

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida

**PREPARAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS À BASE DE
POLIACRILAMIDA (PAM) E POLIETILENOIMINA (PEI) PARA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Belo Horizonte/MG

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.625
T. 741

Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida

**PREPARAÇÃO DE HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS À BASE DE
POLIACRILAMIDA (PAM) E POLIETILENOIMINA (PEI) PARA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Machado Viana

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Hállen Daniel Rezende Calado

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

A447p
2024
T Almeida, Aline Ingrid Alves dos Reis.
Preparação de hidrogéis nanocompósitos à base de poliacrilamida (PAM) e polietilenoimina (PEI) para recuperação avançada de petróleo [manuscrito] / Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida. 2024.
123 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.
Coorientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 105-120.

Apêndices: f. 121-123.

1. Físico-química – Teses. 2. Nanopartículas – Teses. 3. Petróleo – Teses. 4. Poliacrilamida – Teses. 5. Carbono – Teses. 6. Dióxido de titânio – Teses. 7. Síntese inorgânica – Teses. 8. Análise espectral – Teses. 9. Análise térmica – Teses. 10. Luz – Espalhamento – Teses. 11. Microscopia – Teses. I. Viana, Marcelo Machado, Orientador. II. Calado, Hállen Daniel Rezende, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Preparação de Hidrogéis Nanocompósitos à Base de Poliacrilamida (PAM) e Polietilenoimina (PEI) para Recuperação Avançada de Petróleo"

Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador
UFMG

Profª. Hállen Daniel Rezende Calado - Coorientadora
UFMG

Prof. Cláudio dos Santos Ferreira
UFV

Prof. João Paulo Campos Trigueiro
CEFET-MG

Profª. Maria Helena de Araujo
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 04 de outubro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 05/10/2024, às 19:53, 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 **João Paulo Campos Trigueiro, Usuário Externo**, em 06/10/2024, às 10:54, 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 07/10/2024, às 08:39, 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 **Cláudio dos Santos Ferreira, Usuário Externo**, em 07/10/2024, às 10:24, 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 **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 07/10/2024, às 14:10, 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 **Maria Helena de Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 07/10/2024, às 22:29, 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 **3610902** e o código CRC **5B287823**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem ele nada seria possível. Agradeço aos meus pais, Edir e Geraldo, que são os pilares da minha formação como ser humano.

Às minhas irmãs, Denise, Raquel e Dayane, por serem minhas melhores amigas nos momentos bons e ruins.

Às minhas sobrinhas amadas, Yasmim e Alice, que são a alegria da minha vida.

Aos meus cunhados Rogério e Wallace, pela amizade e incentivo.

À todos os colegas do laboratório 219/306, pelo convívio, amizade, risadas e ajuda nos momentos difíceis. Em especial, a Marielle pela amizade, parceria, suporte, muitas risadas e momentos de descontração. Agradeço também as minhas amigas Luísa, Jéssica e Michele pelo apoio, conselhos, risadas e suporte em momentos difíceis.

À Professora Dr^a. Cláudia Vasconcelos pela colaboração em meus trabalhos desenvolvidos no CTNano-UFMG.

À todos os membros do CTNano-UFMG, pelo companheirismo e incentivo. Em especial a Sthéfany, Laryssa, Luciana e Débora pelos conselhos, parceria e apoio. Gostaria também de agradecer aos meus amigos Luiza e Felipe pelo apoio, incentivo e pelas boas risadas durante este período.

À Professora Dr^a. Glaura Goulart Silva pela colaboração em meus trabalhos desenvolvidos no CTNano-UFMG, por ter cedido os espaços do CTNano sempre com muita generosidade, tornando possível o desenvolvimento deste trabalho.

À minha coorientadora Professora Dr^a. Hállen Daniel Rezende Calado pela contribuição e incentivo de sempre.

Ao Professor Dr. Marcelo Machado Viana, pela orientação na realização deste trabalho, pelos muitos conselhos, apoio, incentivos, bem como pela tolerância e empatia nos momentos difíceis que passei nos últimos anos. Agradeço ainda pelo respeito com que sempre me tratou, me fazendo acreditar que seria possível a concretização deste trabalho.

Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Química e à todos os membros do Departamento de Química da UFMG.

O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.

Dalai Lama

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório 306 no Departamento de Química e no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação da Prof.^a Dr.^a. Hállen Daniel Rezende Calado.

RESUMO

Neste trabalho, foram obtidos hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida (PAM) em soluções salinas com força iônica $\mu = 0,6$ a partir da incorporação de 0,5%; 1,0% e 2,0% (m/m) de nanopartículas (NPs) de TiO_2 , nanotubos de carbono oxidado (CNTox) e óxido de grafeno (GO) para aplicação em recuperação avançada de petróleo por meio da técnica de controle de conformidade. Os hidrogéis nanocompósitos foram preparados utilizando a polietilenoimina (PEI) como agente de reticulação na formação da estrutura tridimensional do gel, onde a influência da proporção mássica de polímero e reticulador foi analisada por meio da variação da quantidade de PEI nos sistemas, tornando possível a determinação dos sistemas mais promissores para incorporação das nanocargas. Medidas de reologia dinâmica mostraram que as nanopartículas de TiO_2 fornecem um reforço estrutural ao gel, aumentando o caráter elástico para os hidrogéis obtidos na proporção PAM/PEI 9:2 (m/m), promovendo maior estabilidade térmica e aumentando o tempo necessário para a gelificação; e alcançando a força-gel máxima (J) sem perda de estabilidade. Os hidrogéis nanocompósitos de CNTox promoveram maior estabilidade da força-gel e reduziram a porcentagem de sinérese em relação aos hidrogéis de referência quando obtidos utilizando a proporção mássica 9:3 (PAM/PEI). A incorporação de GO forneceu uma retardação na gelificação de até 72 horas, mantendo a força-gel estável durante o envelhecimento, para a amostra obtida a partir da proporção PAM/PEI 9:3 (m/m). Além disso, todos os hidrogéis com incorporação de GO se mostraram extremamente eficientes na redução da perda de água, apresentando uma diminuição da sinérese de até 71%. De maneira geral, os resultados mostraram que hidrogéis nanocompósitos com incorporação de nanomateriais de carbono e NPs de TiO_2 são promissores para a melhora do controle de conformidade a partir do bloqueio dos caminhos preferências em reservatórios.

Palavras-chave: hidrogéis nanocompósitos; recuperação avançada de petróleo; poliacrilamida; nanomateriais de carbono; nanopartículas de TiO_2 .

ABSTRACT

In this work, polyacrylamide (PAM) nanocomposites hydrogels were obtained in saline solutions with ionic strength $\mu = 0.6$ from the incorporation of 0,5; 1,0 and 2,0% (w/w) of TiO₂ nanoparticles (NPs), oxidized carbon nanotubes (CNT-ox) and graphene oxide (GO) for application in conformity control of oil reservoirs. The nanocomposites hydrogels were prepared using polyethyleneimine (PEI) as a crosslinking agent in the formation of the three-dimensional structure of the gel and the influence of the mass proportion of polymer and crosslinker was analyzed by varying the amount of PEI in the systems, making it possible to determine most promising systems for incorporation of nanofillers. Dynamic rheology measurements showed that the TiO₂ nanoparticles provide a structural reinforcement to the gel from a double crosslink, increasing the elastic character for the hydrogels obtained in the proportion PAM/PEI 9:2 (m/m), promoting greater thermal stability and increasing the time required for gelation; and reaching the maximum gel force (J) without loss of stability in the proportion PAM/PEI 9:4 (m/m). CNTox nanocomposite hydrogels promoted greater stability of the gel force and reduced up to 56% the percentage of syneresis in relation to conventional hydrogels for the gel obtained in the mass ratio 9:3 (PAM/PEI). The incorporation of GO provided an increase in gelation time of up to 72 hours, keeping the gel-force I stable throughout the production for the sample obtained from the PAM/PEI 9:3 (m/m) ratio. In addition, all hydrogels with GO incorporation proved to be extremely efficient in reducing water loss, presenting a decrease in syneresis of up to 78%. In general, the results showed that nanocomposites hydrogels with 1.0% incorporation of carbon nanomaterials and TiO₂ NPs are promising for improving conformance control by blocking preference zones in oil reservoirs.

Keywords: nanocomposite hydrogels; enhanced oil recovery; polyacrylamide; carbon nanomaterials; TiO₂ nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diferentes métodos para a incorporação uniforme de nanopartículas em matrizes de hidrogéis nanocompósitos. Esquema adaptado do trabalho de Fathima e colaboradores (FATHIMA et al., 2018).....23
- Figura 2.** Esquema ilustrativo da nanosílica como reforço estrutural em hidrogéis (a) hidrogel na ausência de nanosílica; (b) na presença de nanosílica. Figura retirada do trabalho de Chen e colaboradores (CHEN et al., 2018b). 25
- Figura 3.** Representação da rede tridimensional do hidrogel formada a partir das interações da PAM com as folhas de GO. Figura adaptada do trabalho de Liu e colaboradores (LIU et al., 2012) 30
- Figura 4.** Mecanismo de funcionamento dos géis de bloqueio para o controle de conformidade em reservatórios de petróleo. Esquema adaptado do trabalho de Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b)..... 38
- Figura 5.** Estrutura da poliacrilamida (PAM) e da poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM ou PHPA-Partially Hydrolyzed Polyacrylamide). Estruturas obtidas em Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). 41
- Figura 6.** Mecanismo da reação de transaminação entre a polietilenoimina (PEI) e a poliacrilamida (PAM) gerando as reticulações que formam a estrutura tridimensional. Mecanismo de reticulação retirado de Ma e colaboradores (MA et al., 2017)..... 44
- Figura 7.** Esquema representativo de um sistema de medição DLS. A amostra está contida em uma cubeta e a luz espalhada do laser incidente pode ser detectada em diferentes ângulos..... 50
- Figura 8.** Representação da dupla camada elétrica formada em uma partícula carregada negativamente. Figura adaptada de Bhattacharjee (BHATTACHARJEE, 2016b)..... 51
- Figura 9.** Representação esquemática da instrumentação utilizada para medição de potencial zeta por espalhamento de luz eletroforético. Figura adaptada de Bhattacharjee (BHATTACHARJEE, 2016b). 53
- Figura 10.** Representação esquemática do modelo das duas placas paralelas. Esquema obtido no trabalho de Moura (MOURA, 2014)..... 54
- Figura 11.** Representação de um teste de varrimento em frequência para três sistemas: (a) gel polimérico; (b) solução polimérica concentrada; e (c) solução polimérica diluída. Figura adaptada de Moura (MOURA, 2014)..... 58
- Figura 12.** Etapas para a síntese de hidrogéis nanocompósitos. 60
- Figura 13.** Representação do teste de tubo invertido para análise dos códigos de força-gel de Sydansk (SYDANSK, 1990). 64
- Figura 14.** Espectros FTIR-ATR da polietilenoimina (PEI) e poliacrilamida (PAM)...68

Figura 15. Curvas de análise termogravimétrica da polietilenoimina (PEI) e poliacrilamida (PAM) realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	69
Figura 16. Micrografias MEV da PAM solubilizada em salmoura sintética (a-d), com mapeamento elementar de Na (b), Cl (c) e C (d).	70
Figura 17. Espectros FTIR-ATR das amostras de GO, CNTox e TiO ₂	71
Figura 18. Espectro de espalhamento Raman das amostras de GO, CNTox e TiO ₂ adquiridos com laser de 447 nm e potência de 1mW.....	73
Figura 19. Curvas de análise termogravimétrica das amostras de GO, CNTox e TiO ₂ , realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	75
Figura 20. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) TiO ₂ , b) CNTox e c) GO depositados em cobre/carbono de 200 mesh.	76
Figura 21. Valores de potencial zeta obtidos para as amostras de TiO ₂ , CNTox e GO dispersos em água (200 ppm) para diferentes valores de pH.	77
Figura 22. Espectros FTIR-ATR das amostras de géis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO ₂	78
Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica das amostras de géis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO ₂ , realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	80
Figura 24. Micrografias de MEV das amostras P3 (a,e), P3-GO-1,0 (b,f), P3-CNTox-1,0 (c,g) e P3-TiO ₂ -1,0 (d,h), após liofilização. As imagens superiores (a-d) correspondem às amostras de géis liofilizados no dia 10 do processo de envelhecimento, e as imagens inferiores (e-h) mostram suas morfologias subsequentes após 100 dias de envelhecimento. Os espectros de EDS e a composição química elementar das amostras correlacionadas são mostrados após envelhecimento de 10 dias (i-l) e 100 dias (m-p).....	82
Figura 25. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:1 (P1), com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 40.....	83
Figura 26. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:2 (P2) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO ₂ , com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 100.....	84
Figura 27. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO ₂ , com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 100.....	85
Figura 28. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:4 (P4) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO ₂ , com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 100.....	86
Figura 29. Tempos de gelificação durante o armazenamento em estufa à 70 °C para os hidrogéis de referência obtidos nas proporções PAM/PEI (a) 9:2 (P2), (b) 9:3 (P3)	

e (c) 9:4 (P4) e com incorporação de 1,0% dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂. Todos os hidrogéis foram obtidos em força iônica $\mu=0,6$ 88

Figura 30. Porcentagem de sinérese das amostras obtidas utilizando a proporção PAM/PEI 9:2 (P2) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂. 89

Figura 31. Porcentagem de sinérese das amostras obtidas utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂. 90

Figura 32. Porcentagem de sinérese das amostras obtidas utilizando a proporção PAM/PEI 9:4 (P4) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂. 91

Figura 33. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os hidrogéis de referência obtidos nas proporções PAM/PEI 9:1 (P1), 9:2 (P2), 9:3 (P3) e 9:4 (P4). 92

Figura 34. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis de referência (PAM/PEI) (a) antes do envelhecimento; (b) no 40º dia de envelhecimento em estufa à 70°C. 93

Figura 35. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os hidrogéis de referência obtidos nas proporções PAM/PEI (a) 9:2 (P2), (b) 9:3 (P3) e (c) 9:4 (P4) e com incorporação de 1,0% dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂. 95

Figura 36. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂ no Dia 0. 97

Figura 37. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂ no Dia 10. 99

Figura 38. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂ no Dia 40. 100

Figura 39. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂ no Dia 70. 101

Figura 40. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂ no Dia 100. 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos sistemas com diferentes proporções PAM/PEI (m/m)....	60
Tabela 2. Denominação das amostras de acordo com as proporções PAM/PEI (m/m) e os nanomateriais presentes nos hidrogéis.	61
Tabela 3. Descrição dos códigos de força-gel de Sydansk (SYDANSK, 1990).	64
Tabela 4. Tempo de relaxação (τ) e fator de perda ($\tan(\delta)$) para os hidrogéis obtidos, nos dias 0, 10, 40, 70 e 100.	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Ácido acrílico
AM - Acrilamida
AMC16S - Ácido 2-acrilamida-2-tetradecil etil sulfônico
AMPS - Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico
CNFs - nanofibras de celulose
CNT - Carbon nanotube
DLS - Espalhamento dinâmico de luz
DRX – Difração de raios X
DS - Sulfato de dextrana
DTG – Termogravimetria derivada
ELS - Espalhamento de luz eletroforético
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GO - Óxido de grafeno
HMTA - Hexametilenotetramina
HPAM - Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
HQ- Hidroquinona
MB - Azul de metileno
MBA - N,N- metilenobisacrilamida
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MPS - 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano
MWCNT – Multi-walled carbon nanotubes
Na-AMPS - 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio
NPs – Nanopartículas
NVP - N-vinil-2-pirrolidona
CNTox - Oxidized carbon nanotube
PAA - Polietileno poliamina
PAM – Poliacrilamida
PEI – Polietilenoimina
PNIPAM - Poli(N-isopropilacrilamida)
PVA - Álcool polivinílico
PPGs - Hidrogéis de partículas pré-formadas
RhB - Rodamina B
SPE - Society of Petroleum Engineers
SWCNT – Single-walled carbon nanotubes
TEOS – Tetraetilortossilicato
tBA - tert-butilacrilato
TG – Análise Termogravimétrica
UV-Vis – Ultravioleta visível
VP - Vinilpirrolidona
WOR - Water to oil ratio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Hidrogéis Nanocompósitos	22
3.1.1 Hidrogéis nanocompósitos contendo nanopartículas	22
3.1.2 Hidrogéis nanocompósitos contendo nanomateriais de carbono	27
3.2 Hidrogéis para recuperação avançada de petróleo	35
CAPÍTULO 4: REFERENCIAL TEÓRICO	49
4.1 Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	49
4.2 Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS)	51
4.3 Reologia.....	53
CAPÍTULO 5: METODOLOGIA	59
5.1 Materiais e métodos.....	59
5.2 Síntese de hidrogéis nanocompósitos	59
5.2.1 Síntese de hidrogéis PAM/PEI em diferentes proporções (m/m)	60
5.2.2 Síntese de hidrogéis de PAM/PEI com adição dos nanomateriais: CNTox, GO e TiO ₂	61
5.3 Preparo dos géis nanocompósitos.....	62
5.4 Técnicas de caracterização e preparo de amostras: Precursores, Hidrogéis e Géis	62
5.4.1. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	62
5.4.2 Espectroscopia Raman	62
5.4.3 Análise térmica (TG/DTG).....	62
5.4.5 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e Espalhamento de luz eletroforético (ELS)	63
5.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	63

5.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
5.4.8 Medidas reológicas	63
5.4.9 Código força-gel de Sydansk	64
5.4.10 Sinérese percentual	65
CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
6.1 Caracterização dos precursores dos géis.....	67
6.1.1 Caracterização dos precursores dos géis: poliacrilamida (PAM) e da polietilenoimina (PEI)	67
6.1.1.1 <i>Caracterização da poliacrilamida e da polietilenoimina utilizando FTIR-ATR</i>	67
6.1.1.2 <i>Caracterização da poliacrilamida e da polietilenoimina utilizando Análise termogravimétrica (TGA)</i>	68
6.1.1.3 <i>Caracterização da poliacrilamida (PAM) utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	69
6.1.2 Caracterização dos precursores dos géis: GO, CNTox e TiO ₂	70
6.1.2.1 <i>Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando FTIR-ATR</i>	70
6.1.2.2 <i>Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando Raman</i>	71
6.1.2.3 <i>Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	73
6.1.2.4 <i>Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	75
6.1.2.5 <i>Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando espalhamento de luz eletroforético (ELS)</i>	76
6.2 Caracterização dos géis	77
6.2.1 Caracterização dos géis utilizando FTIR-ATR	77
6.2.2 Caracterização dos géis utilizando Análise Termogravimétrica (TGA)	78
6.2.3 Caracterização dos géis utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	80
6.3 Caracterização dos hidrogéis	82
6.3.1 Códigos de força-gel	82
6.3.2 Tempo de gelificação	87

6.3.3 Sinérese Percentual	89
6.3.4 Caracterização reológica de hidrogéis de PAM/PEI	91
6.3.4.1 <i>Caracterização por cisalhamento de hidrogéis PAM/PEI em diferentes proporções (m/m)</i>	91
6.3.4.2 <i>Caracterização viscoelástica de hidrogéis PAM/PEI em diferentes proporções (m/m)</i>	93
6.3.5 Caracterização reológica de hidrogéis de PAM/PEI com adição das nanonocargas: CNTox, GO e TiO ₂	95
6.3.5.1 <i>Caracterização por cisalhamento de hidrogéis de PAM/PEI com adição das nanonocargas: CNTox, GO e TiO₂</i>	95
6.3.5.2 <i>Caracterização viscoelástica de hidrogéis de PAM/PEI com adição das nanonocargas: CNTox, GO e TiO₂</i>	96
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES	103
REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE A: Resumos apresentados em congresso durante o período do doutorado	121
APÊNDICE B: Artigos publicados durante o período do doutorado	123

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A modificação do perfil de reservatórios de petróleo por meio de técnicas de controle de conformidade tem-se mostrado uma alternativa eficiente para aumentar as taxas de recuperação de petróleo (MA et al., 2017). O controle de conformidade se trata de um método de recuperação avançada de petróleo que torna a varredura de um reservatório mais uniforme, recuperando óleos de regiões menos permeáveis inicialmente, e minimizando a produção de água (BAI; ZHOU; YIN, 2015). A produção de água durante a obtenção de óleo é um dos fatores que pode afetar a produtividade, além de gerar custos adicionais para separação do óleo e para tratamento da água antes do descarte ou reinjeção, pois a água produzida pode carregar elementos tóxicos como arsênio e mercúrio que geram poluição ambiental (AL-MUNTASHERI, 2012; BAI et al., 2015; ELKARSANI et al., 2015). As regiões menos permeáveis de um reservatório podem conter grandes quantidades de óleo remanescente, pois os fluidos injetados para a extração de petróleo tendem a percorrer caminhos preferenciais dentro do reservatório deixando para trás o óleo alocado em zonas menos permeáveis (CHUNG et al., 2011).

Dentre as técnicas utilizadas para melhoria da conformidade, tem-se a que utiliza hidrogéis poliméricos, os quais funcionam a partir do bloqueio de caminhos preferenciais, fazendo com que os fluidos injetados posteriormente percorram as zonas não varridas anteriormente (FATHIMA et al., 2018). Nesse mecanismo, uma solução gelificante formada por um polímero e um agente de reticulação é injetada no reservatório e o gel sofre reticulação *in situ* formando uma estrutura tridimensional que possui propriedades de um sólido elástico nas condições de alta temperatura e salinidade (LENJI et al., 2018; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). O desvio para zonas de baixa permeabilidade aumenta a uniformidade nos processos de varredura de reservatórios, e a modificação do perfil por meio dos hidrogéis bloqueadores possui um tempo de resposta rápido, retorno frequentemente favorável e baixos custos de tratamento (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016; CHEN et al., 2018b). Por tomarem a água como meio de dispersão, os hidrogéis oferecem um alto grau de flexibilidade e possuem propriedades físicas e químicas ajustáveis (SUDHA; MISHRA; KUMAR, 2014). Os principais focos de pesquisa relacionados são para a melhora da resistência mecânica e da estabilidade térmica,

que muitas vezes restringem seu potencial de aplicação em diferentes campos da ciência e tecnologia.

Dentre os hidrogéis poliméricos utilizados, os polímeros sintéticos à base de poli(acrilamida), um polímero solúvel em água de alta massa molecular, são os mais utilizados para a preparação de hidrogéis de reticulação *in situ*, principalmente devido ao baixo custo e fácil preparação dos sistemas (ADEWUNMI; ISMAIL; SULTAN, 2016; MA et al., 2015).

Os agentes de reticulação utilizados podem ser orgânicos e inorgânicos. A reticulação inorgânica é realizada por meio de ligações iônicas e a orgânica por meio de ligações covalentes, as quais fornecem hidrogéis com maior resistência à temperatura e salinidade (BAI; ZHOU; YIN, 2015; CHEN et al., 2018b; MA et al., 2017). Dentre os reticuladores orgânicos, a polietilenoimina (PEI) é um dos principais compostos utilizados, principalmente por ser ecologicamente correta. Os principais desafios para a implementação da tecnologia de hidrogéis poliméricos na modificação do perfil de reservatórios são a otimização dos custos, a estabilidade dos hidrogéis nas condições de alta temperatura e salinidade dos poços, a atenuação dos efeitos ambientais e a minimização da perda de componentes dos hidrogéis por adsorção na superfície da rocha (MORADI-ARAGHI, 2000). Estes desafios tornam necessárias as constantes investigações relacionadas ao aprimoramento dos sistemas de hidrogéis PAM/PEI convencionais. De acordo com Chen e colaboradores (CHEN et al., 2018b) a melhor forma de aumentar a eficiência do tratamento de modificação de perfil de reservatórios atualmente é por meio do reforço estrutural de hidrogéis a base de PAM/PEI; e os hidrogéis nanocompósitos se apresentam como candidatos promissores devido à possibilidade de aumento da estabilidade térmica e mecânica, da força-gel e o controle do tempo de gelificação (CHEN et al., 2018b).

Hidrogéis nanocompósitos com propriedades melhoradas podem ser obtidos a partir da incorporação de nanopartículas (NPs) de alta área superficial em matrizes de hidrogéis (CHEN et al., 2018b; WANG; GAO, 2016). Dentre os óxidos metálicos mais utilizados para aprimoramento das propriedades mecânicas estão as NPs de TiO_2 que possuem excelentes propriedades, como resistência à tração e alta resistência à corrosão (TOLEDO et al., 2018). Os hidrogéis nanocompósitos são capazes de alterar o seu volume e outras propriedades de acordo com diferentes estímulos ambientais,

como temperatura, pH, força iônica e outros e por isso podem ser aplicados em diferentes setores tecnológicos (ADEWUNMI; ISMAIL; SULTAN, 2016). Dentre os nanomateriais de carbono, o óxido de grafeno possui propriedades que o torna promissor para a preparação de hidrogéis nanocompósitos, como a presença de grupo funcionais em sua superfície que facilita a interação interfacial com matrizes poliméricas (RAMANATHAN et al., 2008; STANKOVICH et al., 2006; ZHENG et al., 2012). Nanotubos de carbono são materiais estáveis e bastante flexíveis que podem agregar melhoria de propriedades térmicas e mecânicas formando hidrogéis poliméricos nanocompósitos (ADEWUNMI; ISMAIL; SULTAN, 2016). Neste estudo, foram desenvolvidos hidrogéis de poliacrilamida (PAM) reticulados com polietilenoimina (PEI) e avaliou-se os efeitos da incorporação de nanocargas de óxido de grafeno, NPs de TiO_2 e nanotubos de carbono na obtenção de hidrogéis nanocompósitos para aplicação no controle de conformidade.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a obtenção de hidrogéis poliméricos nanocompósitos a base de poliacrilamida (PAM) a partir da incorporação de nanopartículas (NPs) de TiO_2 , nanotubos de carbono oxidados (CNTox) e óxido de grafeno (GO), utilizando polietilenoimina (PEI) como agente de reticulação. Como objetivos específicos podemos destacar:

Preparação de hidrogéis nanocompósitos a base de PAM e PEI incorporando nanopartículas de TiO_2 , CNTox e GO.

Caracterização dos hidrogéis obtidos por meio do tempo de gelificação, código força-gel de Sydansk e da sinérese dos hidrogéis em função do tempo, concentração, força iônica e temperatura.

Avaliação das propriedades reológicas como viscosidade, módulos de armazenamento e módulos de perda dos sistemas de hidrogéis obtidos.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogéis Nanocompósitos

3.1.1 Hidrogéis nanocompósitos contendo nanopartículas

Nos últimos anos diversas nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos foram testadas para aplicação em campos petrolíferos, como na recuperação aprimorada de óleo, em fluídos de perfuração e recuperação de petróleo pesado (CHERAGHIAN; HENDRANINGRAT, 2016a, 2016b; FAKOYA; SHAH, 2017; MATTEO, 2012). A utilização das NPs de óxido metálico em nanofluidos para injeção em reservatórios é bastante difundida. Os mecanismos para recuperação utilizando esses nanofluidos incluem a redução da tensão interfacial entre os fluidos injetados e o petróleo, e a alteração da molhabilidade da superfície da rocha (ALMOHSIN et al., 2014; BERA; BELHAJ, 2016). Tendo isso em vista, estudos mais atuais vêm apresentando como alternativa a utilização de NPs para aprimoramento de hidrogéis poliméricos para controle de conformidade em campos de petróleo. Diversos autores investigaram o papel das NPs nas propriedades dos hidrogéis nanocompósitos, como no intumescimento, rigidez e porosidade (ABDURRAHMANOGLU; CAN; OKAY, 2008; JAISWAL et al., 2016; TOLEDO; URBANO, 2016). De acordo com Fathima e colaboradores (FATHIMA et al., 2018) os hidrogéis contendo nanopartículas podem ser obtidos a partir de diferentes métodos, onde as NPs são incorporadas em diferentes estágios do processamento do polímero utilizado, como mostrado na Figura 1. Os diferentes métodos são: (1) o hidrogel é formado em uma suspensão de NPs, (2) as NPs são incorporadas em um hidrogel pré-formado, (3) dentro do hidrogel pré-formado são obtidas nanopartículas reativas, (4) a estrutura do hidrogel é obtida por reticulação usando NPs e (5) o hidrogel é formado por NPs, agentes de reticulação e polímeros (THONIYOT et al., 2015).

