00 g de cloreto de sódio (NaCl). Todos os sais foram dissolvidos sob agitação em 900 mL de água deionizada e transferidos para num balão volumétrico. Em seguida, o volume final foi ajustado para 1,00 L (DE VASCONCELOS et al., 2022). A força iônica foi calculada com base na fórmula (1) abaixo, onde: μ = força iônica; b_i = concentração do sal (mol/kg) e z_i = carga ou valência dos íons.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i z_i^2 \quad (1)$$

Fonte: Autoral (2023)

Para o estudo reológico, foram preparados dois tipos de nanofluidos, um com força iônica (μ) $\mu = 0,0$ e outro com $\mu = 0,3$. Inicialmente, uma solução estoque de HPAM (3,0 g/L) foi preparada com água deionizada. Após o processo de solubilização, a solução de HPAM foi deixada em repouso durante 12 h. Diferentes volumes de dispersões aquosas de GO-JEFFAMINE[®] (200 ppm) foram incorporadas a solução de HPAM, de modo a obter nanofluidos contendo diferentes proporções de massa de nanomateriais (0,00, 0,25, 0,50 e 1,00%) em relação à massa de polímero (1,0 g/L). Estes sistemas foram mantidos sob agitação mecânica a 200 rpm durante 3 h. Por fim, foi adicionada água deionizada e solução salina até a força iônica desejada como mostra a Tabela 2. Os nanofluidos ficaram em repouso e envoltos em papel alumínio durante 24h em temperatura ambiente até as medidas de viscosidade que foram realizadas no mesmo dia para todos os nanofluidos preparados.

Tabela 2 - Volumes de HPAM, água e solução salina utilizados na produção de nanofluidos com força iônica ($\mu = 0,3$).

Nanofluido	HPAM + GO- JEFFAMINE® (mL)	H ₂ O (mL) ($\mu = 0,3$)	Solução Salina (mL) ($\mu = 0,3$)
0,00%	50,0	25,0	75,0
0,25%	50,0	22,3	72,3
0,50%	50,0	19,8	69,8
1,00%	50,0	15,2	65,2

Fonte: Autoral (2023)

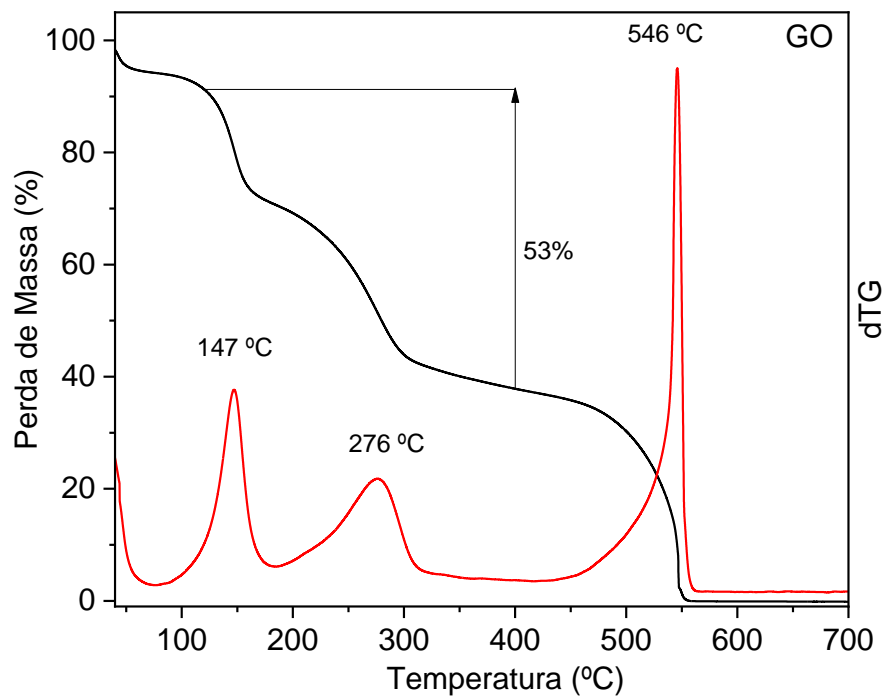
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do GO

5.1.1 Análise Térmica (TG/dTG)

A análise térmica por meio da curva termogravimétrica (TG) e da curva termogravimétrica derivada (dTG) é uma técnica que registra a variação de massa em função do aumento da temperatura, ou a primeira derivada desta, no caso da dTG. A partir dela é possível diferenciar entre o óxido de grafeno, o grafeno e grafite, visto que cada um possui temperatura de decomposição oxidativa do carbono específica, e no caso do GO, ainda fornecem informações sobre o grau de funcionalização (FARIVAR et al., 2021).

Figura 9- Curva termogravimétrica do óxido de grafeno.



Fonte: Autoral (2023)

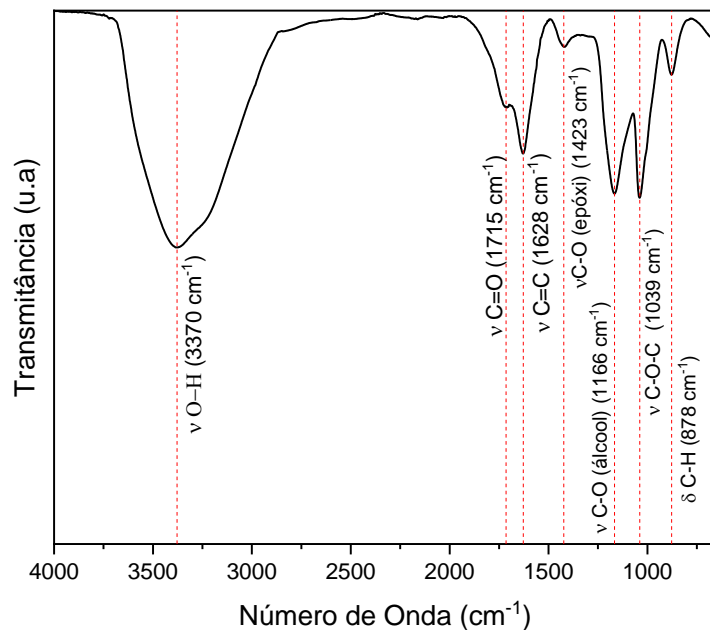
Na Figura 9 é apresentada a curva termogravimétrica para o óxido de grafeno de partida. Condizente com a literatura, ela pode ser dividida em três regiões de perda de massa. Na primeira região (40–120 °C) tem-se uma perda de massa de 7% associada à eliminação da água e de moléculas mais voláteis. Já na faixa correspondente às funcionalizações (120–400 °C)

houve uma perda de massa de 53% que se associa à perda dos grupos oxigenados presentes no GO com temperaturas de máxima taxa de perda em 147 °C e 276 °C. E finalmente, acima de 400 °C, com uma perda de massa de 40% relacionada com a degradação oxidativa completa do GO, tem-se o último evento térmico com temperatura de máxima taxa de perda em 546 °C (DOS REIS et al., 2023).

5.1.2 Análise Espectroscópica (FTIR)

A técnica espectroscópica mais indicada para a identificação de grupos funcionais orgânicos é a espectroscopia no infravermelho, mais especificamente o infravermelho médio que apresenta números onda entre 4000 a 400 cm^{-1} , que corresponde a mudanças de níveis vibracionais associadas à transições rotacionais (BARBOSA, 2007).

Figura 10 - Espectro de FTIR-ATR do óxido de grafeno.



Fonte: Autoral (2023)

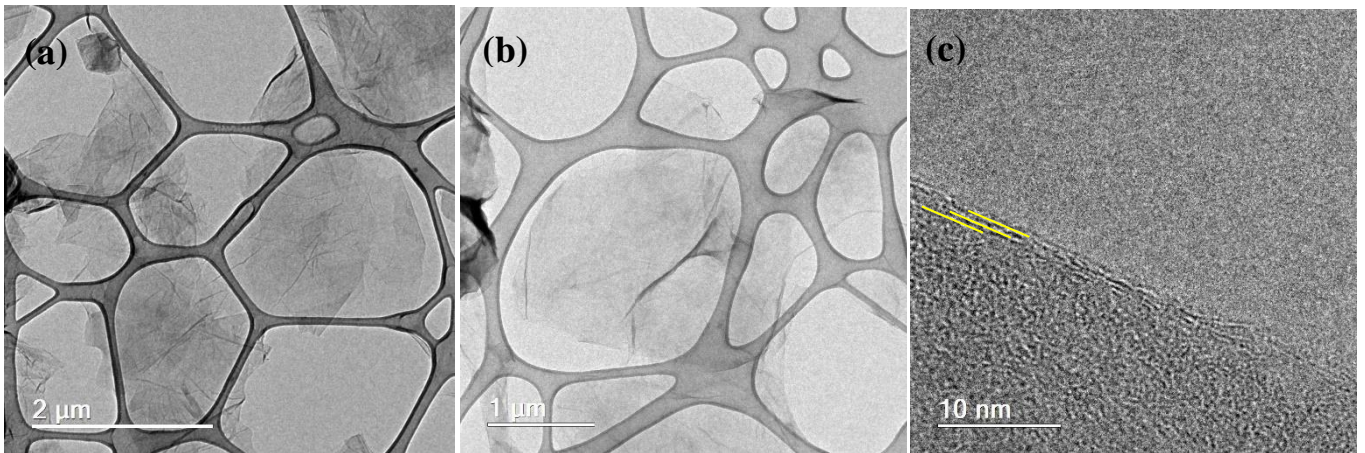
A Figura 10 apresenta o espectro de FTIR-ATR do GO, no qual é possível observar uma banda alargada entre 3684 e 2865 cm^{-1} com absorção máxima em aproximadamente 3370 cm^{-1} , correspondente ao estiramento de ligações O–H, que pode ser atribuída a presença de hidroxilas, grupos carboxílicos, além da adsorção de água na amostra. A oxidação do GO é confirmada

pela presença da banda com absorção máxima em 1715 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C=O, presente no grupo carboxílico, e das bandas em 1423 cm^{-1} e 1039 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações de grupos epóxi, C–O e C–O–C, presentes no GO. Além disso, o estiramento da ligação C–O de álcoois é observado pela banda com absorção máxima em 1166 cm^{-1} . A parte da estrutura grafítica é identificada pela presença da banda que corresponde ao estiramento da ligação C=C com absorção máxima em 1628 cm^{-1} , e corresponde às ligações preservadas do grafite. Por fim, é observado a deformação C-H em 878 cm^{-1} (BOTELLA et al., 2022; NUNCIRA et al., 2020).

5.1.3 Análise Morfológica (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é comumente usada para analisar o número de folhas empilhadas, o tamanho das folhas e defeitos e vacâncias no grafeno. Na MET, as imagens geradas são em nível atômico, uma vez que, uma diferença de potencial muito alta de elétrons é transmitida através da amostra final (FEICHT; EIGLER, 2018). As imagens de MET do óxido de Grafeno utilizado como reagente de partida estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de óxido de grafeno.



Fonte: Autoral (2023)

Segundo a literatura, o processo de ultrassonicação causa um enrugamento das folhas de GO e essas dobras e rugas são características de folhas de camada única ou poucas camadas, sendo esse comportamento observado nas micrografias Figura 11 (a) e (b), com escala de 1-2

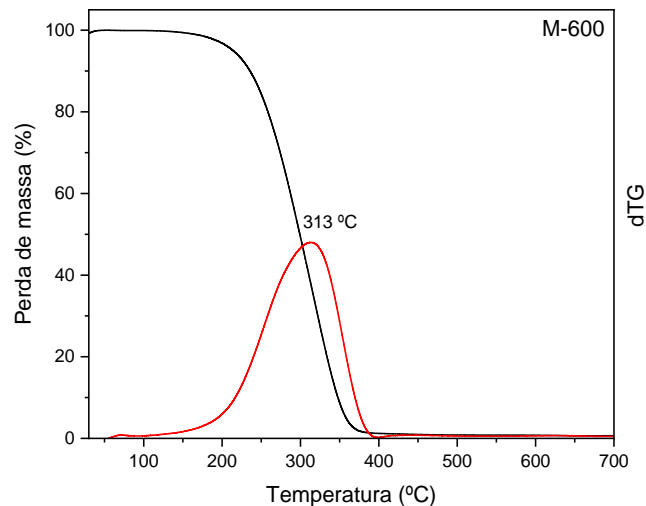
μm , além das 3 a 4 camadas observadas na micrografia 11(c), com escala de 10 nm (ZHANG; SCHNIEPP; ADAMSON, 2019).

5.2 Caracterização das JEFFAMINE®

5.2.1 Análise Térmica (TG/dTG)

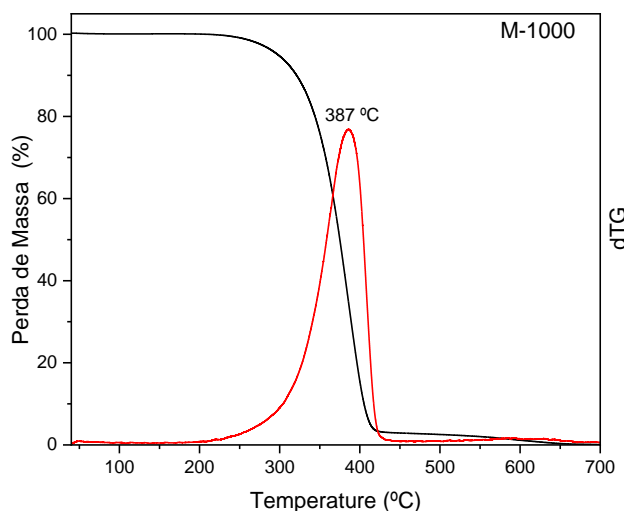
Levando-se em consideração que a unidade monomérica principal da JEFFAMINE® M-600 é do poli(propileno glicol) (PPG), a sua curva termogravimétrica (Figura 12) está de acordo com a literatura, pois, de acordo com a figura, apresenta apenas um evento térmico em ambiente oxidante que se inicia em torno de 200 °C até por volta de 380 °C, com temperatura de decomposição máxima em 313 °C (MARQUES et al., 2018). Já para a JEFFAMINE® M-1000 que tem como unidade monomérica majoritária aquela do poli(etileno glicol) (PEG), a curva termogravimétrica (Figura 13) também está de acordo com a literatura, pois, apresenta apenas um evento térmico que se inicia em 230 °C até 420 °C, com temperatura de decomposição máxima em 387 °C (ALDALUR et al., 2017; KWON; KIM, 2014). A JEFFAMINE® M-1000 é, portanto, mais estável que a JEFFAMINE® M-600 em mais de 70 °C em virtude da maior estabilidade das ligações químicas no PEG com respeito ao PPG.

Figura 12- Curva termogravimétrica da JEFFAMINE® M-600.



Fonte: Autoral (2023)

Figura 13 - Curva Termogravimétrica da JEFFAMINE® M-1000



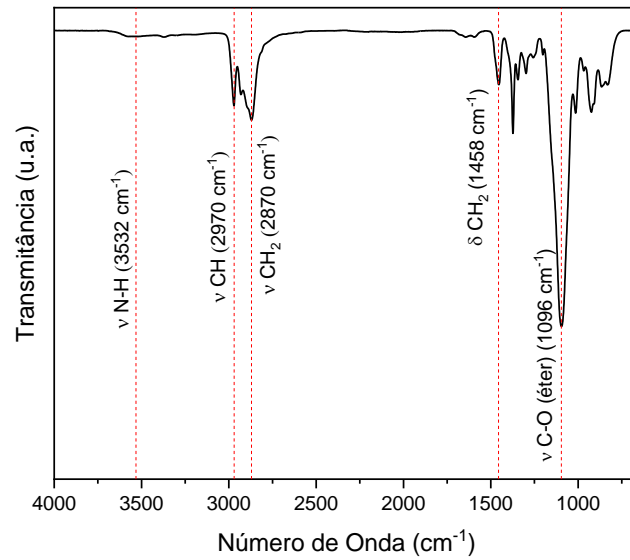
Fonte: Autoral (2023)

5.2.2 Análise Espectroscópica (FTIR)

Dada a estrutura da JEFFAMINE® M-600 na Figura 4(a), temos em seu espectro abaixo (Figura 14) o pico em 3532 cm^{-1} que está relacionado à vibração de estiramento do grupo NH_2 , a vibração de estiramentos C-H do tipo CH_2 e CH_3 , aparecem em 2970 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} , respectivamente; a deformação angular de grupos CH_2 é observada em 1458 cm^{-1} e a vibração de estiramento dos grupos C-O se apresenta em torno de 1096 cm^{-1} (BELBEKHOUCHE et al., 2011). A banda referente ao grupo NH_2 apresenta uma intensidade muito fraca, isso pode ser atribuído ao fato de que a técnica de FTIR em modo de reflectância atenuada apresenta a desvantagem de diminuir um pouco a intensidade dos picos, além de que, a estrutura possui apenas uma amina em uma cadeia longa de poliéter, fazendo com que essa banda se torna quase imperceptível, apesar de estar de acordo com a literatura (GULMINE et al., 2002).

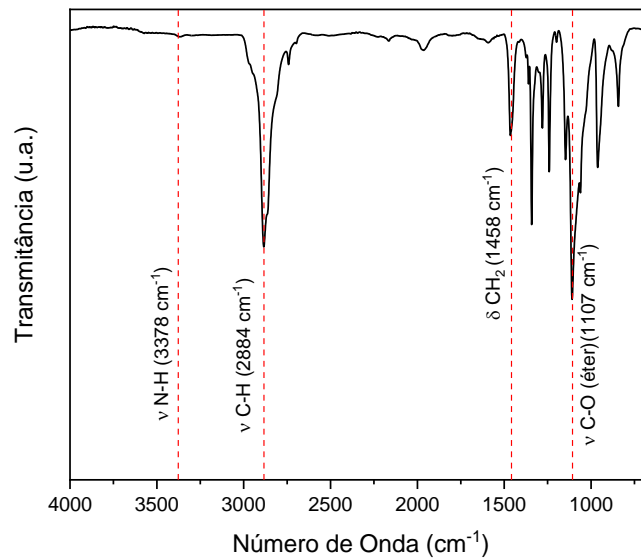
Já para a JEFFAMINE® M-1000 que apresenta estrutura semelhante (Figura 4(b)), apenas mudando a proporção dos grupos PPO/PEO, no espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 15), observa-se uma banda de estiramento N-H por volta de 3378 cm^{-1} , igualmente fraca como na JEFFAMINE® M-600. É observado o aparecimento de bandas características de grupos funcionais nas regiões de 1107 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação C-O de éter alifático, 1458 cm^{-1} correspondente à deformação angular de grupos CH_2 e 2883 cm^{-1} que corresponde aos C-H alifáticos dos grupos CH_2 e CH_3 , todos presentes nas estruturas das JEFFAMINE® (DE LIMA et al., 2019).

Figura 14 - Espectro FTIR-ATR da JEFFAMINE® M-600



Fonte: Autoral (2023)

Figura 15 - Espectro FTIR-ATR da JEFFAMINE® M-1000.