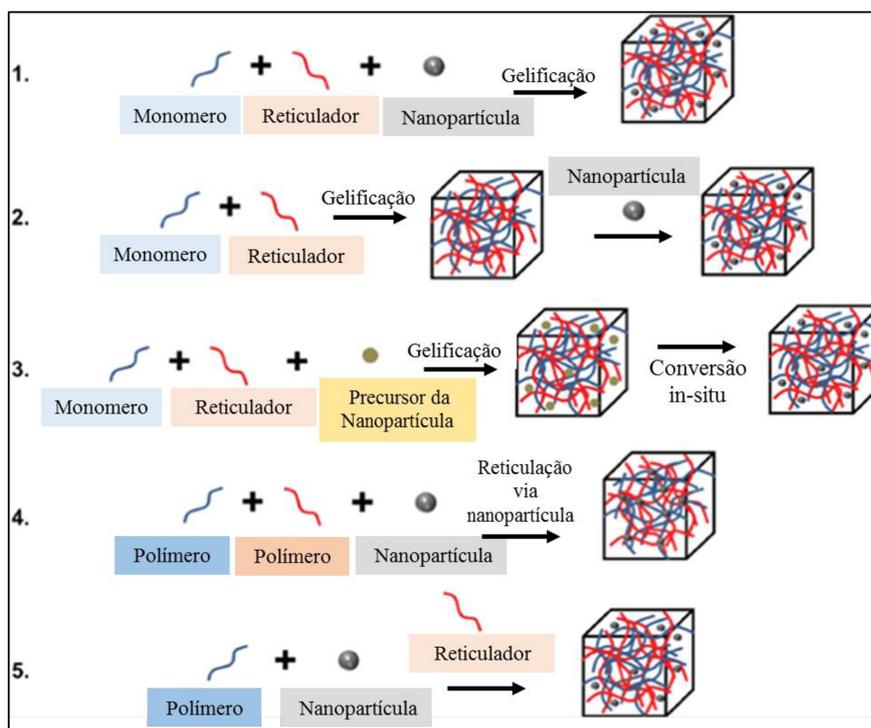


Figura 1. Diferentes métodos para a incorporação uniforme de nanopartículas em matrizes de hidrogéis nanocompósitos. Esquema adaptado do trabalho de Fathima e colaboradores (FATHIMA et al., 2018).

De acordo com Sudha e colaboradores (SUDHA; MISHRA; KUMAR, 2014), hidrogéis nanocompósitos geralmente possuem uma estrutura do tipo núcleo-casca e apresentam uma série de propriedades interessantes pela combinação de materiais (SUDHA; MISHRA; KUMAR, 2014). Diversos metais e óxidos metálicos como ouro, prata, óxido de zinco, óxido de magnésio, óxido de cobre e dióxido de titânio já foram incorporados em hidrogéis para diferentes aplicações. A combinação de polímeros e nanopartículas (metais e óxidos metálicos) é utilizada para preparação de sistemas de hidrogéis multicomponentes com propriedades mecânicas melhoradas (WAHID et al., 2017). Nos últimos anos, vários autores propuseram a utilização de nanopartículas inorgânicas para reforço em hidrogéis poliméricos (GAHARWAR et al., 2011; HARAGUCHI; TAKEHISA, 2002; TAKAFUJI; YAMADA; IHARA, 2011). Alguns estudos relataram a utilização de nanopartículas como TiO_2 , SiO_2 , nanoargila, entre outras, na reticulação de hidrogéis (WAHID et al., 2017). A alta área superficial de NPs proporciona a interação iônica ou coordenação com um alto número de cadeias poliméricas. O tipo de interação que forma a estrutura tridimensional do hidrogel reticulado por nanopartículas pode ser favorável no sentido de aumentar a dissipação de energia elástica durante uma distorção, aumentando a tenacidade em relação aos

hidrogéis reticulados covalentemente, levando a um potencial de aplicação em músculos artificiais e cartilagem (WANG; GAO, 2016). Porém, para outras aplicações as ligações covalentes na estrutura 3D, obtidas a partir de reticulação orgânica, são mais interessantes (WANG; GAO, 2016).

Haraguchi e colaboradores (HARAGUCHI; LI; OKUMURA, 2007; HARAGUCHI; TAKEHISA; FAN, 2002) relataram a utilização de argila esfoliada como agente de reticulação para hidrogéis poliméricos formados por poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) e polidimetilacrilamida. A utilização da argila conduziu a uma estrutura polimérica flexível com propriedades mecânicas melhoradas, tendo o hidrogel de PNIPAM/argila apresentado os melhores resultados (HARAGUCHI; LI; OKUMURA, 2007; HARAGUCHI; TAKEHISA; FAN, 2002). Pereira e colaboradores (PEREIRA et al., 2020c) prepararam hidrogéis nanocompósitos formados por HPAM, PEI e argila bentonita, também utilizaram a argila bentonita modificada superficialmente com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio. Os hidrogéis obtidos foram testados como hidrogéis de bloqueio de zonas permeáveis com alta produção de água em campos petrolíferos. Medidas reológicas mostraram que os hidrogéis com adição de argila bentonita com ou sem modificação superficial apresentaram maior módulo de elasticidade (G') e maior estabilidade durante um envelhecimento de 30 dias do que hidrogéis convencionais HPAM/PEI. Esta melhoria nas propriedades pode ser atribuída aos pontos adicionais de interação da argila com as cadeias de HPAM. Resultados de TGA e MEV indicaram um melhor reforço estrutural, com ausência de porosidade, quando a argila bentonita de superfície modificada foi utilizada, também foi verificada uma maior estabilidade nas condições de reservatório deste hidrogel (PEREIRA et al., 2020c).

Nanopartículas de sílica vêm se mostrando ótimos agentes de reforço para resistência estrutural de hidrogéis nanocompósitos reticulados organicamente. Ma e colaboradores (MA et al., 2017) utilizaram nanossílica para incorporação em hidrogéis *in situ* reticulados com PEI obtidos em solução salina e utilizando HPAM, a gelificação ocorreu em um forno a 85 °C. A HPAM utilizada possuía um grau de hidrólise baixo (3-7%) e a proporção HPAM:PEI foi de 5:1 (m/m). Os autores estudaram o tempo de gelificação, a força-gel e a estabilidade térmica dos sistemas obtidos. A análise da microestrutura foi realizada por MEV, que confirmou a presença de NPs de sílica na rede tridimensional do hidrogel. O tempo de gelificação foi de 132 horas e o hidrogel

permaneceu termicamente estável por 660 horas sem apresentar sinérese, a qual começou a ocorrer após 672 horas. Os autores acreditam no potencial do sistema obtido para a utilização no controle de conformidade em reservatórios de alta salinidade e alta temperatura (MA et al., 2017). Wu e colaboradores (WU et al., 2013) obtiveram um gel de polianilina e NPs de sílica reticulado utilizando persulfato de amônio como iniciador de uma polimerização *in situ*, para aplicação em eletroquímica. De acordo com os autores, a estrutura tridimensional do gel possuía espaços porosos para expansão de volume, uma rede condutora de polianilina e ligação à superfície das NPs de sílica através da interação eletrostática com polianilina ou ligação de hidrogênio com o ácido fítico (WU et al., 2013). Chen e colaboradores (CHEN et al., 2018b) demonstraram que a força de hidrogéis de poliácridamida reticulados com polietilenoimina é consideravelmente aumentada com a incorporação de 1,0% em massa de nanossílica como reforço estrutural. A força dos hidrogéis obtidos foi avaliada utilizando código de força-gel de Sydansk e os hidrogéis foram obtidos em salmoura com 0,5% de NaCl. A estabilidade do hidrogel aumentou de 18 para 180 dias a 130 °C, pois a presença da nanossílica reduziu drasticamente a sinérese. A nanossílica também aumentou a viscosidade dos hidrogéis e o raio hidrodinâmico da PAM. O grupo silanol da nanossílica interage com o amidogênio da poliácridamida por meio da ligação de hidrogênio e forma uma estrutura de malha densa (Figura 2) levando a um aumento da viscosidade em relação a taxa de cisalhamento aplicada e a uma diminuição no tempo de gelificação (CHEN et al., 2018b).

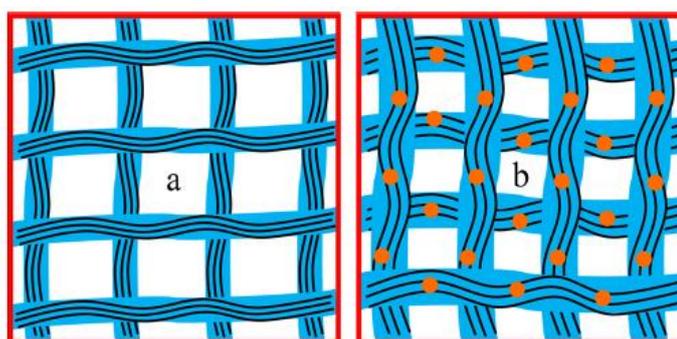


Figura 2. Esquema ilustrativo da nanossílica como reforço estrutural em hidrogéis (a) hidrogel na ausência de nanossílica; (b) na presença de nanossílica. Figura retirada do trabalho de Chen e colaboradores (CHEN et al., 2018b).

A nanossílica foi utilizada como agente de reforço em hidrogéis de poliácridamida por Lashari e colaboradores (LASHARI et al., 2018), o resorcinol-hexametilenotetramina

foi utilizado como agente de reticulação, os hidrogéis mantiveram estabilidade térmica a 100 °C por cerca de 90 dias e um aumento na força-gel (LASHARI et al., 2018).

Nanopartículas de TiO₂ estão entre os óxidos metálicos mais utilizados para aprimoramento das propriedades mecânicas de hidrogéis poliméricos, pois possuem excelentes propriedades, como biocompatibilidade, resistência à tração e alta resistência à corrosão (TOLEDO et al., 2018). Alguns estudos relataram a adição de NPs de TiO₂ em matrizes poliméricas, como no copolímero poli(etileno-co-álcool vinílico), no polipropileno e no poli[2-(terc-butilamino)etilmetacrilato-co-dimetacrilato de etilenoglicol] mostrando como elas afetam as propriedades físicas e químicas de nanocompósitos (CERRADA et al., 2008, 2009; KONG; SONG; JANG, 2010). Wahid e colaboradores (WAHID et al., 2017) investigaram as propriedades antimicrobianas das NPs de TiO₂ e às relacionaram ao tamanho e forma dos cristais (WAHID et al., 2017). Si e colaboradores (SI et al., 2013) demonstraram que filmes de hidrogel de gelatina metacrilada e NPs de TiO₂ obtidos *in situ* atingiram capacidade de absorção de água na faixa de 471–758% e apresentaram atividade antibacteriana e os testes de citotoxicidade revelaram que os filmes de hidrogel eram atóxicos (SI et al., 2013).

Toledo e colaboradores (TOLEDO et al., 2018) prepararam hidrogéis nanocompósitos de poli(2-hidroxietilmetacrilato) e nanopartículas de dióxido de titânio em baixas concentrações (0,05, 0,5 e 1,0% em massa). Também foram sintetizados hidrogéis contendo NPs de TiO₂ funcionalizadas com 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (TiO₂-MPS). Os autores investigaram o efeito da quantidade de NPs de TiO₂ no intumescimento e nas propriedades mecânicas dos hidrogéis obtidos via polimerização *in situ* na presença e na ausência de agentes de reticulação químicos, e relataram um aumento na capacidade de intumescimento em intervalos de tempo curtos para os hidrogéis com TiO₂. Para os hidrogéis com TiO₂-MPS, a capacidade de intumescimento diminuiu e o coeficiente de difusão permaneceu constante. Experimentos mecânicos e as medidas de intumescimento revelaram que NPs bem distribuídas na rede do hidrogel diminuem a massa molar entre o ponto de reticulação e o tamanho da malha e quando estão mal distribuídas conduzem a um tamanho de malha maior, o que foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão. (TOLEDO et al., 2018). Mai e colaboradores (MAI et al., 2017) prepararam um hidrogel reciclável utilizando NPs de TiO₂ dispersas em uma matriz de agarose para ser utilizado em fotocatalise. A eficiência na fotodegradação do azul de metileno variou

de acordo com as quantidades de NPs de TiO_2 e agarose no hidrogel (MAI et al., 2017).

Janova e Dekany (JANOVÁK; DÉKÁNY, 2010) utilizaram fotopolimerização na superfície de um microeletrodo para preparar um filme de hidrogel de poliacrilamida e poli(N-isopropil-acrilamida) em uma suspensão de NPs de ouro (JANOVÁK; DÉKÁNY, 2010). Essa mesma abordagem foi explorada por Liu e colaboradores (LIU et al., 2013), os quais prepararam um hidrogel termo-responsivo e fotomodulável a partir de nanofolhas de titânia unilamelares como foto-reticuladores e do monômero bifuncional N,N'-metilenobisacrilamida. Os hidrogéis resultantes se mostraram mecanicamente duráveis (LIU et al., 2013). Xu e colaboradores (XU et al., 2013) utilizaram NPs de TiO_2 como agentes de reticulação para formação de hidrogéis de copolímeros do tipo PAM/PNIPAM e relataram resistência à tração de cerca de 200 kPa (XU et al., 2013).

3.1.2 Hidrogéis nanocompósitos contendo nanomateriais de carbono

O ajuste de proporção entre polímero e reticulador geralmente é utilizado para melhora de propriedades mecânicas de hidrogéis, como elasticidade e tenacidade (CHA et al., 2014). Porém, o controle somente da densidade de reticulação geralmente é insuficiente para alcance de resistências mecânicas superiores (LI et al., 2014). Os hidrogéis nanocompósitos, como alternativa para aprimoramento de diferentes propriedades de hidrogéis poliméricos, são obtidos por meio da introdução de diferentes materiais orgânicos e inorgânicos que são capazes de aumentar a estabilidade estrutural a partir de interações físico-químicas com as cadeias poliméricas (ALAM et al., 2018; REN et al., 2019; WANG; WEN; BAI, 2016; YANG et al., 2017). O grafeno e seus derivados são comumente adicionados em matrizes poliméricas gerando nanocompósitos poliméricos com o objetivo de melhorar propriedades como resistência mecânica e estabilidade térmica. Estes nanocompósitos já demonstraram características interessantes quando utilizados no campo biomédico e no tratamento de água (BAI et al., 2010; MOON et al., 2013), o que os tornaram candidatos promissores para a obtenção de hidrogéis mais resistentes para serem utilizados em controle de conformidade de poços de petróleo (FATHIMA et al., 2018). O grafeno e seus derivados possuem alta área superficial fornecendo grandes possibilidades de interações diversas com o polímero presente

no hidrogel. Além disso, o grafeno possui alta resistência mecânica, flexibilidade, alta condutividade e estabilidade térmica (FATHIMA et al., 2018). Lu e colaboradores (LU et al., 2017) mostraram uma revisão sobre diferentes aplicações de hidrogéis nanocompósitos à base de grafeno (LU et al., 2017). O grafeno foi utilizado para aumentar a dureza de hidrogéis de ácido de poliacrílico reticulado quimicamente (PAA) por Fan e colaboradores (FAN et al., 2013). Yi e colaboradores (YI et al., 2020) abordaram a melhora de propriedades mecânicas, da estabilidade térmica, da adsorção molecular e o desenvolvimento de novas funções como condutividade elétrica e distribuição de drogas de hidrogéis nanocompósitos onde grafeno e seus derivados são incorporados. O foco principal do estudo foram os hidrogéis preparados para serem aplicados na área biomédica (YI et al., 2020). Das e colaboradores (DAS et al., 2013) utilizaram a polimerização *in situ* de acrilamida em dispersão de óxido de grafeno estabilizado com PAM para obter uma uniformidade da dispersão das folhas de grafeno no hidrogel grafeno-PAM. O persulfato de potássio foi utilizado como iniciador da polimerização. A interação entre as folhas de grafeno e as cadeias elásticas de hidrogel ocorre por meio de fisissorção e a gelificação é alcançada. De acordo com a proposta dos autores, as folhas de grafeno esfoliadas atuam como um agente de reticulação multifuncional. Medidas reológicas e testes de compressão mostraram uma maior resistência e um aumento no módulo de armazenamento do hidrogel grafeno-PAM em comparação com o hidrogel de PAM reticulado quimicamente com N,N- metilenobisacrilamida (MBA). Os autores propuseram ainda a liofilização dos hidrogéis de grafeno-PAM para produção de aerogéis de grafeno-PAM que apresentaram estabilidade térmica e condutividade elétrica melhoradas (DAS et al., 2013). Dreyer e colaboradores (DREYER et al., 2010) relataram a agregação do grafeno devido à interação entre suas folhas e consequente perda de interação com o polímero, sendo necessária a funcionalização da superfície do grafeno antes da incorporação em polímeros (DREYER et al., 2010). Alguns autores trouxeram nos últimos anos estudos sobre hidrogéis nanocompósitos utilizando óxido de grafeno e destacaram a capacidade de interação a partir de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas com cadeias poliméricas (CHA et al., 2014; MARTÍN et al., 2019; REN et al., 2019).

O óxido de grafeno possui estrutura em camadas e grupos hidroxila, epóxido e carboxila na sua superfície, o que o torna interessante para a melhoria de

propriedades físicas e mecânicas dos hidrogéis poliméricos, principalmente devido à combinação da alta área superficial específica do grafeno ($\sim 2600\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) e da interação interfacial das folhas de GO e da matriz polimérica (RAMANATHAN et al., 2008; STANKOVICH et al., 2006; ZHENG et al., 2012). Alguns autores mostraram que nanocompósitos de quitosana tiveram uma resistência à tração melhorada com a adição de GO (HAN et al., 2011; PAN et al., 2011) e o mesmo ocorreu para nanocompósitos do tipo GO/cloridrato de polialilamina preparados por ligação covalente (SATTI; LARPENT; GUN'KO, 2010). Nos últimos anos, o GO mostrou ser uma alternativa para a reticulação ou reforço de estruturas de hidrogéis (HUANG et al., 2011). Uma resposta térmica reversível foi encontrada em hidrogéis do tipo PNIPAM/GO (SUN; WU, 2011). Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2011) demonstraram a alta resistência à tração e resistência à compressão de hidrogéis do tipo GO/PVA contendo 0,8% em massa de GO (ZHANG et al., 2011). Jang e colaboradores (JANG; HONG; CHA, 2017) descobriram que a adição de GO em hidrogéis de PAAm pode aumentar em até sete vezes a rigidez dos hidrogéis resultantes (JANG; HONG; CHA, 2017). Hidrogéis de colágeno e GO para cultura de células-tronco mesenquimais humanas derivadas da medula óssea foram preparados por Zhou e colaboradores (ZHOU et al., 2019), os quais mostraram que os hidrogéis exibiram módulo de elasticidade quatro vezes maior que os hidrogéis de colágeno sem a adição de óxido de grafeno (ZHOU et al., 2019).

As propriedades mecânicas, elétricas e ópticas do óxido de grafeno, bem como o baixo custo para sua produção e os grupos oxigenados em sua superfície que são interessantes para funcionalizações, tornaram este material altamente interessante e um grande foco de pesquisas (HUANG et al., 2012; NOVOSELOV, 2004). Liu e colaboradores (LIU et al., 2012) sintetizaram hidrogéis de poliacrilamida (PAM) e óxido de grafeno (GO) via polimerização *in situ* de acrilamida em suspensão aquosa de GO. Os autores relataram uma resistência à tração 4,5 vezes maior do que os hidrogéis convencionais de PAM e uma alta tenacidade. A partir da análise da estrutura 3D dos hidrogéis e da realização de cálculos teóricos sobre o número de cadeias de polímero reticuladas por unidade de volume do gel, foi proposto um modelo estrutural. Neste trabalho, as nanofolhas de GO atuaram como agente de reticulação a partir de ligações de hidrogênio, ligações iônicas e adsorção física (Figura 3). De acordo com

os autores, este foi o primeiro estudo onde foi observado melhora em propriedades mecânicas utilizando óxido de grafeno como reticulador (LIU et al., 2012).

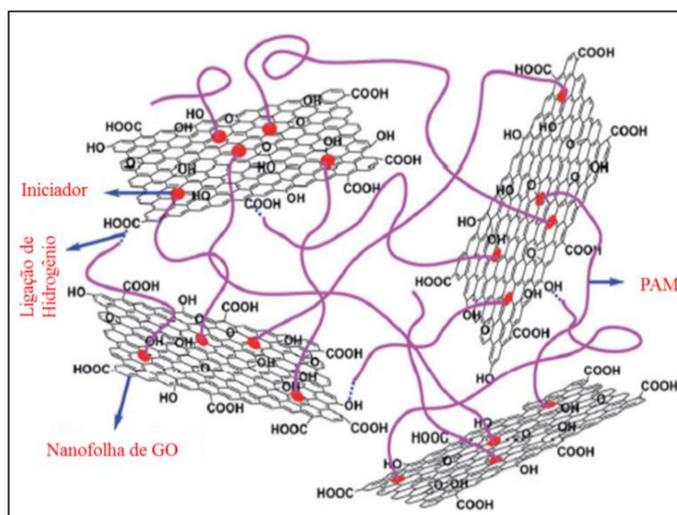


Figura 3. Representação da rede tridimensional do hidrogel formada a partir das interações da PAM com as folhas de GO. Figura adaptada do trabalho de Liu e colaboradores (LIU et al., 2012)

A partir da polimerização *in situ* de acrilamida (AM), utilizando dispersão de GO contendo Ca^{2+} como reticulador, Cong e colaboradores (CONG; WANG; YU, 2014) sintetizaram hidrogéis PAM/GO. Foi obtida uma rede tridimensional de folhas de GO pela coordenação de Ca^{2+} com os grupos oxigenados do óxido de grafeno (CONG; WANG; YU, 2014). A acrilamida foi inserida na estrutura anterior e a polimerização foi iniciada utilizando persulfato de amônio e a N,N-metilenobisacrilamida (MBA) atuou como agente de reticulação para a estrutura final. Os autores observaram um comportamento mecânico altamente elástico e alta resistência para os hidrogéis PAM/GO gelificados à 60 °C e atribuíram aos efeitos sinérgicos entre a rede de nanofolhas de GO e a estrutura tridimensional da PAM, onde foram observados emaranhados entre essas redes via ligações de hidrogênio (CONG; WANG; YU, 2014). Shen e colaboradores (SHEN et al., 2012) obtiveram hidrogéis GO/PAM a partir de reticulação química e demonstraram a maior resistência mecânica destes hidrogéis (SHEN et al., 2012). Guo e colaboradores (GUO et al., 2015) focaram seus esforços na obtenção de hidrogel composto por óxido de grafeno e polietilenoimina (PEI) para aplicação na adsorção de corantes, como o azul de metileno (MB) e a rodamina B (RhB), para tratamento de efluentes. De acordo com os autores, a estrutura dos hidrogéis deste tipo é alcançada por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre os grupos amina da PEI e as folhas de GO. Enquanto as folhas de

GO são responsáveis pela adsorção eficiente dos corantes, garantindo uma remoção em cerca de 4hs, a PEI torna possível o processo de gelificação, que facilita a separação dos hidrogéis do ambiente aquoso. As análises de MEV e DRX trouxeram dados relevantes acerca do sucesso de reticulação utilizando PEI e os espectros Raman mostraram estabilidade da estrutura das folhas de GO após a gelificação. Os autores indicaram o potencial para aplicação em larga escala destes hidrogéis para tratamento de águas residuais (GUO et al., 2015).

As folhas de óxido de grafeno já foram utilizadas como reforço estrutural para materiais compósitos diversos (LI et al., 2008; ROBINSON et al., 2008; SHEN et al., 2012). Hidrogéis a base de GO obtidos com outros materiais, como poli(N-isopropilacrilamida) (ZHANG et al., 2014), ácido hialurônico (BYUN; LEE, 2014) também demonstraram resultados similares. Ainda são poucos os estudos que trazem uma investigação acerca dos hidrogéis formados por PAM e GO (CONG; WANG; YU, 2014; LIU et al., 2012). Cui e colaboradores (CUI et al., 2015) obtiveram hidrogéis nanocompósitos formados por PAM e GO para a remoção de corantes poluentes. Os autores relataram uma alta resistência mecânica e alta tenacidade e destacaram que a preservação das propriedades mecânicas dos hidrogéis após o intumescimento aumentam a chance de reutilização como adsorvente reciclável na remoção de poluentes (CUI et al., 2015). Li e colaboradores (LI et al., 2016a) prepararam hidrogéis nanocompósitos do tipo GO/PAM adicionando diferentes quantidades de dispersão de GO em uma mistura de acrilamida e N,N- metilenobisacrilamida (MBA), em seguida foi adicionado persulfato de amônio como iniciador da polimerização *in situ* e a gelificação ocorreu a 60 °C em 2 horas em um forno a vácuo. Os autores estudaram a morfologia, taxa de intumescimento, molhabilidade, propriedades mecânicas e comportamento de degradação dos hidrogéis obtidos. A principal observação foi que as propriedades mecânicas apresentaram uma melhora significativa nos hidrogéis GO/PAM em relação aos hidrogéis de PAM convencionais (LI et al., 2016a).

Os nanotubos de carbono são materiais condutores, estáveis e bastante flexíveis, o que os tornou interessantes para investigações acerca da melhoria de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas de hidrogéis nanocompósitos a partir da introdução de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs, do inglês Single-Walled Nanotubes) e os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês Multi-Walled Nanotubes) (SATARKAR et al., 2010). Satarkar e colaboradores (SATARKAR et al.,

2010) avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas de hidrogéis formados por NIPAAm-acrilamida (AAm) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, onde foi avaliado o efeito de diferentes quantidades de MWCNTs nas propriedades de intumescimento responsivas à temperatura dos hidrogéis obtidos (SATARKAR et al., 2010). Bhattacharyya e colaboradores (BHATTACHARYYA et al., 2008) mostraram que a adição de 0,06% em massa de nanotubos de carbono de parede única em hidrogéis de ácido hialurônico aumentaram em cerca de 4 vezes os módulos de armazenamento e perda (BHATTACHARYYA et al., 2008). A incorporação de nanotubos de carbono em hidrogéis de quitosana para aprimoramento de propriedades mecânicas e eletrônicas foi estudada por alguns autores (OZARKAR; JASSAL; AGRAWAL, 2008; WANG et al., 2005). Sun e colaboradores (SUN et al., 2014) desenvolveram um método de obtenção de hidrogel baseado em hemicelulose e MWCNT. Os autores utilizaram um sistema iniciador redox na captura de átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila da hemicelulose, gerando radicais livres e o posterior enxerto de ácido metacrílico na cadeia de hemicelulose. A última etapa foi a incorporação dos MWCNTs, tratados previamente com ácido, e a reticulação para formação da estrutura tridimensional do hidrogel (SUN et al., 2014). Lee e colaboradores (LEE et al., 2012) incorporaram SWCNTs em redes de hidrogel para transporte de elétrons, para isso utilizaram Cu como catalisador e a gelificação ocorreu logo após a adição do catalisador (LEE et al., 2012). A influência de diferentes quantidades de nanotubos de carbono (CNT) no intumescimento e nas propriedades mecânicas de hidrogéis nanocompósitos de álcool polivinílico (PVA) foi relatada por Tong e colaboradores (TONG et al., 2007) e os autores encontraram diferenças significativas em relação aos hidrogéis de PVA puro. A dispersão de 0,5% em massa de nanotubos de carbono oxidados na matriz de poli(álcool vinílico) aumentou em 94,3% a resistência à tração dos hidrogéis (TONG et al., 2007). Zhang e colaboradores (DU et al., 2014) utilizaram polietileno poliamina (PAA) e CNT oxidados (CNTox) na obtenção de hidrogéis resistentes mecanicamente e com comportamentos térmicos responsivos (DU et al., 2014).

Apesar dos CNTox possuírem propriedades interessantes para a formação de hidrogéis nanocompósitos, como estrutura de poro regular, alta condutividade e resistência mecânica, alta área específica e excelente estabilidade eletroquímica (GAO et al., 2013), um obstáculo para alcançar o sucesso na preparação de hidrogéis

nanocompósitos de CNTox está relacionada à incorporação dos nanotubos de carbono nas matrizes poliméricas. Alguns autores relataram alternativas para contornar este obstáculo, como Hong e colaboradores (HONG et al., 2010), que propuseram uma rota de síntese de um gel polimérico de nanotubo de carbono oxidado de parede única (SWCNT) utilizando a funcionalização não covalente da superfície dos nanotubos com poli(líquidos iônicos) à base de imidazólio a partir da polimerização *in situ* (HONG et al., 2010). Luo e colaboradores (LUO et al., 2010) utilizaram a polimerização *in situ* por radical livre para obtenção de hidrogéis nanocompósitos de poli(ácido metacrílico) (PMMA)/MWCNTs. Os resultados observados mostraram que a adição de nanotubos conduziu a uma melhora nas propriedades mecânicas, que foi relacionada à transferência de carga e ao diâmetro dos MWCNTs. Os autores também relataram um aumento nas taxas de intumescimento dos hidrogéis (PMMA) MWCNTs em relação aos hidrogéis puros (LUO et al., 2010). Liu e colaboradores (LIU; YANG; LUO, 2012) obtiveram hidrogéis de poli(acrilamida-co-metacrilato de sódio) e nanotubos de carbono funcionalizados com carboxila (MWCNTs-COOH) e relataram uma capacidade de intumescimento mais pronunciada do que os hidrogéis sem adição de cargas de MWCNTs-COOH. Além disso, os hidrogéis nanocompósitos exibiram uma boa reprodutibilidade e resposta rápida aos estímulos externos. Em relação às propriedades mecânicas, apresentaram alta resistência à compressão, deformação recuperável e elasticidade (LIU; YANG; LUO, 2012).

No estudo realizado por Chen e colaboradores (CHEN et al., 2019) foram utilizadas nanofibras de celulose (CNFs) para melhora da dispersão de CNTs incorporados em matriz de poliacrilamida (PAM) para preparação de hidrogéis condutores. Os autores realizaram a polimerização *in situ* da acrilamida na presença de dispersões aquosas de CNF/CNT, usando MBA como reticulador e KPS como iniciador na obtenção dos hidrogéis, e verificaram o aumento da condutividade elétrica e uma resistência à tração três vezes maior em relação ao hidrogel de PAM puro (CHEN et al., 2019). Liu e colaboradores (LIU et al., 2010) estudaram a sensibilidade à temperatura, pH e a resistência mecânica de hidrogéis baseados em poli(N,N- dietilacrilamida-co-ácido acrílico) e MWCNTs e concluíram que os materiais obtidos são bastante úteis na medicina e indústria farmacêutica (LIU et al., 2010). Luo e colaboradores (LUO et al., 2009) prepararam e caracterizaram hidrogéis de poliacrilamida/MWCNTs com

estruturas microporosas (LUO et al., 2009). Sudha e colaboradores (SUDHA; MISHRA; KUMAR, 2014) obtiveram hidrogéis de poliacrilamida e nanotubos de carbono de paredes múltiplas a partir de diferentes porcentagens em massa de CNT incorporados na matriz polimérica utilizando sonicação. A caracterização dos hidrogéis obtidos utilizando as técnicas de FTIR, DRX e termogravimetria (TG) revelou que os hidrogéis são cristalinos, tem alta condutividade elétrica e são mais estáveis termicamente que os hidrogéis de PAM tradicionais. Os chamados hidrogéis nanocompósitos também mostraram capacidade de intumescimento melhorada e o gel com 0,8% de CNT foi o que apresentou melhores resultados. Os hidrogéis obtidos podem ser utilizados na distribuição controlada de drogas e também para aplicações que envolvam necessidade de dissipação de calor e estabilidade mecânica (SUDHA; MISHRA; KUMAR, 2014).

Li e colaboradores (LI et al., 2016b) obtiveram hidrogéis de PAM a partir de polimerização *in situ* de acrilamida na presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados superficialmente com copolímeros diblocos de poli(terc-butilacrilato)-b-poli(azidometilostireno) (MWCNT-PAA), em atmosfera de N₂. Foi observada melhora das propriedades mecânicas dos hidrogéis com o aumento da quantidade de MWCNT-PAA. Para a razão em massa de 1,4% (MWCNT-PAA/AM), a resistência à tração foi cerca de 3,9 vezes maior que o valor obtido para o gel de PAM, chegando ao valor de 82,7 kPa, e observou-se a possibilidade de regulação do intumescimento do hidrogel a partir da variação do conteúdo de MWCNT-PAA. Foi sugerida aplicação dos hidrogéis obtidos em campos biomédicos (LI et al., 2016b). Adewunmi e colaboradores (ADEWUNMI; ISMAIL; SULTAN, 2016) reuniram diversos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos (HONG et al., 2010; LEE et al., 2012; LUO et al., 2010; SUN et al., 2014) sobre a obtenção de hidrogéis poliméricos com nanotubos de carbono com aplicação em diversas áreas, como engenharia de tecidos, biomedicina, condutividade elétrica, processos de separação, etc. São discutidos os diferentes métodos de síntese e caracterizações dos hidrogéis nanocompósitos de CNT. De maneira geral, os hidrogéis nanocompósitos de SWCNT e MWCNT apresentaram melhora nas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas o que pode ser devido ao surgimento de propriedades sinérgicas na matriz do hidrogel com CNT incorporados. Os autores demonstraram que a incorporação em matrizes poliméricas ainda é um desafio a ser superado, principalmente devido à dificuldade de dispersão

dos CNT na maioria dos solventes comumente utilizados por causa da sua hidrofobicidade (ADEWUNMI; ISMAIL; SULTAN, 2016). As principais propriedades dos CNT que os tornaram interessantes para a composição da estrutura tridimensional de hidrogéis para diferentes aplicações são sua estrutura de poros regular, estabilidade eletroquímica, alta condutividade, baixa densidade de massa e alta resistência mecânica (ADEWUNMI; ISMAIL; SULTAN, 2016).

3.2 Hidrogéis para recuperação avançada de petróleo

Nos processos de obtenção de petróleo pode ocorrer a produção excessiva de água que afeta a produtividade por gerar uma competição com a produção de petróleo, podendo levar à formação de incrustações, corrosão de equipamentos de campo e maiores custos com processos de separação de óleo (AL-MUNTASHERI, 2012; ELKARSANI et al., 2015). A geração de grandes volumes de água geralmente ocorre em reservatórios com canais de alta permeabilidade e fraturas induzidas, que são encontrados em campos de petróleo maduros, e juntamente com a baixa recuperação de óleo resultam em impactos econômicos e ambientais, com o problema sendo agravado pela queda dos preços de petróleo (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016; BAI et al., 2015). Segundo Al-Muntasheri (AL-MUNTASHERI, 2012) a produção excessiva de água, WOR (water to oil ratio), pela indústria de petróleo pode ser descrita quantitativamente através da Equação 1:

$$\text{WOR} = \frac{Q_w}{Q_o} \quad (1)$$

onde Q_w representa a taxa de fluxo de água em barris/dia e Q_o diz respeito à taxa de fluxo de óleo em barris/dia (AL-MUNTASHERI, 2012). Para contornar os problemas relacionados com a produção excessiva de água, a indústria de petróleo já chegou a gastar cerca de 40 milhões de dólares por ano (AL-MUNTASHERI, 2012). Os principais processos para lidar com a água gerada são: (1) o levantamento do excesso de água em relação ao óleo obtido no reservatório, (2) a separação da água, do óleo e do gás, (3) a filtração da água utilizando sólidos em suspensão, e (4) o bombeamento da água de volta para os poços de injeção/descarte de água (AL-MUNTASHERI, 2012). Além disso, a água produzida precisa passar por tratamentos regulamentados para prevenção da poluição ambiental antes de ser reinjetada ou descartada, pois podem estar presentes elementos tóxicos como mercúrio e arsênio

(ELKARSANI et al., 2015; MOHAMED et al., 2018; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

À medida que um reservatório de petróleo se torna mais maduro, a produção de água aumenta. O aumento é economicamente aceitável desde que os custos de obtenção de petróleo não sejam maiores que o lucro e o limite varia de acordo com o preço do petróleo. Quando este limite é atingido passa-se a utilizar os métodos de recuperação avançada de óleo, aumentando a vida econômica do reservatório (AL-MUNTASHERI, 2012). Os métodos de recuperação avançada podem ser químicos ou mecânicos e a escolha por determinado método varia de acordo com a natureza do mecanismo de produção de água. Para compreender este mecanismo e projetar um tratamento promissor é necessário o estudo da geologia do reservatório (AL-MUNTASHERI, 2012).

De acordo com El-Hoshoudy e colaboradores (EL-HOSHOUDY et al., 2017) a demanda de produção de petróleo tende a aumentar cerca de 1,5% ao ano, sendo sua obtenção crucial para a economia global (EL-HOSHOUDY et al., 2017). Dentre os modos de recuperação avançada de petróleo tem-se o controle de conformidade, que é correspondente a qualquer processo que tem por objetivo tornar a varredura de um reservatório mais uniforme minimizando a produção de água, permitindo a recuperação de óleo remanescente e desta forma proporcionando uma condição de conformidade mais adequada (BAI; ZHOU; YIN, 2015). Na ausência de tratamentos relacionados ao controle de conformidade, os fluidos injetados em reservatórios fraturados possuem a tendência de fluírem para regiões com maior permeabilidade, deixando para trás o óleo remanescente de regiões menos permeáveis (CHUNG et al., 2011). Para solucionar os problemas relacionados ao controle de conformidade são utilizadas diferentes técnicas, como polímeros para aumento da viscosidade e melhoria da eficiência de varredura, resinas para diminuição da produção de água de pequeno volume, espumas para redução da geração de gás e hidrogéis para o controle de produção excessiva de água (FATHIMA et al., 2018). A tecnologia utilizando hidrogéis poliméricos já provou ser eficaz para o tratamento de diversos problemas de conformidade (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016). Os engenheiros e operadores enfrentam uma tarefa difícil na seleção de uma tecnologia de gel adequada, uma vez que existem diferentes tipos de problemas de conformidade e diferentes tipos de sistemas de géis e os critérios de escolha dependem

principalmente de testes de campos bem-sucedidos (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016). Um dos mecanismos para controle da produção de água e para alcance de maior uniformidade na varredura dos poços de petróleo é a utilização dos chamados “géis de bloqueio” que podem ser gerados utilizando hidrogéis poliméricos formados nas condições de reservatório a partir de uma solução gelificante (CAI; HUANG, 2001). Durante o processo de recuperação avançada, a solução gelificante é injetada no reservatório de maneira a fluir para zonas mais permeáveis, reticulando e bloqueando as zonas produtoras de água (AL-MUNTASHERI, 2012; LENJI et al., 2018; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b; SYDANSK et al., 2005). No processo de reticulação, o gel forma uma estrutura tridimensional com propriedades de um sólido elástico nas condições ambientes do reservatório. A barreira ao fluxo de água, torna a varredura de um reservatório mais uniforme ao criar um desvio dos fluidos injetados para zonas de baixa permeabilidade não varridas anteriormente, o que minimiza a produção de água, alterando o mecanismo de deslocamento e conduzindo a uma maior taxa de recuperação, como pode ser visto na Figura 4 (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016; EL-KARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014; LENJI et al., 2018). Os hidrogéis utilizados nesse mecanismo são conhecidos como hidrogéis de reticulação *in situ* e são formados, principalmente, por um polímero e um agente de reticulação (AL-MUNTASHERI, 2012; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). A vantagem de empregar hidrogéis poliméricos *in situ* no controle de conformidade é sua relação custo-benefício do ponto de vista do manuseio, da facilidade de uso e da eficiência (AL-MUNTASHERI, 2012; FATHIMA et al., 2018).

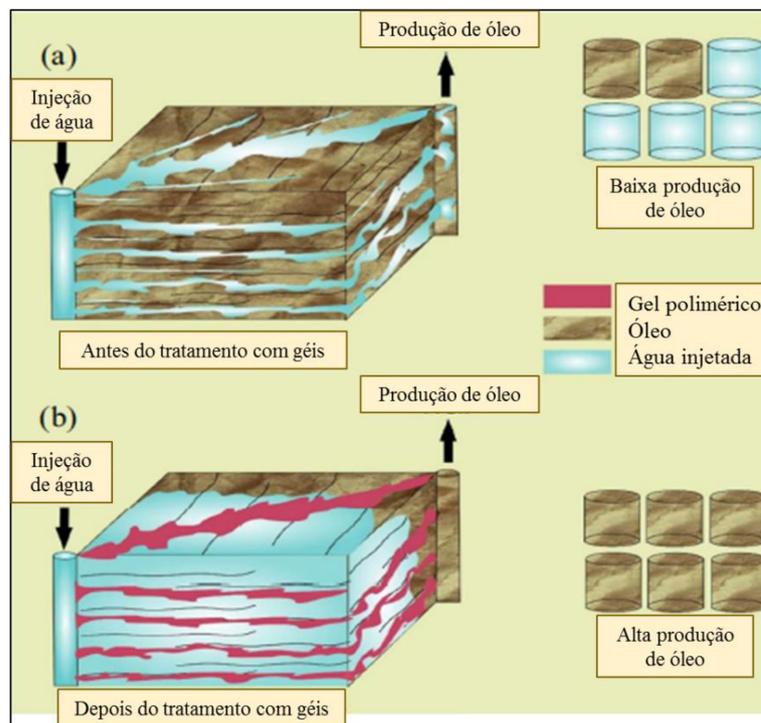


Figura 4. Mecanismo de funcionamento dos géis de bloqueio para o controle de conformidade em reservatórios de petróleo. Esquema adaptado do trabalho de Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

A estrutura tridimensional dos hidrogéis é formada por reticulações derivadas de interações de van der Waals, entrelaçamento físico, complexação iônica, ligação covalente ou ligação de hidrogênio, a depender do polímero utilizado e do reticulador (SHIBAYAMA; TANAKA, 1993). A classificação dos géis bloqueadores depende da natureza do agente de reticulação utilizado. Os géis orgânicos são formados por agentes de reticulação orgânicos. Em géis inorgânicos a reticulação é feita por um íon metálico, sendo os mais utilizados os íons metálicos multivalentes Cr^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} e Ti^{3+} . A reticulação ocorre por meio de ligações iônicas entre os ânions carboxilatos e os cátions multivalentes (ELKARSANI et al., 2015; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). O cromo (III) é o agente de reticulação inorgânico mais utilizado e geralmente é usado na forma de acetato de cromo (III) (ELKARSANI et al., 2015; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). No trabalho de Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b) é possível encontrar um resumo dos vários estudos desenvolvidos utilizando polímeros a base de acrilamida e reticuladores inorgânicos. Os autores relataram que apesar dos diversos trabalhos

desenvolvidos, ainda são encontradas limitações na utilização de sistemas reticulados por compostos inorgânicos em reservatórios com condições extremas de temperatura e salinidade, principalmente devido à natureza mais fraca de ligações iônicas quando comparadas às ligações covalentes encontradas em sistemas formados com reticulações orgânicas (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

Nos últimos anos os hidrogéis poliméricos atraíram muita atenção para tratamentos de conformidade em todo mundo, especialmente nos campos petrolíferos da China (FANG et al., 2017). Fathima e colaboradores (FATHIMA et al., 2018) realizaram uma revisão acerca dos nanocompósitos poliméricos para recuperação aprimorada de petróleo incorporados em géis aplicados em controle de conformidade (FATHIMA et al., 2018). Um dos pontos chave para o sucesso dos tratamentos de melhoria de conformidade é a seleção adequada do sistema de gel a ser utilizado, onde devem ser adotados critérios de triagem dos reservatórios e características dos sistemas de gel para identificar corretamente a tecnologia mais promissora (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016). Aldhaheri e colaboradores (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016) relataram as primeiras diretrizes para aplicabilidade de tecnologias usando géis levando em consideração a implementação dos sistemas de gel em poços de petróleo entre os anos de 1978 e 2015. Os autores compilaram 111 relatos, incluindo documentos do SPE (Society of Petroleum Engineers) e do Departamento de Energia dos EUA, de testes de campo com mais de 50 parâmetros que incluem as propriedades dos reservatórios e dos fluidos, parâmetros operacionais e de desempenho (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016). As características fundamentais dos hidrogéis para aplicação *in situ* são uma viscosidade intrínseca adequada para garantir uma boa injetividade, baixa adsorção dos componentes no meio poroso, tempo de gelificação programável, força-gel adequada para bloquear as zonas produtoras de água e estabilidade nas condições severas de reservatório (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b)(TONGWA; BAOJUN, 2015). O tempo de gelificação determina a profundidade que o sistema irá atingir antes de gelificar e em geral é recomendado um tempo mínimo de duas horas para garantir que a estrutura reticulada não será formada durante a injeção. Se o objetivo for atingir regiões mais distantes do local de aplicação, o tempo mínimo requerido para gelificação passa a ser de semanas ou até meses (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). Alguns

autores defendem que o hidrogel formado nas condições de reservatório precisa apresentar estabilidade química e térmica suficientes para suportar um tempo de envelhecimento de no mínimo 6 meses (BAI et al., 2015; JOHNSON et al., 2010; ZHANG et al., 2018). O tempo de gelificação, a força-gel e a estabilidade dos hidrogéis dependem do tipo e da concentração do polímero e do reticulador utilizados, do peso molecular, grau de hidrólise do polímero, da temperatura, pH e salinidade do meio (FATHIMA et al., 2018; MOHAMED et al., 2018; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

Os hidrogéis poliméricos podem ser divididos em duas categoriais principais: hidrogéis *in situ* e hidrogéis de partículas pré-formadas (PPGs) (LENJI et al., 2018). Os PPGs formam a estrutura 3D a partir de reticulações sob condições de superfície, antes da injeção no reservatório, e são posteriormente liofilizados e reduzidos a pó para serem injetados como partículas pré-formadas, e ao entrarem em contato com a água ocorre o inchamento (AMARAL et al., 2020; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). Amaral e colaboradores (AMARAL et al., 2020) obtiveram géis de partículas pré-formadas em diferentes temperaturas utilizando poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e polietilenoimina (PEI) realizaram testes reológicos que indicaram um comportamento pseudoplástico com características de géis fortes ($G''/G' < 0,1$). Dentre os hidrogéis obtidos, os que possuíam uma força-gel mais baixa apresentaram maiores valores de deformação e a densidade de reticulação não influenciou o grau de intumescimento. Os autores sugeriram a aplicação dos sistemas para o controle de conformidade (AMARAL et al., 2020). De acordo com Goudarzi e colaboradores (GOUDARZI et al., 2015) os sistemas de hidrogéis formados *in situ* são mais baratos e portanto, mais utilizados atualmente no controle de conformidade (GOUDARZI et al., 2015). Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b) reuniram diversos trabalhos sobre a utilização de hidrogéis poliméricos com aplicação *in situ* para o tratamento de conformidade de reservatórios de petróleo. Os autores relataram que algumas das vantagens de utilização desses sistemas são um bombeamento fácil, baixo custo para produção e a capacidade de penetração e alteração do perfil de permeabilidade do reservatório, melhorando a recuperação de óleos mais pesados (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

Atualmente hidrogéis de reticulação *in situ* estão sendo desenvolvidos à base de polímeros sintéticos e biopolímeros como goma xantana, celulose, amido, lignina e outros (FATHIMA et al., 2018; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). Os géis obtidos utilizando biopolímeros podem ser degradados por radicais livres e ataques microbianos, além de serem instáveis em temperaturas mais altas e apresentarem custo de obtenção elevado. Estes obstáculos levaram ao uso predominante de polímeros sintéticos de baixo custo (BAI; ZHOU; YIN, 2015; JIA et al., 2012b). De acordo com Lantz e Muniz (LANTZ; MUNIZ, 2014), considerando os sistemas com gelificação *in situ*, os hidrogéis sintéticos à base de poli(acrilamida) e seus derivados foram os mais utilizados nos últimos anos para o tratamento em poços de injeção (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016; FATHIMA et al., 2018; LANTZ; MUNIZ, 2014). A poli(acrilamida) é um polímero solúvel em água, eletricamente neutro e que pode apresentar uma alta massa molecular (Figura 5). A poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (HPAM) (Figura 5) é formada quando a poli(acrilamida) (PAM) é exposta a altas temperaturas ou à soluções alcalinas a partir de hidrólise térmica ou básica, respectivamente (MA et al., 2015).

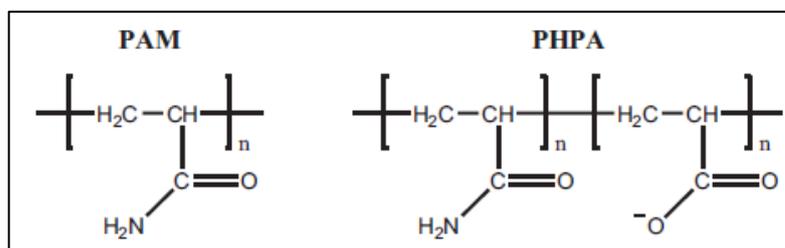


Figura 5. Estrutura da poli(acrilamida) (PAM) e da poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (HPAM ou PHPA-Partially Hydrolyzed Polyacrylamide). Estruturas obtidas em Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

Os géis de poli(acrilamida) devem ser usados em poços com temperaturas abaixo de 90 °C, pois em temperaturas mais altas ocorre hidrólise térmica dos grupos amida levando a sinérese do gel, que se trata da expulsão de água pela diminuição do volume do gel, aumentando a densidade de ligações cruzadas (FATHIMA et al., 2018; MA et al., 2015; PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). Na maior parte dos estudos utilizando poli(acrilamida), o grau de hidrólise se encontra entre 10 e 35% (CHUNG et al., 2011). Um grau de hidrólise mais alto gera sistemas mais viscosos, pois a cadeia principal do polímero apresenta cargas eletrostáticas mais fortes o que leva à repulsão eletrostática e alongamento da cadeia em água. O

grau de hidrólise elevado pode gerar problemas em relação à solubilidade em salmouras com altas concentrações de cátions divalentes, pois os ânions carboxilatos gerados na hidrólise da poliacrilamida interagem com os cátions divalentes levando à precipitação da HPAM (CHUNG et al., 2011; MANRIQUE et al., 2012; REICHENBACH-KLINKE et al., 2011; WEVER; PICCHIONI; BROEKHUIS, 2011). A mitigação da degradação da poliacrilamida é uma área de foco para melhorar o desempenho dos hidrogéis poliméricos para o controle de conformidade (FATHIMA et al., 2018). De acordo com Nguyen e colaboradores (NGUYEN et al., 2014) existem diversos mecanismos pelos quais a poliacrilamida pode sofrer degradação, dentre eles por meio de radicais livres, vias mecânicas, térmicas, biológicas e oxidativas. Durante o bombeamento pode ocorrer cisalhamento das cadeias moleculares levando à degradação mecânica da poliacrilamida e devido à clivagem de ligações poliméricas, que podem ocorrer em temperaturas elevadas, as cadeias poliméricas se tornam acessíveis a ataques por radicais na presença de oxigênio, H₂S e íons Fe²⁺ (NGUYEN et al., 2014). Embora a poliacrilamida seja considerada de baixa toxicidade para seres humanos, animais e plantas, o monômero acrilamida é uma neurotoxina reconhecida e um possível carcinógeno, que pode ser absorvido por meio da pele ou por inalação. Pesquisas indicam que microrganismos presentes naturalmente em solos, sedimentos e corpos d'água são capazes de degradar a acrilamida, convertendo-a em compostos não prejudiciais, como amônia e ácido acrílico, em períodos que podem variar de dias a meses. No solo, a degradação total pode ocorrer em até 5 dias em condições aeróbicas, enquanto em ambientes aquáticos, esse processo leva cerca de 2 semanas. Apesar de sua biodegradabilidade, é fundamental realizar um monitoramento rigoroso do seu descarte para evitar possíveis contaminações ou liberações perigosas (XIONG et al., 2018a).

No setor de petróleo e gás, o tratamento das águas residuais provenientes do processo de fraturamento e recuperação de petróleo representa um desafio considerável. A prática predominante tem sido o armazenamento e a reutilização dessas águas. Contudo, os resíduos da poliacrilamida podem comprometer a permeabilidade das fraturas e dos poros. Há diversas tecnologias promissoras para remover ou degradar esse polímero, como processos de oxidação e combinações de hidrólise-coagulação com biorreatores de membrana, que são capazes de reduzir as concentrações de PAM em mais de 95%. No entanto, os custos dos pré-tratamentos,

especialmente para a remoção da PAM, ainda precisam ser avaliados para identificar as soluções mais eficientes e economicamente viáveis (XIONG et al., 2018a).

Em hidrogéis à base de poliacrilamida as ligações covalentes são formadas entre os grupos amida do polímero e os grupos funcionais dos agentes orgânicos de reticulação. Alguns dos compostos orgânicos já utilizados são fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído, hidroquinona-hexametilenotetramina, N,N'-metilenobisacrilamida e a polietilenoimina (PEI) (GHRIGA et al., 2019; ZHU et al., 2017a). Os hidrogéis formados por reticulação orgânica são frequentemente obtidos utilizando a poliacrilamida (PAM), a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e também utilizando copolímeros de poliacrilamida como PAM – NVP, PAM – AMPS ou PAM – tBA (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). Chang e colaboradores (PING W. CHANG, WATERFORD; GORDON D. GRUETZMACHER; CLIFFORD N. MELTZ, BOTH OF GALES FERRY; ROCCO A. TOTINO, WATERFORD, 1984) desenvolveram na década de 1980 os primeiros géis reticulados organicamente utilizando poliacrilamida e como agentes de reticulação os compostos resorcinol-formaldeído e fenol-formaldeído (PING W. CHANG, WATERFORD; GORDON D. GRUETZMACHER; CLIFFORD N. MELTZ, BOTH OF GALES FERRY; ROCCO A. TOTINO, WATERFORD, 1984). Nos anos subsequentes outros autores propuseram sistemas reticulados por fenol-formaldeído obtendo géis bastante estáveis reticulados a partir da reação do fenol com o formaldeído e grupos amida da PAM, e as aplicações no controle de conformidade mostraram resultados satisfatórios (BRYANT et al., 1998; MORADI-ARAGHI, 2000). Porém, na atualidade esses sistemas são menos utilizados principalmente por causa das características carcinogênicas do formaldeído e à toxicidade alta do fenol (CHUNG et al., 2011). Alguns autores (FANG et al., 2017; LIU et al., 2016; SENGUPTA; SHARMA; UDAYABHANU, 2014) relataram a utilização da Hidroquinona (HQ) e Hexametilenotetramina (HMTA) para substituir o fenol-formaldeído, sendo a HMTA um derivado menos tóxico do formaldeído, e foram obtidos sistemas com estabilidade térmica, resistência mecânica e tempos de gelificação apreciáveis para aplicação no controle de conformidade (FANG et al., 2017; LIU et al., 2016; SENGUPTA; SHARMA; UDAYABHANU, 2014). Porém, uma das limitações desses sistemas é o fato do HQ em altas concentrações ser prejudicial à vida aquática (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b).