Fonte: Autoral (2023)

5.3 Caracterização das amostras de GO aminadas

A utilização de micro-ondas para acelerar reações químicas foi relatada pela primeira vez em meados da década de 80 (GEDYE et al., 1986). Apesar da energia de irradiação micro-

ondas não ser suficiente para a quebra de ligações químicas, a interação desta com os reagentes produzem efeitos térmicos singulares. Diferentemente do aquecimento convencional que ocorre por correntes de convecção, as micro-ondas aquecem diretamente a mistura da reação a nível molecular (SUN; WANG; YUE, 2016).

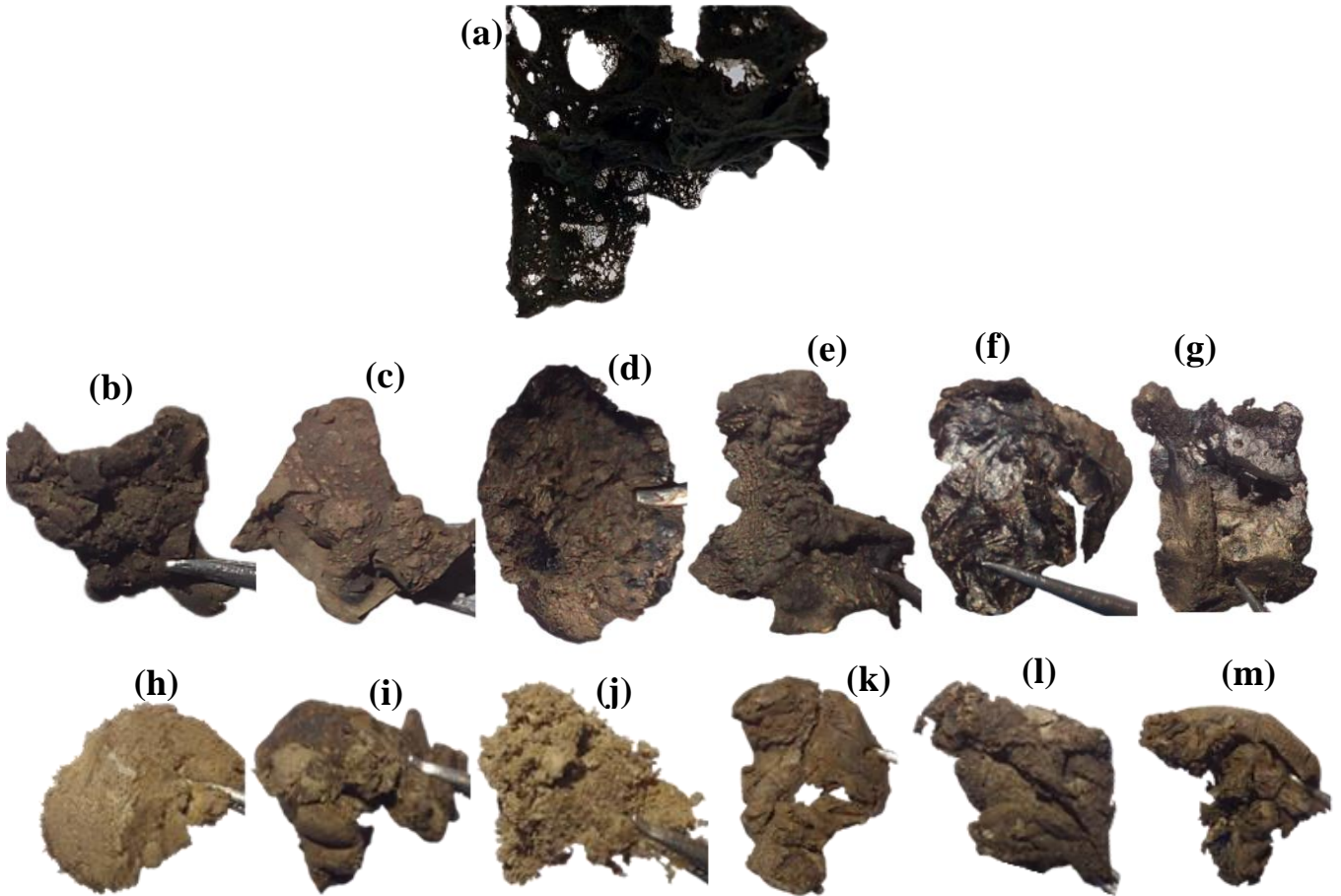
O aquecimento via reator micro-ondas atua através da polarização dipolar ou condução iônica. No primeiro, os dipolos se alinham com o campo oscilante causando rotações das moléculas e o processo de fricção resulta em aquecimento; já por condução iônica os choques entre as moléculas carregadas causam o aquecimento. Ambos são efeitos do aquecimento dielétrico, onde a energia cinética é convertida em calor (GŁOWNIAK et al., 2021).

Submeter o mesmo sistema para comparação com o aquecimento convencional, usando o aquecimento por micro-ondas com sistema aberto em refluxo não resultaria em melhorias nas taxas de reação, uma vez que a temperatura de reação seria a mesma em ambos os casos (KREMSNER; STADLER, 2018). Por isso, o presente trabalho fez a comparação entre o uso de reator micro-ondas sob aquecimento e apenas uma agitação magnética sem aquecimento. O etanol, solvente utilizado nas sínteses deste trabalho, possui uma tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) maior que 0,5 ($\tan \delta = 0,941$), ou seja, converte rapidamente a energia eletromagnética em calor e é um solvente adequado para sínteses químicas usando o reator micro-ondas (BUTOVA et al., 2016).

Entre as reações passíveis de ocorrer nas sínteses realizadas, há a amidação entre as aminas e os sítios carboxílicos do GO, visto que, aminas alifáticas primárias são nucleófilos fortes e prontamente reativos em relação a grupos carboxila ativados (KASPRZAK; ZUCHOWSKA; POPLAWSKA, 2018). Ainda, segundo a literatura, pode ocorrer a substituição nucleofílica entre as aminas e os grupos epóxi do GO, como uma reação paralela, a abertura dos epóxidos pelos nucleófilos é uma via de funcionalização simples, que requer reagentes de acoplamento (VACCHI et al., 2016).

Todas as amostras produzidas (12 aminadas e GO) passaram pelo processo de secagem por liofilização a fim de facilitar as caracterizações. A Figura 16 mostra as amostras funcionalizadas com a JEFFAMINE® M-600 (16(b) – 16(g)) e com a M-1000 (16(h) – 16(m)) após esse processo, sendo possível perceber uma diferença na coloração e na textura das amostras aminadas em relação ao GO de partida também liofilizado (Figura 16(a)).

Figura 16 - Amostras liofilizadas: (a) óxido de grafeno; (b) M600_MM2; (c) M600_MW2; (d) M600_MM4; (e) M600_MM8; (f) M600_MW8; (g) M600_MM2; (h) M1000_MM2; (i) M1000_MW2; (j) M1000_MM4; (k) M1000_MW4; (l) M1000_MM8; ; (m) M1000_MW8.



Fonte: Autoral (2023)

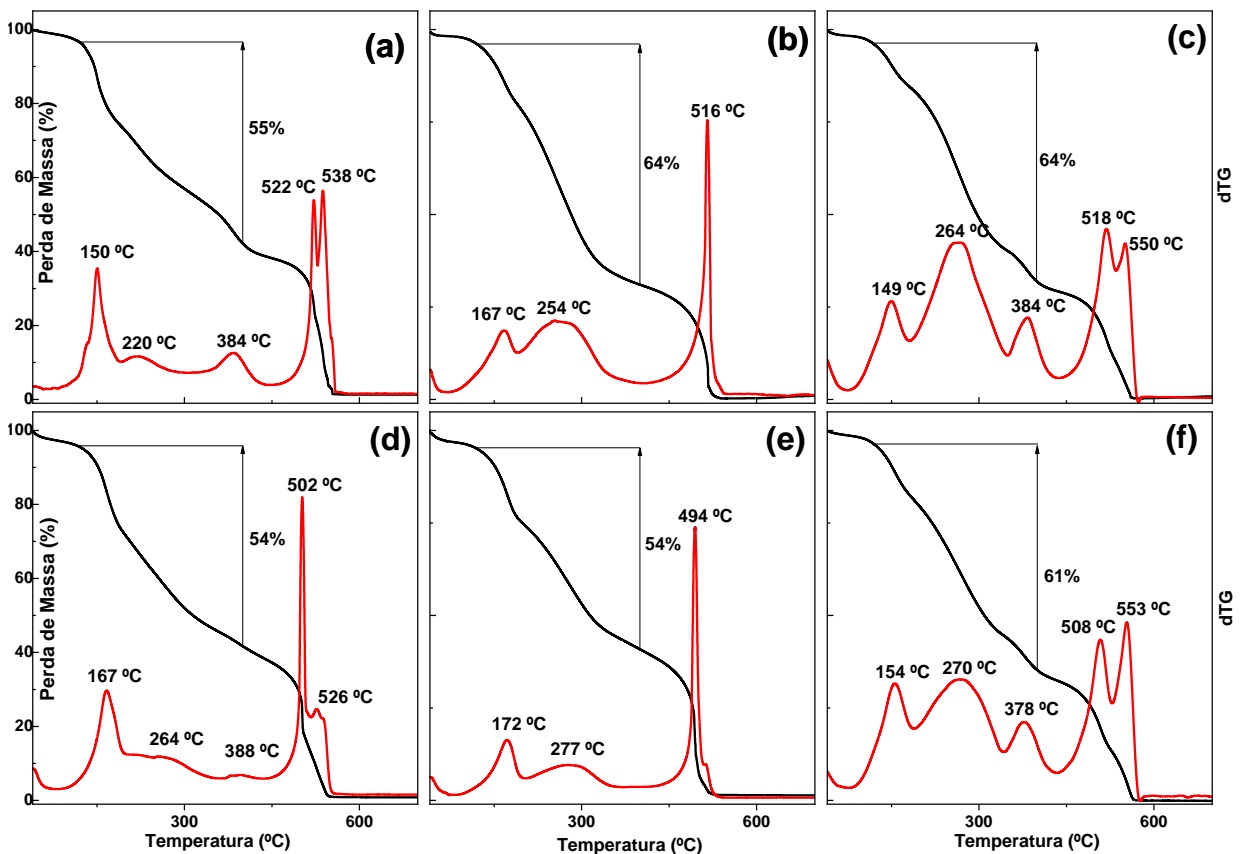
5.3.1 Análise Térmica (TG/dTG)

Podemos observar nas curvas TG/dTG apresentadas nas Figura 16, uma perda de massa próxima de 3% associada à eliminação da água e de moléculas mais voláteis na faixa de temperatura entre 40 e 120 °C, para todas as amostras. Acima de 400 °C todas as amostras também sofrem uma perda de massa semelhante, acima de 33%, relacionada a degradação completa do GO. Sendo assim, a discussão acerca da análise termogravimétrica vai se concentrar na segunda região de perda de massa de todas as amostras, ou região de saída da funcionalização que vai de 120 a 400 °C e nas temperaturas de taxa máxima de perda de massa (temperatura no pico - T_{max}) que surgem ao se fazer a derivada da perda de massa em função da temperatura (dTG). Está compilado no Apêndice A – Tabela A1 - todos os dados obtidos nas

curvas termogravimétricas das amostras funcionalizadas neste trabalho.

Para a amostra M600_MM2, (Figura 17(a)) na faixa correspondente às funcionalizações (120 – 400 °C) houve uma perda de massa de 55% e temperaturas de pico da dTG T_{max} em 150 °C; 220 °C e 384 °C. Comparando ao GO de partida, tanto o aumento na perda de massa, quanto o surgimento da T_{max} acima de 300 °C, referente a JEFFAMINE[®] como pode ser visto na Figura 12, confirmam êxito no processo de aminação. Estas amostras foram exaustivamente lavadas com o melhor solvente para a amina, portanto, considera-se que a presença desta perda de massa diferente do GO é um bom indicativo de ligação covalente no processo de funcionalização. Ainda, assim como no GO de partida, as temperaturas abaixo de 300 °C associam-se também à perda dos grupos oxigenados presentes no GO como pode ser visto na Figura 9.

Figura 17 - Curvas termogravimétricas do óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE[®] M-600: (a) M600_MM2; (b) M600_MM4; (c) M600_MM8; (d) M600_MW2; (e) M600_MW4; (f) M600_MW8.

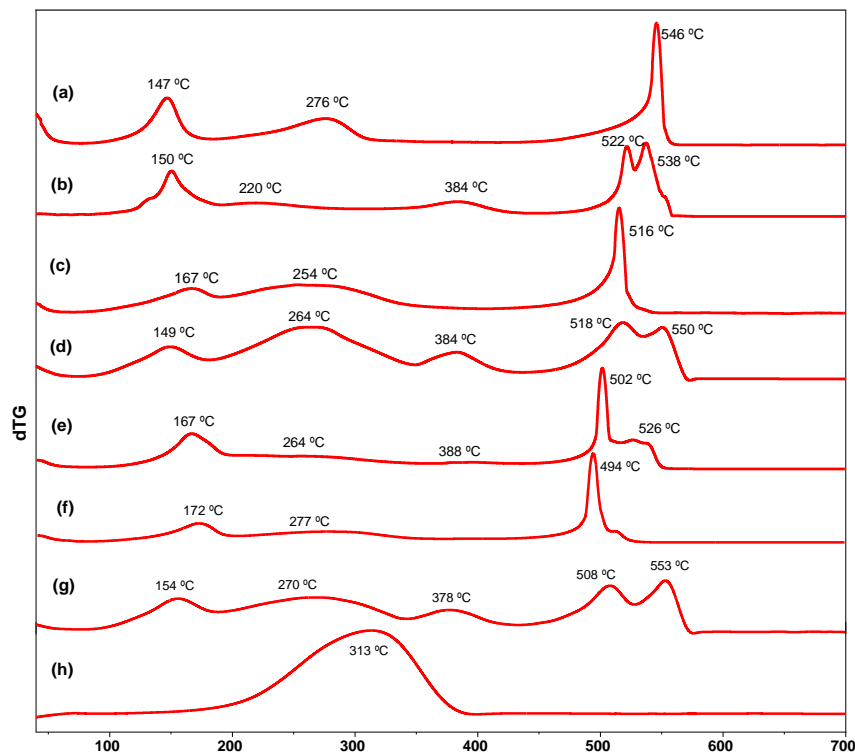


Fonte: Autoral (2023)

Fazendo a mesma análise para as amostras sintetizadas por mistura mecânica

subsequentes (MM4 e MM8, 16(b) e 16(c)), o aumento da quantidade de JEFFAMINE[®] de quatro para oito gramas não afetou a perda de massa total por funcionalização, sendo 64% para ambas, porém, a T_{max} acima de 300 °C volta a aparecer somente na amostra com maior quantidade de JEFFAMINE[®] (MM8), uma vez que para a amostra com quatro gramas os eventos térmicos parecem estar sobrepostos gerando um evento mais alargado e não um pico. O fato da M600_MM2 e da M600_MM8 (Figuras 16(a) e 16(c)) apresentarem duas T_{max} na região de funcionalização pode indicar uma maior heterogeneidade no processo de aminação, gerando regiões diferentes na superfície da folha de GO que degradam em diferentes temperaturas. Para buscar uma melhor comparação dos resultados apresentamos a Figura 18 onde todas as dTG, incluindo as de GO e JEFFAMINE[®] 600 são reunidas. Um fator interessante é o desdobramento em dois picos da perda de massa associada à estrutura gráfitica após saída da funcionalização. Para o GO esta perda acima de 500 °C é muito bem definida e no caso dos aminados, observou-se desdobramento em dois eventos para M600_MM2 e da M600_MM8.

Figura 18 - Curvas termogravimétricas derivadas do (a) óxido de grafeno; (b) M600_MM2; (c) M600_MM4; (d) M600_MM8; (e) M600_MW2; (f) M600_MW4; (g) M600_MW8 e (h) JEFFAMINE[®] M-600.



Fonte: Autoral (2023)

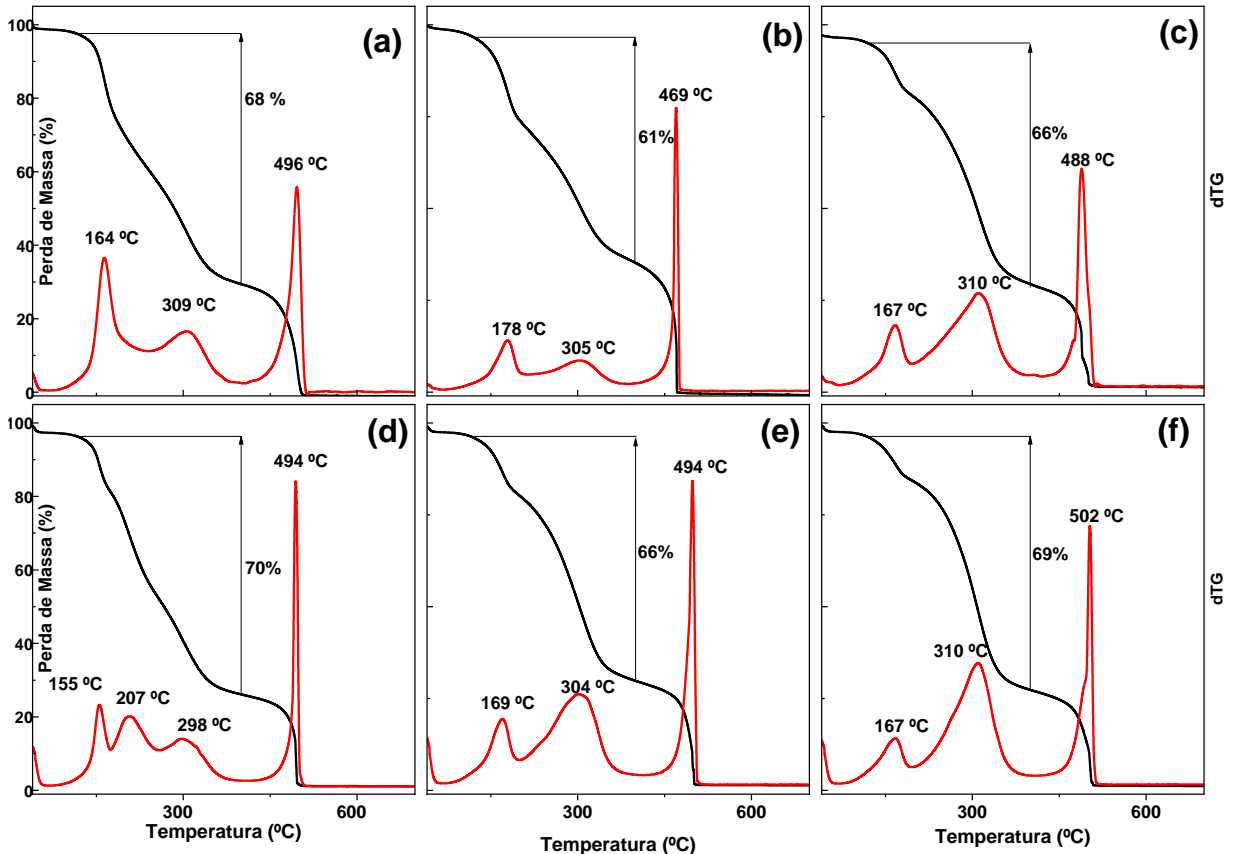
Comparando a rota sintética por reator de micro-ondas – M600_MW2, M600_MW4 e

M600_MW8 (Figuras 18(d), 18(e) e 18(f)) – todas apresentam a T_{\max} da dTG acima de 300 °C, sobreposta ou não, associada à JEFFAMINE[®]. Observa-se também que uma maior quantidade da amina durante a síntese fez a funcionalização aumentar de 54% para 61% contra 53% do GO de partida.

Por fim, ponderando entre as rotas sintéticas, um primeiro resultado importante é que a MM é capaz de gerar funcionalização na mesma proporção, ou até superior ao MW. Esta observação é surpreendente, considerando que a o MW está trazendo maior energia localizada para contribuir com a reação. Este resultado pode ser interpretado como associado à alta reatividade do GO e das aminas. De fato, é reportado na literatura que GO é capaz de reagir com diversos compostos e apresenta uma alta reatividade (VACCHI et al., 2016). O mesmo fenômeno de sobreposição de picos da dTG que ocorre com a amostra de mistura mecânica M600_MM4 e o aparecimento de duas T_{\max} na degradação final para M600_MM2 e M600_MM8, acontece para as amostras correspondentes produzidas em reator micro-ondas (Figuras 18(e)-18(g)).

Passando agora à análise termogravimétrica das amostras aminadas com a JEFFAMINE[®] M-1000 (Figura 19), todas apresentam as regiões de perda de massa características e o pico da dTG referente a JEFFAMINE[®] na região acima de 300 °C. Como trata-se de amostras exaustivamente lavadas, pode-se considerar que há indicativo pela TG de ligação covalente entre a polieteramina e o GO. Além disso, como observação geral, podemos verificar que diferente das sínteses utilizando JEFFAMINE[®] M-600, uma maior quantidade de JEFFAMINE[®] não causou um aumento respectivo no percentual total de funcionalização. Na Tabela A1 do Apêndice A estão compilados todos os valores de perdas de massa e T_{\max} da dTG para as amostras sintetizadas com JEFFAMINE[®] M-1000.

Figura 19 - Curvas termogravimétricas do óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE® M-1000: (a) M1000_MM2; (b) M1000_MM4; (c) M1000_MM8; (d) M1000_MW2; (e) M1000_MW4; ; (f) M1000_MW8.

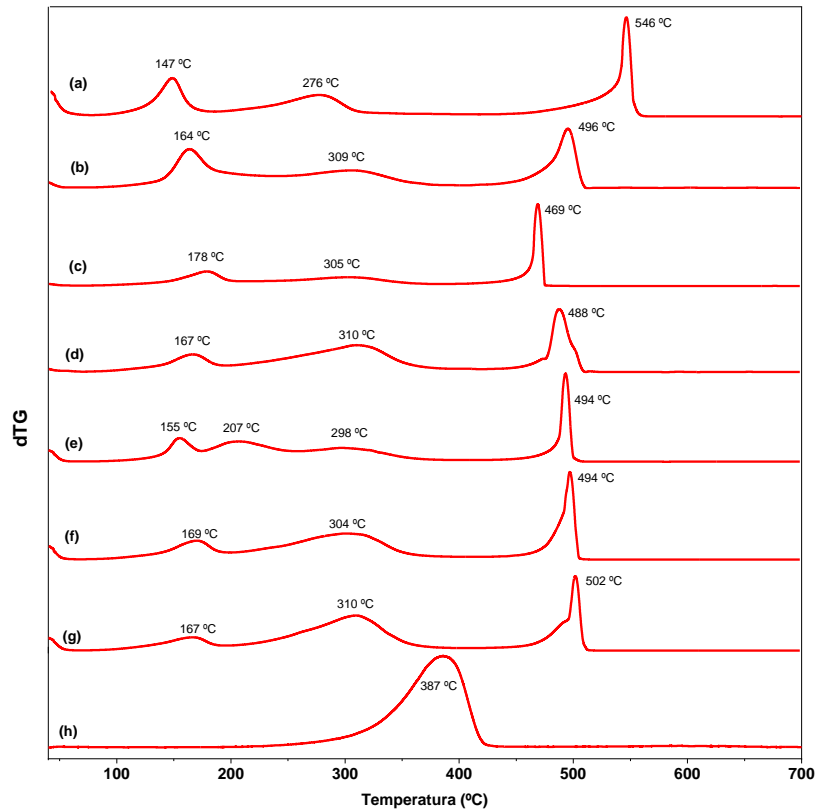


Fonte: Autoral (2023)

Pode-se verificar na Figura de compilação das dTGs, Figura 20, que mesmo a amostra de maior temperatura de degradação máxima final (Figura 20(f)), entre todas as amostras aminadas com JEFFAMINE® M-1000, apresenta uma temperatura em torno de 502° C, bem abaixo dos 546 °C observados para o GO. Entretanto, para todas o perfil desta perda de massa a alta temperatura é o mesmo, ou seja, um pico bem definido, o que difere dos resultados para a JEFFAMINE® M-600.

Para a maioria das amostras houve uma sobreposição dos eventos térmicos referentes à degradação dos grupos oxigenados e aminados, mas com clara influência da presença da amina oligomérica quando se observa o perfil comparativa na Figura 20. Novamente, a rota de síntese não foi um fator determinante, e desta vez, nem a quantidade de JEFFAMINE® utilizada.

Figura 20 - Curvas termogravimétricas derivadas do (a) óxido de grafeno; (b) M1000_MM2; (c) M1000_MM4; (d) M1000_MM8; (e) M1000_MW2; (f) M1000_MW4; (g) M1000_MW8 e (h) JEFFAMINE® M-1000.



Fonte: Autoral (2023)

5.3.2 Análise Elementar (CNHO)

A composição elementar obtida a partir de miligramas de amostras garantiu ao Fritz Pregl o prêmio Nobel em 1923 pela “Microanálise Quantitativa de Substâncias Orgânicas”. A determinação percentual dos elementos presentes na amostra é feita a partir da combustão dos mesmos de modo que os elementos individuais sejam convertidos em suas respectivas formas elementares ou compostos inorgânicos simples (KUVEKE et al., 2022).

Conforme observado na Tabela 3, todas as amostras sintetizadas neste trabalho apresentaram um valor de percentual para o nitrogênio diferente do GO de partida, que apresentou 0%.

Tabela 3 – Resultado da análise de CHNO para as amostras de óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE® M-600 e M-1000.

Amostra	N%	C%	H%	O%
GO	0,0 ± 0,0	31,0 ± 0,6	1,9 ± 0,2	31,7 ± 0,9
M600_MM2	1,4 ± 0,1	54,9 ± 0,1	5,2 ± 0,1	28,4 ± 0,4
M600_MW2	1,3 ± 0,0	54,1 ± 0,8	5,0 ± 0,1	30,3 ± 0,6
M600_MM4	1,8 ± 0,1	58,0 ± 0,2	6,5 ± 0,3	25,7 ± 0,4
M600_MW4	1,7 ± 0,1	57,6 ± 0,1	5,2 ± 0,1	23,7 ± 1,3
M600_MM8	2,2 ± 0,0	59,6 ± 0,7	6,5 ± 0,1	25,3 ± 0,1
M600_MW8	2,1 ± 0,0	58,8 ± 0,7	7,1 ± 0,5	24,1 ± 0,1
M1000_MM2	0,9 ± 0,0	51,4 ± 0,4	5,0 ± 0,2	35,0 ± 0,3
M1000_MW2	0,8 ± 0,0	51,3 ± 0,1	5,8 ± 0,0	35,7 ± 1,8
M1000_MM4	0,7 ± 0,0	52,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1	34,2 ± 0,0
M1000_MW4	0,8 ± 0,2	52,4 ± 0,1	5,6 ± 0,0	35,8 ± 1,8
M1000_MM8	1,0 ± 0,0	52,8 ± 0,2	5,25 ± 0,2	34,3 ± 0,8
M1000_MW8	1,0 ± 0,0	52,4 ± 0,1	5,0 ± 0,0	31,7 ± 1,6

Fonte: Autoral (2023)

As análises de CHNO não mostraram porcentagens elementares que somam para 100%, em geral os totais ficaram próximos de 90%. A hipótese para este comportamento é a existência de umidade e solvente volátil nas amostras que é perdida no início da medida no equipamento de CHNO. Para tentar verificar este problema foi realizado um segundo conjunto de medidas após uma secagem por 30 minutos a 60 °C em uma estufa a vácuo e os resultados estão na Tabela 4. Uma secagem mais agressiva não deve ser realizada neste tipo de amostra, pois pode induzir reações químicas adicionais.

Tabela 4 – Resultado da segunda análise de CHNO para as amostras de óxido de grafeno aminado com JEFFAMINE® M-600 e M-1000.

Amostra	N%	C%	H%	O%
M600_MM2	1,4 ± 0,0	56,2 ± 0,3	4,5 ± 0,1	27,4 ± 0,5
M600_MW2	1,4 ± 0,1	55,9 ± 0,1	5,2 ± 0,1	26,0 ± 0,4

M600_MM4	1,8 ± 0,1	58,4± 0,1	6,2± 0,1	27,0± 0,1
M600_MW4	1,7 ± 0,1	57,8± 0,4	5,2± 0,2	27,1± 0,2
M600_MM8	2,4± 0,2	63,7± 5,1	7,4± 0,8	25,2± 0,1
M600_MW8	2,1± 0,1	59,1± 0,1	6,5± 0,1	26,0 ± 0,1
M1000_MM2	1,1± 0,0	52,4± 0,3	5,0± 0,1	29,7± 0,6
M1000_MW2	1,2± 0,1	52,3± 0,1	5,5± 0,1	29,1 ± 0,1
M1000_MM4	1,1± 0,0	52,7± 0,1	3,9± 0,1	28,9± 0,1
M1000_MW4	1,1± 0,1	52,8± 0,1	5,2± 0,1	29,1± 0,1
M1000_MM8	1,1± 0,0	53,2 ± 0,9	5,4± 0,1	30,6± 0,3
M1000_MW8	1,2± 0,1	53,9± 0,1	5,1± 0,2	28,4± 0,3

Fonte: Autoral (2023)

Os resultados na Tabela 4 somaram no mínimo 86,6% (M1000_MM4) e no máximo 98,7% (M600_MM8), não totalizando 100%. Em geral, corroboraram os valores obtidos para a primeira série de medidas e o processo de secagem foi útil, uma vez que diminui o percentual de oxigênio proveniente da umidade. Portanto, considerou-se que para a análise comparativa entre os diversos aminados, os resultados obtidos podem ser considerados.

Utilizando os dados da Tabela 3, observa-se que para as amostras de óxido de grafeno aminado com a JEFFAMINE[®] M-600, o percentual de nitrogênio (%N) aumenta de 0,4% à medida que se aumenta a quantidade de JEFFAMINE[®] utilizada na síntese, indo de 1,4 a 2,2 %, mas o tipo da rota sintética não interfere em maior ou menor aminação. Já para a JEFFAMINE[®] M-1000, todas as amostras ficam em torno de 1,0% de %N e nem o tipo de rota sintética ou o aumento na quantidade de amina ocasiona mudanças significativas na aminação. As porcentagens observadas para nitrogênio são razoáveis, pois cada uma das polieteraminas possuem apenas uma função NH₂ e, portanto, a quantidade de nitrogênio em percentagem em massa em cada uma corresponde a 2,3% na JEFFAMINE[®] M-600 e 1,4% para a JEFFAMINE[®] M-1000.

A partir dos resultados de CHNO foi possível confirmar a presença de nitrogênio na amostra, após o processo de síntese, lavagem até pH neutro e liofilização, em proporções razoáveis para o baixo teor de nitrogênio nas JEFFAMINE[®]. Os resultados são também coerentes com o que foi obtido na análise TG/dTG, pois para a JEFFAMINE[®] M-600 há um

crescimento na percentagem de funcionalização com o acréscimo de massa da mesma durante a síntese, enquanto para a JEFFAMINE[®] M-1000 o teor de funcionalização foi constante.

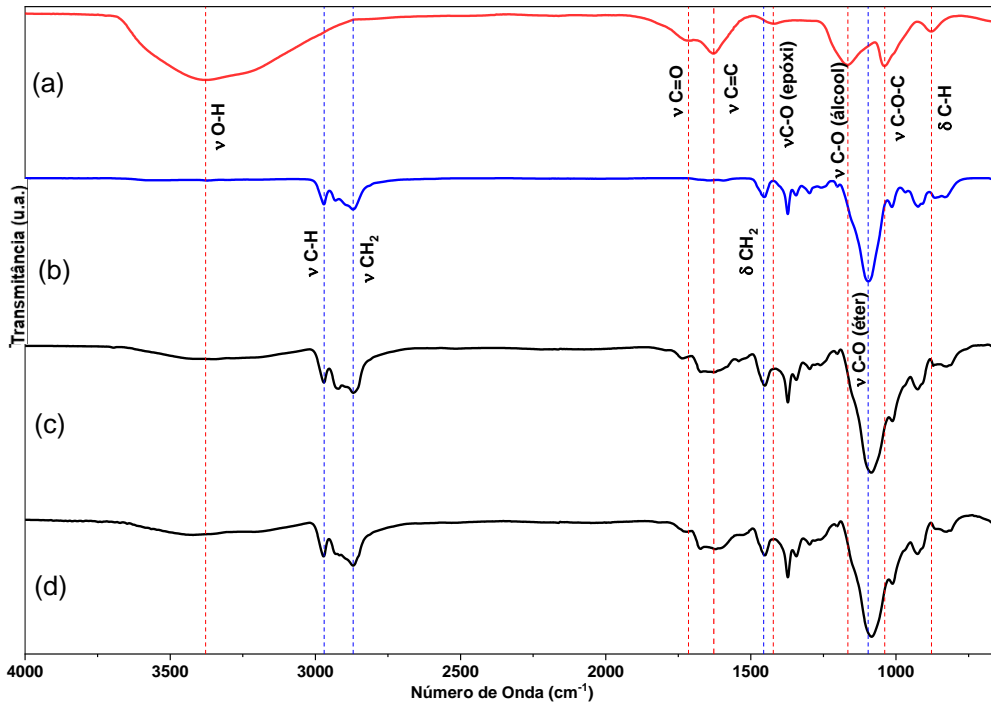
5.3.3 Análises Espectroscópicas (FTIR)

Os resultados para todas as amostras estão compilados em dois conjuntos para comparação. As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros para GO, JEFFAMINE[®] e das amostras produzidas com maior quantidade de amina JEFFAMINE[®] M-600 e com menor quantidade de amina JEFFAMINE[®] M-1000 durante a síntese. No apêndice A foram incluídas as figuras A1 e A2 que mostram os espectros para as outras amostras de GO aminados. É conhecido que as bandas esperadas em espectros FTIR podem estar sobrepostas àquelas referentes aos compostos de partida. Ao passar pelo processo de aminação formam-se amidas e/ou ocorre abertura dos grupos epóxidos formando aminas secundárias, com isso, no espectro aparecem as bandas de amida I caracterizada pelo estiramento C=O em 1630-1680 cm⁻¹ e a banda de amida II, devido à deformação N-H em 1515-1570 cm⁻¹ para o processo de amidação; e o desaparecimento, ou diminuição da banda característica de epóxido em 1423 cm⁻¹, além de uma banda em 1360-1250 cm⁻¹ referente à formação da ligação C_{ar}-N (GUENZLER; GREMLICH, 2002; RANI et al., 2014). Essas alterações observadas nos espectros FTIR são novas evidências de que o processo químico de aminação, foi bem-sucedido.

Ademais, para todas as amostras aminadas com a JEFFAMINE[®] M-600 (Figuras 21 e A1) e a JEFFAMINE[®] M-1000 (Figuras 22 e A2) é possível perceber que os espectros das amostras aminadas apresentam um aspecto de somatório dos espectros dos precursores, mas com alguns deslocamentos e mudanças do perfil do sinal que podem ser interpretados como indícios de interações. As linhas pontilhadas em vermelho e azul destacam os números de onda das principais bandas dos reagentes de partida, servindo de guia para observá-las nas amostras aminadas. Utilizando as linhas pontilhadas (Figuras 21 e 22), fica fácil observar que todas as bandas presentes nas JEFFAMINE[®] M-600 e JEFFAMINE[®] M-1000, também estão presentes nas amostras aminadas M600_MM8 e M600_MW8 (Figura 20) e M1000_MM2 e M1000_MW2 (Figura 21), como esperado. A cadeia do poliéter alifático, adicionado ao GO sofre pouca alteração, isto é, apenas no -NH₂ terminal (difícil de observar) forma uma ligação peptídica, e, portanto, suas bandas são muito pouco deslocadas no espectro FTIR das amostras aminadas. Por outro lado, as bandas atribuídas ao GO de partida, principalmente aquelas

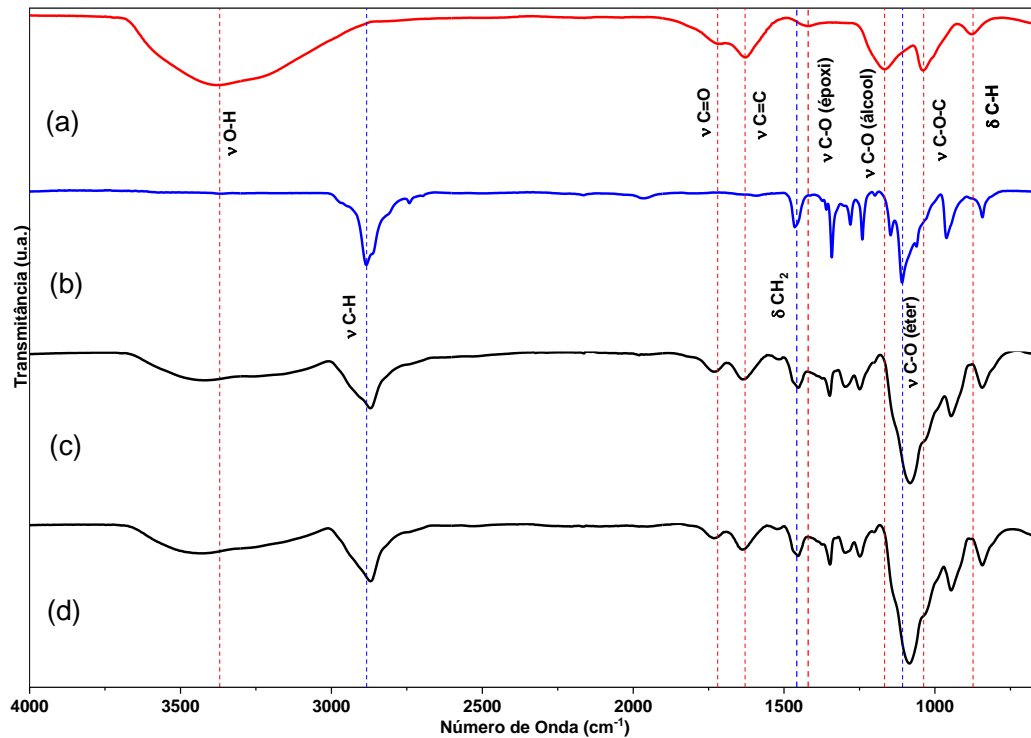
contendo átomos de oxigênio (C=O, C-O (epóxi), C-O (álcool)) sofrem mudanças/deslocamentos mais pronunciados quando observadas nas amostras M600_MM8, M600_MW8, M1000_MM2 e M1000_MW2.