Dentre os agentes de reticulação orgânicos destaca-se a polietilenoimina (PEI) que surgiu como uma alternativa de reticulador orgânico ecologicamente correto (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). A polietilenoimina é um polímero ramificado que contém grupos terminais de amina primária, unidades lineares de amina secundária e unidades ramificadas de amina terciária (Figura 6). Possui baixo peso molecular quando comparada a outros polímeros, com valores variando entre 0,8 e 750 kg mol⁻¹ (GHRIGA et al., 2019). Os grupos primários e secundários podem sofrer protonação dependendo do pH da solução, conferindo um caráter catiônico à molécula. Este polímero possui diversas aplicações e já foram relatados estudos de uso da PEI para captura de dióxido de carbono, tratamento de água e aplicações na química medicinal. O caráter nucleofílico da molécula é o principal fator que a tornou altamente utilizada na reticulação de géis poliméricos (GHRIGA et al., 2019).

A reticulação de géis a base de PAM e PEI é gerada por ligações covalentes entre os grupos amida da PAM e os grupos funcionais da PEI, formando géis resistentes e estáveis em altas temperaturas e salinidade. O mecanismo de reticulação ocorre por meio de reações de transamidação, nas quais o nitrogênio da PEI ataca a carbonila do grupo amida da PAM em uma reação de substituição nucleofílica, formando ligações covalentes, como pode ser observado na Figura 6 (AL-MUNTASHERI, 2012; JIA et al., 2012b; ZHAO et al., 2011).

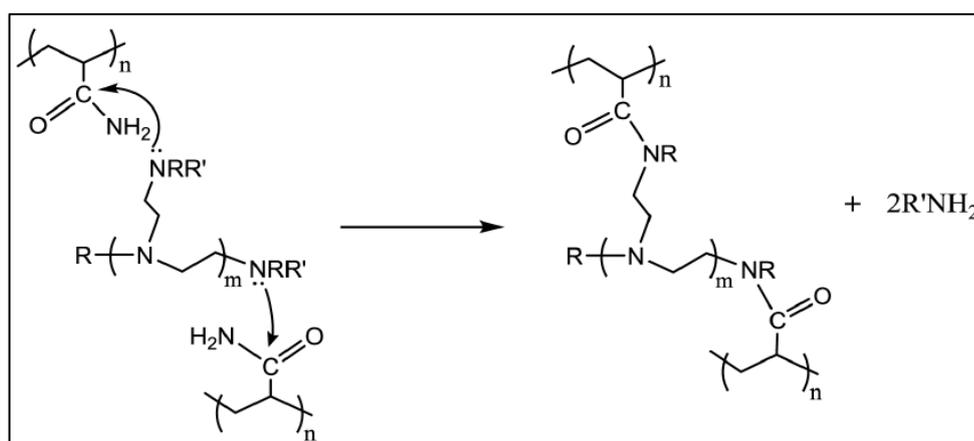


Figura 6. Mecanismo da reação de transamidação entre a polietilenoimina (PEI) e a poliacrilamida (PAM) gerando as reticulações que formam a estrutura tridimensional. Mecanismo de reticulação retirado de Ma e colaboradores (MA et al., 2017).

Hardy e colaboradores (HARDY et al., 1999) obtiveram o primeiro sistema de gel reticulado por PEI. O gel era composto por copolímero acrilamida-acrilato de butila e polietilenoimina (PAM-tBA/PEI) e os autores estudaram a estabilidade térmica e a cinética de gelificação sob efeito de variações de pH (HARDY et al., 1999). Os sistemas de hidrogéis de HPAM e PEI foram explorados em diversos trabalhos (HASHMAT et al., 2016; JAYAKUMAR; LANE, 2012; JIA et al., 2012b) e as principais conclusões são acerca da influência da concentração da PEI e do peso molecular e concentração da HPAM no tempo de gelificação, estabilidade térmica e resistência à salinidade dos sistemas. Resultados promissores foram encontrados para aplicação em controle de conformidade em campos petrolíferos (HASHMAT et al., 2016; JAYAKUMAR; LANE, 2012; JIA et al., 2012b).

Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2018) obtiveram um termopolímero a base de ácido 2-acrilamida-2-tetradecil etil sulfônico (AMC16S), Acrilamida (AM) e Ácido Acrílico (AA) reticulado com PEI. Os autores estudaram o tempo de gelificação, a força-gel e a estabilidade térmica em condições de alta salinidade para aplicação no controle de conformidade. O sistema obtido apresentou uma boa resistência ao cisalhamento, o que o torna interessante para o bloqueio de regiões mais profundas do reservatório (ZHANG et al., 2018). Hidrogéis formados por termopolímero (AM – AMPS – NVP) reticulados com PEI foram estudados por Zhu e colaboradores (ZHU et al., 2019) que demonstraram a influência da concentração de massa molar do polímero e do agente de reticulação no tempo de gelificação e na força-gel a uma temperatura de 150 °C (ZHU et al., 2019). Tessarolli e colaboradores (TESSAROLLI et al., 2019) relataram hidrogéis formados a base de acrilamida, PEI e bentonita, testando diversos sistemas com PAM, HPAM, PAM – AMPS e PAM – AMPS – NVP e verificaram que a estrutura química do polímero influencia fortemente as propriedades dos hidrogéis e que o sistema mais promissor para utilização em controle de conformidade foi o hidrogel obtido com o terpolímero PAM – AMPS – NVP (TESSAROLLI et al., 2019). O efeito da temperatura, pH, salinidade e proporção PAM/PEI na força-gel foi estudado por El-Karsani e colaboradores (EL-KARSANI et al., 2015), os quais relataram um módulo de armazenamento de 1087 Pa para um gel obtido a 150 °C, que é considerado um valor alto em comparação com outros sistemas de géis reticulados com PEI (EL-KARSANI et al., 2015).

Mohamed e colaboradores (MOHAMED et al., 2015) introduziram um método baseado na utilização de géis de PAM/PEI emulsionados, os quais possuem a capacidade de reduzir seletivamente a permeabilidade à água. Os géis são emulsionados em uma fase oleosa a partir de um surfactante e quando o sistema atinge o meio poroso a emulsão é dividida na fase aquosa, que é responsável pela formação do gel, e na fase oleosa que se move (MOHAMED et al., 2015). Os géis emulsionados apresentaram características e resultados diferentes dos géis tradicionais de reticulação *in situ*, e o estudo da cinética de gelificação mostra taxas de reticulação bastante lentas e uma força-gel menor (GHRIGA et al., 2019). Mohamed e colaboradores (MOHAMED et al., 2018) realizaram um estudo acerca da cinética de gelificação e a força gel da PAM reticulada com PEI emulsionada em uma fase oleosa. Verificou-se que o módulo de armazenamento dos géis emulsionados aumenta em 29% quando a temperatura é elevada de 120 para 150 °C. Uma das conclusões importante dos autores é que o módulo de armazenamento diminuiu na presença de sais e que a salinidade elevada da água leva a uma resistência menor do gel e maior tempo de gelificação. O aumento do tempo de gelificação é explicado pela formação de domínios de gel isolados que geram limitações na transferência de calor para o gel emulsionado devido à presença da camada de óleo (MOHAMED et al., 2018).

No estudo realizado por Al-Muntasheri e colaboradores (AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2007) foi comparado o processo de gelificação de sistemas formados por PAM/PEI e PAM-tBA/PEI, onde foi utilizada a proporção 7:1 (m/m) entre polímero e PEI. O estudo foi realizado em água destilada e o envelhecimento dos géis foi feito a 120 °C. A principal conclusão deste trabalho foi que a PAM possui maior número de sítios reativos que a PAM-tBA, uma vez que, o tempo de gelificação do sistema PAM/PEI foi menor (AL-MUNTASHERI; NASR-EL-DIN; ZITHA, 2007). ElKarsani e colaboradores (ELKARSANI et al., 2015) examinaram a estabilidade térmica de um gel PAM/PEI a 150 °C em diferentes meios. As amostras que foram preparadas em água do mar apresentaram maior estabilidade em comparação com as amostras preparadas em água destilada e de campo. A avaliação dos géis em altas temperaturas foi feita por meio de experimentos de reologia dinâmica e inundação de núcleos de arenito e carbonato. A redução da permeabilidade obtida foi de ~94% por um período de duas semanas (ELKARSANI et al., 2015). Uma das estratégias para melhorar a estabilidade térmica e resistência à salinidade dos géis de PAM é a

copolimerização da acrilamida com outros monômeros para gerar um efeito de blindagem dos grupos amida da PAM diminuindo a geração de ânions carboxilatos na estrutura polimérica (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020b). Na literatura já foram relatados diversos monômeros, como acrilato de tert-butila (tBA), ácido 2-acrilamida-metilpropano sulfônico (AMPS) ou seu sal 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio (Na-AMPS) e vinilpirrolidona (VP) (EL-KARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014; ZHANG et al., 2018).

Como dito anteriormente, é importante garantir que o tempo de gelificação seja controlado para evitar custos adicionais no bombeamento e garantir que a reticulação ocorra quando a solução gelificante esteja no local desejado (ZHU; BAI; HOU, 2017). Uma das formas de atrasar a gelificação é a utilização de agentes de retardação. Alguns compostos já foram testados para este fim, como nanopartículas de PEI/DS (polietilenoimina/sulfato de dextrana), cloreto de amônio, cloreto de sódio, carbonato de sódio e poliaminoácido. A escolha do agente de retardação correto deve levar em consideração as condições do reservatório (FATHIMA et al., 2018). De acordo com El-Karsani e colaboradores (EL-KARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014) carbonato de sódio foi considerado incompatível com salmouras de alta salinidade (EL-KARSANI; AL-MUNTASHERI; HUSSEIN, 2014). Uma outra preocupação está relacionada aos efeitos ambientais que podem ser provocados por esses agentes em aquíferos próximos aos campos petrolíferos (FATHIMA et al., 2018). El-Karsani e colaboradores (EL-KARSANI et al., 2014) relataram a diferença provocada por agentes de retardo de gelificação em sistemas PAM/PEI. A principal observação deste estudo foi o aumento no tempo de gelificação e uma diminuição da força gel, principalmente quando foi utilizado o NH_4Cl como agente de retardação (EL-KARSANI et al., 2014). Jayakumar e Lane (JAYAKUMAR; LANE, 2013) utilizaram o ácido 2-acrilamida-metilpropanossulfônico (AMPS) como agente de retardação para hidrogéis do tipo HPAM-PEI-AMPS e conseguiram um aumento de 13 horas para 120 horas no tempo de gelificação (JAYAKUMAR; LANE, 2013).

A otimização de custos, a estabilidade dos géis nas condições severas dos poços e atenuação de potenciais efeitos ambientais são os principais desafios da implementação bem-sucedida da tecnologia de géis poliméricos no controle de conformidade e, além disso, os géis precisam ser compatíveis com a superfície da rocha (BRYANT et al., 1998). A composição do sistema gelificante e as condições do

reservatório são determinantes no tempo para transição da solução viscosa injetada para o hidrogel reticulado (YAVARI-GOHAR et al., 2010; ZHU et al., 2017b). Desta forma, na obtenção dos hidrogéis deve-se levar em consideração algumas condições do reservatório onde o sistema será aplicado, como a salinidade, pH, temperatura, dureza, permeabilidade da zona alvo e litologia da formação do reservatório (MANRIQUE et al., 2012; ZHU et al., 2018).

CAPÍTULO 4: REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz (do inglês DLS, Dynamic Light Scattering), também conhecido como espectroscopia de correlação de fótons, é utilizado na determinação do tamanho de partículas ou da distribuição de tamanho de partículas (ou moléculas) dispersas em uma suspensão coloidal (HASSAN; RANA; VERMA, 2015; HOO et al., 2008). Ao longo dos anos o espalhamento de luz se tornou uma ferramenta importante na caracterização do comportamento de difusão de partículas em solução e sua utilização levou a uma série de descobertas por parte dos estudiosos. Em 1905, Einstein estabeleceu a teoria do movimento browniano para explicar o movimento de partículas em uma solução. De acordo com esta teoria, as partículas são submetidas a forças aleatórias que surgem da colisão com as moléculas do solvente resultando em deslocamentos médios, os quais elevados ao quadrado são proporcionais ao tempo (BHATTACHARJEE, 2016b; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016). O movimento browniano depende, além do tamanho das partículas, da temperatura e viscosidade do solvente. Por isso, o controle da temperatura durante o experimento é essencial para a validade dos resultados (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

O princípio de funcionamento da técnica pode ser entendido a partir da análise de um feixe de luz monocromático que incide sobre uma cubeta contendo uma suspensão coloidal (Figura 7). Ao atravessar a cubeta, a luz se espalha em todas as direções em função do tamanho e da forma das partículas e a intensidade de espalhamento é registrada por um detector (BRITO et al., 2020; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

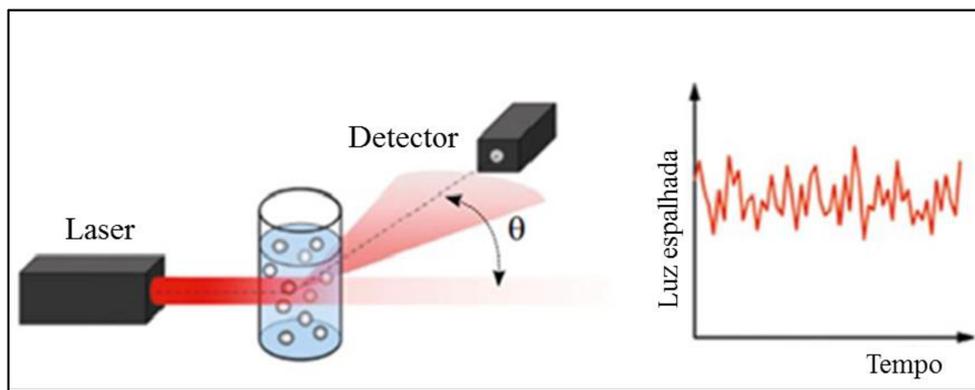


Figura 7. Esquema representativo de um sistema de medição DLS. A amostra está contida em uma cubeta e a luz espalhada do laser incidente pode ser detectada em diferentes ângulos. Figura extraída e adaptada de: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/os-principios-da-dispersao-de-luz-dinamica/> Acesso em: 30 de abril de 2024.

A luz espalhada de diferentes partículas pode sofrer interferências construtivas ou destrutivas que variam com o tempo e são responsáveis pela geração das alterações na intensidade da luz dispersa (BRITO et al., 2020). As interferências construtivas produzem os sinais detectáveis e quando as flutuações de intensidade da luz espalhada são analisadas é possível determinar o coeficiente de difusão translacional (D_{τ}), o qual está relacionado ao tamanho hidrodinâmico das macromoléculas, pois ao monitorar o movimento em um determinado intervalo de tempo observa-se que as partículas grandes sofrem difusão mais lentamente e ocupam posições semelhantes em diferentes tempos, já as partículas menores se movem mais rapidamente e não adotam uma posição específica (BHATTACHARJEE, 2016b; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016). O coeficiente de difusão D_{τ} é dado pela relação de Stokes-Einsten (Equação 2) (XIA et al., 2012).

$$D_{\tau} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (2)$$

Onde k_B representa a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η a viscosidade do solvente e R o raio hidrodinâmico (XIA et al., 2012). Assumindo que as partículas possuem uma forma esférica, pode-se utilizar a relação de Stokes-Einsten para o cálculo do diâmetro hidrodinâmico das partículas em equilíbrio térmico com o solvente. O diâmetro hidrodinâmico surge da associação da partícula à contra-íons e das camadas de hidratação em torno das partículas que se difundem juntamente com estas (BHATTACHARJEE, 2016b; XIA et al., 2012). A técnica se torna mais precisa quanto menor as diferenças de tamanho entre as partículas e o diâmetro

hidrodinâmico determinado pode variar com a força iônica da solução e com as características da superfície das partículas (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

4.2 Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS)

A estabilidade coloidal de dispersões pode ser avaliada a partir de medidas de potencial zeta (ζ). Quando as cargas elétricas presentes na superfície de partículas que formam uma dispersão coloidal são suficientes para promover repulsão eletrostática entre elas, ocorre o impedimento da agregação e sedimentação, levando a uma maior estabilidade coloidal. Desta forma, os valores de potencial zeta levam em consideração a magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre partículas em diferentes meios de dispersão (BHATTACHARJEE, 2016b; KASZUBA et al., 2010). Em uma suspensão coloidal, a concentração de contra-íons é maior na camada mais próxima da superfície das partículas carregadas, conhecida como camada de Stern (Figura 8). Para além desta camada, os efeitos eletrostáticos que surgem por causa das cargas superficiais das partículas, diminuem, seguindo a lei de Debye (CHEN et al., 2013). Essa distribuição não homogênea de íons conduz a formação de uma dupla camada elétrica (Figura 8) (DELGADO et al., 2007).

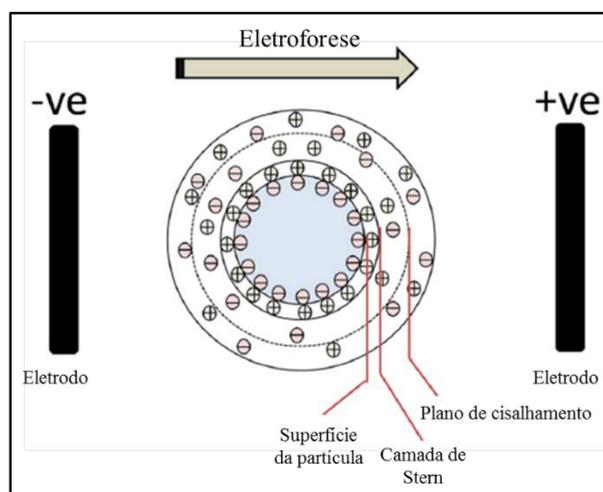


Figura 8. Representação da dupla camada elétrica formada em uma partícula carregada negativamente. Figura adaptada de Bhattacharjee (BHATTACHARJEE, 2016b).

Matematicamente, o efeito eletrostático se estende até o infinito, porém experimentalmente já foi confirmado que ele permanece até alguns nanômetros de distância em relação à superfície das partículas (BHATTACHARJEE, 2016b). A

composição da dupla camada pode variar de acordo com a força iônica, pH e concentração de partículas na suspensão. O princípio que rege a medição indireta do potencial zeta é a eletroforese. Ao ser aplicado um campo elétrico ocorre a movimentação das partículas carregadas em direção ao eletrodo de carga oposta (Figura 8) (BHATTACHARJEE, 2016b; MONTES RUIZ-CABELLO et al., 2014). O plano hipotético presente como uma interface entre as partículas em movimento e a camada de dispersante é chamado de plano de cisalhamento e o potencial nessa interface fluido-partícula é o potencial zeta (ζ) (Figura 8) (VIDAL-IGLESIAS et al., 2012). O potencial zeta é deduzido a partir da medida da mobilidade eletroforética (μ_e) de partículas carregadas que sofrem a atuação de um campo elétrico, pois não pode ser medido diretamente e a mobilidade eletroforética mensura a rapidez do movimento das partículas presentes na dispersão coloidal. Quanto maior a carga superficial ou maior o campo elétrico aplicado maior será a velocidade com que as partículas irão se mover (BHATTACHARJEE, 2016b). Para a dedução do potencial zeta (ζ) a partir da mobilidade eletroforética (μ_e) é utilizada a Equação de Henry (Equação 3) (BHATTACHARJEE, 2016b).

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (3)$$

Onde ε_r é a permissividade relativa, ε_0 é a permissividade no vácuo, $f(Ka)$ a função de Henry e η é a viscosidade na temperatura experimental (BHATTACHARJEE, 2016b). A carga superficial da partícula pode ser determinada de maneira qualitativa a partir das medidas de potencial zeta, sendo o principal parâmetro que afeta a estabilidade de dispersões (BHATTACHARJEE, 2016b; VIDAL-IGLESIAS et al., 2012). A formação de aglomerados altera as características físicas da suspensão e por isso é interessante o controle das cargas presentes na superfície das partículas, o que pode ser feito a partir da alteração de pH, entre outros (KASZUBA et al., 2010).

No espalhamento de luz eletroforético um laser incidente em uma cubeta com dois eletrodos é espalhado pelas partículas móveis durante a eletroforese, quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada. A frequência da luz espalhada é diferente da frequência do laser incidente e essa diferença é proporcional à velocidade das partículas em suspensão (deslocamento Doppler) (BHATTACHARJEE, 2016b). A Figura 9 mostra um esquema que ilustra o funcionamento da técnica.

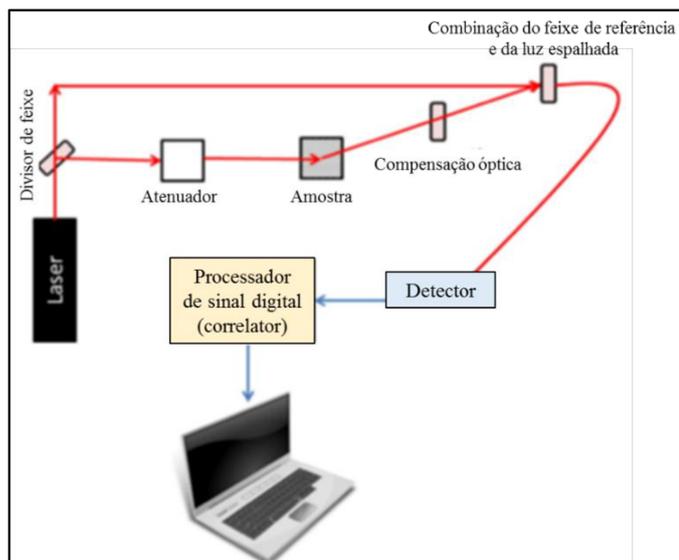


Figura 9. Representação esquemática da instrumentação utilizada para medição de potencial zeta por espalhamento de luz eletroforético. Figura adaptada de Bhattacharjee (BHATTACHARJEE, 2016b).

O feixe do laser é dividido em dois, onde um é direcionado para a amostra e o outro é mantido como feixe de referência. A combinação da luz espalhada pela amostra com o feixe de referência determina o deslocamento Doppler. A velocidade da partícula é obtida do deslocamento Doppler e a medida do potencial zeta é realizada a partir de diversas equações matemáticas, as quais podem ser encontradas no trabalho de Bhattacharjee (BHATTACHARJEE, 2016b). O DLS e a medida de potencial zeta geralmente são utilizados em conjunto e diversos equipamentos foram desenvolvidos de modo a fornecerem medições integradas de DLS e potencial zeta (ITO et al., 2004)

4.3 Reologia

Para o entendimento do processo de gelificação é fundamental o conhecimento da reologia dos materiais. A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria frente à aplicação de uma força ou deformação (BARNES; HUTTON; WALTERS F.R.S., 1993; PRICL, 1995). Algumas propriedades dos materiais, como a massa molar, ramificações da cadeia polimérica, interações polímero-solvente e rigidez da cadeia influenciam o comportamento reológico dos polímeros (BARNES; HUTTON; WALTERS F.R.S., 1993; SHAW, 1975). Um gel possui um comportamento conhecido como comportamento viscoelástico, tendo características de um sólido elástico puro e de um líquido puramente viscoso (fluido). Quando aplicada uma tensão tangencial em um sólido elástico e em um fluido, os

fluidos ideais deformam-se imediatamente sofrendo escoamento indefinidamente e dissipando a energia necessária para a deformação, e ao cessar a aplicação da tensão o material não recupera sua forma original (JAMES F. STEFFE, 1996); já os sólidos elásticos deformam-se de maneira parcial até um equilíbrio estático ser alcançado, a energia de deformação é armazenada e quando a tensão deixa de ser aplicada o material volta a sua forma original (BARNES; HUTTON; WALTERS F.R.S., 1993; JAMES F. STEFFE, 1996).

Para caracterizar o comportamento reológico de materiais viscoelásticos é necessário apresentar os conceitos referentes aos fluidos viscosos e aos sólidos elásticos. A Figura 10 mostra uma representação esquemática de um fluido contido entre duas placas planas paralelas.

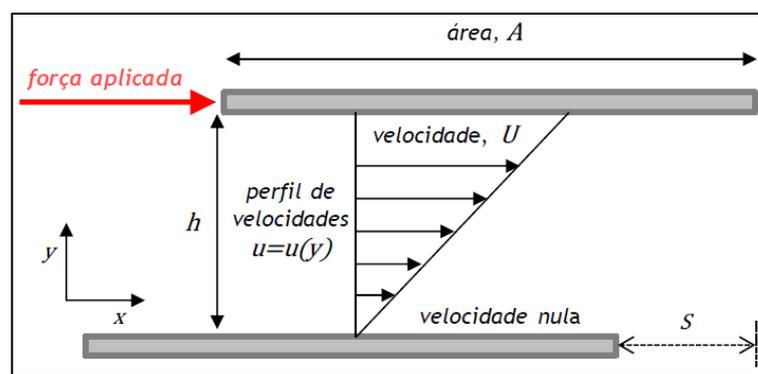


Figura 10. Representação esquemática do modelo das duas placas paralelas. Esquema obtido no trabalho de Moura (MOURA, 2014).

As placas estão separadas por uma distância h e a placa inferior se encontra estacionária. Ao aplicar uma força tangencial à placa superior ela adquire uma velocidade constante devido a geração de uma força com a mesma intensidade, porém de sentido oposto, esta força surge do atrito interno do fluido, sendo S o desvio que a placa superior sofre (MOURA, 2014). A força aplicada tangencialmente sobre uma determinada área é conhecida como a tensão de cisalhamento e sua unidade é o Pascal (N m^{-2}) (SCHRAMM, 1994). Quando a força é aplicada, nas regiões mais próximas da placa as camadas de fluido adquirem a mesma velocidade da placa e é gerado um gradiente de velocidade através das camadas do fluido, na direção y , que é chamado de velocidade de deformação. Essa velocidade pode chegar a zero na camada ligada a placa inferior. Este comportamento surge da resistência interna do fluido, ou seja, da sua viscosidade (SCHRAMM, 1994). Desta forma, a viscosidade é

um reflexo da resistência de um fluido ao escoamento, sendo uma medida da intensidade de agitação entre as partículas de compõem um fluido, e a taxa de cisalhamento indica a velocidade com que o líquido escoo quando é aplicada uma tensão de cisalhamento (BARNES; HUTTON; WALTERS F.R.S., 1993; SCHRAMM, 1994).

No caso dos sólidos, o comportamento elástico tem uma relação de dependência com as forças intermoleculares presentes na sua estrutura e ao aplicar uma tensão ocorre compressão ou expansão das ligações entre as moléculas originando um armazenamento de energia. Se a tensão deixa de ser aplicada a energia armazenada é liberada e o material volta a forma original (MOURA, 2014; SCHRAMM, 1994). Como esse processo acontece de maneira instantânea, o tempo se torna uma variável irrelevante e diferentemente dos líquidos, onde é observada a relação entre a tensão de cisalhamento e a velocidade de deformação, quando se considera um sólido entre as placas paralelas é obtida uma relação direta entre a tensão de cisalhamento e a deformação. Nos líquidos o escoamento permanece durante todo o período em que a tensão é aplicada, sendo o seu comportamento reológico uma função da tensão e do tempo de duração (MOURA, 2014).