Figura 21 - Espectro FTIR-ATR das amostras (a) GO; (b) JEFFAMINE[®] M-600; (c) M600_MM8; (d) M600_MW8. Evidenciando as principais bandas originadas pelo GO pela linha pontilhada em vermelho e advindas da JEFFAMINE[®] em azul.



Fonte: Autoral (2023)

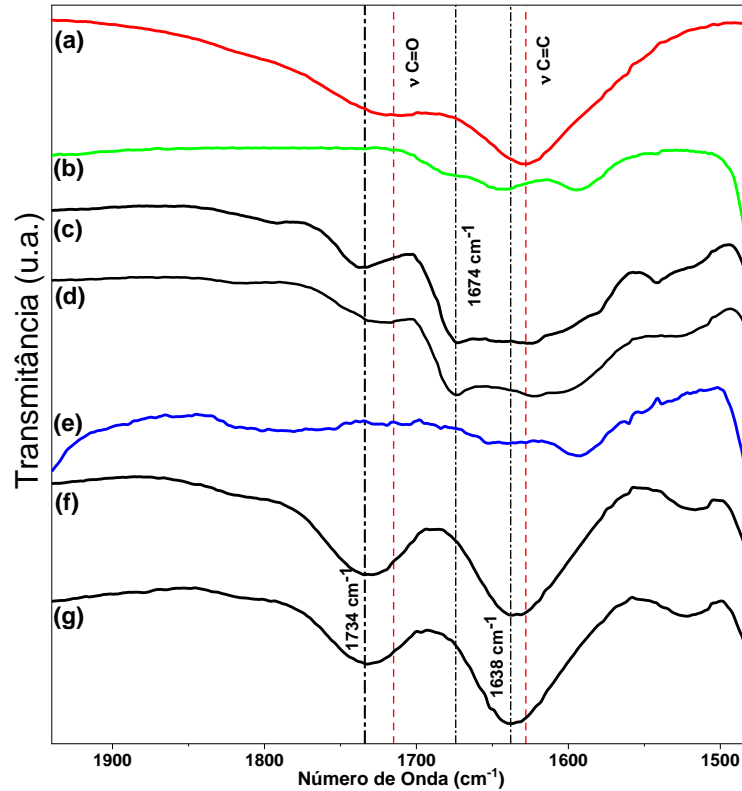
Figura 22- Espectro FTIR-ATR das amostras (a) GO; (b) JEFFAMINE[®] M-1000; (c) M1000_MM2; (d) M1000_MW2. Evidenciando as principais bandas originadas pelo GO pela linha pontilhada em vermelho e advindas da JEFFAMINE[®] em azul.



Fonte: Autorial (2023)

A Figura 23 apresenta a expansão da região de $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}=\text{C}$ que é uma importante região do espectro do GO. Para os GO aminados observa-se um comportamento bem diferente entre as duas JEFFAMINE[®], a de massa molar mais baixa apresenta deslocamento do pico $\nu\text{C}=\text{O}$ de 1715 cm^{-1} para 1734 cm^{-1} e aparecimento de novo sinal sobreposto em 1674 cm^{-1} que está dentro da faixa que indica ser a banda de Amida I (JI et al., 2020), e a JEFFAMINE[®] M-1000 mostra uma separação destes dois sinais com um deslocamento do pico de $\nu\text{C}=\text{O}$ também de 1715 cm^{-1} para 1734 cm^{-1} e o deslocamento de $\nu\text{C}=\text{C}$ de 1628 cm^{-1} para 1638 cm^{-1} , ambos para valores de maiores números de onda, sobrepondo a banda de Amida I.

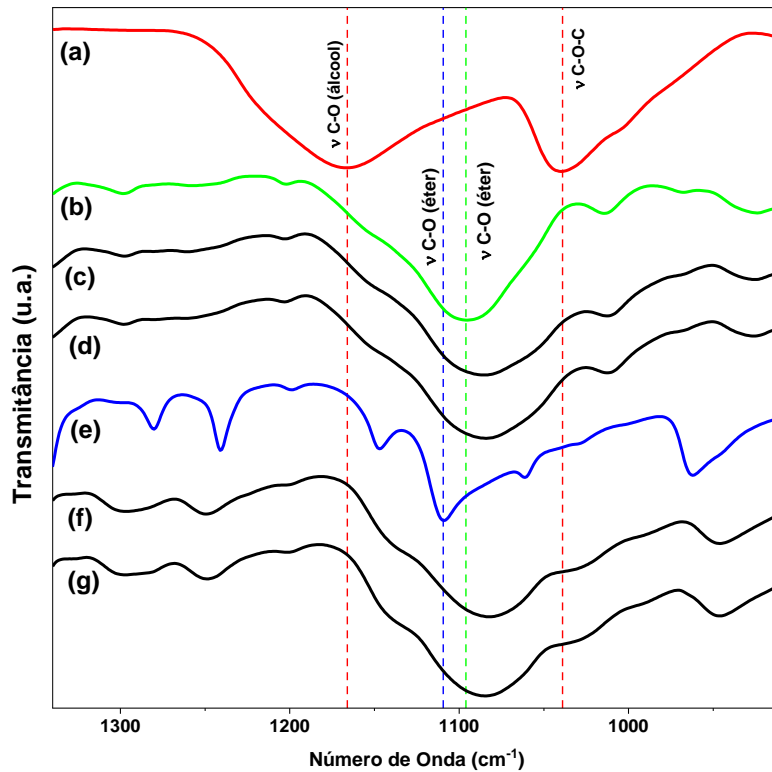
Figura 23 – Espectro FTIR com a expansão da região de $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}=\text{C}$ para (a) Óxido de grafeno; (b) JEFFAMINE[®] M-600; (c) M600_MM8; (d) M600_MW8; (e) JEFFAMINE[®] M-1000; (f) M1000_MM2 e (g) M1000_MW2. A linha pontilhada em vermelho indica a localização das bandas no óxido de grafeno e as linhas pontilhadas em preto os deslocamentos após a aminação.



Fonte: Autoral (2023)

Fazendo-se uma expansão na região dos estiramentos de C-O (álcool), C-O (éter) (JEFFAMINE[®]) e C-O-C também se observa efeitos interessantes (Figura 24). Independente da JEFFAMINE[®] utilizada, a banda característica do $\nu\text{C}-\text{O}$ da Jeffamine sofre um alargamento considerável, que pode estar ocultando algum $\nu\text{C}-\text{O}$ (álcool) do GO ainda remanescente. Nesta mesma região, o $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (GO) aparece como um ombro na banda $\nu\text{C}-\text{O}$ (JEFFAMINE[®]) para todas as amostras, e fica muito difícil diferenciar os grupos éteres do GO dos das JEFFAMINE.

Figura 24- Espectro FTIR com a expansão da região de 1340-910 cm^{-1} para (a) Óxido de grafeno; (b) JEFFAMINE[®] M-600; (c) M600_MM8; (d) M600_MW8; (e) JEFFAMINE[®] M-1000; (f) M1000_MM2 e (g) M1000_MW2. A linha pontilhada em vermelho indica a localização das bandas no óxido de grafeno; as linhas pontilhadas em verde e azul a banda característica do grupo éter na JEFFAMINE[®] M-600 e JEFFAMINE[®] M-1000, respectivamente.



Fonte: Autoral (2023)

O conjunto de deslocamentos e alargamentos de bandas observados nos espectros de FTIR indica como características principais que existem fortes interações e possivelmente ligações químicas formadas entre aminas e GO, as duas polieteramínas interagem de maneira diferente com o GO. A JEFFAMINE[®] M-1000 possui a cadeia PEO dominante com 19 unidades e a JEFFAMINE[®] M-600 possui a cadeia PPO dominante com 9 unidades. JEFFAMINE[®] M-1000 é hidrofílica e JEFFAMINE[®] M-600 é hidrofóbica, portanto, uma possibilidade é que a JEFFAMINE[®] M-1000 estabeleça maior número de interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio com o GO.

5.4 Estudo da estabilidade coloidal

Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial Zeta são técnicas que utilizam de conceitos e propriedades da química de coloides para investigar o tamanho hidrodinâmico (R_H) e a carga superficial de nanopartículas, respectivamente. Para a medição do R_H , considera-se a nanopartícula como uma esfera maciça hipotética para medir o raio; então, o valor obtido é aproximado, já que, temos ainda uma camada de solvatação e uma nanopartícula que não é totalmente esférica, principalmente no caso dos nanomateriais lamelares (FILIPPOV et al., 2023).

O potencial Zeta é muito utilizado na determinação de estabilidade coloidal, a literatura classifica dispersões de nanopartículas com valores de Zeta com $\pm 0-10$ mV como muito instável, $\pm 10-20$ mV relativamente estável, $\pm 20-30$ mV moderadamente estável e $> \pm 30$ mV muito estável (KONKENA; VASUDEVAN, 2012). Porém, a medida só nos dá uma ideia de estabilidade, pois, além desses valores dependerem do pH, da força iônica, e da concentração, o potencial Zeta só considera as interações eletrostáticas repulsivas e, seguindo a teoria da DLVO, não representa o todo por desconsiderar as interações atrativas de Van der Waals (BHATTACHARJEE, 2016).

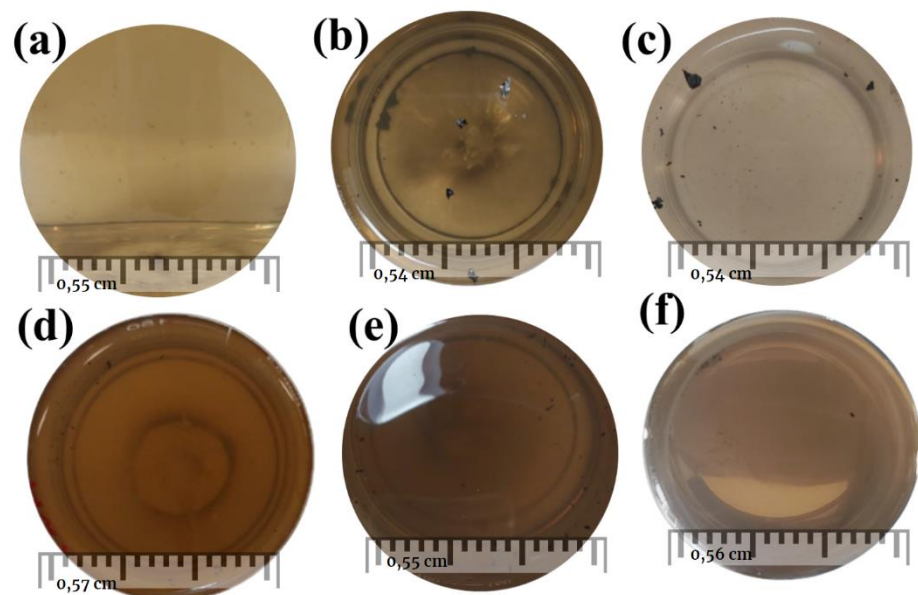
Neste trabalho, o estudo de estabilidade coloidal iniciou-se com uma concentração de 50 ppm, dispersando 10 mg de amostra em 200 mL de água deionizada. Para o GO de partida 3,31 g/L foram testadas duas dispersões de 50 ppm: uma na qual ele já estava disperso em etanol, e uma alíquota de 3,0 mL foi dispersa em 200 mL de água e passou pelo mesmo processo de sonicação (20% de amplitude por 1 hora), e outra na qual o GO foi seco em estufa para retirada completa do etanol, passou pelo processo de liofilização e 10 mg do GO liofilizado foi disperso em 200 mL de água deionizada.

Os dois tipos de dispersão de GO apresentaram caráter distintos, o GO em etanol dispersou facilmente em água e foi possível mensurar o tamanho de partícula utilizando uma cubeta descartável. Já o GO liofilizado dispersou parcialmente em água, e na literatura consta que, por análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou XPS (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*), o processo de liofilização causa a redução dos grupos -OH e C=O e se considerarmos que antes disso ainda passou por um processo de secagem com possível redução térmica, esse comportamento é totalmente esperado (HAM et al., 2014).

A Figura 25 mostra uma foto retirada do topo, evidenciado partes do material não

disperso e, também, depositados no fundo da vidraria. Assim, as amostras aminadas com a JEFFAMINE[®] M-600 apresentaram por observação visual uma dispersão parcial em água, visto que essa JEFFAMINE[®] tem caráter hidrofóbico frente a presença de uma cadeia de poli(óxido de propileno) maior que única a unidade de poli(óxido de etileno), fazendo com que quanto maior a quantidade de JEFFAMINE[®] menor a capacidade de dispersão em água (CHEN et al., 2006) . Sendo assim, não foi possível medir em nossas condições experimentais o potencial Zeta e o tamanho de partícula no DLS das dispersões de 50 ppm de óxido de grafeno aminado com a JEFFAMINE[®] M-600.

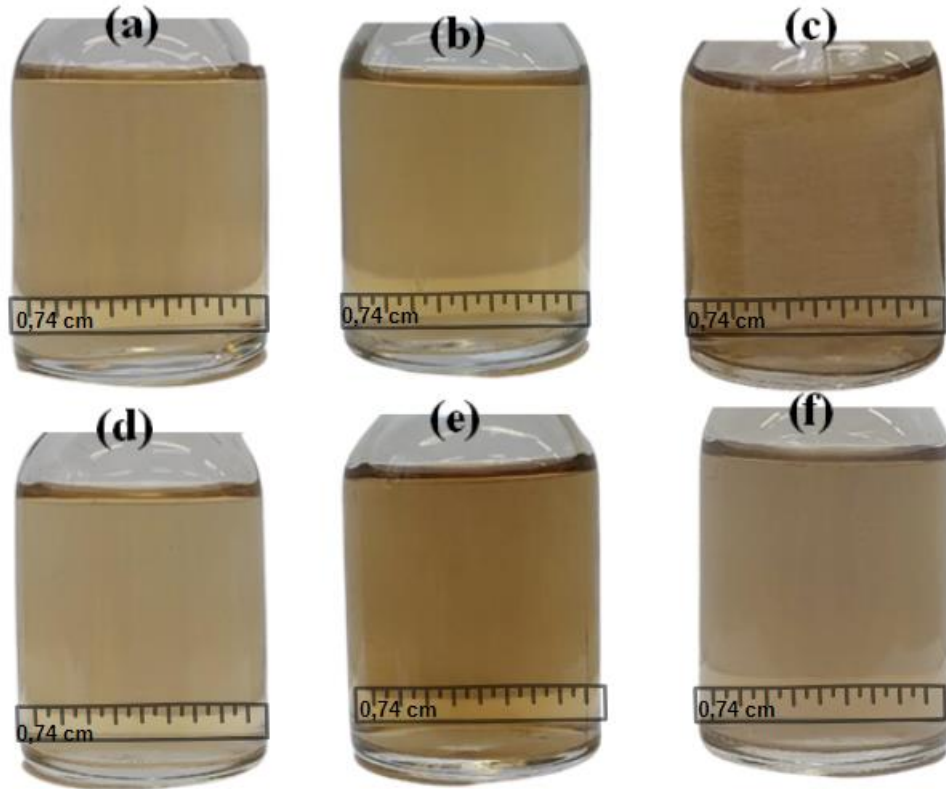
Figura 25 – Dispersões 50 ppm: (a) M600_MM2; (b) M600_MM4; (c) M600_MM8; (d) M600_MW2; (e) M600_MW4; (f) M600_MW8.



Fonte: Autoral (2023)

Já as amostras aminadas com JEFFAMINE[®] M-1000 formaram suspensões a partir do material liofilizado (Figura 26) e ficaram estáveis por 3 a 5 dias. Como o GO aminado passou pelo mesmo processo de liofilização do GO de partida e, mesmo assim, apresentou uma dispersão estável atribui-se esse fato ao processo de aminação com JEFFAMINE[®] M-1000. Ademais, a análise comparativa do tamanho de partícula será feita entre a dispersão que utilizou a alíquota de GO de partida em etanol e GO aminado liofilizado, ambas as dispersões em 200 mL de água, e o potencial Zeta em pH neutro foi baseado na literatura (BASKORO et al., 2018).

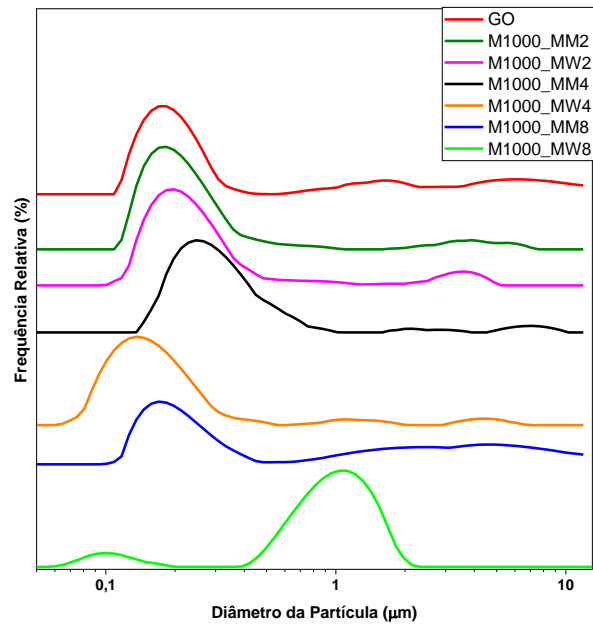
Figura 26 - Dispersões do óxido de grafeno aminado com Jeffamine M-1000 (50 ppm): (a) M600_MM2; (b) M600_MM4; (c) M600_MM8; (d) M600_MW2; (e) M600_MW4; (f) M600_MW8.