Os fluidos podem ser classificados em Newtonianos e não Newtonianos, de acordo com a relação entre a tensão de cisalhamento e a velocidade de deformação, tendo seu comportamento reológico podendo ou não ser descrito pela lei de Newton (Equação 4) (MOURA, 2014).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

Onde τ representa a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ a velocidade de deformação e η é a constante de proporcionalidade, a qual representa a viscosidade (MOURA, 2014). Os fluidos não Newtonianos são caracterizados pela ausência de uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a velocidade de deformação; a viscosidade é denominada como viscosidade “aparente” e o comportamento desses fluidos pode ser dependente ou independente do tempo. Os fluidos viscoelásticos são um tipo de fluido não Newtoniano que apresentam características intermediárias entre sólidos elásticos e fluidos viscosos (SCHRAMM, 1994). Os materiais viscoelásticos possuem uma componente viscosa regida pela lei de Newton para a viscosidade e uma componente elástica consoante com a lei de Hooke (Equação 5). Uma vez submetidos a uma

tensão constante sofrem escoamento, porém armazenam uma parte da energia e podem restaurar parcialmente a forma inicial quando a tensão aplicada é interrompida (BARNES; HUTTON; WALTERS F.R.S., 1993; SCHRAMM, 1994).

$$\tau = E \gamma \quad (5)$$

Onde E é conhecido por módulo de Yang. Testes oscilatórios em regime dinâmico podem ser realizados em um reômetro para o estudo da dependência das propriedades viscoelásticas de géis com o tempo. No reômetro pode ser aplicada uma tensão ao material presente entre placas paralelas, onde uma das placas sofre um movimento oscilatório sinusoidal de frequência angular (ω). Nesse tipo de análise dinâmica oscilatória as tensões são aplicadas de maneira a evitar alterações da estrutura do material, sendo uma análise não destrutiva (MOURA, 2014). Essa medida torna possível a quantificação do grau de caráter líquido ou sólido de um determinado sistema, o qual é representado através dos módulos de perda (G'') e armazenamento (G'), respectivamente. O módulo de armazenamento (G') é uma medida da elasticidade e energia armazenada quando uma força é aplicada. A perda da energia utilizada quando uma força é aplicada sobre um líquido é representada pelo módulo de perda ou viscoso (G''), sendo essa energia convertida sobretudo em energia térmica (MARCEL; DEKKER, 1995). Estes dois módulos compõem o módulo de cisalhamento complexo (G^*) ou módulo de rigidez (Equação 6), o qual determina a resistência total de um sistema gelificante à deformação máxima aplicada (MARCEL; DEKKER, 1995).

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (6)$$

No estudo do comportamento reológico de um sistema também é interessante analisar a viscosidade complexa, a qual representa a resistência total ao fluxo, sendo a razão entre o módulo complexo (G^*) e a frequência angular (ω) (Equação 7) (MARCEL; DEKKER, 1995; MOURA, 2014).

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (7)$$

Nestes testes a gama de frequências utilizada é selecionada de modo que a razão entre a deformação e a tensão sejam independentes da amplitude da variável utilizada, e a região onde observa-se essa relação linear entre a deformação sofrida pelo material e a pressão exercida sobre este é conhecida como região de

comportamento viscoelástico linear (BARNES; HUTTON; WALTERS F.R.S., 1993; MARCEL; DEKKER, 1995).

Para o estudo do comportamento viscoelástico do material também é avaliada a tangente de dissipação ($\tan(\delta)$), que se trata da razão entre o módulo de perda (G'') e o módulo de armazenamento (G') e é uma medida do grau de viscoelasticidade de um determinado material, ou seja, a partir da análise da tangente de dissipação é possível determinar se o comportamento do material é mais semelhante ao de um sólido elástico ou de um líquido viscoso (MOURA, 2014). O equilíbrio entre os dois tipos de comportamento é caracterizado pela igualdade dos módulos, $\tan(\delta) = 1$, onde pode ser analisada a transição sol-gel e a determinação do ponto de gelificação para uma determinada frequência de oscilação. A partir deste ponto o caráter elástico prevalece em relação ao caráter viscoso (JOB et al., 2007; WENG; CHEN; CHEN, 2007). Quando o gel é formado ocorrem mudanças nas propriedades físicas e viscoelásticas do sistema como, por exemplo, a perda ou redução da capacidade de escoamento. Desta forma, o ponto onde ocorre a gelificação também pode ser observado de maneira macroscópica a partir de métodos como o “método do tubo invertido” (SUN; SOHN; JEONG, 2006).

O estudo das propriedades viscoelásticas de um gel torna possível a análise da influência de fatores físico-químicos, como a concentração de um polímero ou do agente de reticulação, a temperatura, o pH e o mecanismo de gelificação (LIN-GIBSON et al., 2003). O foco principal da maior parte dos trabalhos é a avaliação dos aspectos conformacionais e de estabilidade da rede tridimensional formada durante o processo de gelificação (MOURA, 2014). Os testes de varrimento em frequência permitem a medida dos módulos de perda G'' e armazenamento G' em diferentes frequências de oscilação, sendo possível caracterizar as variações das funções viscoelásticas, fornecendo uma espécie de “espectro” mecânico dos materiais em estudo (MOURA, 2014; SCHRAMM, 1994). Na Figura 11 podem ser observados os comportamentos reológicos típicos de três diferentes sistemas.

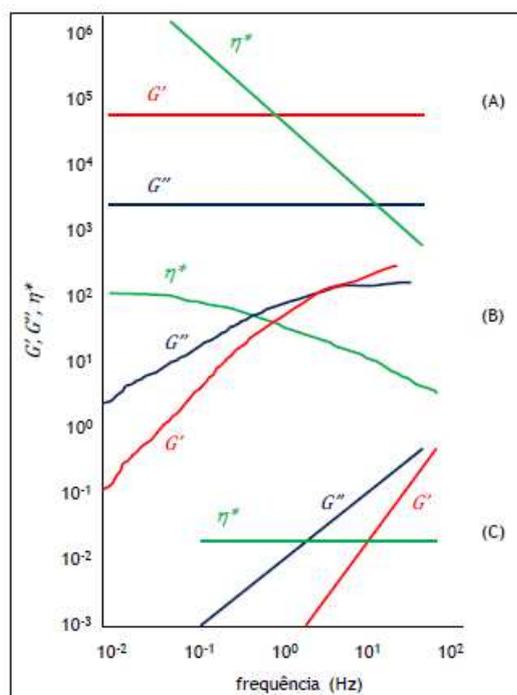


Figura 11. Representação de um teste de varrimento em frequência para três sistemas: (a) gel polimérico; (b) solução polimérica concentrada; e (c) solução polimérica diluída. Figura adaptada de Moura (MOURA, 2014).

Na Figura 11a, onde é representado um gel forte, nota-se que o módulo de armazenamento G' é maior que o módulo de perda G'' e ambos são independentes da frequência na faixa analisada, o que indica que o caráter sólido é predominante nesse material tendo uma viscosidade complexa (η^*) decrescente em relação ao aumento da frequência angular. A Figura 11b mostra que para um gel mais fraco, ou para uma solução polimérica concentrada, o módulo de G'' é maior que o módulo G' para frequências mais baixas e com o aumento da frequência os módulos se cruzam e o material passa a apresentar um maior caráter sólido, e como ressaltado anteriormente, na faixa em que ocorre o cruzamento é situado o ponto de gelificação. Uma solução diluída tem seu comportamento reológico representado na Figura 11c, onde pode-se observar que quanto menor a frequência, menor é o módulo de armazenamento em relação ao módulo de perda e a viscosidade complexa (η^*) apresenta variação mínima com a frequência (MARCEL; DEKKER, 1995).

CAPÍTULO 5: METODOLOGIA

5.1 Materiais e métodos

Neste trabalho foi utilizada poliacrilamida (PAM) com massa molar de 25000 kg.mol⁻¹, fornecida pela empresa SNF BRASIL COMERCIAL QUÍMICA EIRELI. Polietilenoimina (PEI) com massa molar ponderal média (Mw) de 25x10⁶ g.mol⁻¹, fornecida pela Sigma-Aldrich. Salmoura sintética com a seguinte composição: KCl (1633 ppm), CaCl₂.2H₂O (2439 ppm), MgCl₂.6H₂O (14546 ppm), KBr (253 ppm), Na₂SO₄ (408 ppm) e NaCl (76915 ppm). Os sais KCl, CaCl₂.2H₂O, MgCl₂.6H₂O, KBr e NaCl foram adquiridos da Êxodo Científica e o sal Na₂SO₄ foi adquirido da Neon. Nanopartículas de TiO₂ foram preparadas conforme relatado em nosso trabalho anterior (ALMEIDA et al., 2020). Nanotubo de carbono oxidado (CNTox) e óxido de grafeno (GO) foram fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais do CTNano/UFMG. Os CNT foram oxidados utilizando tratamento ácido com solução de H₂SO₄ / HNO₃ (3:1) em ultrassom com agitação de 430 rpm e na temperatura de 70 °C durante 50 minutos. A proporção de CNT:ácidos utilizada foi em torno de 70 g L⁻¹. A lavagem e a separação dos CNT oxidados foi realizada com água deionizada e centrifugação até atingir o pH neutro, com posterior secagem em estufa a 100 °C. Os CNT oxidados apresentam distribuição de comprimento de até 30 µm (comprimento médio de 6 µm por média aritmética e de 12 µm por média ponderada). A obtenção de GO ocorreu utilizando o método de oxidação/esfoliação a partir de grafite mineral. A oxidação do grafite foi realizada utilizando 80 g do mineral moído, 160 g de KMnO₄ e 1,44 L de H₂SO₄. Utilizou-se banho de ultrassom a 45 °C e foram acrescentados 1,6 L de H₂O₂ ao final do processo de oxidação. Para purificação, o material foi lavado e centrifugado com HCl e água deionizada. A última etapa consistiu na esfoliação em água destilada em um banho de ultrassom a 60 °C. O óxido de grafeno foi separado por centrifugação a 4200 rpm.

5.2 Síntese de hidrogéis nanocompósitos

Na Figura 12 são apresentadas as principais etapas seguidas neste trabalho para a preparação dos hidrogéis.



Figura 12. Etapas para a síntese de hidrogéis nanocompósitos.

5.2.1 Síntese de hidrogéis PAM/PEI em diferentes proporções (m/m)

Uma solução estoque de PAM ($1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi preparada acrescentando 12g de PAM em 400g de salmoura sintética. Para completa solubilização, a solução foi agitada a 500 rpm utilizando um agitador mecânico (Ika, modelo RW 20 digital), a solução foi deixada em repouso por 24 horas. A solução de PEI ($20,6 \text{ mmol L}^{-1}$) foi obtida a partir da solubilização de 24g de PEI em 48g de água destilada sob agitação magnética por 1 hora.

Foram preparados hidrogéis de referência utilizando uma solução salina com força iônica $\mu=0,6$ adicionando quantidades específicas de PEI ($20,6 \text{ mmol L}^{-1}$) (Tabela 1) em 123,6 g de solução de PAM ($1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$) sob agitação mecânica por 30 minutos à 400 rpm, de modo a obter diferentes proporções (m/m) entre o polímero e o agente de reticulação. Os hidrogéis obtidos foram armazenados em frascos de alta resistência térmica e foi circulado N_2 dentro de cada frasco por 1 minuto. Para o estudo da estabilidade térmica dos hidrogéis os frascos foram armazenados em uma estufa na temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 100 dias.

Tabela 1. Composição dos sistemas com diferentes proporções PAM/PEI (m/m).

Amostras	Proporção PAM/PEI (m/m)	Massa da solução de PAM /g	Massa PAM /g	Massa PEI /g
P1	9:1	123,6	3,6	0,4
P2	9:2	123,6	3,6	0,8
P3	9:3	123,6	3,6	1,2
P4	9:4	123,6	3,6	1,6

5.2.2 Síntese de hidrogéis de PAM/PEI com adição dos nanomateriais: CNTox, GO e TiO₂

Foram preparadas dispersões aquosas de CNTox, GO e TiO₂ com concentração de 100 ppm, 200 ppm e 400ppm, utilizando ultrassom de ponta SONICS Vibra Cell™ (2500W), para preparação de hidrogéis com 0,5; 1,0 e 2,0% (m/m) de nanomaterial, respectivamente. Para a síntese dos hidrogéis nanocompósitos foram acrescentados 180mL de cada dispersão na solução de PEI (20,6 mM) sob agitação magnética por 15 minutos a 400 rpm. Em seguida, a mistura foi adicionada lentamente à solução de PAM (1,2 μM) sob agitação mecânica durante 30 minutos à 400 rpm, de modo que os hidrogéis resultantes apresentassem força iônica $\mu=0,6$. Também foram preparados hidrogéis com força iônica $\mu=0,0$ para caracterização físico-química e morfológica. Para obtenção das diferentes proporções (m/m) entre a PAM e PEI foram utilizadas as quantidades em massa de PEI relatadas na Tabela 1. Em seguida, os hidrogéis foram transferidos para frascos de 15mL, cada um contendo 7,5g de hidrogel. Em uma câmara seca foi circulado N₂ nos sistemas formados por hidrogéis por 1 minuto e na sequência os frascos lacrados foram armazenados em estufa na temperatura de 70 °C. Foi estudada a estabilidade térmica dos sistemas no período de 100 dias. As amostras foram denominadas neste trabalho conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Denominação das amostras de acordo com as proporções PAM/PEI (m/m) e os nanomateriais presentes nos hidrogéis.

Porcentagem de nanomaterial (%)	0,5 %	1,0%	2,0%
PAM:PEI (m/m)			
9:2	P2-CNTox-0,5 P2-GO-0,5 P2-TiO ₂ -0,5	P2-CNTox-1,0 P2-GO-1,0 P2-TiO ₂ -1,0	P2-CNTox-2,0 P2-GO-2,0 P2-TiO ₂ -2,0
9:3	P3-CNTox-0,5 P3-GO-0,5 P3-TiO ₂ -0,5	P3-CNTox-1,0 P3-GO-1,0 P3-TiO ₂ -1,0	P3-CNTox-2,0 P3-GO-2,0 P3-TiO ₂ -2,0
9:4	P4-CNTox-0,5 P4-GO-0,5 P4-TiO ₂ -0,5	P4-CNTox-1,0 P4-GO-1,0 P4-TiO ₂ -1,0	P4-CNTox-2,0 P4-GO-2,0 P4-TiO ₂ -2,0

5.3 Preparo dos géis nanocompósitos

Para o preparo dos géis nanocompósitos, os hidrogéis sintetizados passaram pelo processo de gelificação em estufa à 70 °C e foram retirados após atingirem o código de força-gel I. Os hidrogéis foram liofilizados de modo a obter os géis para a caracterização físico-química e morfológica. Foi realizada uma rampa de aquecimento de -30 a 25 °C dentro de 96 horas em vácuo numa pressão abaixo de 500 micrômetros de Hg. O equipamento utilizado foi o liofilizador Liobras LP510 pertencente ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG).

5.4 Técnicas de caracterização e preparo de amostras: Precursores, Hidrogéis e Géis

5.4.1. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para a identificação das bandas características dos grupos funcionais presentes na estrutura da PAM, PEI, CNTox, GO e TiO₂, o equipamento utilizado nas análises foi o espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier e o acessório de ATR (seleneto de zinco) pertencentes ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG).

5.4.2 Espectroscopia Raman

Foram obtidos espectros Raman do nanotubo de carbono oxidado (CNTox), do óxido de grafeno (GO), das NPs de TiO₂, para informações adicionais acerca da estrutura e composição destes nanomateriais. Foi utilizado o Espectrômetro WiTec Alpha300 com o laser de 447 nm e potência de 1mW pertencente ao CTNano/UFMG.

5.4.3 Análise térmica (TG/DTG)

A variação de massa das amostras de CNTox, GO e TiO₂ em função da temperatura foi estudada a partir da técnica de termogravimetria. Foi utilizado o equipamento TGQ5000 da TA Instruments pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química – UFMG. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

5.4.5 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e Espalhamento de luz eletroforético (ELS)

Para análise do tamanho de partícula, índice de polidispersão e para o estudo da estabilidade coloidal das nanocargas em suspensão, em diferentes valores de pH, foram utilizadas as técnicas de DLS e ELS. Foram utilizadas dispersões de 200 ppm e os valores de pH (3 a 12) foram obtidos pela adição de soluções de HCl e NaOH de diferentes concentrações. O equipamento utilizado nas medidas foi o Analisador de Partículas Anton Paar Litesizer 500, em que foi utilizada cubeta ômega Z e as medidas foram realizadas a 25 °C. O equipamento utilizado pertence ao CTNano/UFMG.

5.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas para o CNTox, GO e TiO₂ com o uso do equipamento Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV. A preparação de amostras de CNTox, GO e TiO₂ foi realizada pela deposição da dispersão dos nanomateriais em grades de cobre/carbono de 200 mesh.

5.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos géis sintetizados foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas a partir da liofilização dos hidrogéis anteriormente gelificados em estufa à 70 °C. Os géis liofilizados foram colocados em suportes (“stubs”) de MEV utilizando fita dupla-face de carbono e recobertas com ouro, para obter boa condutividade. As micrografias dos géis foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG com sistema EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de RaioX) acoplado, pertencente ao centro de microscopia da UFMG. O sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X forneceu informações sobre o teor dos componentes químicos, auxiliando na determinação da composição qualitativa das amostras.

5.4.8 Medidas reológicas

As medidas reológicas foram realizadas 24 horas após o preparo dos hidrogéis para as amostras mantidas a temperatura ambiente. Foram obtidas medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a qual foi variada entre 1 e 1000 s⁻¹. As análises foram realizadas na temperatura de 25 °C. Os módulos de

armazenamento G' e perda G'' em função da frequência angular foram obtidos a partir de ensaios de cisalhamento oscilatório sob deformação constante de 1,0%. Para os hidrogéis armazenados a 70 °C foram realizadas medidas adicionais 10 dias, 40 dias, 70 dias e 100 dias após o preparo, para o estudo da estabilidade dos sistemas. O equipamento utilizado nas medidas foi o Modular Compact Rheometer (MCR 302) da Anton Paar, com acessório de geometria cone-placa (CP50), pertencente ao CTNano/UFMG.

5.4.9 Código força-gel de Sydansk

Este método descrito no trabalho de Sydansk em 1990 (SYDANSK, 1990) é bastante utilizado para o estudo da gelificação e da força-gel dos sistemas gelificantes. Trata-se de um método simples de identificação visual e qualitativa do tempo de gelificação e da força-gel durante o processo de envelhecimento dos sistemas. A força-gel é identificada quando é realizada a inversão dos frascos contendo os sistemas gelificantes, a quantidade de hidrogel nos frascos não deve ultrapassar a metade do volume total para que a avaliação possa ser válida. A partir das características observadas, os sistemas podem ser identificados seguindo o código alfabético mostrado na Figura 13 e descrito em detalhes na Tabela 3.



Figura 13. Representação do teste de tubo invertido para análise dos códigos de força-gel de Sydansk (SYDANSK, 1990).

Tabela 3. Descrição dos códigos de força-gel de Sydansk (SYDANSK, 1990).

Código	Descrição do Gel
A	Nenhum gel detectável se formou. O gel parece ter a mesma viscosidade (fluidez) que o sistema inicial.
B	Gel de alta fluidez. O gel é ligeiramente mais viscoso que o sistema inicial.

C	Gel fluido. A maior parte do gel flui para a tampa da garrafa após a inversão.
D	Gel com fluido moderado. Uma pequena porção (cerca de 5 a 15%) do gel não flui prontamente para a tampa da garrafa após a inversão.
E	Gel pouco fluido. O gel flui lentamente para a tampa e/ou uma porção significativa (> 15%) do gel não flui na inversão.
F	Gel não fluido e altamente deformável. O gel flui, mas não chega a alcançar a tampa da garrafa após a inversão.
G	Gel moderadamente deformável. O gel flui até cerca da metade da garrafa após a inversão.
H	Gel ligeiramente deformável que não flui. A superfície do gel deforma-se ligeiramente com a inversão.
I	Gel rígido. Não há deformação da superfície do gel após a inversão.
J	Gel rígido com emissão de som. Uma vibração mecânica do tipo diapasão pode ser sentida quando a garrafa é tocada.

5.4.10 Sinérese percentual

Durante o processo de gelificação em estufa, os hidrogéis preparados podem sofrer uma redução do volume a partir da expulsão de água da estrutura levando a um aumento das ligações cruzadas e da rigidez dos sistemas. A esse processo dá-se o nome de sinérese (KARIMI; KAZEMI; KAZEMI, 2016). O estudo da porcentagem de sinérese dos hidrogéis ao longo do tempo de armazenamento em estufa é um dos parâmetros para a avaliação da perda de estabilidade dos hidrogéis. A análise de perda de água dos hidrogéis mantidos à 70 °C em função do tempo de armazenamento foi realizada utilizando cálculos de porcentagem de sinérese (KARIMI; KAZEMI; KAZEMI, 2016). Foram medidas as massas dos frascos selados, com metade de seu volume total ocupado pelo hidrogel, após 30 dias de armazenamento em estufa. A água expulsa pelos géis durante o período de envelhecimento foi retirada a cada 7 dias e a massa foi aferida. A porcentagem de sinérese (%S) foi calculada utilizando a Equação 8:

$$\%S = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100\% \quad (8)$$

onde m_1 é a massa do recipiente com o gel, m_2 é a massa do recipiente com o gel depois que a água é retirada e m_i é a massa do gel (descartada a massa do frasco).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos precursores dos géis

6.1.1 Caracterização dos precursores dos géis: poliacrilamida (PAM) e da polietilenoimina (PEI)

6.1.1.1 Caracterização da poliacrilamida e da polietilenoimina utilizando FTIR-ATR

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) é uma técnica importante na determinação dos grupos funcionais presentes em um composto. Na Figura 14 tem-se o espectro de FTIR da poliacrilamida e polietilenoimina. Para a poliacrilamida, a banda presente entre 3545 e 3020 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações N-H e a banda em 2930 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos CH_2 . Uma sobreposição das bandas referentes às ligações C=O e N-H presentes na estrutura da poliacrilamida pode ser observada entre 1720 e 1530 cm^{-1} . A presença de ligações –C-N- e grupos CH_2 levam ao aparecimento das bandas em 1420 e 1085 cm^{-1} , respectivamente (Figura 14). A atribuição das bandas realizadas foi semelhante à literatura, confirmando a presença das ligações características da estrutura da poliacrilamida (RICHHARIYA et al., 2020).

No espectro obtido na região do infravermelho da polietilenoimina (PEI) (Figura 14) tem-se a formação de uma banda entre 3510 e 3030 cm^{-1} referente às vibrações provocadas por alongamento de ligações N-H de amins primárias e secundárias. Em 2932 cm^{-1} está situada a banda correspondente ao estiramento de ligações C-H da PEI (XING et al., 2014). A banda de baixa intensidade em 2809 cm^{-1} corresponde às ligações –N- CH_2 (RICHHARIYA et al., 2020). Em 1589 cm^{-1} tem-se uma banda que pode ser atribuída às vibrações de alongamento N-H de amins primárias e secundárias. A banda formada devido à deformação angular de ligações C-H aparece em 1452 cm^{-1} . As bandas referentes ao estiramento de ligações C-N encontram-se em 1315 cm^{-1} e 1156-1004 cm^{-1} . Em 759 cm^{-1} é mostrada a banda da deformação angular de ligações C-N (Figura 14). Os picos duplos, que aparecem em algumas bandas, podem ser associados à presença de grupos provenientes de amins primárias, secundárias e terciárias presentes na estrutura da PEI (ZAAERI et al., 2018)(XU et al., 2019).

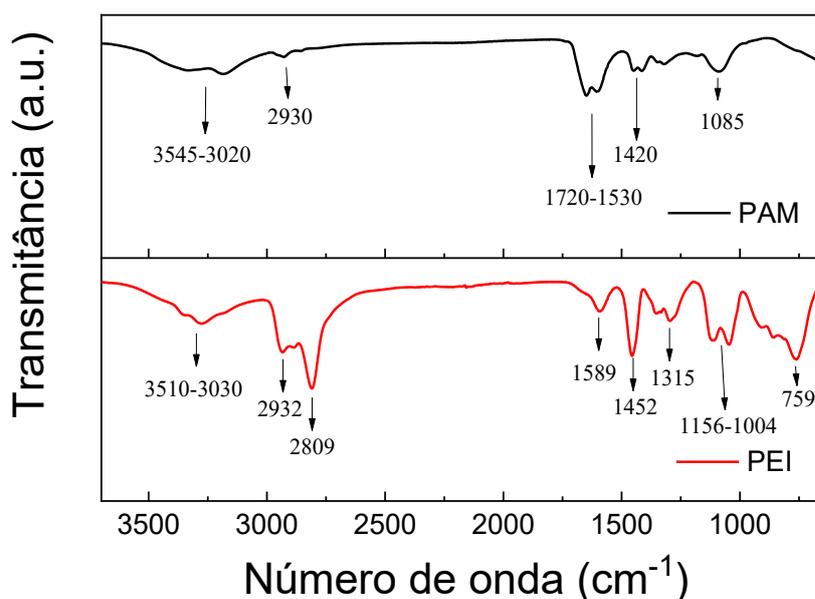


Figura 14. Espectros FTIR-ATR da polietilenoimina (PEI) e poliácridamida (PAM).

6.1.1.2 Caracterização da poliácridamida e da polietilenoimina utilizando Análise termogravimétrica (TGA)

A curva de decomposição térmica da polietilenoimina (PEI), mostrada na Figura 15, mostra três etapas para a degradação do polímero, com uma perda de massa de 99,5%, ou seja, a PEI degrada-se quase completamente até cerca de 600 °C, o que está de acordo com os resultados obtidos por Huang e colaboradores (HUANG et al., 2013). Na curva de decomposição térmica da poliácridamida (PAM) (Figura 15), a primeira perda de massa ocorre entre 40 e 110 °C e corresponde à perda de água. Na faixa de temperatura de 110 até 330 °C ocorre o segundo evento, o qual corresponde a uma perda de massa de 22% e pode ser atribuída à decomposição dos grupos laterais amida do polímero. No terceiro evento ocorre a perda de 18% de massa, em um intervalo de temperatura de 330 à 473 °C, devido à decomposição dos grupos carboxilatos da poliácridamida. A partir de 473 °C tem-se o quarto e último evento de degradação, o qual acarreta uma perda de 35% da massa, sugerindo uma decomposição da cadeia principal da poliácridamida. Os resultados da caracterização térmica por termogravimetria da PAM ressaltam a estabilidade do polímero frente ao aumento da temperatura, indicando o valor máximo de temperatura que a PAM pode ser exposta sem resultar na degradação da sua estrutura polimérica. A flexibilidade das cadeias da poliácridamida proporcionam mobilidade e facilita o transporte de calor pela massa polimérica o que propicia a dissipação da energia térmica e uma

degradação por toda a estrutura ocasionando os diferentes eventos observados (SINGH; MAHTO, 2016)(STEUDEL et al., 2019).

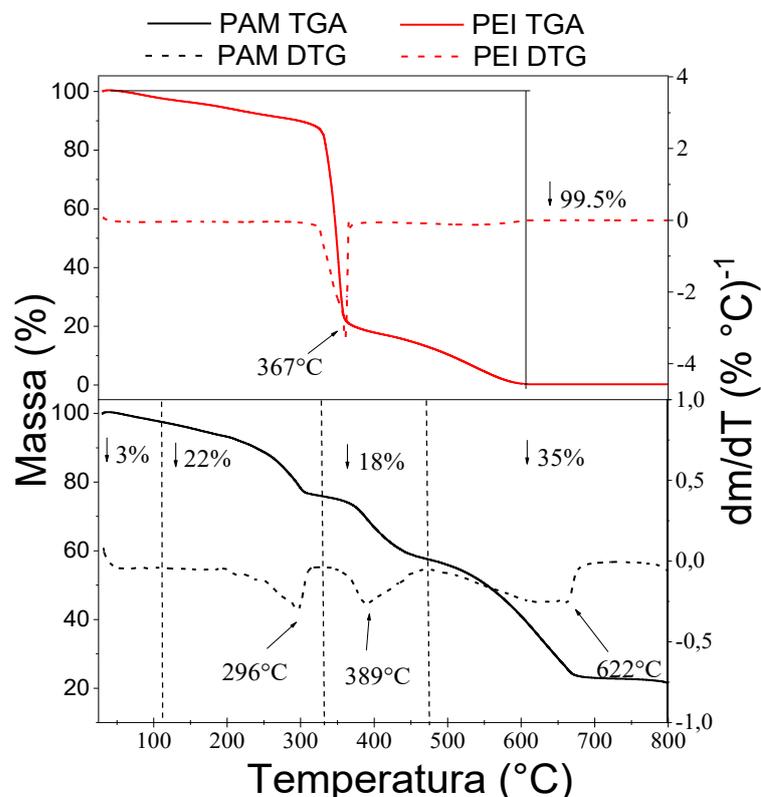


Figura 15. Curvas de análise termogravimétrica da polietilenoimina (PEI) e poliacrilamida (PAM) realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

6.1.1.3 Caracterização da poliacrilamida (PAM) utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A análise MEV da solução de PAM em salmoura sintética é mostrada na Figura 16. A micrografia mostra cristais e estruturas de cerca de 0,5 mm, alguns deles com geometria cúbica, semelhante àquelas esperadas para cristais de sal, enquanto outros eram irregulares. O mapeamento elementar (EDS) foi realizado para perceber a composição das estruturas observadas (Figura 16 (a-d)). Os cristais quadrados foram confirmados como compostos por sal de NaCl, enquanto o carbono foi mapeado nas regiões de estruturas irregulares, atribuídas ao polímero PAM.