Fonte: Autoral (2023)

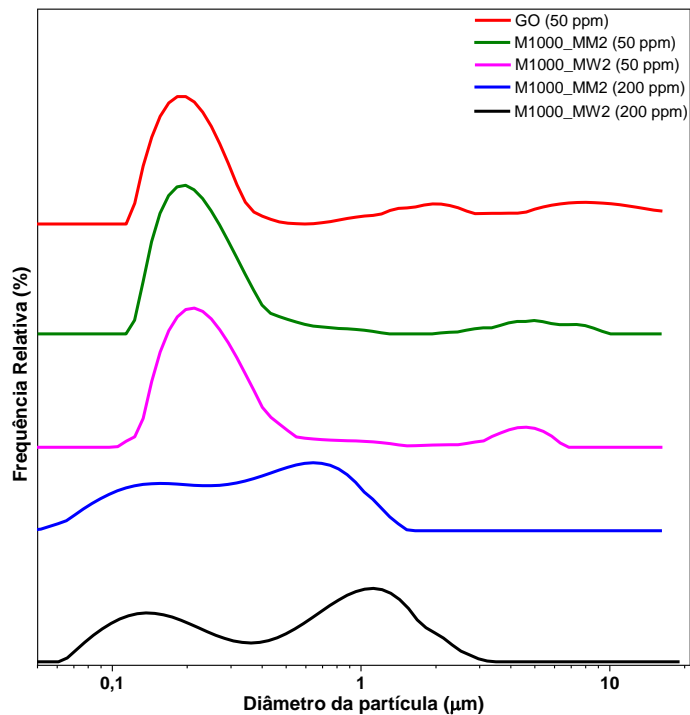
A Figura 27 mostra as curvas de DLS para as dispersões aquosas de GO e GO-JEFFAMINE[®] M-1000 50 ppm e a Figura 28 as curvas de DLS para as dispersões aquosas de GO 50 ppm e as GO- JEFFAMINE[®] M-1000_MM2 e M-1000_MW2 nas concentrações de 50 e 200 ppm produzidas neste trabalho, sendo a concentração mais alta utilizada para a produção de nanofluidos. Pode-se observar que o perfil das curvas de ambas as figuras permite uma análise com duas populações principais sendo definidas para cada dispersão.

Figura 27- Curvas DLS das dispersões aquosas de GO e GO- JEFFAMINE® M-1000 (50 ppm).



Fonte: Autorial (2023)

Figura 28 - Curvas DLS das dispersões aquosas de GO; GO- JEFFAMINE® M-1000 (50 ppm) e GO- JEFFAMINE® M-1000 (200 ppm).



Fonte: Autorial (2023)

Considerando duas populações principais a Tabela 5 mostra os dados de tamanho médio e desvio, e percentagem de amostra em cada uma. O efeito de dois conjuntos de tamanho de partícula separados pode ser devido a efeito de espalhamento de luz em partículas não esféricas, ou seja, associado a ângulo de espalhamento com partículas lamelares em sua espessura e em seu plano. Segundo Mustafa Lotya *et al.* (2013) a técnica de DLS – embora não seja altamente precisa – pode fornecer uma estimativa razoável do tamanho lateral de qualquer nanofolha bidimensional dispersa em um líquido (LOTYA et al., 2013). Para as amostras produzidas com 50 ppm de concentração observa-se uma maior % da população com espalhamento associado a dimensões entre 171 nm e 339 nm, exceto para o M1000_MW8 que parece ter suas partículas melhor definidas pelo valor de 1042 nm. Já para as amostras com 200 ppm de concentração, as populações de ambas se encontram bem próximas com praticamente a mesma distribuição percentual de nanômetros.

Tabela 5 - Tamanho de partícula, índice de polidispersão e potencial zeta das dispersões de óxido de grafeno aminado com a JEFFAMINE® M-1000.

Amostra	Populações DLS (nm)			Índice de Polidispersão	Potencial Zeta
	1	2	3		
GO	224 ± 90 (75%)	2415 ± 990 (25%)	-	29 ± 2	-32*
M1000_MM2	245 ± 65 (89%)	4321 ± 730 (11%)	8527 ± 835 (2%)	27 ± 3	-34
M1000_MM4	339 ± 91 (88%)	2449 ± 406 (14%)	10741 ± 2090 (17%)	27 ± 3	-27
M1000_MM8	237 ± 68 (55%)	6148 ± 2393 (45%)	-	31 ± 2	-41
M1000_MW2	259 ± 73 (85%)	3361 ± 731 (15%)	-	26 ± 2	-25
M1000_MW4	171 ± 52	3209 ± 650	-	22 ± 4	-35

	(89%)	(11%)			
M1000_MW8	105 ± 200 (9%)	1042 ± 363 (91%)	-	26 ± 3	-37
M1000_MM2 (200 ppm)	150 ± 57 (38%)	688 ± 338 (62%)	-	28 ± 1	-42
M1000_MW2 (200 ppm)	165 ± 58 (39%)	1123 ± 493 (61%)	-	25 ± 3	-36

Fonte: Autoral (2023) * BASKORO *et al* (2018)

A Tabela 5 também apresenta os resultados para dispersões com a concentração de 200 ppm das amostras obtidas com menor quantidade de amina presente na síntese. Estas dispersões estão sendo apresentadas porque foram as concentrações utilizadas para a preparação dos nanofluidos, uma vez que, o volume necessário para se ter 0,25; 0,50 e 1,0% em massa de nanocarga é menor numa concentração de ppm mais alta. Os valores dos tamanhos de partícula e percentagem de cada população são diferentes daqueles das mesmas amostras quando produzidas com 50 ppm de concentração. Além da hipótese já levantada sobre os efeitos causados por partículas lamelares, em concentrações elevadas já não é possível ignorar os potenciais de interação entre as partículas; seja o potencial atrativo ou repulsivo, ele ainda resulta em uma forma de difusão mútua à medida que os movimentos de múltiplas partículas não pode mais ser desconsideradas (YEAP et al., 2018).

Pelos valores de Potencial Zeta pode-se afirmar que todas as amostras possuem tendência à estabilidade coloidal em água com potencial Zeta em módulo próximo a 30 mV ou estão bem dispersas com Zeta em módulo acima de 30 mV. Porém, ao analisar o tamanho de partícula das populações, o aumento da quantidade de JEFFAMINE[®] utilizado na síntese tende a influenciar em maiores percentuais de populações com tamanho de partícula maior para as dispersões com 50 ppm. Isto ocorre embora os resultados de TG e CHNO não tenham mostrado aumento de percentagem de funcionalização entre as amostras. Portanto, é um aspecto que ainda necessita de estudos complementares para uma análise mais profunda. Mas, considerando a tendência observada e a necessidade de fazer uma escolha para as próximas etapas do trabalho, as amostras aminadas apenas com 2 g de JEFFAMINE[®] M-1000 em reator micro-ondas

(M1000-MW2) e em mistura mecânica (M1000-MM2) foram selecionadas para o teste de aplicação na produção de nanofluidos aquosos de poliacrilamida para a recuperação avançada de petróleo, uma vez que, ambas as amostras apresentaram excelente estabilidade por inspeção visual de 3 a 5 dias, juntamente com alta população em baixo tamanho de partícula que corrobora com o elevado potencial Zeta apresentado, além de contribuir para economia de reagente, pensando nos princípios da química verde.

As amostras de GO funcionalizadas com JEFFAMINE® M-600 serão consideradas no futuro para outros tipos de aplicações, como dispersões em óleos e polímeros hidrofóbicos.

De acordo com a literatura, o GO aminado tende a apresentar uma distribuição mais homogênea que o GO puro. Krasteva *et al* (2019) obteve a partir de medidas de DLS que o GO puro possuía duas populações principais, sendo 90,3% com tamanho de 1500 ± 700 nm e apenas 9,7% com 250 ± 68 nm, enquanto que o GO-NH₂ teve um tamanho médio de 560 ± 300 nm após 1h de sonicação a uma concentração de 1mg/mL (KRASTEVA *et al.*, 2019).

Georgieva *et al* (2020) corroborou esta observação de maior homogeneidade das populações para o GO aminado, entretanto, o GO aminado com hidroxilamina (100 mg/mL e 1h de sonicação) apresentou tamanhos menores médios de 594 nm contra duas populações principais para o GO puro de 515 nm (19,24 %) e 3600 nm (80,76%)(GEORGIEVA *et al.*, 2020).

Por fim, De Vasconcelos *et al* (2022) sintetizou GO aminado com etilenodiamina e apresentou resultados de aumento no tamanho de partícula advindo da funcionalização. O GO puro tinha tamanho de partícula de $638,8 \pm 15,2$ nm contra $856,7 \pm 53,1$ nm para o aminado na concentração de 200 ppm e tempo de sonicação de 1h. Assim, o GO puro utilizado neste trabalho apresenta tamanhos menores de partícula em maior parte da sua população, em comparação ao GO puro de outros trabalhos da literatura aqui citado, e o processo de aminação causou um aumento no tamanho da partícula na maioria das amostras, assim como uma maior homogeneidade, ou seja, uma maior porcentagem da população sob um mesmo tamanho de partícula, tal qual consta na literatura.

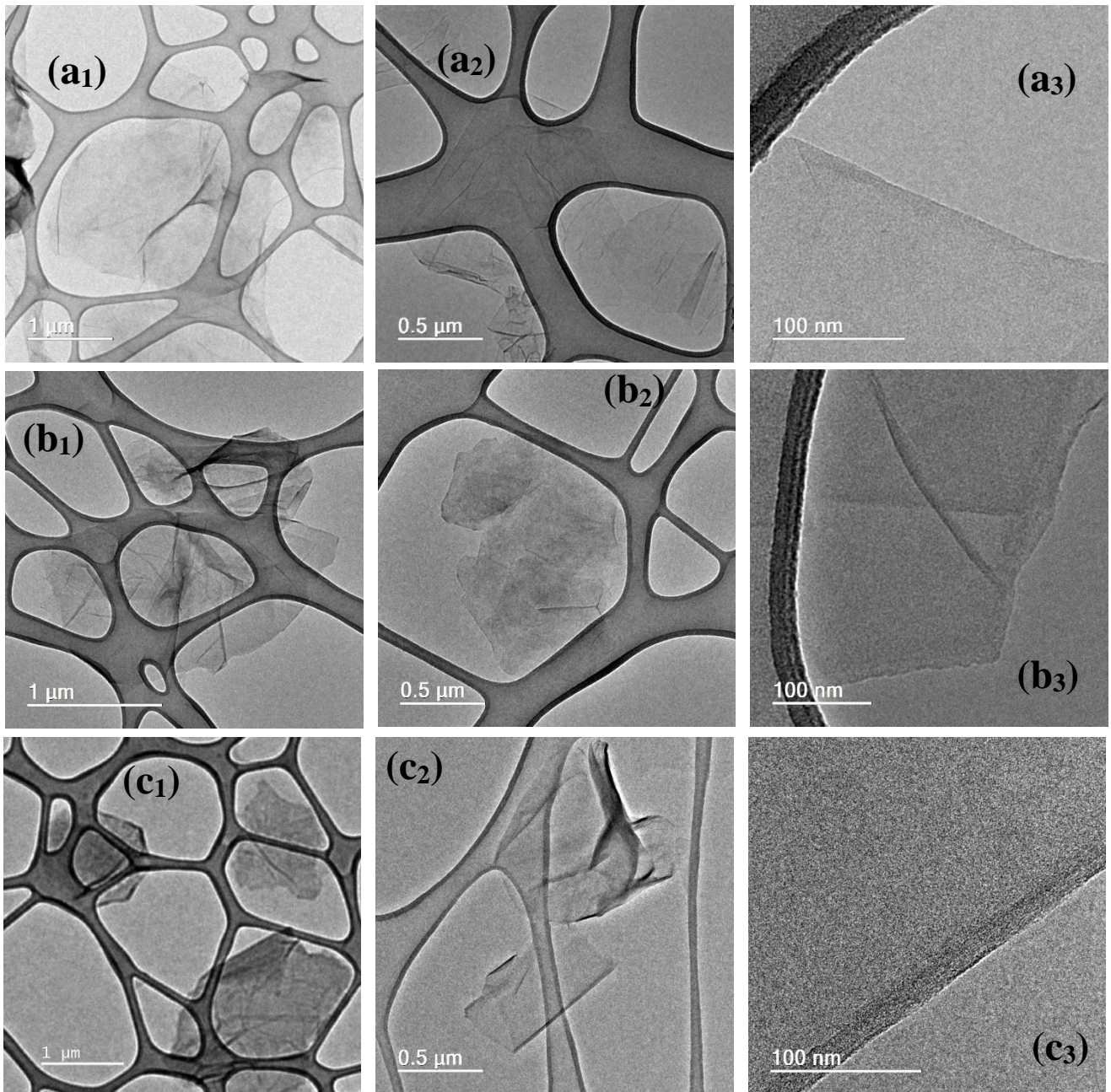
5.5 Análise Morfológica (MET)

Diante do estudo de estabilidade, as amostras com a menor quantidade de reagentes que se apresentaram mais estáveis M1000_MM2 e M1000_MW2 foram escolhidas para a produção

de nanofluidos, e assim, somente elas foram analisadas morfológicamente, considerando a limitação de acesso a essas análises. A Figura 29 mostra um conjunto de imagens representativas com mesmas barras de escala para GO (Figura 29(a)) e GO funcionalizados com a amina M-1000 pelos dois métodos utilizados neste trabalho (Figura 29(b) e 29(c)). Para fornecer mais imagens representativas das amostras estudadas acrescenta-se o Apêndice A (Figura A3) com imagens em outras resoluções e de outras áreas do campo de medida.

Não se observa diferença significativa entre as imagens obtidas para GO e GO aminado por mistura mecânica com a JEFFAMINE® M-1000 (Figura 29(b)), Já para a amostra GO-M1000_MW2, obtida com o reator micro-ondas, as imagens parecem indicar que a reação de alta energia acabou gerando a quebra da estrutura, produzindo folhas menores (Figura 29 (c)). A diminuição das folhas está sendo atribuída ao uso do reator e não ao processo de sonicação, pois, o reator foi a etapa não aplicada na amostra MM2, que passou pelo mesmo processo de sonicação, e com a mesma amplitude que a MW2. Esse resultado corrobora a medida de DLS, na qual a amostra M1000_MW2 apresenta apenas duas populações, que seriam explicadas pelo ângulo de medida para amostras lamelares e a existência de folhas mais distantes de tamanho menor. Sendo a terceira população mensurada da amostra M1000_MM2 uma medida angular de folhas próximas que estão em maior tamanho.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de (a)óxido de grafeno; (b) GO-M1000-MM2 e (c) GO-M1000-MW2.



Fonte: Autoral (2023)

5.6 Nanofluidos

Dentre os resultados de caracterização apresentados, as amostras M1000_MM2 e M1000_MW2 foram escolhidas para a produção de nanofluidos, visando o aumento da viscosidade em comparação com a amostra referência contendo apenas poliacrilamida

hidrolisada (HPAM) que é comumente utilizada na recuperação avançada de petróleo. Como testes iniciais foram preparados nanofluidos com concentração de HPAM de 1,0 g/L e com diferentes concentrações em massa de nanomateriais (0,0, 0,25, 0,5, 1,0 %) em relação à massa de HPAM e diferentes forças iônicas (μ) ($\mu = 0,0$ e $\mu = 0,3$). A Tabela 6 mostra os resultados alcançados com medidas de viscosidade conduzidas à $7,34 \text{ s}^{-1}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Dado o volume necessário para a produção dos nanofluidos, as dispersões de nanocarga 200 ppm MM2 e MW2 são importantes a serem consideradas nesta parte do trabalho e essas apresentaram Potencial Zeta de -42 mV e -36 mV e raio hidrodinâmico médio de $348 \pm 14 \text{ nm}$ e 662 ± 80 , respectivamente. Para o cálculo do valor de raio hidrodinâmico médio um único tamanho de partícula é assumido e um único ajuste exponencial é aplicado à uma função de autocorrelação utilizada no software.

Como um consenso da indústria petrolífera, a medida de viscosidade de nanofluidos para recuperação avançada de petróleo é feita a uma taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$, pois é similar ao cisalhamento que os fluidos são submetidos quando injetados no reservatório (EL-HOSHOUDY et al., 2017). Assim como, a condição de temperatura mais rigorosa de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para medição da viscosidade faz referência as condições de alta temperatura característica dos reservatórios (SCOTT; ROMERO-ZERÓN; PENLIDIS, 2020).

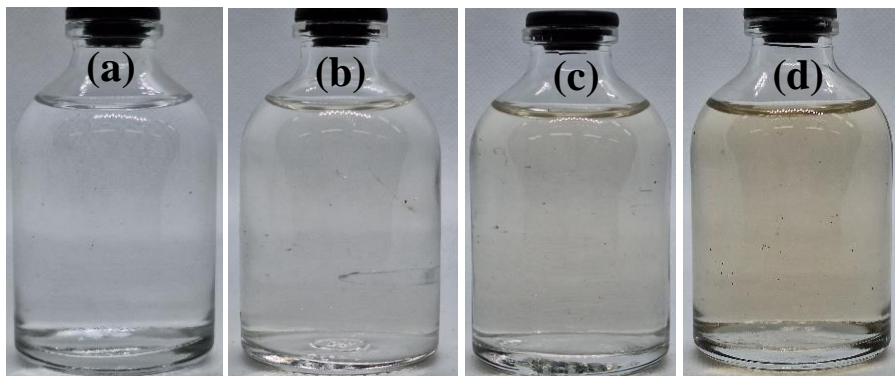
Tabela 6 - Viscosidade (mPa.s) dos nanofluidos com diferentes concentrações de nanocarga e força iônica distintas na taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra	$\mu = 0,0$ (mPa.s)	$\mu = 0,3$ (mPa.s)
M1000-MM2-NF-000	$158,6 \pm 1,0$	$6,4 \pm 0,04$
M1000-MM2-NF-025	$179,6 \pm 3,4$	$6,2 \pm 0,1$
M1000-MM2-NF-050	$200,7 \pm 10,5$	$6,2 \pm 0,06$
M1000-MM2-NF-100	$186,7 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,1$
M1000-MW2-NF-000	$159,6 \pm 1,0$	$6,3 \pm 0,04$
M1000-MW2-NF-025	$175,7 \pm 8,5$	$6,4 \pm 0,1$
M1000-MW2-NF-050	$177,0 \pm 12,4$	$6,3 \pm 0,2$
M1000-MW2-NF-100	$186,3 \pm 4,0$	$7,3 \pm 0,4$

Fonte: Autoral (2023)

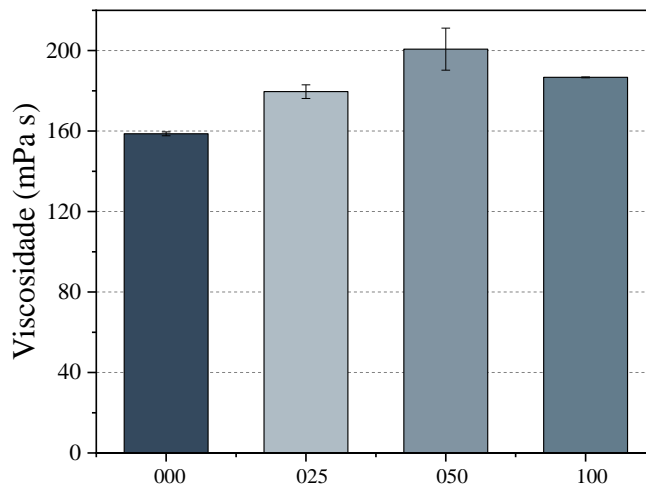
Na figura 30 observamos os nanofluidos preparados com a amostra M1000_MM2 em força iônica $\mu = 0,0$ e mesmo com a nanopartículas visivelmente suspensas no fluido, estes apresentaram aumento de viscosidade em relação ao nanofluido referência (sem nanocarga), a presença de 0,25% em massa de nanocarga aumentou a viscosidade em 13%, seguindo em 26% e 18%, para 0,50% e 1,00%, respectivamente mostrados no gráfico da Figura 31.

Figura 30 - Nanofluidos M1000_MM2 em força iônica zero (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%



Fonte: Autoral (2023)

Figura 31 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MM2 ($\mu = 0$) em comparação ao nanofluido referência (000)

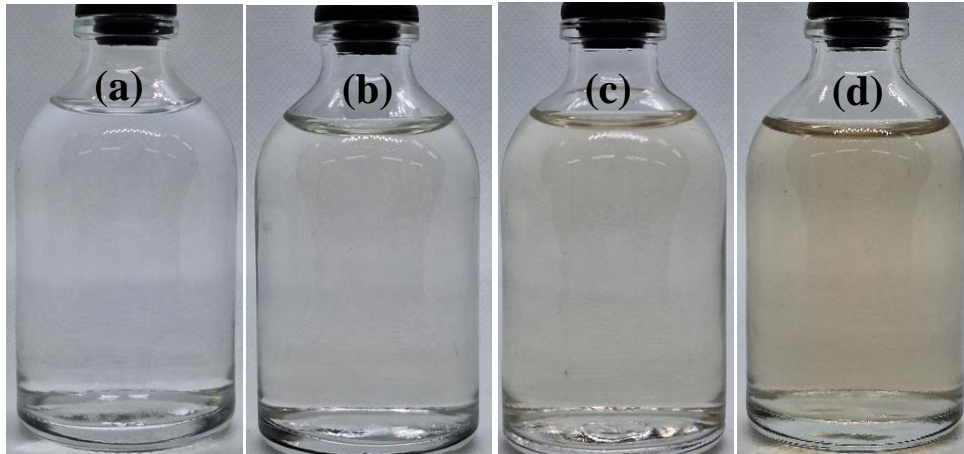


Fonte: Autoral (2023)

Já os nanofluidos preparados em força iônica $\mu = 0,3$ (Figura 32) não apresentam partículas suspensas visíveis e, de acordo com o gráfico de barras da Figura 33 apenas o

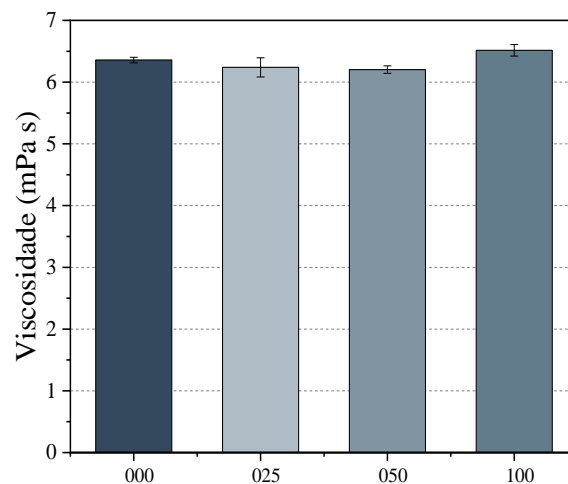
nanofluido com mais nanocarga apresenta 2% em ganho de viscosidade.

Figura 32- Nanofluidos M1000_MM2 em força iônica 0,3 (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%



Fonte: Autoral (2023)

Figura 33 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MM2 ($\mu = 0,3$) em comparação ao nanofluido referência (000).

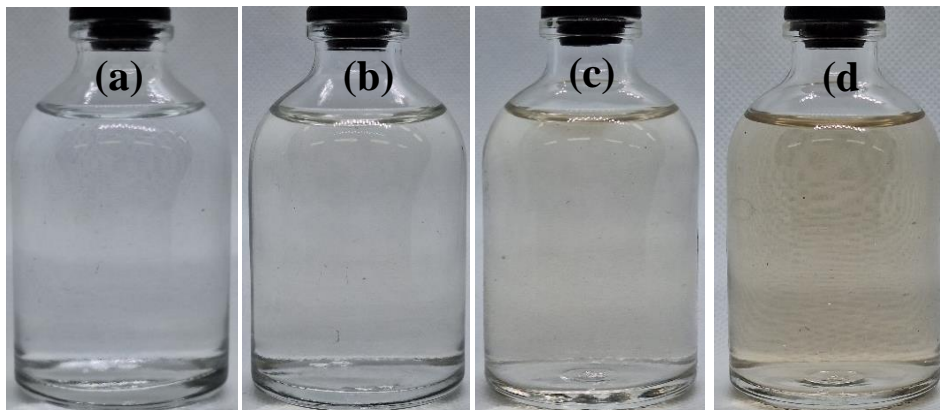


Fonte: Autoral (2023)

Os nanofluidos preparados com a amostra M1000_MW2 em força iônica $\mu = 0,0$ (Figura 34) apresentam aumento das partículas suspensas com o aumento da concentração,

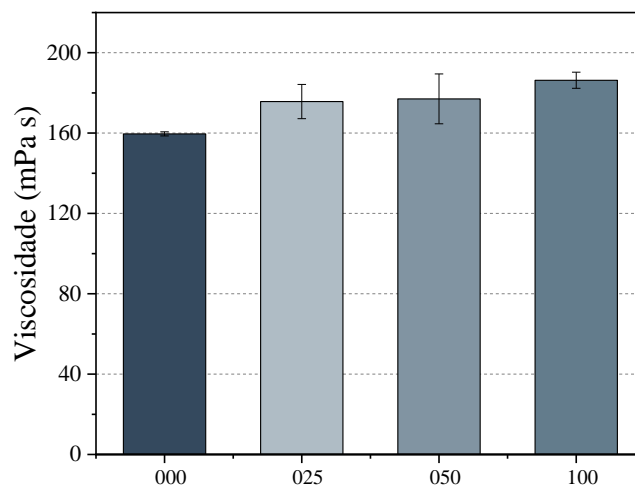
porém, bem menos que os nanofluidos preparados com a M1000_MM2 sob as mesmas condições. De acordo com o gráfico da Figura 35, o aumento da viscosidade foi de 10%, 11% e 17% na presença de 0,25%, 0,50% e 1,00% em massa de nanocarga, respectivamente e, desta vez, o aumento da quantidade de nanocarga foi acompanhado pelo aumento de viscosidade. O decréscimo observado de partículas visíveis para o sistema preparado via MW pode ser associado ao menor tamanho destas partículas indicado pelas análises de MET, levando assim a uma menor agregação no nanofluido.

Figura 34 - Nanofluidos M1000_MW2 em força iônica zero (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%



Fonte: Autorial (2023)

Figura 35 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliacrilamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MW2 ($\mu = 0$) em comparação ao nanofluido referência (000).



Fonte: Autorial (2023)

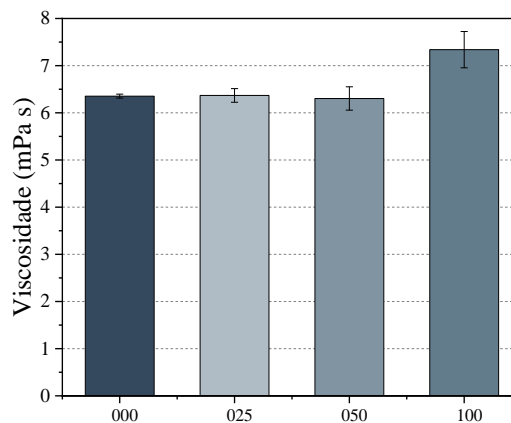
Por fim, os nanofluidos preparados em força iônica para $\mu = 0,3$ (Figura 36) não apresentam partículas suspensas visíveis e, de acordo com o gráfico de barras da Figura 37, assim como com os nanofluidos M1000_MM2 sob as mesmas condições, apenas o nanofluido com mais nanocarga apresenta ganho de viscosidade, só que de 15%, o que é bem superior ao seu equivalente para mistura mecânica.

Figura 36 - Nanofluidos M1000_MW2 em força iônica 0,3 (a) 0,00% (b)0,25% (c)0,50% e (d)1,00%



Fonte: Autoral (2023)

Figura 37 - Gráfico de barras dos valores de viscosidade obtidos com taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ dos nanofluidos de poliácridamida e diferentes concentrações de GO-M1000_MW2 ($\mu = 0,3$) em comparação ao nanofluido referência (000).



Fonte: Autoral (2023)

Avaliando a literatura pode-se afirmar que grande parte dos trabalhos que possuem ganho de viscosidade de nanofluidos para EOR compostos de HPAM associada a nanopartículas se refere, geralmente, a essas nanopartículas ligadas diretamente as cadeias poliméricas da

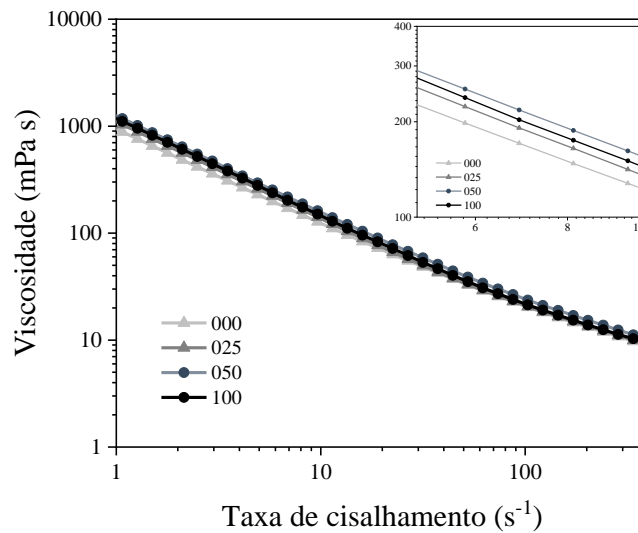
HPAM. Por exemplo, Haruna *et al* (2019) estudou a viscosidade do sistema HPAM/GO com diferentes concentrações em massa do GO em ambiente salino, e concluiu que, a viscosidade aumenta com a concentração de GO, a adição de 0,01 em peso percentual de GO a 85 °C aumenta em 47% a viscosidade. Ainda, a solução com alta concentração de GO mostra melhor resistência à taxa de cisalhamento com menor redução de viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta (HARUNA *et al.*, 2019). Diferentemente do trabalho do grupo de pesquisa de Haruna, em ambiente salino, o aumento do percentual em massa do GO aminado não causou um aumento gradativo na viscosidade, porém, em semelhança, o sistema com alta concentração de GO é o mais viscoso entre os nanofluidos com força iônica $\mu = 0,3$.

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para todos os nanofluidos são apresentadas nas Figuras 37 a 40. A inclusão dos nanomateriais funcionalizados com polieteramina em três concentrações no nanofluido de HPAM criou estruturas de interação polímero-nanopartícula-água que responderam com um mecanismo semelhante ao polímero puro em força iônica zero, ou seja, pseudoplástico (Figuras 37 e 39). Para força iônica diferente de zero, há um platô até taxas de cisalhamento de aproximadamente 10 s^{-1} a partir do qual a viscosidade começa a decair, típico de soluções poliméricas (pseudoplástico) (Figuras 38 e 40). O comportamento pseudoplástico da solução polimérica de HPAM pode ser compreendido como devido a diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento devido ao alinhamento das cadeias poliméricas na direção do fluxo em altas taxas de cisalhamento (BASHIR ABDULLAHI *et al.*, 2019).

Já a hipótese levantada acerca da presença do platô apenas em força iônica 0,3 se dá a partir do modo de preparação da solução de HPAM, uma vez que a cadeia polimérica é submetida a um processo de cisalhamento por agitação mecânica com uma haste. Ao estar em força iônica zero, as cadeias já estão levemente desenoveladas e a viscosidade decai linearmente com a taxa de cisalhamento. Em força iônica $\mu = 0,3$, a presença de sais enovela as cadeias, causando um platô característico em baixo cisalhamento, onde os materiais tendem a manter a viscosidade de cisalhamento zero (η_0) resultado das interações moleculares e forças restaurativas do movimento browniano (MALVERN INSTRUMENTS, 2016).

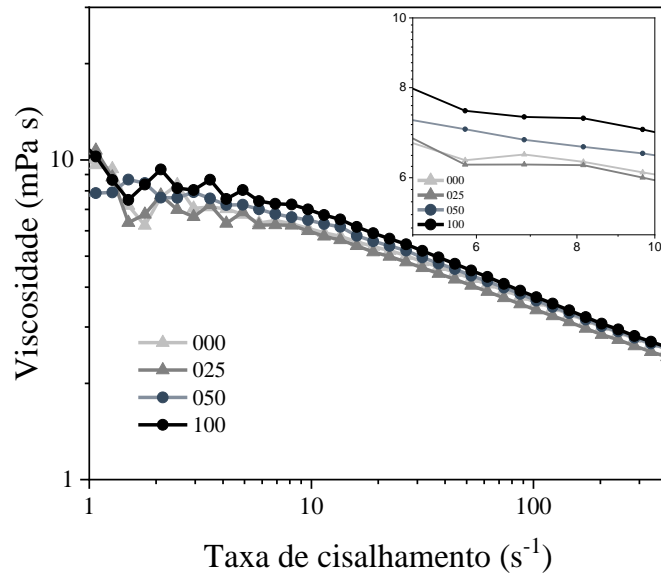
Outro ponto importante de se observar é que em força iônica zero (Figuras 38 e 40) a viscosidade no eixo das ordenadas começa na casa dos milhares em mPa s, enquanto que em força iônica 0,3 (Figuras 39 e 41) a viscosidade está na casa das dezenas, isso acontece com o aumento da concentração de sal, a tendência da cadeia polimérica é se enovelar resultando em uma rápida redução na viscosidade. Além de que, a presença de íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) diminuem acentuadamente a viscosidade da HPAM pelo alto enovelamento da cadeia polimérica (BASHIR ABDULLAHI et al., 2019).

Figura 38- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos de poliacrilamida e GO-M1000_MM2 ($\mu = 0$) a 70 °C.



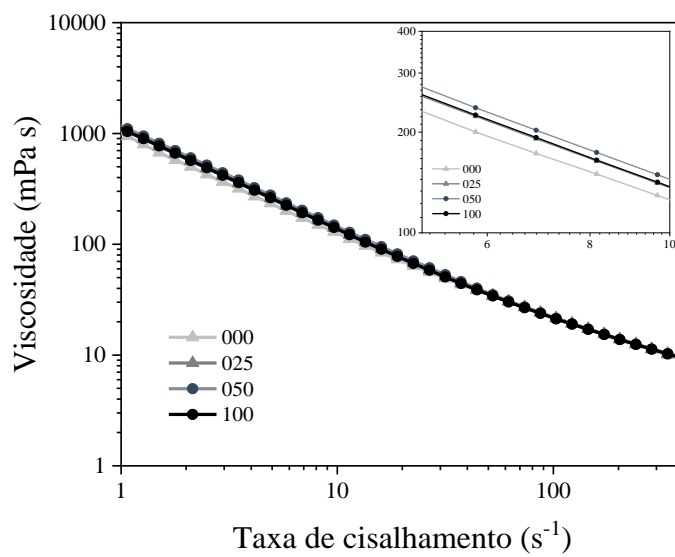
Fonte: Autoral (2023)

Figura 39- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos de poliacrilamida e GO-M1000_MM2 ($\mu = 0,3$) a 70 °C.



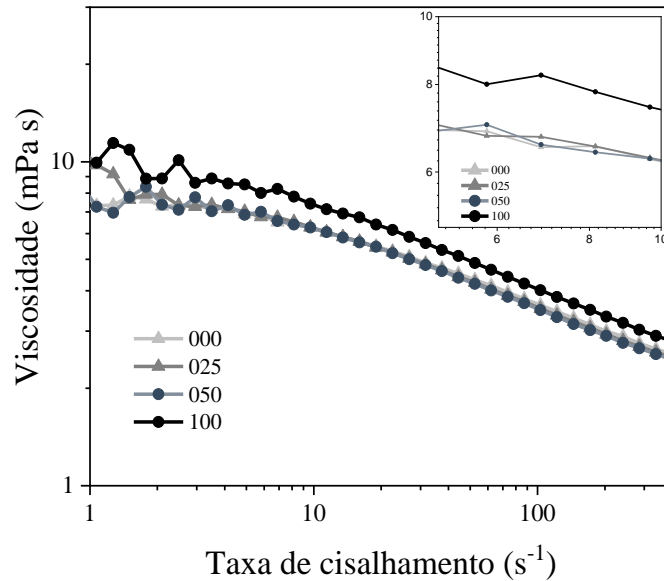
Fonte: Autoral (2023)

Figura 40- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos preparados a partir da M1000_MW2 ($\mu = 0$) a 70 °C.



Fonte: Autoral (2023)

Figura 41 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanofluidos preparados a partir da M1000_MW2 ($\mu = 0,3$) a 70 °C.



Fonte: Autoral (2023)

Cao *et al.* (2022) funcionalizou o óxido de grafeno com dietanolamina-difenilpropilamina em diferentes proporções (DDGO-1; DDGO-2 e DDGO-3) e formou um sistema híbrido com HPAM e mostrou que as propriedades dos sistemas híbridos são reguladas pelas interações entre de grupos funcionais na superfície das nanopartículas com a HPAM; a viscosidade foi medida sob uma taxa de cisalhamento de $7,34 s^{-1}$ e a salmoura simulada possuía os íons K^+ e Na^+ ; Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} , HCO_3^- e Cl^- , em diferentes concentrações (mg/L). Sob ambiente salino, a viscosidade dos três sistemas diminuiu substancialmente até que estabilizou, e o aumento da salinidade faz com que a viscosidade do HPAM/DDGO-3 ultrapasse a do HPAM/DDGO-2 e permanece com a viscosidade mais alta até o final da medida (CAO *et al.*, 2022).

No presente trabalho, a salmoura tem composição semelhante e a viscosidade foi avaliada na mesma taxa constante de cisalhamento de Cao *et al.* E ainda, esse autor observa que os sistemas de GO aminado/HPAM têm melhor resistência ao sal que a solução de HPAM, como o nosso GO-JEFFAMINE[®]/HPAM que teve ganho de viscosidade frente ao ambiente salino na concentração mais alta de GO aminado. Ademais, Cao *et al.*, ao aminorar o GO, adicionou à sua estrutura grupos fenila e hidroxila que foram responsáveis por regular o emaranhamento da rede polimérica e a interação hidrofóbica da HPAM, fazendo com que a formulação com mais grupamentos hidroxila (HPAM/DDGO-1) tivesse melhor desempenho

em altas temperaturas e a formulação com mais grupamentos fenilas (HPAM/DDGO-3) em altas salinidades. Assim, podemos supor que a cadeia PEO/PPO da JEFFAMINE® esteja atuando de forma semelhante na regulação do enovelamento da cadeia polimérica em salinidade elevada.