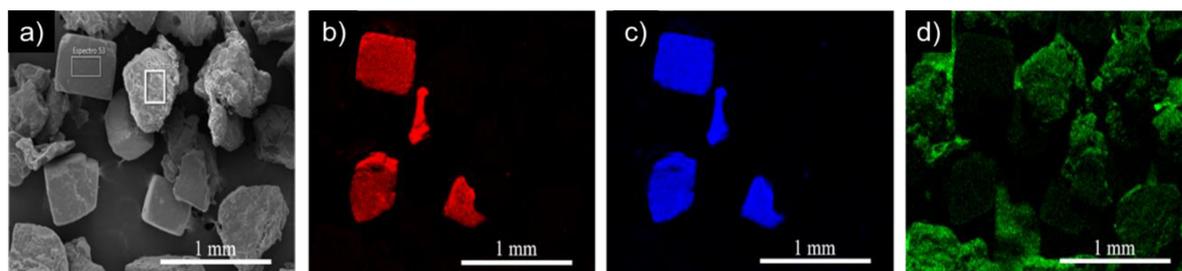


Figura 16. Micrografias MEV da PAM solubilizada em salmoura sintética (a-d), com mapeamento elemental de Na (b), Cl (c) e C (d).

6.1.2 Caracterização dos precursores dos géis: GO, CNTox e TiO₂

6.1.2.1 Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando FTIR-ATR

No espectro de FTIR-ATR mostrado na Figura 17 é possível identificar as bandas de absorção típicas do TiO₂. Em 3400 cm⁻¹ tem-se a banda larga relacionada às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do grupo hidroxila (OH). Uma banda de baixa intensidade em 1640 cm⁻¹, corresponde às vibrações de deformação -OH das moléculas de água absorvidas. A presença de bandas OH no espectro é devida à água adsorvida química e fisicamente na superfície das nanopartículas. Em cerca de 800 cm⁻¹ tem-se uma banda atribuída aos modos de estiramento de Ti-O (PRAVEEN et al., 2014).

Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2012) relataram as principais bandas no espectro de FTIR características de nanotubos de carbono oxidados a partir de um processo de acidificação utilizando ácido nítrico (ZHANG et al., 2012). Na Figura 17 tem-se a banda em 3240 cm⁻¹ que reflete a existência de grupos hidroxila (-OH), que podem surgir da umidade atmosférica ambiente ou do processo de oxidação (ZHANG et al., 2012)(RAMANATHAN et al., 2005). A banda de baixa intensidade entre 2990 e 2929 cm⁻¹ é associada ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H (GAO; PAN; VECITIS, 2015). A presença das bandas em 1860 cm⁻¹ e 1336 cm⁻¹, as quais são atribuídas às vibrações de estiramento de C=O e a deformação de flexão de grupos hidroxila (-OH) dos grupos carboxílicos (-COOH), evidenciam a funcionalização da superfície dos nanotubos (KATHI; RHEE, 2008). As bandas presentes em 1140 cm⁻¹ e 850 cm⁻¹ são características do estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-O, respectivamente (BAUDOT; TAN; KONG, 2010a).

Os grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno são evidenciados a partir da observação das bandas características no espectro de FTIR do composto (Figura 17). Em 3290 cm^{-1} têm-se a banda referente ao estiramento da ligação O-H. A banda presente em 1726 cm^{-1} surge da vibração de alongamento de C=O dos grupos COOH presentes na estrutura. Os carbonos hibridizados sp^2 dão origem ao estiramento das ligações C=C e a banda aparece em torno de 1627 cm^{-1} . As vibrações de flexão e alongamento da ligação C-OH aparecem em 1398 cm^{-1} e 1184 cm^{-1} . Em 1053 cm^{-1} encontra-se a banda referente às vibrações de alongamento das ligações simples C-O (FAN et al., 2016)(LEBRON et al., 2020a)(FANIYI et al., 2019)(GONG et al., 2015).

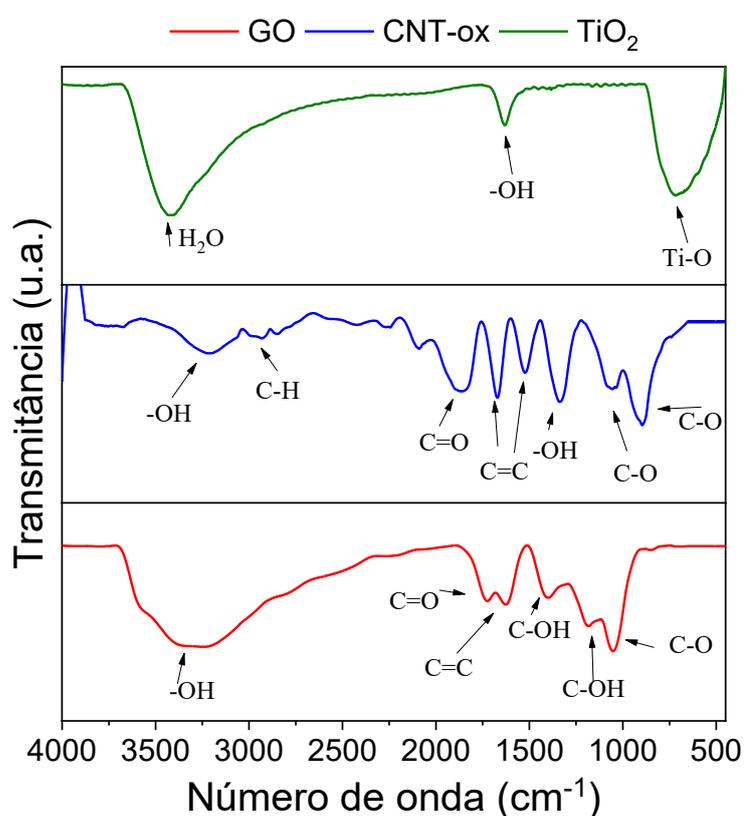


Figura 17. Espectros FTIR-ATR das amostras de GO, CNTox e TiO_2 .

6.1.2.2 Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO_2 utilizando Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para estudar estruturas cristalinas ordenadas e desordenadas de diferentes tipos de materiais, uma vez que é sensível à estrutura eletrônica de materiais (KABIRI; NAMAZI, 2014). As nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio apresentam seis modos ativos no Raman,

com simetrias $A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$, em contraste com quatro modos ativos $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ para a fase rutilo. O espectro Raman mostrado na Figura 18 evidencia as características típicas da fase anatásio das NPs de TiO_2 com as bandas em 145 (E_g), 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 514 (A_{1g}), 518 (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g). Estas frequências vibracionais características confirmaram a fase anatásio pura das NPs de TiO_2 sintetizadas (EL-DEEN et al., 2018)(CHALLAGULLA et al., 2017).

A espectroscopia Raman é bastante utilizada para o estudo da ordenação estrutural de nanotubos de carbono. No espectro Raman para o nanotubo de carbono oxidado (CNTox) (Figura 18) é possível identificar duas bandas características: a banda G em 1582 cm^{-1} e a banda D em 1365 cm^{-1} . A banda G está relacionada à vibração de átomos de carbono sp^2 da rede hexagonal bidimensional, tendo origem no alongamento tangencial do plano de ligações entre os carbonos nas folhas de grafeno (HOJATI-TALEMI; CERVINI; SIMON, 2010). A banda D é induzida por defeitos estruturais que podem surgir devido à presença de carbono amorfo ou desordenado, se tratando assim de uma banda dispersiva. De acordo com Datsyuk e colaboradores (DATSYUK et al., 2008) ainda não foi possível diferenciar as várias contribuições que resultam na intensidade da banda D. A desordem pode surgir devido à presença de heteroátomos, torções, planos grafíticos finitos ou nanométricos, vacâncias e outros (DATSYUK et al., 2008). Hojati-Talemi e colaboradores (HOJATI-TALEMI; CERVINI; SIMON, 2010) obtiveram espectro Raman para nanotubos oxidados por tratamento ácido, utilizando a mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico na proporção 3:1, e identificaram a presença de uma terceira banda D' em 1610 cm^{-1} , surgindo como um ombro fraco da banda G em altas frequências devido ao aumento de defeitos na estrutura de CNT oxidados (HOJATI-TALEMI; CERVINI; SIMON, 2010). Uma medida da quantidade de defeitos na estrutura pode ser obtida a partir da relação I_G/I_D . Quanto mais alto o valor dessa relação, menor a quantidade de defeitos estruturais. O valor encontrado nesse trabalho foi de 1,05 (Figura 18) e está de acordo com a literatura (GAO; PAN; VECITIS, 2015)(HOJATI-TALEMI; CERVINI; SIMON, 2010)(DATSYUK et al., 2008).

A Figura 18 apresenta também o espectro Raman para o óxido de grafeno. De acordo com Gong e colaboradores (GONG et al., 2015) a presença da banda G em 1598 cm^{-1} representa a simetria e cristalização de materiais de carbono, sendo correspondente

às vibrações dos carbonos hibridizados sp^2 da estrutura. A banda D em 1367 cm^{-1} surge dos defeitos estruturais do óxido de grafeno, que são devido aos processos de oxidação e esfoliação, que levam à formação dos grupos funcionais na superfície (GONG et al., 2015). Os defeitos presentes na estrutura, determinados pela razão I_G/I_D , resultaram em um valor de 1,06 (Figura 18), o qual está de acordo com a literatura (LEBRON et al., 2020b) e confirma a diminuição da quantidade de domínios sp^2 na estrutura do óxido de grafeno devido à oxidação e esfoliação.

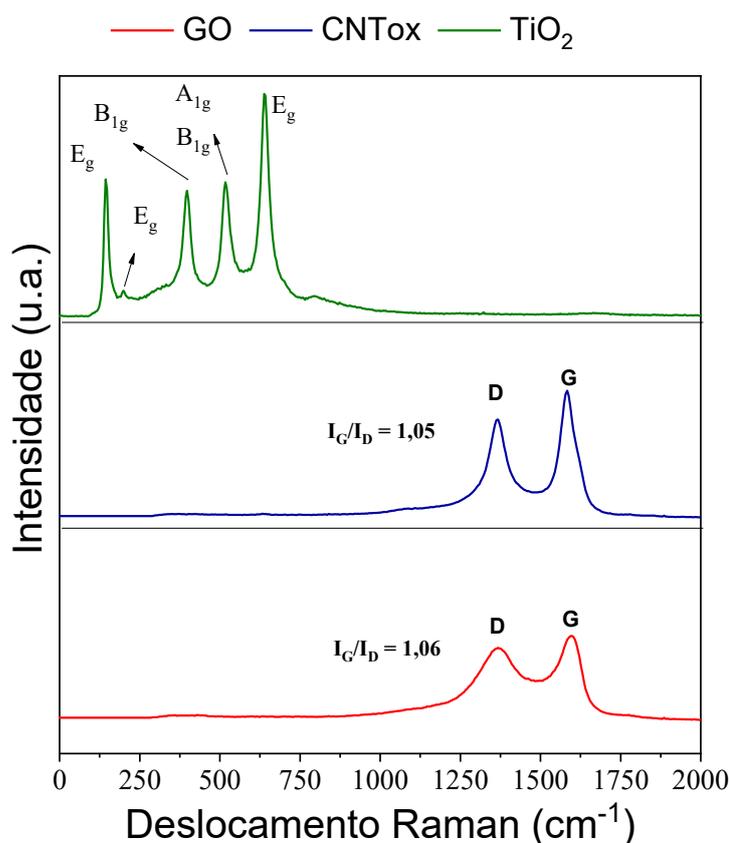


Figura 18. Espectro de espalhamento Raman das amostras de GO, CNTox e TiO₂ adquiridos com laser de 447 nm e potência de 1mW.

6.1.2.3 Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva TG para a amostra de TiO₂ é mostrada na Figura 19. Até cerca de 100 °C nota-se que ocorre a perda de água fisicamente adsorvida na superfície das NPs de TiO₂. No intervalo de 160 a 400 °C a perda de massa pode ser atribuída à água formada pela condensação de grupos OH na superfície das nanopartículas de TiO₂

(ZHAO et al., 2012). A perda de massa total para a amostra de TiO_2 é de cerca de 2,0%. Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura (ZHAO et al., 2012).

De acordo com Castro e colaboradores (CASTRO et al., 2017) as curvas TG dos nanotubos de carbono oxidados apresentam 3 estágios principais de decomposição. Para Datsyuk e colaboradores (DATSYUK et al., 2008), a perda de massa que ocorre até cerca de 150 °C pode ser atribuída à evaporação de água adsorvida. A partir de 150 °C até 350 °C ocorre a degradação de grupos funcionais presentes nos nanotubos oxidados e em sequência ocorre a oxidação térmica dos CNT (DATSYUK et al., 2008). A Figura 19 mostra a curva TG para os nanotubos de carbono oxidados, utilizados neste trabalho. Até cerca de 120°C, ocorre a perda de água e gases adsorvidos nas paredes dos CNT, correspondendo a uma perda de massa de 2%. O segundo evento surge da decomposição de grupos carboxílicos presentes nas paredes dos nanotubos oxidados, sendo possível determinar o grau de funcionalização na faixa de temperatura entre 120 e 400 °C (CASTRO et al., 2017). Neste trabalho o valor obtido foi de 8,0% (Figura 19). A partir de 400 °C a perda de massa atribuída à oxidação térmica dos CNT é de 86%.

As curvas TG/DTG para a amostra de GO mostram que a perda de massa ocorre em quatro etapas (Figura 19). A primeira etapa corresponde a perda das moléculas de água e ocorre até cerca de 120 °C, correspondendo a 9% de massa. O segundo e o terceiro eventos, que ocorrem na faixa de temperatura entre 120 e 300 °C, equivalem a uma perda total de 46% da massa, e é atribuído à eliminação de grupos funcionais contendo oxigênio, revelando assim um grau de oxidação do GO de 46%. O terceiro evento, que tem início em 300 °C, ocorre devido à combustão da estrutura de carbono das folhas de GO e corresponde a uma perda de massa de 40%. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (LEBRON et al., 2020b)(VIANA et al., 2015).

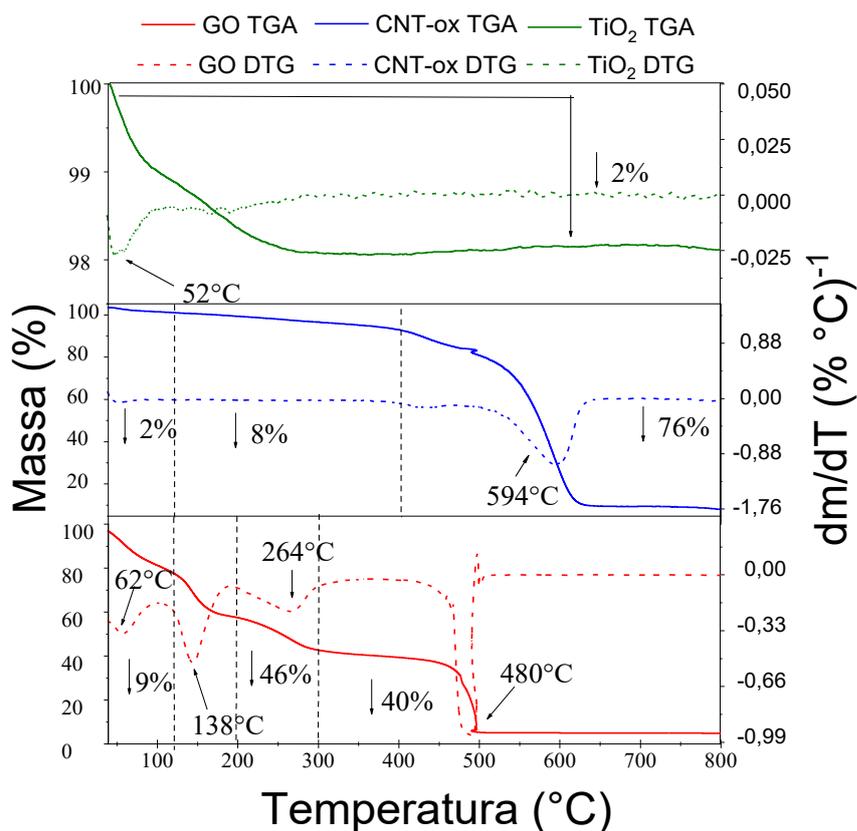


Figura 19. Curvas de análise termogravimétrica das amostras de GO, CNTox e TiO₂, realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

6.1.2.4 Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂ utilizando Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 20 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para os diferentes nanomateriais utilizados. Na Figura 20a é possível observar a morfologia das nanopartículas de TiO₂. A partir da análise estrutural das NPs de TiO₂, foi obtida uma distância entre os planos cristalográficos de 0,35 nm. Essa distância corresponde ao plano (101) no difratograma de raios X para o TiO₂ na fase cristalina anatásio (ALMEIDA et al., 2020), o que está de acordo com a caracterização por espectroscopia Raman, a qual também indicou a fase anatásio para as nanopartículas obtidas.

A imagem TEM para o CNTox (Figura 20(b)) revela paredes bem alinhadas com uma superfície irregular em algumas regiões, conforme indicado pelas setas, que pode ser atribuída ao ataque ácido da superfície que leva à funcionalização dos CNT (WANG et al., 2016)(CASTRO et al., 2017). Este estudo da morfologia da superfície dos nanotubos de carbono oxidados (CNTox) permitiu a determinação de diâmetro por

avaliação estatística das imagens, e revelou um diâmetro médio de 19 nm (por média ponderada) (Figura 20(b)). Este valor está de acordo com o trabalho de Wang e colaboradores (WANG et al., 2016) que obtiveram diâmetro médio entre 10 e 20 nm para CNTox. Kathi e colaboradores (KATHI; RHEE, 2008) demonstraram que mesmo após o processo de oxidação os nanotubos mantiveram um diâmetro médio de 10-15 nm (KATHI; RHEE, 2008). Na imagem TEM apresentada na Figura 20(c), observa-se folhas finas e transparentes características do óxido de grafeno (FAN et al., 2016), as quais possuem algumas dobras de empilhamento provavelmente causadas pela presença de grupos funcionais como hidroxilas e grupos carboxila que geram distorções na estrutura correspondentes às frações de ligações sp^3 (FAN et al., 2016)(GONG et al., 2015).

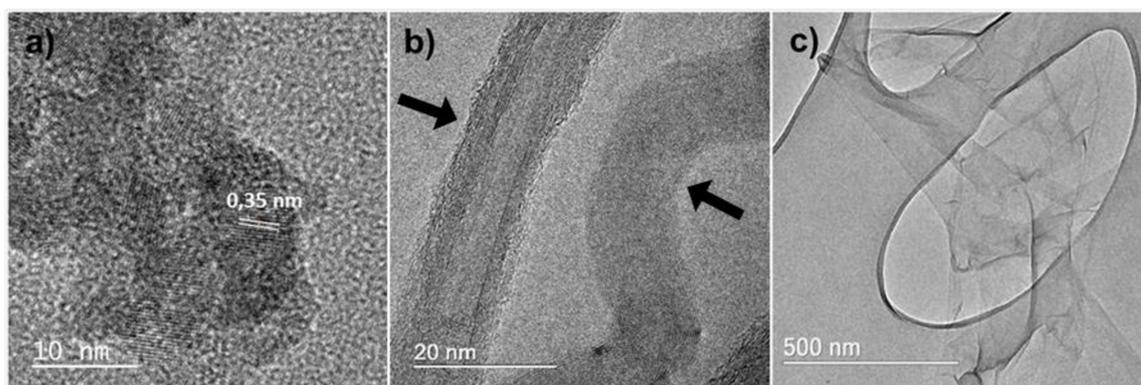


Figura 20. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) TiO_2 , b) CNTox e c) GO depositados em cobre/carbono de 200 mesh.

6.1.2.5 Caracterização dos nanomateriais GO, CNTox e TiO_2 utilizando espalhamento de luz eletroforético (ELS)

O potencial zeta trata-se de uma função da carga superficial de uma partícula em um líquido, refletindo diretamente a estabilidade coloidal de uma suspensão, uma vez que a estabilidade depende da interação eletrostática repulsiva entre partículas. Dispersões com um potencial zeta maior que 30 mV ou menor que -30 mV são consideradas eletrostaticamente estáveis (BHATTACHARJEE, 2016a). Essa estabilidade varia de acordo com o pH da dispersão analisada. Os valores de potencial zeta em relação ao pH para os diferentes nanomateriais utilizados nesse trabalho são ilustrados na Figura 21. As NPs de TiO_2 apresentaram estabilidade coloidal mais pronunciada em valores de pH entre 9 e 11 (Figura 21), o que está de acordo com a literatura (ZHAO et al., 2012). Os nanotubos de carbono oxidados apresentaram

estabilidade coloidal em uma ampla faixa de pHs analisada, possuindo potencial zeta menor que -30 mV do pH 3 até o pH 12 (Figura 21), o que se mostra uma grande vantagem para utilização do material disperso para incorporação em hidrogéis poliméricos. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura (WANG et al., 2016)(CASTRO et al., 2019). A estabilidade coloidal dos nanotubos oxidados (Figura 21) é alcançada tanto pelas interações coulômbicas soluto-soluto, entre os grupos carboxílicos carregados negativamente, quanto pelas interações dipolo- dipolo entre os dipolos permanentes dos CNT oxidados e os dipolos permanentes do solvente (CASTRO et al., 2019). O espalhamento de luz eletroforético revelou que a dispersão de óxido de grafeno também possui estabilidade coloidal a 25 °C, apresentando potencial zeta menor que -30 mV na faixa de pH de 6 até 11 (Figura 21). Lammel e colaboradores (LAMMEL et al., 2013) obtiveram um valor de ζ de -8,3 mV para GO em pH neutro, obtido a partir do processo de oxidação/esfoliação usando uma mistura dos ácidos H_2SO_4 , HNO_3 e $KMnO_4$ no processo de funcionalização do grafite (LAMMEL et al., 2013).

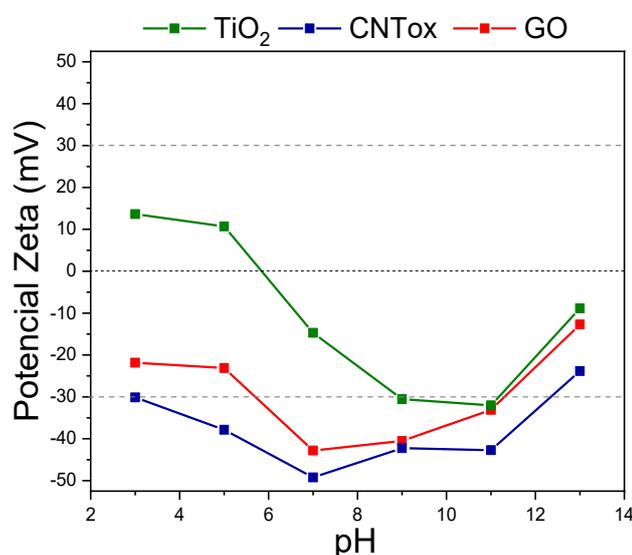


Figura 21. Valores de potencial zeta obtidos para as amostras de TiO₂, CNTox e GO dispersos em água (200 ppm) para diferentes valores de pH.

6.2 Caracterização dos géis

6.2.1 Caracterização dos géis utilizando FTIR-ATR

A Figura 22 mostra os espectros de FTIR das amostras dos géis P3, P3-GO-1,0; P3-CNTox-1,0 e P3-TiO₂-1,0. Os espectros têm perfis semelhantes, e é possível observar

poucas bandas de vibrações características de cada nanoestrutura inserida na estrutura polimérica (concentração 1% em massa). A banda X, observada em 492 cm^{-1} no espectro da amostra P3-TiO₂-1,0; provavelmente está associada às ligações Ti-O presentes no TiO₂ (WANG et al., 2009). As bandas VI e VII (927 e 1047 cm^{-1}), mais evidentes nos espectros das amostras P3-GO-1,0 e P3-CNTox-1,0, podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C-O (BAUDOT; TAN; KONG, 2010b). As bandas restantes estão de acordo com as bandas características dos precursores de PAM e PEI, conforme ilustrado na Figura 14 (Seção 6.1.1.1).

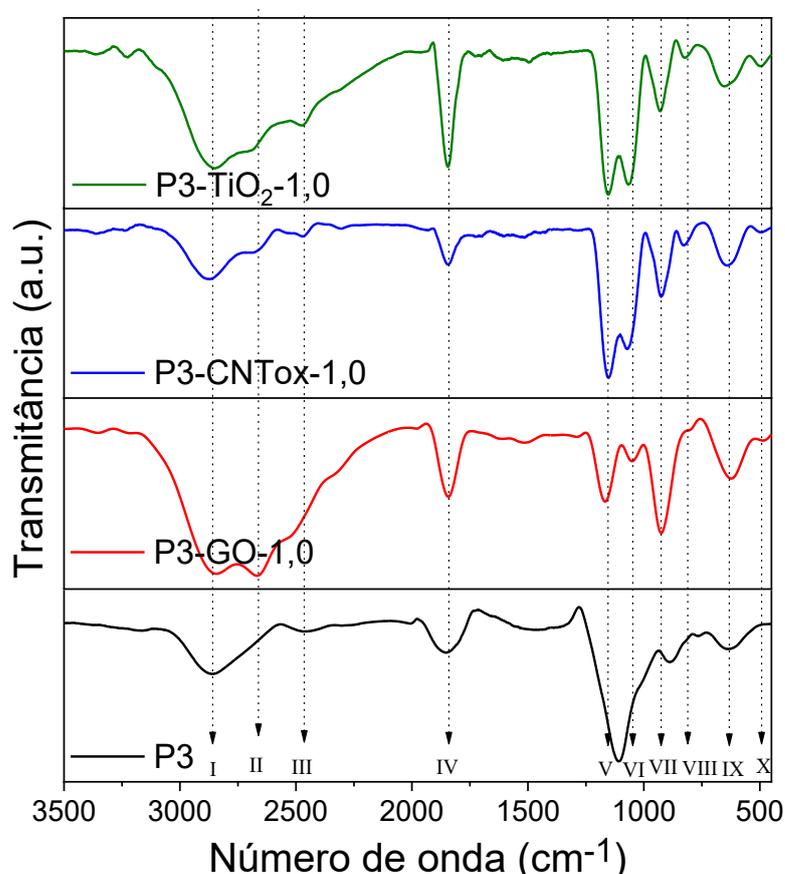


Figura 22. Espectros FTIR-ATR das amostras de géis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO₂.

6.2.2 Caracterização dos géis utilizando Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 23 mostra as curvas TGA/DTG para os géis PAM/PEI (P3) e os géis nanocompósitos correspondentes contendo 1,0% de CNTox, GO e TiO₂. Cada uma das quatro curvas exibe quatro estágios principais de perda de massa. O primeiro evento, que ocorre até a temperatura de 120 °C , está relacionado à evaporação de

água e corresponde a 8-9% em massa em todas as amostras. O segundo evento ocorre entre as temperaturas de 120-270 °C e se refere à degradação dos grupos amida presentes na estrutura do hidrogel, liberando amônia por meio de reações de imidização, correspondendo a 13-16% em massa. Posteriormente, um intervalo abrangendo de 270-415 °C demonstra uma redução de massa de 20-22% em todas as amostras, atribuída à degradação do PEI em vários compostos, incluindo poliaminas (CORALLI et al., 2023; NEDEL'KO V V, KORSUNSKII BL, DUBOVITSKII FI, 1975). Finalmente, o último evento apresenta temperaturas máximas nas curvas DTG de 546-563 °C e 35-38% de perda de massa, correspondendo à decomposição de cadeias poliméricas. Todas as amostras deixaram um resíduo de aproximadamente 20%. Como os nanocompósitos analisados são formados com 1,0% em massa do nanomaterial, as curvas TGA/DTG caracterizam o comportamento térmico da matriz P3, com pouca influência do nanomaterial. Para isso, o resíduo é explicado pela interação entre os dois polímeros, PAM e PEI, gerando regiões de impedimento estérico que inibem a pirólise dos grupos amida da PAM (ZHANG et al., 2022). Pode-se observar o aumento da temperatura máxima de degradação das cadeias poliméricas a partir da incorporação dos nanomateriais de carbono e também das nanopartículas de TiO₂. Para a amostra de referência P3, a temperatura máxima de degradação no último evento, foi de 546°C, com a incorporação dos nanomateriais essa temperatura chegou ao valor de 563°C, indicando assim um aumento da estabilidade térmica da cadeia polimérica proporcionado provavelmente pela interação com os nanomateriais incorporados.

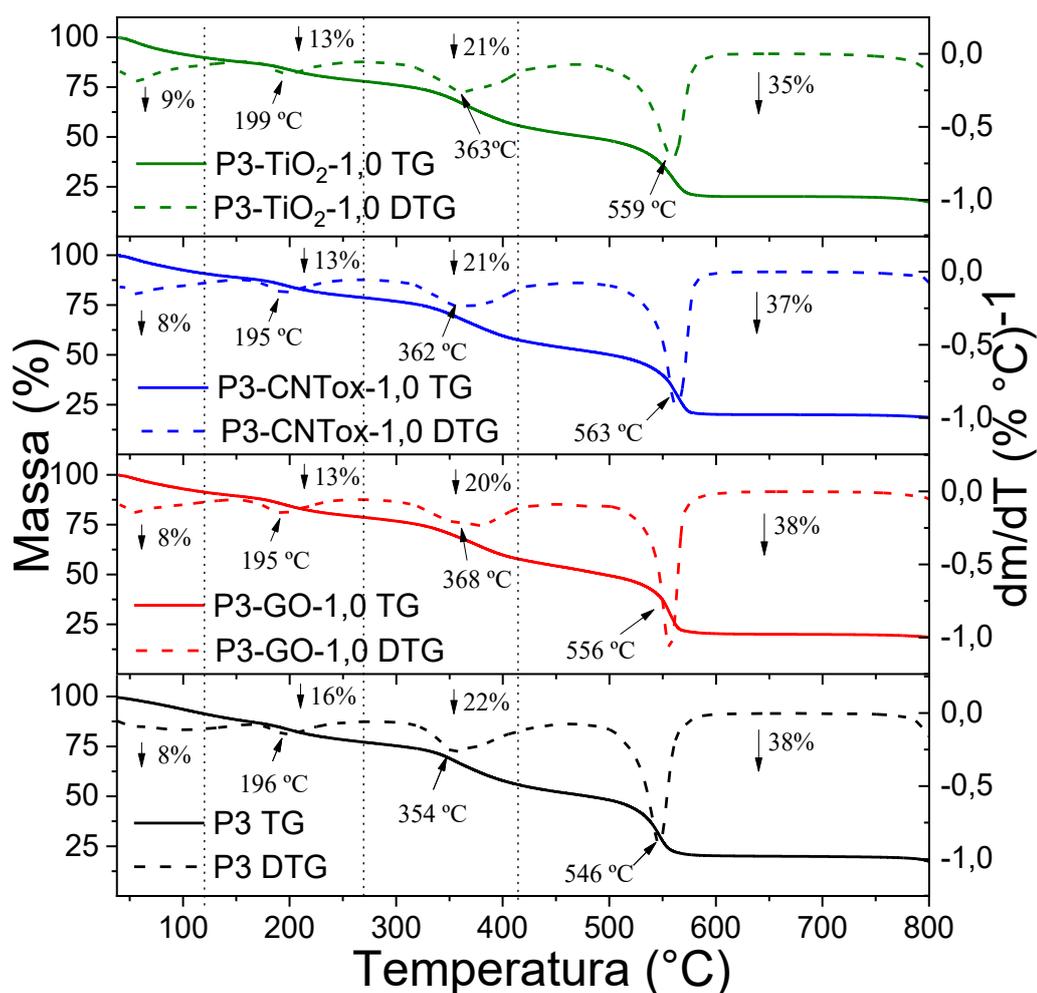


Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica das amostras de géis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO_2 , realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

6.2.3 Caracterização dos géis utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

As estruturas morfológicas dos géis antes e após o processo de envelhecimento foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 24(a-h) mostra as micrografias das amostras (a,e) P3, (b,f) P3-GO-1,0; (c,g) P3-CNTox-1,0 e (d,h) P3- TiO_2 -1,0; após a remoção de água por liofilização. Estruturas porosas tridimensionais foram observadas em todas as amostras e estão de acordo com estudos anteriores (AMPARO et al., 2022). A incorporação dos nanomateriais na estrutura do gel, mesmo em pequenas quantidades, levou a pequenas alterações na distribuição dos poros, uma vez que estas substâncias tendem a promover a formação de ligações cruzadas dentro da cadeia do hidrogel (AMPARO et al., 2022; YANG et al., 2018). A inclusão

de nanomateriais de carbono (GO e CNTox), mesmo em pequenas quantidades, promove a formação de sítios de reticulação dentro da cadeia do hidrogel. A Figura 24 (i-p) mostra os espectros de EDS e a composição química elementar na superfície das amostras analisadas após envelhecimento de 10 dias (i-l) e 100 dias (m-p). As amostras P3-GO-1,0 e P3-CNTox-1,0 apresentaram maior percentual de carbono em relação à amostra de referência P3 (l). Da mesma forma, a amostra P3-TiO₂-1,0 (i) apresentou maiores percentuais de O e Ti comparativamente, indicando a presença das NPs de TiO₂ na amostra. A porcentagem de N que aparece nos espectros, relacionada à composição da PAM, apresenta forte diminuição após 100 dias de envelhecimento em estufa (Figura 24 (m-p)). Os grupos amida (-CONH₂) da PAM sofrem hidrólise sob altas temperaturas e/ou pH elevado, resultando na formação de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), que contém grupos carboxilato (R-COO-) substituindo os grupos amida, com consequente eliminação de amônia (ALMEIDA et al., 2020; MA et al., 2015). Alguns fatores promovem uma escalada adicional na taxa de hidrólise, como um aumento de grupos carboxilato nas proximidades de grupos amida (MA et al., 2015), longos períodos de aquecimento (XIONG et al., 2018b) e a presença de cátions bivalentes como Ca²⁺ e Mg²⁺ da solução salina que catalisam a reação de hidrólise dos grupos amida presentes na PAM (MA et al., 2015).

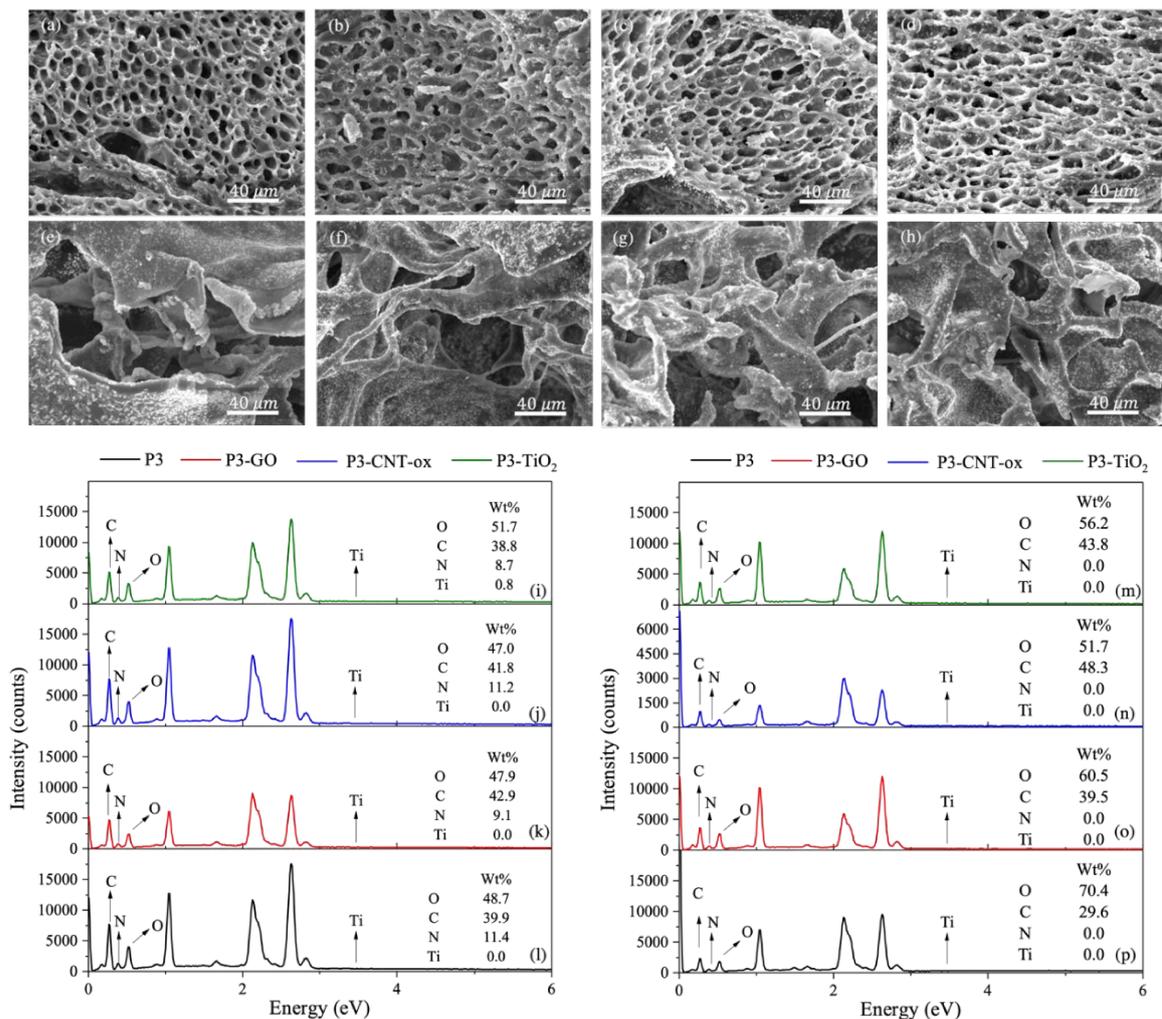


Figura 24. Micrografias de MEV das amostras P3 (a,e), P3-GO-1,0 (b,f), P3-CNTox-1,0 (c,g) e P3-TiO₂-1,0 (d,h), após liofilização. As imagens superiores (a-d) correspondem às amostras de géis liofilizados no dia 10 do processo de envelhecimento, e as imagens inferiores (e-h) mostram suas morfologias subsequentes após 100 dias de envelhecimento. Os espectros de EDS e a composição química elementar das amostras correlacionadas são mostrados após envelhecimento de 10 dias (i-l) e 100 dias (m-p).

6.3 Caracterização dos hidrogéis

6.3.1 Códigos de força-gel

De acordo com a Figura 25, o gel de referência P1, o qual foi obtido a partir da proporção PAM/PEI (m/m) 9:1, se mostra um gel altamente fluido durante o processo de inversão do 10^o dia de armazenamento em estufa, sendo apenas ligeiramente mais viscoso que o sistema inicial (código de força-gel A), o que indica que a quantidade de ligações e interações intermoleculares presentes não são suficientes para

ocasionar uma mudança na estrutura do sistema (Figura 25). Após 40 dias do início do processo de envelhecimento, o gel de referência P1 não demonstra um aumento considerável da sua força-gel e se mostra um sistema menos interessante para aplicações no controle de conformidade, o qual necessita de géis com força e estabilidade suficientes para bloquear os caminhos preferenciais em reservatórios de petróleo e que possuam estabilidade térmica e química nas condições de reservatório para suportar um envelhecimento mínimo de 6 meses [8]. Assim, os hidrogéis obtidos nesta proporção, PAM/PEI (m/m) 9:1, não foram utilizados nos estudos posteriores para incorporação de nanomateriais.

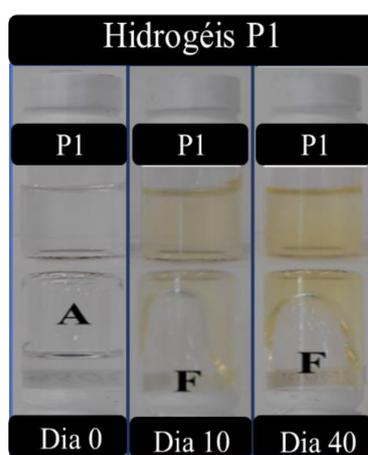


Figura 25. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:1 (P1), com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 40.

As Figuras 26, 27 e 28 mostram a atribuição dos códigos de força-gel de acordo com o método proposto por Sydansk (SYDANSK, 1990) dos hidrogéis P2, P3 e P4 com adição de 1,0% de nanomateriais nos dias 0, 10 e 100. No dia 0 todos os sistemas preparados apresentaram código de força-gel A, ou seja, nenhum gel detectável se formou antes dos sistemas serem armazenados em estufa. Após 10 dias armazenados em estufa à 70 °C observa-se que os hidrogéis dos sistemas P2, P3 e P4 apresentaram consistência rígida sem grandes deformações da superfície durante o processo de inversão, o que indica que a quantidade de ligações e interações intermoleculares presentes foram suficientes para ocasionar uma mudança na estrutura do sistema. A Figura 26 mostra que os hidrogéis P2-CNTox-1,0 e P2-GO-1,0 não demonstraram mudanças no código de força-gel em relação à referência no dia 10. A adição das NPs de TiO₂ proporcionou um aumento no código de força-gel após 10 dias do início do processo de gelificação em estufa, em comparação com a

referência P2, apresentando código de força-gel I, característico de hidrogéis fortes, provavelmente pelo reforço estrutural fornecido a partir da interação das NPs no sistema polimérico. Após 100 dias do armazenamento dos hidrogéis em estufa observa-se que a adição dos nanomateriais de carbono e das NPs de TiO_2 proporcionou maior estabilidade para os hidrogéis durante a inversão, uma vez que o gel de referência P2 havia iniciado um processo de perda de estabilidade dimensional no dia 100, e por isso não foi classificado de acordo com os códigos de força-gel (Figura 26).

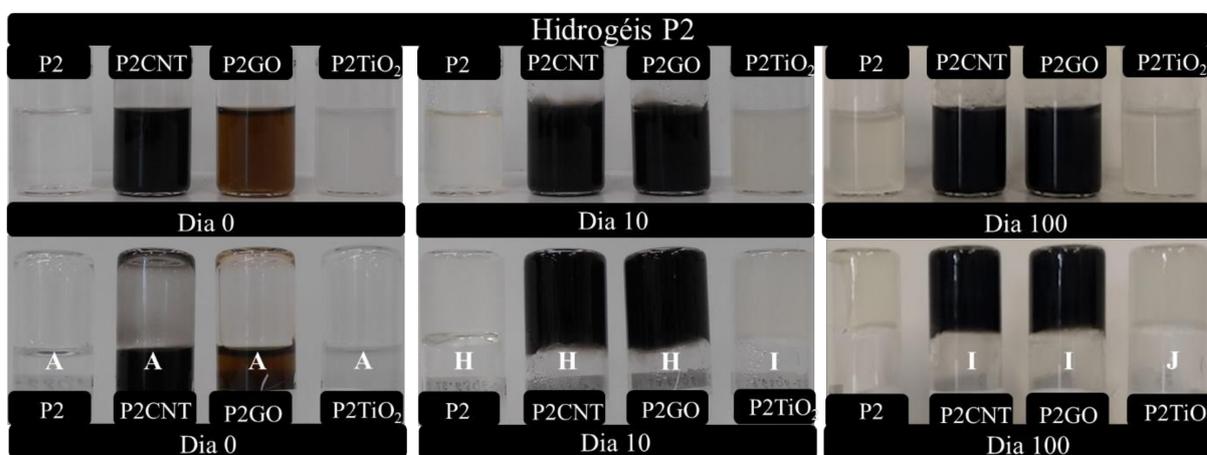


Figura 26. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:2 (P2) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO_2 , com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 100.

Na Figura 27 tem-se os hidrogéis obtidos a partir da proporção 9:3 (P3). Os hidrogéis P3 com adição de CNTox e GO apresentaram código de força-gel I, que representa géis rígidos, no 10º dia de armazenamento. O gel de referência P3 e o gel com adição de NPs de TiO_2 apresentaram código de força-gel J no dia 10, o que significa que uma vibração mecânica pode ser sentida quando o frasco é tocado, se tratando de um gel rígido com emissão de som (SYDANSK, 1990). Após 100 dias do início do processo de gelificação em estufa os hidrogéis de referência P3 (Figura 27) e P4 (Figura 28) apresentaram perda de estabilidade dimensional durante o processo de inversão do frasco, o que é uma característica altamente indesejável para o uso em controle de conformidade (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020a). A perda de estabilidade pode ter sido acarretada por um excesso de reticulação, provavelmente devido à maior quantidade de PEI nesses sistemas, que ocorre ao longo do armazenamento em estufa (PEREIRA et al., 2020a). Em contrapartida, o

hidrogel com adição de 1,0% m/m de TiO_2 se manteve relativamente estável durante a gelificação em estufa, apresentando código de força-gel J mesmo após 100 dias de armazenamento tanto para o sistema P3 (Figura 27) como no sistema P4 (Figura 28). Estes resultados demonstram que apesar das ligações de hidrogênio estabelecidas entre as NPs e os sistemas poliméricos não afetarem de forma significativa o tempo de gelificação, essas interações mantêm a estrutura do gel estável reduzindo a perda de água pelo sistema durante a gelificação e evitando a perda de estabilidade dimensional.

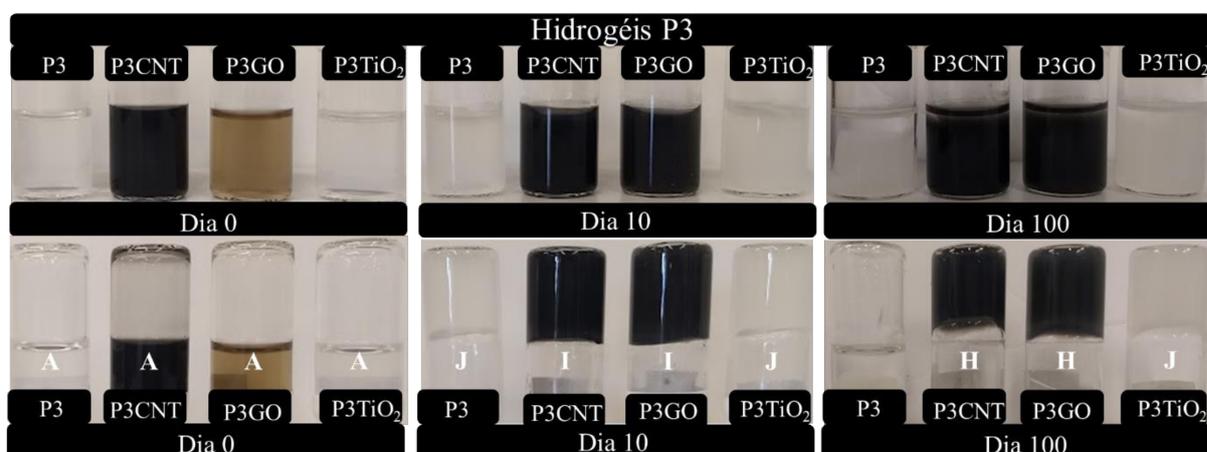


Figura 27. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO_2 , com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 100.

Os hidrogéis com adição de nanomateriais de carbono apresentaram um leve declínio nos códigos de força-gel para o sistema P3 (Figura 27) apresentando código H no dia 100. Porém, assim como o hidrogel P3- TiO_2 -1,0, não sofreram perda de estabilidade dimensional, uma vez que permaneceram aderidos ao topo do frasco durante a inversão, demonstrando assim aumento da estabilidade dos hidrogéis pela adição destes nanomateriais. Estes resultados se confirmaram para as amostras do sistema P4 (Figura 28) após 100 dias de armazenamento. Na Figura 28 observa-se um aumento nos códigos de força-gel para as amostras P4-CNTox-1,0 e P4-GO-1,0 no dia 100, em comparação com os respectivos hidrogéis dos sistemas P2 e P3. Estes fatores demonstram que a adição de diferentes quantidades de PEI interferem diretamente na gelificação (ELKARSANI et al., 2015). O efeito da proporção PAM/PEI em géis de poli(acrilamida) foi estudada por El-Karsani e colaboradores (EL-KARSANI et al., 2015), os autores utilizaram soluções com 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2% em massa de

PEI mantendo a concentração de PAM constante (7,0% em massa) e relataram que o aumento da quantidade de PEI resulta em aumento do módulo de armazenamento G' , o que é esperado pois em concentrações mais altas de PEI aumenta a possibilidade de reticulação (EL-KARSANI et al., 2015).

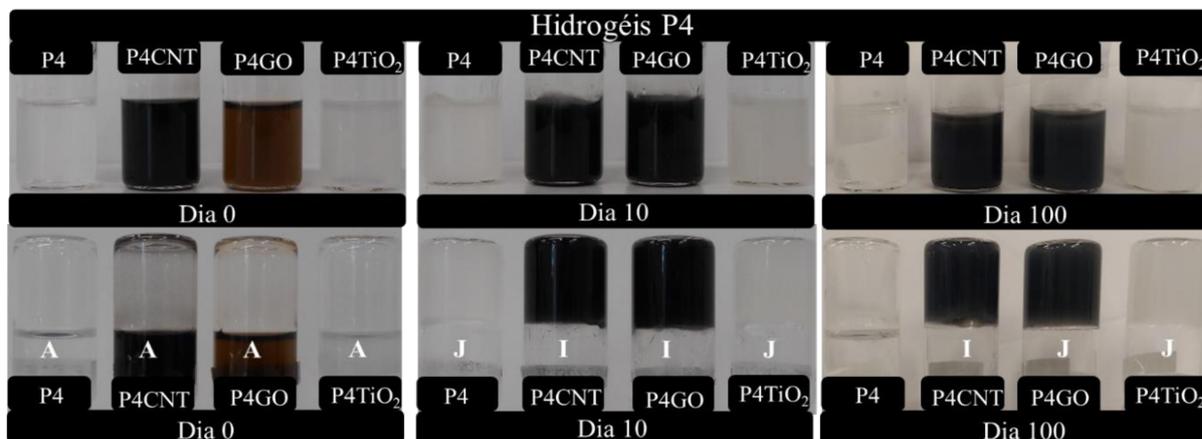


Figura 28. Aspecto visual dos hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI 9:4 (P4) e 1,0% dos nanomateriais GO, CNTox e TiO_2 , com atribuição dos códigos de força-gel, nos Dia 0, Dia 10 e Dia 100.

Os hidrogéis preparados apresentaram potencial para aplicações no controle de conformidade, o qual necessita de hidrogéis com força e estabilidade suficientes para bloquear os caminhos preferenciais em reservatórios de petróleo e que possuem estabilidade térmica e química nas condições de reservatório (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020a). Alguns critérios foram utilizados na literatura para a caracterização dos sistemas de géis fracos. De acordo com o sistema proposto por Sydansk (SYDANSK, 1990) os géis fracos são os géis que possuem alta fluidez identificados por meio do código de força B mesmo após serem expostos às condições de alta temperatura e salinidade (SYDANSK, 1990). Alguns autores relataram que qualquer sistema de gel é fraco se é formado um gel fluido nas condições de reservatório (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016). De maneira geral, os hidrogéis preparados apresentaram códigos de força-gel desejáveis para a aplicação requerida, demonstrando uma resistência à deformação durante o processo de inversão.

6.3.2 Tempo de gelificação

A profundidade que um sistema de hidrogel pode atingir até formar uma barreira impermeável e bloquear caminhos preferenciais em um reservatório é determinada pelo tempo de gelificação, ou seja, o tempo para formação do hidrogel a partir de ligações cruzadas. Os tempos de gelificação para as amostras obtidas a partir das proporções PAM/PEI (m/m): 9:2 (P2), 9:3 (P3) e 9:4 (P4) e com adição de 1,0% m/m de nanomateriais estão representados na Figura 29. De modo geral, os sistemas P2 apresentaram tempos de gelificação maiores que os sistemas P3 e P4, devido à menor quantidade de PEI nesses sistemas. As amostras P4, as quais possuem a maior proporção PAM/PEI (m/m), apresentaram em média tempos de gelificação menores, o que pode ser atribuído ao aumento de sítios ativos da polietilenoimina para promover ligações covalentes com a poliacrilamida conforme mecanismo de reação demonstrado no trabalho de G.A. Al-Muntasheri e H.A. Nasr-El-Din (G.A. AL-MUNTASHERI; H.A. NASR-EL-DIN, 2008). A amostra que apresentou o menor tempo de gelificação foi o hidrogel de referência P4, o qual gelificou em 120 horas. Nos sistemas P4 a adição dos nanomateriais aumenta o tempo de gelificação em 24 horas, correspondendo à 20% de aumento em relação à amostra de referência, provavelmente pela interação destes nanomateriais com alguns sítios ativos da polietilenoimina (PEI) reduzindo o número de interações da poliacrilamida com a PEI. De acordo com Pinho de Aguiar e colaboradores (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020a), o tempo mínimo de gelificação deve ser de 2 horas para que o gel não se forme durante o processo de injeção, mas se o objetivo for a implementação dos géis em locais mais distantes do ponto de injeção, o tempo de gelificação mínimo requerido pode ser de dias, semanas ou até meses (PINHO DE AGUIAR; FRIAS DE OLIVEIRA; ELIAS MANSUR, 2020a).

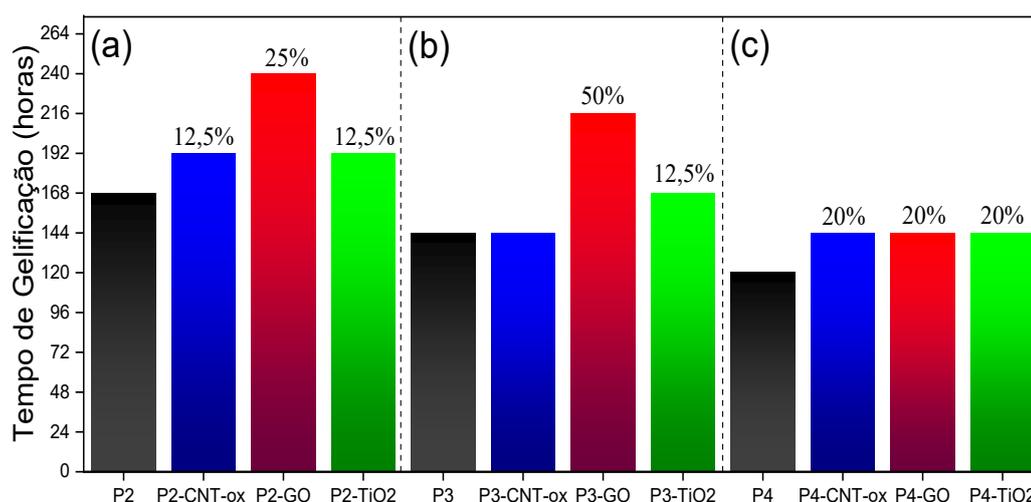


Figura 29. Tempos de gelificação durante o armazenamento em estufa à 70 °C para os hidrogéis de referência obtidos nas proporções PAM/PEI (a) 9:2 (P2), (b) 9:3 (P3) e (c) 9:4 (P4) e com incorporação de 1,0% dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂. Todos os hidrogéis foram obtidos em força iônica $\mu=0,6$.