Kumar *et al* (2022) estudou compósitos de GO/HPAM e SiO₂/HPAM ligados covalentemente, os estudos reológicos foram feitos a 25 °C e 80 °C com taxa de cisalhamento variando de 1-54 s⁻¹ ; em ambiente salino contendo NaCl ou CaCl₂ e concentração das nanopartículas variando de 0,01 – 0,1% em peso. Entre algumas conclusões, a adição de altas concentrações de GO (0,1% em massa) ocasionou um aumento para 4,7 cP em salmoura de CaCl₂ e 3,7 cP em salmoura de NaCl, o trabalho não cita o valor em cP da viscosidade da HPAM pura e compara os aumentos de viscosidade entre as nanopartículas diferentes (KUMAR et al., 2022). Em comparação, o GO-JEFFAMINE®/HPAM em uma salmoura composta por mais sais e à 70 °C neste trabalho ainda assim teve um ganho de viscosidade em relação à solução de HPAM.

Por fim, conclui-se que a viscosidade de sistemas de HPAM com nanopartículas, mesmo em ambiente salino, tendem a ter ganho de viscosidade, assim como nesse trabalho. Porém os diversos fatores – concentração de nanopartículas e sais, tipo de funcionalização, temperatura, janela de trabalho para a taxa de cisalhamento, entre outros - causam diferentes comportamentos na viscosidade, como é o caso da presença de um platô em baixas taxas de cisalhamento no nosso sistema GO aminado/HPAM, não observado nos outros trabalhos da literatura citados. A presença das nanopartículas vai além da inibição do enovelamento da HPAM, melhorando a resistência do polímero ao sal, é um sistema mais complexo, que envolve interações entre todos os constituintes: polímero-sal, polímero-nanopartículas e nanopartículas-sal (SUN et al., 2023).

6 CONCLUSÃO

Ao funcionalizar o óxido de grafeno com diferentes JEFFAMINE[®] (M-1000 e M-600) por vias sintéticas diferentes (reator micro-ondas e mistura mecânica) e distintas quantidades em massa (2 g, 4 g e 8 g) para 0,331g de GO concluiu-se através das técnicas de caracterização - FTIR; TG/ dTG; MET e análise elementar (CNH-O) – que ocorreu a funcionalização de todas as amostras em ambos os tipos de síntese. O tipo de rota sintética não afetou de maneira significativa o grau de funcionalização. A quantidade de JEFFAMINE[®] ligada ao GO foi dependente do tipo de JEFFAMINE[®], uma vez que se observou um aumento proporcional no percentual de nitrogênio apenas ao se usar a JEFFAMINE[®] M-600, com máximo de %N = 2,1% ao se utilizar 8 g dessa JEFFAMINE[®].

O estudo de estabilidade das dispersões aquosas foi realizado através das medidas de tamanho de partícula no DLS e potencial Zeta, e novamente, o tipo da JEFFAMINE[®] foi crucial, visto que a JEFFAMINE[®] M-1000 apresentou as melhores dispersões para a aplicação desejada. Como a quantidade de JEFFAMINE[®] M-1000 utilizada durante a síntese não provocou um maior grau de funcionalização, os testes de aplicação em nanofluidos com concentração de nanocarga em 0,25; 0,5 e 1,0% foram feitos utilizando a menor proporção. A etapa de aplicação na produção de nanofluidos foi fundamental para diferenciar as rotas sintéticas, já que o nanofluido GO-M1000_MW2 em força iônica $\mu=0,3$ teve ganho de viscosidade em 15% contra apenas 2% da mistura mecânica (GO-M1000_MM2), nas mesmas condições. O ganho foi atribuído à hipótese que o menor tamanho de folha permitiu uma melhor interação entre os constituintes do nanofluido.

Por fim, no presente trabalho utilizou-se de rotas sintéticas ambientalmente amigáveis, sem o uso de agentes acopladores recorrentes na literatura. E a aplicação na produção de nanofluidos para recuperação avançada de petróleo poderá ser explorada na continuidade dessa linha de pesquisa, dado ganho de viscosidade com maiores concentrações de nanocarga. Os desafios que deverão ser enfrentados são trabalhar em condições de temperatura e salinidade típicos de reservatório e para tal sugere-se que o polímero HPAM seja ligado covalentemente ao sistema GO-JEFFAMINE[®].

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Q. et al. Graphene Synthesis Techniques and Environmental Applications. **Materials**, v. 15, n. 21, p. 7804, 4 nov. 2022.
- ADAIR, J. H.; SUVACI, E.; SINDEL, J. Surface and Colloid Chemistry. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1–10.
- AHMAD, H. et al. Preparation of Polyvinylidene Fluoride Nano-Filtration Membranes Modified with Functionalized Graphene Oxide for Textile Dye Removal. **Membranes**, v. 12, n. 2, p. 224, 15 fev. 2022.
- ALDALUR, I. et al. Jeffamine® based polymers as highly conductive polymer electrolytes and cathode binder materials for battery application. **Journal of Power Sources**, v. 347, p. 37–46, abr. 2017.
- ALDALUR, I.; ARMAND, M.; ZHANG, H. Jeffamine-Based Polymers for Rechargeable Batteries. **Batteries & Supercaps**, v. 3, n. 1, p. 30–46, 8 jan. 2020.
- ALI, J. A. et al. Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 1371–1383, dez. 2018.
- ALIABADIAN, E. et al. Application of graphene oxide nanosheets and HPAM aqueous dispersion for improving heavy oil recovery: Effect of localized functionalization. **Fuel**, v. 265, p. 116918, abr. 2020.
- ALKHOUZAAM, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, out. 2020.
- ALKHOUZAAM, A.; QIBLAWEY, H. Functional GO-based membranes for water treatment and desalination: Fabrication methods, performance and advantages. A review. **Chemosphere**, v. 274, p. 129853, jul. 2021.
- ANIRUDHAN, T. S.; CHITHRA SEKHAR, V.; ATHIRA, V. S. Graphene oxide based functionalized chitosan polyelectrolyte nanocomposite for targeted and pH responsive drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 468–479, maio 2020.
- APÁTIGA, J. L. et al. Non-Covalent Interactions on Polymer-Graphene Nanocomposites and Their Effects on the Electrical Conductivity. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1714, 24 maio 2021.
- ATIF, R.; INAM, F. Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 7, p. 1174–1196, 12 ago. 2016.

BAHIRAEI, M.; HESHMATIAN, S. Graphene family nanofluids: A critical review and future research directions. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 1222–1256, set. 2019.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. [s.l.] UFV, 2007.

BASHIR ABDULLAHI, M. et al. Appraising the impact of metal-oxide nanoparticles on rheological properties of HPAM in different electrolyte solutions for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 172, p. 1057–1068, jan. 2019.

BASKORO, F. et al. Graphene oxide-cation interaction: Inter-layer spacing and zeta potential changes in response to various salt solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 554, p. 253–263, maio 2018.

BELBEKHOUCHE, S. et al. Synthesis and characterization of thermosensitive and pH-sensitive block copolymers based on polyetheramine and pullulan with different length. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 304–312, ago. 2011.

BELMOUADDINE, H. et al. Dense ionization and subsequent non-homogeneous radical-mediated chemistry of femtosecond laser-induced low density plasma in aqueous solutions: synthesis of colloidal gold. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 11, p. 7897–7909, 2017.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, ago. 2016.

BHAWAL, P. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide filled ethylene methyl acrylate hybrid nanocomposites. **RSC Advances**, v. 6, n. 25, p. 20781–20790, 2016.

BOTELLA, R. et al. Polarized ATR-IR spectroscopy for the identification of material structure: The case of graphene oxide. **Materials Letters**, v. 320, p. 132352, ago. 2022.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 31 dez. 1859.

BUTOVA, V. V et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 3, p. 280–307, 31 mar. 2016.

CAI, X. et al. Effects of Tip Sonication Parameters on Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene Nanoplatelets. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, n. 1, p. 241, 17 dez. 2018.

CALIMAN, C. C. et al. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 6136–6145, 2018.

CANCELA, B. R. et al. Rheological study of polymeric fluids based on HPAM and fillers for application in EOR. **Fuel**, v. 330, p. 125647, dez. 2022.

CAO, J. et al. Tug-of-war between hydrogen bond and hydrophobic interaction of bisfunctionalized graphene oxide/hydrolyzed polyacrylamide allows thickening and salt-resistance in enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 653, p. 129909, nov. 2022.

CHEN, J.; LI, L. Effect of oxidation degree on the thermal properties of graphene oxide. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 13740–13748, nov. 2020.

CHEN, S. et al. Effect of Hydrophobicity inside PEO–PPO–PEO Block Copolymer Micelles on the Stabilization of Gold Nanoparticles: Experiments. **Langmuir**, v. 22, n. 23, p. 9704–9711, 1 nov. 2006.

CHEN, Y. et al. Self-assembling TiO₂ on aminated graphene based on adsorption and catalysis to treat organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 539, p. 147889, fev. 2021.

CHO, K. et al. Synthesis of dispersed CaCO₃ nanoparticles by the ultrafine grinding. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 243–246, mar. 2009.

DAO, T. D.; JEONG, H. M. Graphene prepared by thermal reduction–exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 651–657, out. 2015.

DE LIMA, B. L. B. et al. HPAM- g -PEOPPO: Rheological modifiers in aqueous media of high temperature and high ionic strength. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 18, p. 47453, 10 maio 2019.

DE MORAIS, W. A. et al. Interpolyelectrolyte complex formation: From lyophilic to lyophobic colloids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 498, p. 112–120, jun. 2016.

DE VASCONCELOS, C. K. B. et al. Nanofluids based on hydrolyzed polyacrylamide and aminated graphene oxide for enhanced oil recovery in different reservoir conditions. **Fuel**, v. 310, p. 122299, 15 fev. 2022.

DEVENDIRAN, D. K.; AMIRTHAM, V. A. A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 21–40, jul. 2016.

DOS REIS, T. M. C. et al. Graphene oxide dispersion in epoxy resin prepared by direct phase transfer from ethanol: Rheology and aging. **Composites Part C: Open Access**, v. 10, p. 100340, 1 mar. 2023.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

EL-HOSHOUDY, A. N. et al. Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery

candidate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 3, p. 779–785, set. 2017.

ESTELLE, P. et al. Shear History Effect on the Viscosity of Carbon Nanotubes Water-based Nanofluid. **Current Nanoscience**, v. 9, n. 2, p. 225–230, 1 abr. 2013.

FARIVAR, F. et al. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. **C**, v. 7, n. 2, p. 41, 27 abr. 2021.

FEICHT, P. et al. Brodie's or Hummers' Method: Oxidation Conditions Determine the Structure of Graphene Oxide. **Chemistry – A European Journal**, v. 25, n. 38, p. 8955–8959, 5 jul. 2019.

FEICHT, P.; EIGLER, S. Defects in Graphene Oxide as Structural Motifs. **ChemNanoMat**, v. 4, n. 3, p. 244–252, 5 mar. 2018.

FILIPPOV, S. K. et al. Dynamic light scattering and transmission electron microscopy in drug delivery: a roadmap for correct characterization of nanoparticles and interpretation of results. **Materials Horizons**, v. 10, n. 12, p. 5354–5370, 2023.

GAGANPREET; SRIVASTAVA, S. Effect of aggregation on thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 3, p. 325–331, 22 set. 2012.

GBADAMOSI, A. et al. Application of Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 7, p. 1433, 31 mar. 2022.

GBADAMOSI, A. O. et al. Recent advances and prospects in polymeric nanofluids application for enhanced oil recovery. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 1–19, out. 2018.

GEDYE, R. et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 3, p. 279–282, jan. 1986.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007.

GEORGAKILAS, V. et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 14 nov. 2012.

GEORGIEVA, M. et al. Amination of Graphene Oxide Leads to Increased Cytotoxicity in Hepatocellular Carcinoma Cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 7, p. 2427, 31 mar. 2020.

GŁOWNIAK, S. et al. Advances in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. **Advanced Materials**, v. 33, n. 48, 27 dez. 2021.

GUDARZI, M. M. Colloidal Stability of Graphene Oxide: Aggregation in Two Dimensions.

Langmuir, v. 32, n. 20, p. 5058–5068, 24 maio 2016.

GUENZLER, H.; GREMLICH, H. U. **IR Spectroscopy An introduction**. Germany: Wiley-VCH, 2002.

GULMINE, J. . et al. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, n. 5, p. 557–563, 2002.

HAM, H. et al. Freeze-drying-induced changes in the properties of graphene oxides. **Nanotechnology**, v. 25, n. 23, p. 235601, 13 jun. 2014.

HARISH, V. et al. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. **Nanomaterials**, v. 12, n. 18, p. 3226, 16 set. 2022.

HARUNA, M. A. et al. Improved rheology and high-temperature stability of hydrolyzed polyacrylamide using graphene oxide nanosheet. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 22, 10 jun. 2019.

HASSAN, P. A.; RANA, S.; VERMA, G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 3–12, 13 jan. 2015.

HOFMANN, U.; KÖNIG, E. Untersuchungen über Graphitoxyd. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 234, n. 4, p. 311–336, 20 dez. 1937.

HOU, Y. Y.; KASSIM, H. O. Instrument techniques for rheometry. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, n. 10, 1 out. 2005.

HU, X. et al. Improving diffusion kinetics and phase stability of LiCoO₂ via surface modification at elevated voltage. **Electrochimica Acta**, v. 380, p. 138227, jun. 2021.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958.

HUNTSMAN CORPORATION. **The Jeffamine polyetheramines**. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/en/document/read/148618/jeffaminer-polyetheramines>>.

HUNTSMAN CORPORATION. **JEFFAMINE® Polyetheramines - Formulation Guide**. Disponível em: <<https://www.huntsman.com/docs/Documents/JEFFAMINE® Polyetheramines Formulation Guide.pdf>>.

IVANOVA, A. A. et al. Effect of Nanoparticles on Viscosity and Interfacial Tension of Aqueous Surfactant Solutions at High Salinity and High Temperature. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 23, n. 2, p. 327–338, 27 mar. 2020.

JAFARBEIGI, E. et al. Synthesis and modification of graphene nanofluid surface in terms of wettability alteration of carbonate reservoir rock. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 1–15, 13 maio 2020.

JENA, G.; PHILIP, J. A review on recent advances in graphene oxide-based composite coatings for anticorrosion applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 173, p. 107208, dez. 2022.

JI, Y. et al. DFT-Calculated IR Spectrum Amide I, II, and III Band Contributions of N - Methylacetamide Fine Components. **ACS Omega**, v. 5, n. 15, p. 8572–8578, 21 abr. 2020.

JIANG, K. et al. Nanomaterials in EOR: A Review and Future Perspectives in Unconventional Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 14, p. 10045–10060, 20 jul. 2023.

JÓZWIAK, B.; BONCEL, S. Rheology of ionanofluids – A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 302, p. 112568, mar. 2020.

KASHYAP, S.; MISHRA, S.; BEHERA, S. K. Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene. **Journal of Nanoparticles**, v. 2014, p. 1–6, 13 nov. 2014.

KASPRZAK, A.; ZUCHOWSKA, A.; POPLAWSKA, M. Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 2018–2026, 2 ago. 2018.

KAZEMZADEH, Y. et al. Review on application of nanoparticles for EOR purposes: A critical review of the opportunities and challenges. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 237–246, fev. 2019.

KHORAMIAN, R. et al. Graphene Oxide Nanosheets for Oil Recovery. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 9, p. 5730–5742, 27 set. 2019.

KINGSLEY OGEMDI, I. Properties and Uses of Colloids: A Review. **Colloid and Surface Science**, v. 4, n. 2, p. 24, 2019.

KOCA, H. D. et al. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1664–1674, fev. 2018.

KOMEILY-NIA, Z.; QU, L.-T.; LI, J.-L. Progress in the Understanding and Applications of the Intrinsic Reactivity of Graphene-Based Materials. **Small Science**, v. 1, n. 2, 18 fev. 2021.

KONKENA, B.; VASUDEVAN, S. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through p K a Measurements. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 7, p. 867–872, 5 abr. 2012.

KRAEMER, E. O.; DEXTER, S. T. The Light-Scattering Capacity (Tyndall Effect) and Colloidal Behavior of Gelatine Sols and Gels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 764–782, 1 maio 1927.

KRASTEVA, N. et al. Aminated Graphene Oxide as a Potential New Therapy for Colorectal Cancer. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2019, p. 1–15, 20 mar. 2019.

KREMSNER, J. M.; STADLER, A. “A” **Chemist’s Guide to Microwave Synthesis: Basics, Equipment & Application Examples**. [s.l.] Anton Paar GmbH, 2018.

KRISHNAKUMAR, V.; ELANSEZHIAN, R. Dispersion stability of zinc oxide nanoparticles in an electroless bath with various surfactants. **Materials Today: Proceedings**, v. 51, p. 369–373, 2022.

KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, mar. 2013.

KRISHNAN, S. K. et al. Graphene-Based Field-Effect Transistors in Biosensing and Neural Interfacing Applications: Recent Advances and Prospects. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 5, p. 2590–2622, 2023.

KUMAR, D. et al. Experimental investigation of GO-HPAM and SiO₂-HPAM composite for cEOR: Rheology, interfacial tension reduction, and wettability alteration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 637, p. 128189, mar. 2022.

KUVEKE, R. E. H. et al. An International Study Evaluating Elemental Analysis. **ACS Central Science**, v. 8, n. 7, p. 855–863, 27 jul. 2022.

KWON, S.; KIM, D. **Effect of Process Parameters of UV-Assisted Gas-Phase Cleaning on the Removal of PEG (Polyethyleneglycol) from a Si Substrate**. **Journal of the Korean Physical Society**, 2014.

LA NOTTE, L. et al. Laser-patterned functionalized CVD-graphene as highly transparent conductive electrodes for polymer solar cells. **Nanoscale**, v. 9, n. 1, p. 62–69, 2017.

LANGFORD, A.; BRUCHSALER, M.; GUPTA, M. Suspension properties and characterization of aluminum-adjuvanted vaccines. In: **Practical Aspects of Vaccine Development**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 225–266.

LE BA, T. et al. Review on the recent progress in the preparation and stability of graphene-based nanofluids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 3, p. 1145–1172, nov. 2020.

LEE, J. H. et al. van der Waals Force: A Dominant Factor for Reactivity of Graphene. **Nano Letters**, v. 15, n. 1, p. 319–325, 14 jan. 2015.

LEE, X. J. et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, maio 2019.

LERF, A. ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. **Solid State Ionics**, v. 101–103, p. 857–862, nov. 1997.

LEVITT, D.; POPE, G. A. **Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery**. All Days. **Anais...SPE**, 20 abr. 2008. Disponível em:

<<https://onepetro.org/SPEIOR/proceedings/08IOR/All-08IOR/Tulsa, Oklahoma, USA/144272>>

LI, P. et al. Preparation of Graphene Oxide-Based Ink for Inkjet Printing. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 1, p. 713–718, 1 jan. 2018.

LIN, L.; PENG, H.; LIU, Z. Synthesis challenges for graphene industry. **Nature Materials**, v. 18, n. 6, p. 520–524, 21 jun. 2019.

LIU, Y. et al. Ultrasound-assisted amine functionalized graphene oxide for enhanced CO₂ adsorption. **Fuel**, v. 247, p. 10–18, jul. 2019a.

LIU, Z. et al. Ion effects on molecular interaction between graphene oxide and organic molecules. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 7, p. 2281–2291, 2019b.

LOTYA, M. et al. Measuring the lateral size of liquid-exfoliated nanosheets with dynamic light scattering. **Nanotechnology**, v. 24, 2013.

MALVERN INSTRUMENTS. **A Basic Introduction to Rheology**. Disponível em: <<https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP160620BasicIntroRheology.pdf>>. Acesso em: 1 jan. 2024.

MARQUES, N. DO N. et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: The high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 108–117, mar. 2018.

MARTYR, A. J.; PLINT, M. A. Tribology, Fuel, and Lubrication Testing. In: **Engine Testing**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 517–529.

MEHRALI, M. et al. Investigation of thermal conductivity and rheological properties of nanofluids containing graphene nanoplatelets. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 15, 13 dez. 2014.

MÉNDEZ-LOZANO, N.; PÉREZ-REYNOSO, F.; GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, C. Eco-Friendly Approach for Graphene Oxide Synthesis by Modified Hummers Method. **Materials**, v. 15, n. 20, p. 7228, 17 out. 2022.

MEZGER, T. G. **Reologia Aplicada**. Áustria: Anton Paar GmbH, 2018.

NAZARI, B. et al. Dispersing graphene in aqueous media: Investigating the effect of different surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, p. 123870, dez. 2019.

NELSON, A.; FRIEDMAN, L. H. Thermodynamically Stable Colloidal Solids: Interfacial Thermodynamics from the Particle Size Distribution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 4, p. 2161–2178, 3 fev. 2022.

NGUYEN, T. L. et al. Stable dispersion of graphene oxide–copolymer nanocomposite for

enhanced oil recovery application in high-temperature offshore reservoirs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 628, p. 127343, 5 nov. 2021.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 26 jul. 2005.

NUNCIRA, J. et al. Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 5, p. 407–417, 3 maio 2020.

OBINO, V.; YADAV, U. Application of Polymer Based Nanocomposites for Water Shutoff—A Review. **Fuels**, v. 2, n. 3, p. 304–322, 18 ago. 2021.

OHSHIMA, H. (ED.). Chapter 4 - Electrophoretic mobility of colloidal particles in concentrated suspensions. In: **Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena**. Interface Science and Technology. [s.l.] Elsevier, 2006. v. 12p. 111–122.

PARK, M.-S.; LEE, S.; LEE, Y.-S. Mechanical properties of epoxy composites reinforced with ammonia-treated graphene oxides. **Carbon letters**, v. 21, p. 1–7, 31 jan. 2017.

POWER, S. R.; FERREIRA, M. S. Electronic structure of graphene beyond the linear dispersion regime. **Physical Review B**, v. 83, n. 15, p. 155432, 18 abr. 2011.

RADNIA, H. et al. A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 795–806, dez. 2018.

RANI, S. et al. Characterization and dispersibility of improved thermally stable amide functionalized graphene oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 143–149, dez. 2014.

REIS, T. M. C. DOS et al. **Processo de obtenção de óxido de grafeno e produto**. , 2020.

SADEGHINEZHAD, E. et al. A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications. **Energy Conversion and Management**, v. 111, p. 466–487, mar. 2016.

SCOTT, A. J.; ROMERO-ZERÓN, L.; PENLIDIS, A. Evaluation of Polymeric Materials for Chemical Enhanced Oil Recovery. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 361, 21 mar. 2020.

SIKIRU, S. et al. Graphene: Outlook in the enhance oil recovery (EOR). **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114519, jan. 2021.

SKAUGE, A. et al. Polymer Flow in Porous Media: Relevance to Enhanced Oil Recovery. **Colloids and Interfaces**, v. 2, n. 3, p. 27, 10 jul. 2018.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 28 maio 1898.

SUN, J.; WANG, W.; YUE, Q. Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies. **Materials**, v. 9, n. 4, p. 231, 25 mar. 2016.

SUN, Y. et al. Mechanism and Performance Analysis of Nanoparticle-Polymer Fluid for Enhanced Oil Recovery: A Review. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 28, n. 11, 25 maio 2023.

SUNDAR, L. S. et al. Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 670–686, set. 2013.

TANG, W. et al. The comparison of interface properties on crude oil-water and rheological behavior of four polymeric nanofluids (nano-SiO₂, nano-CaO, GO and CNT) in carbonates for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 214, p. 110458, jul. 2022.

TIMOFEEVA, E. V.; ROUTBORT, J. L.; SINGH, D. Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 1, 1 jul. 2009.

VACCHI, I. A. et al. Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR. **Nanoscale**, v. 8, n. 28, p. 13714–13721, 2016.

VENKATESH, T. et al. Performance enhancement of hybrid solar PV/T system with graphene based nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 130, p. 105794, jan. 2022.

WAGNER, N.; PROSS, A. The Nature of Stability in Replicating Systems. **Entropy**, v. 13, n. 2, p. 518–527, 15 fev. 2011.

WANG, H. et al. Preparation and characterization of hexamethylenediamine-modified graphene oxide/Co-polyamide nanocomposites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 28, n. 6, p. 421–432, 11 jul. 2020.

WANG, R. et al. Stability and bioactivity of carotenoids from *Synechococcus* sp. PCC 7002 in Zein/NaCas/Gum Arabic composite nanoparticles fabricated by pH adjustment and heat treatment antisolvent precipitation. **Food Hydrocolloids**, v. 117, p. 106663, ago. 2021.

WISNIAK, J. Thomas Graham. II. Contributions to diffusion of gases and liquids, colloids, dialysis, and osmosis. **Educación Química**, v. 24, p. 506–515, nov. 2013.

WU, Z.-L. et al. A sandwich-structured graphene-based composite: Preparation, characterization, and its adsorption behaviors for Congo red. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 65–72, nov. 2016.

YANG, G. et al. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 613–648, 31 dez. 2018.

- YEAP, S. P. et al. Role of Particle–Particle Interaction Towards Effective Interpretation of Z - Average and Particle Size Distributions from Dynamic Light Scattering (DLS) Analysis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 10, p. 6957–6964, 1 out. 2018.
- YU, W. et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020.
- YU, W.; XIE, H.; BAO, D. Enhanced thermal conductivities of nanofluids containing graphene oxide nanosheets. **Nanotechnology**, v. 21, n. 5, p. 055705, 5 fev. 2010.
- YU, X.; CHENG, F.; HE, W. Bisepoxide-Jeffamine microgel synthesis and application toward heterogeneous surface morphology for differential neuronal/non-neuronal cell responses in vitro. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 207, p. 112009, nov. 2021.
- ZAABA, N. I. et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469–477, 2017.
- ZAHID, M. et al. Investigating the Antibacterial Activity of Polymeric Membranes Fabricated with Aminated Graphene Oxide. **Membranes**, v. 11, n. 7, p. 510, 7 jul. 2021.
- ZHANG, Z.; SCHNIEPP, H. C.; ADAMSON, D. H. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. **Carbon**, v. 154, p. 510–521, dez. 2019.
- ZHAO, Y. et al. MnO₂-graphene based composites for supercapacitors: Synthesis, performance and prospects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 914, p. 165343, set. 2022.

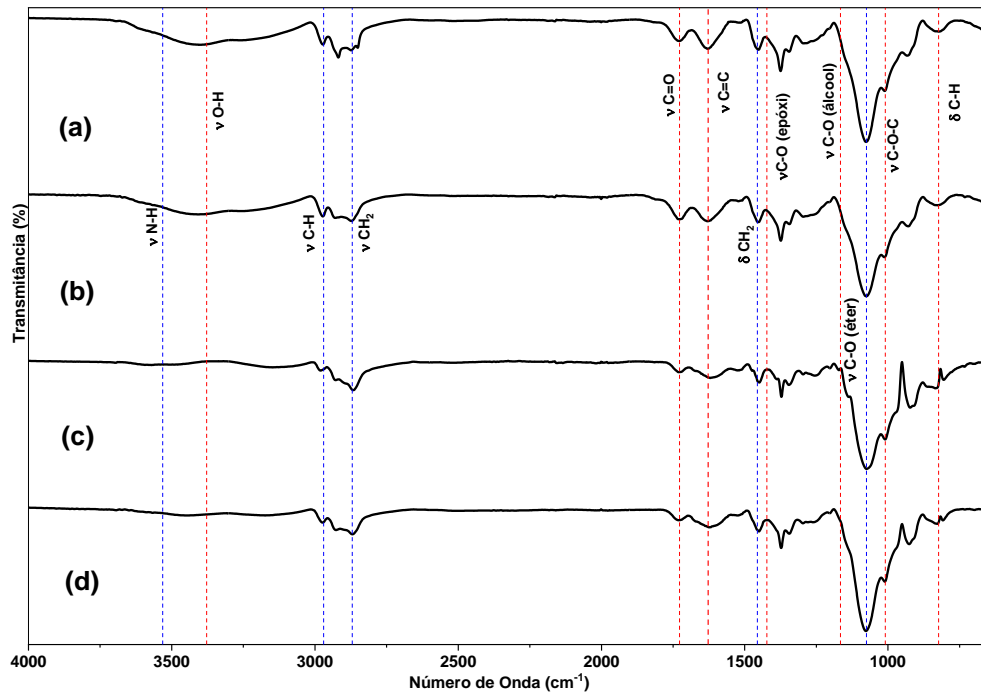
APÊNDICE A – INFORMAÇÕES REFERENTES A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GO AMINADAS

Tabela A1 - Dados de faixas de temperaturas (T) com suas respectivas perdas de massa para todas as amostras aminadas.

Amostra	Faixa T1	Faixa T2	Faixa T3	Faixa T4	Faixa T5	Resíduo
M600_MM2	40 - 163 °C (20%)	163 - 297 °C (23%)	297 - 400 °C (15%)	400 - 556 °C (40%)	-	> 556 °C (2%)
M600_MM4	40 - 181 °C (18%)	181 - 340 °C (46%)	340 - 533 °C (35%)	-	-	> 533 °C (1%)
M600_MM8	40 - 165 °C (13%)	165 - 324 °C (43%)	324 - 400 °C (12%)	400 - 562 °C (31%)	-	> 562 °C (1%)
M600_MW2	40 - 178 °C (22%)	178 - 400 °C (36%)	400 - 503 °C (22%)	503 - 548 °C (19%)	-	> 548 °C (1%)
M600_MW4	40 - 185 °C (22%)	185 - 326 °C (30%)	326 - 527 °C (46%)	-	-	> 527 °C (2%)
M600_MW8	40 - 167 °C (14%)	167 - 326 °C (39%)	326 - 400 °C (12%)	400 - 521 °C (20%)	521 - 567 °C (15%)	-
M1000_MM2	40 - 173 °C (21%)	173 - 351 °C (46%)	351 - 504 °C (33%)	-	-	-
M1000_MM4	40 - 192 °C (24%)	192 - 353 °C (37%)	353 - 473 °C (39%)	-	-	-
M1000_MM8	40 - 178 °C (17%)	178 - 365 °C (51%)	365 - 489 °C (19%)	489 - 507 °C (11%)	-	> 507 °C (2%)
M1000_MW2	40 - 163 °C (18%)	163 - 226 °C (20%)	226 - 345 °C (32%)	345-500 °C (28%)	-	> 500 °C (2%)
M1000_MW4	40 - 182 °C (17%)	182 - 361 °C (51%)	361 - 505 °C (30%)	-	-	> 505 °C (2%)
M1000_MW8	40 - 181 °C (14%)	181 - 372 °C (57%)	372 - 512 °C (27%)	-	-	> 512 °C (2%)

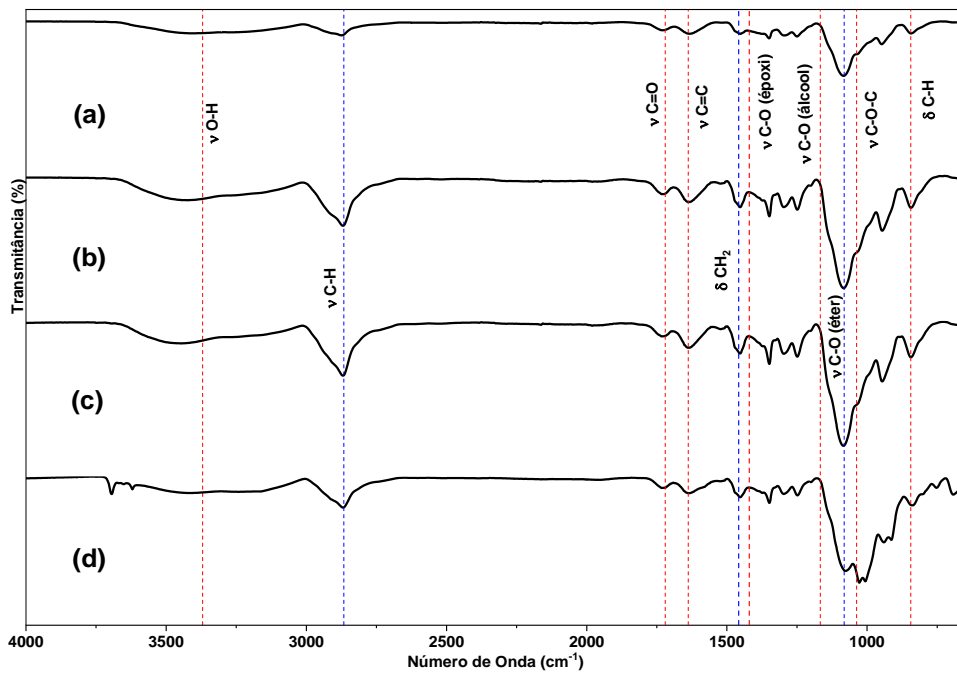
Fonte: Autoral (2023)

Figura A1- Espectros FTIR-ATR das amostras de GO aminado com JEFFAMINE® M-600: (a)M600_MM2; (b) M600_MW2; (c) M600_MM4 e (d)M600_MW4. Evidenciando as principais bandas originadas pelo GO pela linha pontilhada em vermelho e advindas da JEFFAMINE® em azul.



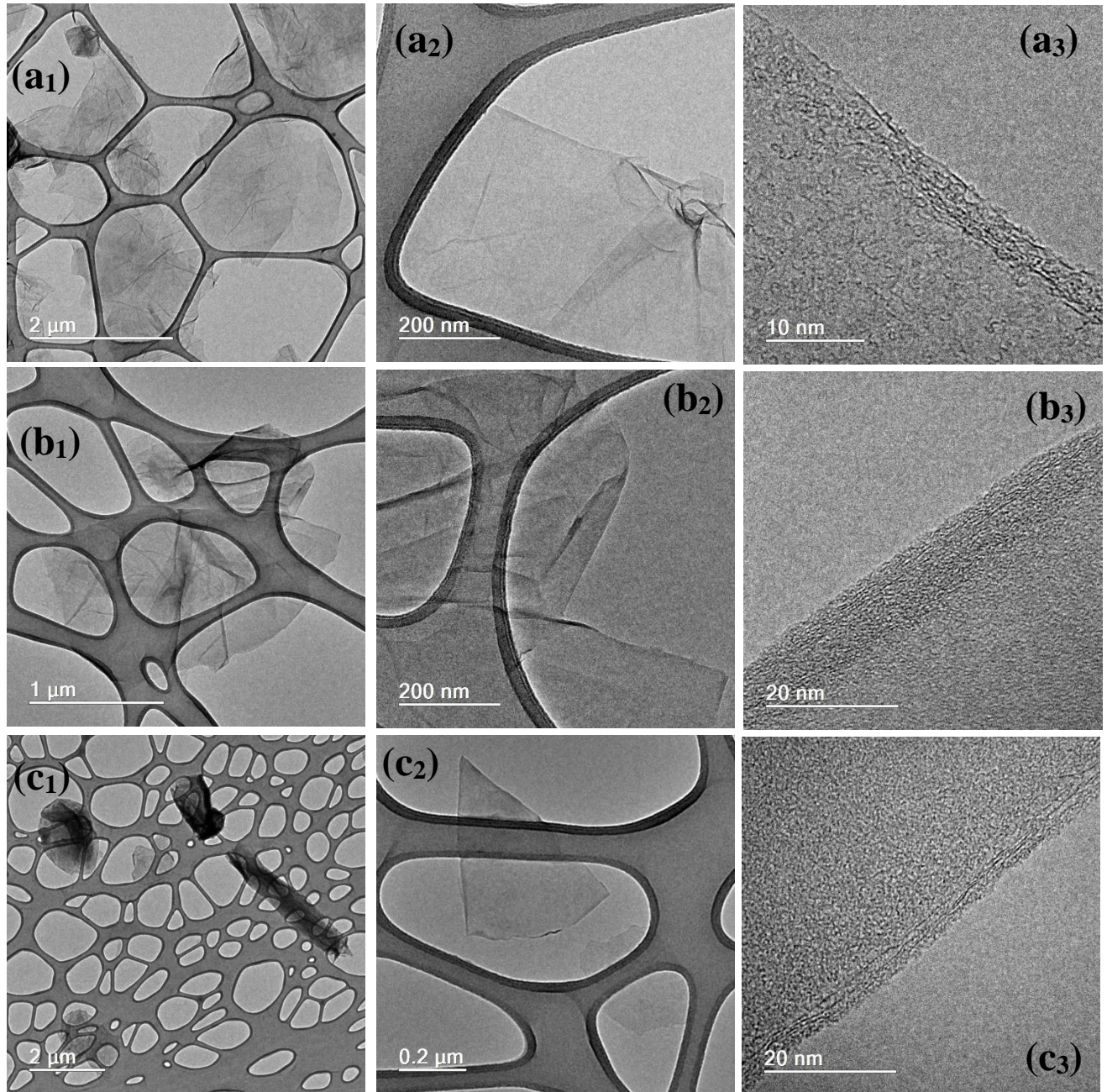
Fonte: Autoral (2023)

Figura A2 - Espectros FTIR-ATR das amostras de GO aminado com JEFFAMINE® M-1000: (a)M1000_MM4; (b) M1000_MW4; (c) M1000_MM8 e (d)M1000_MW8. Evidenciando as principais bandas originadas pelo GO pela linha pontilhada em vermelho e advindas da JEFFAMINE® em azul.



Fonte: Autoral (2023)

Figura A3 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de (a)óxido de grafeno; (b) GO-M1000-MM2 e (c)GO-M1000-MW2.



Fonte: Autorial (2023)