As amostras contendo 1,0% em massa de GO atrasam a gelificação em todas as proporções PAM/PEI avaliadas (Figura 29), o que pode ser devido a redução de sítios ativos na PEI para interação com a PAM, uma vez que, os grupos oxigenados nas folhas de GO podem sofrer ataque nucleofílico do nitrogênio da PEI, deixando a cinética de gelificação mais lenta mesmo com as interações entre GO e PAM (CHEN et al., 2011). Este fato pode ser positivo ao considerar a injeção e propagação das soluções gelificantes em um reservatório. As nanopartículas de TiO₂ provavelmente interagem com a poliacrilamida principalmente a partir de ligações de hidrogênio e essas interações não parecem interferir de maneira tão significativa no tempo de gelificação dos sistemas estudados, aumentando apenas ligeiramente os tempos de gelificação (CHEN et al., 2018a). Jia e colaboradores (JIA et al., 2012a) investigaram o efeito da concentração de HPAM e PEI na gelificação dos sistemas preparados utilizando diferentes formulações e obtiveram tempos de gelificação em torno de 28–72 h para todas os sistemas estudados (JIA et al., 2012a). Chen e colaboradores (CHEN et al., 2018a) estudaram o efeito da concentração da nanossílica no tempo de gelificação e observaram que quando a concentração de PEI é mantida constante, o tempo de gelificação diminui com o aumento da quantidade de nanossílica no sistema, reduzindo de 27 horas para 12 horas (CHEN et al., 2018a).

6.3.3 Sinérese Percentual

As Figuras 30, 31 e 32 mostram a porcentagem de perda de água, ou porcentagem de sinérese, dos hidrogéis obtidos utilizando 0,5; 1,0 e 2,0% em massa de nanomateriais nas proporções 9:2 (P2), 9:3 (P3), 9:4 (P4), ao longo dos 100 dias de armazenamento. A primeira medida foi realizada 30 dias após a gelificação das amostras, quando todos os sistemas já tinham iniciado a sinérese, e as medidas subsequentes foram feitas a cada 7 dias. A porcentagem de sinérese aumenta durante o armazenamento para todos os sistemas em estudo, o que está de acordo com a literatura (MA et al., 2017). Porém, a incorporação dos nanomateriais de carbono e das NPs de TiO_2 promovem uma redução da sinérese em todas as porcentagens utilizadas: 0,5; 1,0 e 2,0%. Para o sistema P2 (Figura 30) a adição de 0,5% de GO levou à maior redução da sinérese percentual, 55,5%. Porém, de maneira geral, a adição de 2,0% de nanomateriais conduziu a maior redução da perda de água pela estrutura dos hidrogéis P2 (Figura 30), o que demonstra que a adição de nanocargas influencia positivamente a redução da sinérese dos hidrogéis obtidos durante o armazenamento, revelando hidrogéis mais estáveis dimensionalmente. Em relação às porcentagens de nanomateriais incorporados, de maneira geral, os hidrogéis obtidos a partir da incorporação de 1,0% e 2,0% de nanomateriais apresentaram ganhos superiores aos hidrogéis com incorporação de 0,5% de nanomaterial.

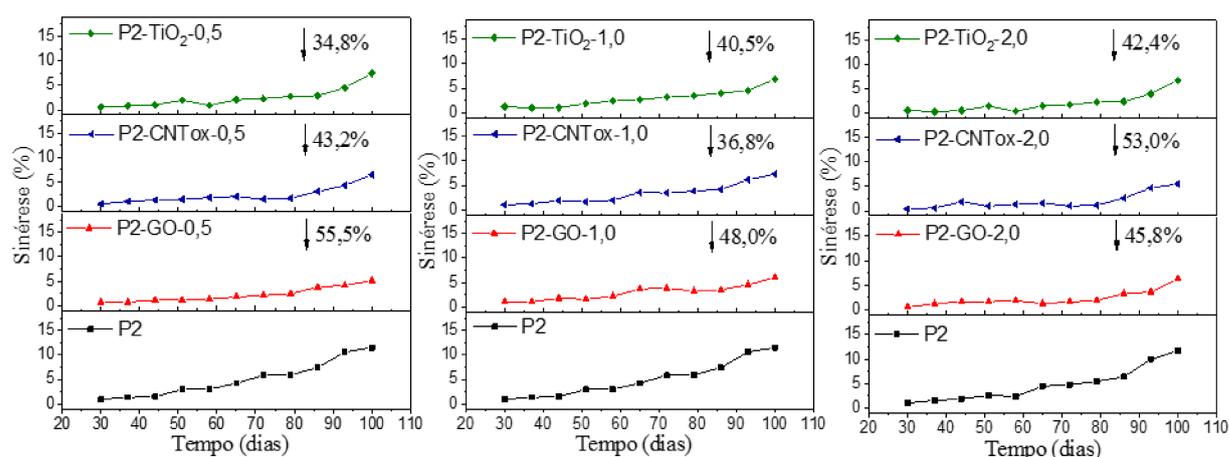


Figura 30. Porcentagem de sinérese das amostras obtidas utilizando a proporção PAM/PEI 9:2 (P2) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO_2 .

Na Figura 31 é possível verificar que a referência P3 apresenta maior porcentagem de sinérese ao longo de todo o período de armazenamento e as amostras P3-GO-1,0 e P3-GO-2,0 são as que apresentam menor porcentagem de perda de água. O efeito da adição de carga em hidrogéis reticulados com PEI na sinérese foi relatado por Ma e colaboradores (MA et al., 2017) que relataram uma estabilidade térmica de hidrogéis de HPAM com adição de NPs de sílica, que começaram a apresentar sinérese depois de cerca de 22 dias da gelificação (MA et al., 2017). Em comparação com as amostras P2 (Figura 30), a proporção 9:3 (Figura 31) apresentou maiores valores de porcentagem de sinérese indicando que o aumento da concentração de PEI no sistema pode aumentar a perda de água pela estrutura do gel. Este fenômeno já foi discutido por alguns autores que demonstraram que um aumento de reticulação pode acelerar a sinérese (ELKARSANI et al., 2015)(JIA et al., 2012a).

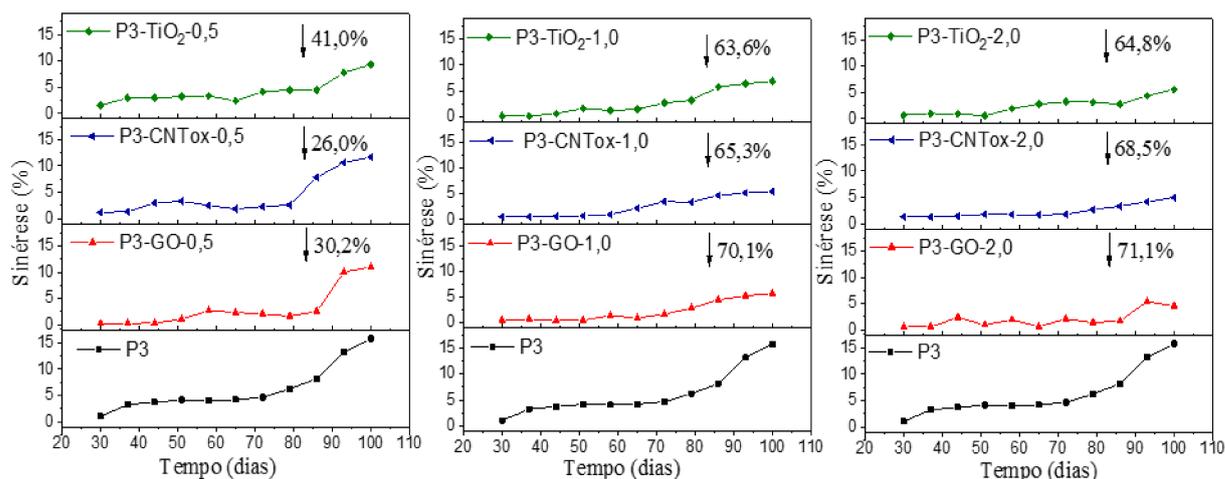


Figura 31. Porcentagem de sinérese das amostras obtidas utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂.

Na Figura 32 tem-se a porcentagem de sinérese para o sistema P4. A referência P4 mostrou os maiores valores percentuais de perda de água durante todo o armazenamento. Todas as amostras obtidas utilizando a proporção 9:4 (P4) revelaram porcentagens de sinérese muito superiores que as amostras obtidas nas mesmas condições, mas com quantidades menores do agente de reticulação PEI, sistemas P2 (Figura 30) e P3 (Figura 31). Devido à alta concentração de polietilenoimina nesses sistemas (Figura 32) a adição dos nanomateriais promove uma redução menor na

porcentagem de sinérese, mas ainda assim demonstram uma melhora na estabilidade dos hidrogéis (ELKARSANI et al., 2015)(JIA et al., 2012a).

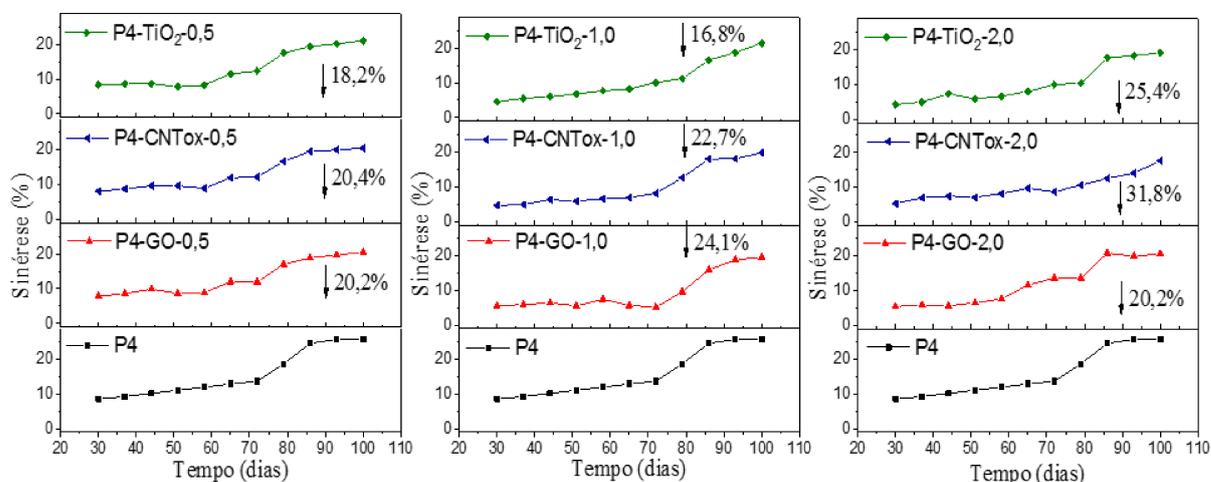


Figura 32. Porcentagem de sinérese das amostras obtidas utilizando a proporção PAM/PEI 9:4 (P4) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂.

6.3.4 Caracterização reológica de hidrogéis de PAM/PEI

6.3.4.1 Caracterização por cisalhamento de hidrogéis PAM/PEI em diferentes proporções (m/m)

As medidas de viscosidade em relação à taxa de cisalhamento são fundamentais na avaliação da aplicabilidade das soluções gelificantes, por trazerem resultados em relação à capacidade de injeção e propagação dos sistemas em poços de petróleo (PEREIRA et al., 2020b)(PEREIRA et al., 2020b). Os ensaios foram realizados na temperatura de 25 °C. A Figura 33 mostra os resultados de viscosidade para os diferentes sistemas utilizados como referência, onde foi variada a proporção PAM/PEI para identificação dos resultados mais promissores para incorporação de nanocargas. As medidas foram realizadas um dia após o preparo dos hidrogéis, antes do início do processo de envelhecimento em estufa. A amostra onde é utilizada a menor quantidade de PEI, P1, é a que apresenta viscosidades menores em relação à taxa de cisalhamento. Analisando o perfil de viscosidade dos demais sistemas P2, P3 e P4, nota-se que o aumento da quantidade de reticulador PEI favorece o aumento da viscosidade dos sistemas (Figura 33) (G.A. AL-MUNTASHERI; H.A. NASR-EL-DIN, 2008). Esse aumento de viscosidade ocorre devido ao aumento de interações

diversas entre o polímero e o agente de reticulação, como ligações covalentes e ligações de hidrogênio (JIA et al., 2012b; PEREIRA et al., 2020b).

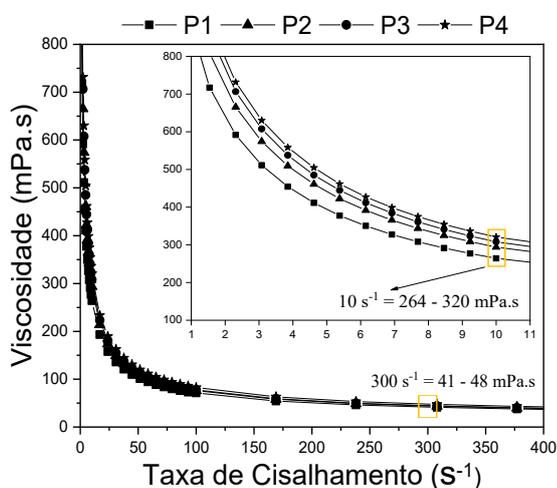


Figura 33. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os hidrogéis de referência obtidos nas proporções PAM/PEI 9:1 (P1), 9:2 (P2), 9:3 (P3) e 9:4 (P4).

De acordo com Pereira e colaboradores (PEREIRA et al., 2020b) são encontradas taxas de cisalhamento altas (acima de 300 s⁻¹) durante o processo de bombeamento dos sistemas em reservatórios (PEREIRA et al., 2020b). Para a propagação dentro do reservatório as taxas são mais baixas, apresentando normalmente valores abaixo de 20 s⁻¹ (GARCIA CORDEIRO TESSAROLLI; GOMES DE CARVALHO QUEIRÓS; REGINA ELIAS MANSUR, 2014). Alguns estudos relatam que a viscosidade ideal para injeção está em torno de 30 mPa.s (REDDY et al., 2013). Na Figura 33 é possível observar que as amostras apresentaram uma maior resistência ao escoamento para taxas de cisalhamento menores, já para taxas mais altas de cisalhamento a viscosidade mostrou uma dependência menor com o cisalhamento, apresentando um comportamento pseudoplástico moderado, o que é importante para garantir uma boa injetabilidade (GARCIA CORDEIRO TESSAROLLI; GOMES DE CARVALHO QUEIRÓS; REGINA ELIAS MANSUR, 2014). Para uma taxa de cisalhamento de 300 s⁻¹ os sistemas apresentaram viscosidade variando entre 41 e 48 mPa.s (Figura 33), sendo os valores maiores observados para os sistemas com maior quantidade em massa de PEI. Mesmo sendo valores relativamente próximos ao ideal relatado pela literatura (30 mPa.s), para garantir uma boa injetabilidade é necessário reduzir a viscosidade das soluções gelificantes.

6.3.4.2 Caracterização viscoelástica de hidrogéis PAM/PEI em diferentes proporções (m/m)

O comportamento viscoelástico dos hidrogéis de referência foi avaliado a partir de medidas de módulos de perda (G'') e armazenamento (G') um dia após o preparo dos hidrogéis (antes do envelhecimento) e após 40 dias de envelhecimento (Figura 34). A Figura 34(a) mostra que antes do envelhecimento, todos os sistemas apresentam módulos de perda maiores que os módulos de armazenamento para frequências mais baixas e a partir do ponto de cruzamento, onde $G'=G''$, apresentam um comportamento elástico evidenciado pelo aumento de G' e diminuição de G'' em relação à frequência angular (ω). O cruzamento dos módulos, $\tan(\delta) = 1$, ocorre em frequências angulares próximas e os valores para o logaritmo da frequência angular no ponto de gelificação são mostrados na Figura 34(a). Este comportamento mecânico evidencia a viscoelasticidade das amostras, que é típica para soluções poliméricas concentradas (PEREIRA et al., 2020b).

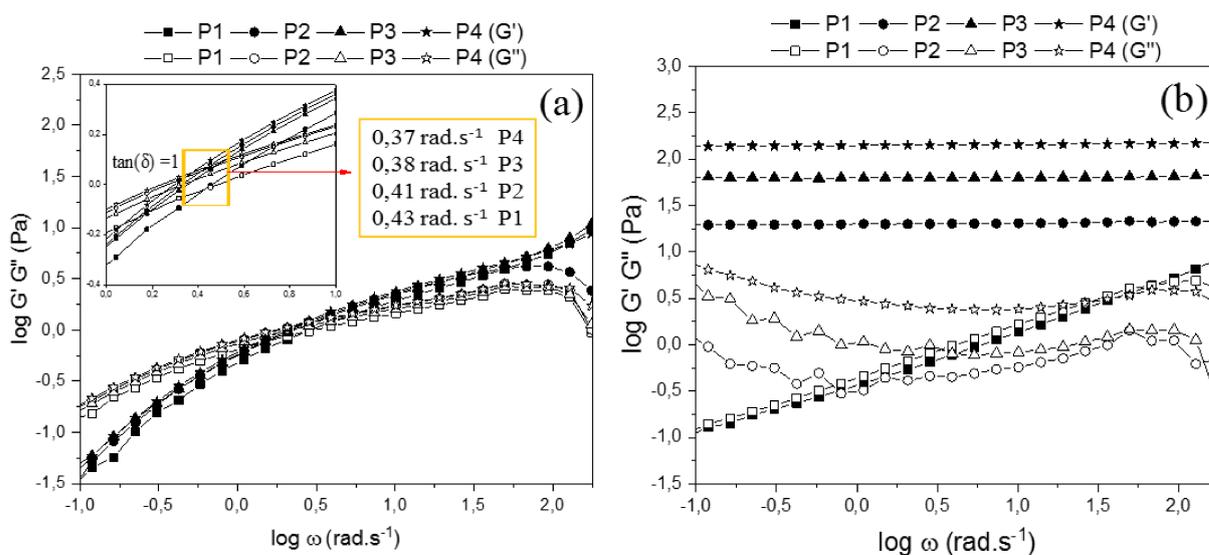


Figura 34. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis de referência (PAM/PEI) (a) antes do envelhecimento; (b) no 40º dia de envelhecimento em estufa à 70°C.

A avaliação do comportamento viscoelástico após 40 dias de envelhecimento (Figura 34(b)) para os sistemas de referência P1, P2, P3 e P4, revelou uma predominância do caráter elástico para as amostras: P2, P3 e P4, as quais mostraram módulos de armazenamento maiores que os módulos de perda em toda faixa de frequência angular estudada e que os módulos G' permanecem praticamente constantes independente da frequência angular, o que é característico de géis fortes, confirmando

a presença da rede tridimensional formada pelas ligações covalentes entre a PAM e a PEI. Desta forma, G' representa a quantidade de interações formadas entre o polímero e o agente de reticulação e o módulo G'' está relacionado as cadeias no estado livre (PEREIRA et al., 2020b).

Mesmo após 40 dias de envelhecimento, a amostra P1 (Figura 34(b)) apresentou um perfil semelhante ao mostrado para o sistema após 1 dia de preparo (Figura 34(a)), mostrando a predominância do caráter viscoso em relação ao caráter elástico, revelando que as ligações covalentes e as interações formadas entre PAM e PEI foram insuficientes para a alteração das características de solução gelificante nas condições estabelecidas neste estudo, o que corrobora com os resultados de código de força-gel obtidos para o sistema P1 durante os 40 dias de envelhecimento (Seção 6.3.1) (MA et al., 2017). A proporção de polímero e agente de reticulação se mostrou um fator primordial na preparação dos hidrogéis. A análise da Figura 34(b) mostra que o caráter elástico aumenta quando a quantidade de polietilenoimina aumenta para sistemas compostos apenas por PAM e PEI, isto ocorre porque em altas concentrações aumentam as chances de ataque nucleofílico da PEI à carbonila do grupo amida da PAM (G.A. AL-MUNTASHERI; H.A. NASR-EL-DIN, 2008; JIA et al., 2012b). Na proporção 9:1 não é formado um gel com módulos elástico e viscoso característicos de géis fracos na temperatura de 70 °C e força iônica 0,6, revelando que essa quantidade de PEI não é suficiente para a formação de uma rede tridimensional consistente nas condições experimentais estudadas, formando um gel fraco. Alguns autores demonstraram que um sistema de gel é fraco se ele possuir um módulo G' menor do que 0,1 Pa e uma diferença mínima entre os módulos viscoso e elástico mesmo após ser exposto às condições de alta temperatura e salinidade de reservatórios (ALDHAHERI; WEI; BAI, 2016). Desta forma, foram selecionadas as proporções 9:2, 9:3 e 9:4 (PAM/PEI) para o estudo da incorporação de nanocargas para obtenção de hidrogéis nanocompósitos.

6.3.5 Caracterização reológica de hidrogéis de PAM/PEI com adição das nanocargas: CNTox, GO e TiO₂

6.3.5.1 Caracterização por cisalhamento de hidrogéis de PAM/PEI com adição das nanocargas: CNTox, GO e TiO₂

As soluções gelificantes obtidas a partir das proporções P2, P3 e P4, e utilizando 1,0% de nanomateriais, mostraram um leve aumento da viscosidade (Figura 35) em relação as amostras de referência. O hidrogel P3-TiO₂-1,0 foi o que demonstrou o maior aumento, sendo esse aumento de 8,5% para uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹, o qual pode ser explicado principalmente pelas interações a partir de ligações de hidrogênio entre os oxigênios presentes na superfície das nanopartículas e o grupo amida da PAM (CHEN et al., 2018b). Já para o valor próximo às taxas de cisalhamento encontradas para o bombeamento dos hidrogéis, em torno de 300 s⁻¹, os hidrogéis não apresentaram variação significativa de viscosidade em relação à referência (Figura 35). Os resultados demonstraram que apesar das interações promovidas entre as nanocargas e as macromoléculas, antes do envelhecimento a viscosidade não é alterada de maneira significativa pela adição das cargas. Resultado semelhante é encontrado no trabalho de Pereira e colaboradores (PEREIRA et al., 2020b) ao adicionarem argila do tipo bentonita em hidrogéis de HPAM e PEI (PEREIRA et al., 2020b).

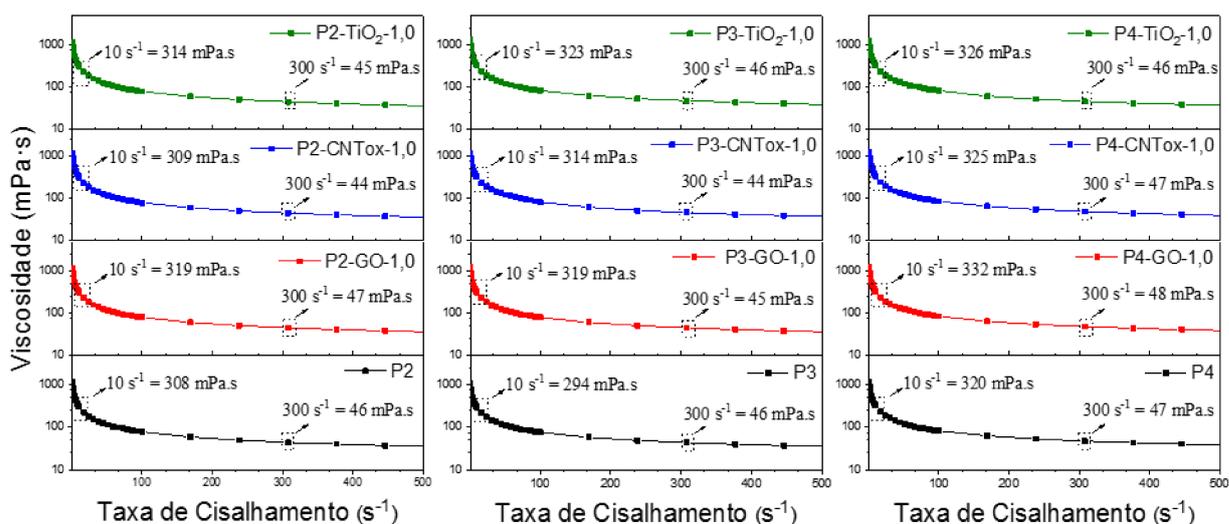


Figura 35. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os hidrogéis de referência obtidos nas proporções PAM/PEI (a) 9:2 (P2), (b) 9:3 (P3) e (c) 9:4 (P4) e com incorporação de 1,0% dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO₂.

6.3.5.2 Caracterização viscoelástica de hidrogéis de PAM/PEI com adição das nanonocargas: CNTox, GO e TiO₂

A caracterização viscoelástica foi realizada para os hidrogéis obtidos utilizando a proporção PAM/PEI (9:3). As amostras P3 foram escolhidas por apresentarem resultados mais promissores em relação às caracterizações realizadas ao longo do estudo. Quando comparadas aos sistemas P2 apresentaram códigos de força-gel maiores, mantendo estabilidade dimensional ao longo dos 100 dias de envelhecimento. Em relação aos sistemas P4, os resultados de sinérese revelaram uma maior perda de água por parte da estrutura dos géis P4, devido ao aumento da concentração de PEI nesses sistemas.

A partir da realização de testes oscilatórios de varrimento de frequência, onde a taxa de deformação por cisalhamento é mantida constante enquanto a frequência angular é varrida em etapas, foi possível avaliar os módulos elástico (G') e viscoso (G'') dos sistemas preparados em diferentes tempos de armazenamento em estufa. A partir dos resultados obtidos foi calculado o tempo de relaxação (τ) (Equação 9) para cada amostra obtida utilizando a proporção PAM/PEI (9:3) o qual é uma medida do caráter viscoelástico de um polímero e é dado como o recíproco da frequência angular (ω) no ponto de cruzamento dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') (SHAKEEL; POURAFSHARY; HASHMET, 2022).

$$\tau = \frac{1}{\omega} \quad (9)$$

Os valores encontrados estão descritos na Tabela 4. A Figura 36 mostra o ponto de cruzamento dos módulos, onde $G'=G''$ para os hidrogéis preparados na proporção 9:3 (P3) com adição de 0,5; 1,0 e 2,0% de nanomateriais no dia 0 (antes do armazenamento em estufa). Uma vez que o fator de perda ($\tan(\delta)$) é dado pela divisão do módulo de perda (G'') pelo módulo de armazenamento (G') (Equação 10), no ponto de cruzamento $\tan(\delta)=1$ para todos os sistemas em estudo (SHAKEEL; POURAFSHARY; HASHMET, 2022)(AMPARO et al., 2022).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

Os valores do fator de perda na frequência de 1,0 rad.s⁻¹ foram calculados para as amostras do sistema P3 com diferentes quantidades de nanomateriais nos tempos 0, 10, 40, 70 e 100 dias e estão representados na Tabela 4.

A Figura 36 evidencia que no dia 0 todos os sistemas apresentam módulos de perda maiores que os módulos de armazenamento para frequências mais baixas e a partir do ponto de cruzamento, $G' = G''$, apresentam um comportamento elástico evidenciado pelo aumento de G' e diminuição de G'' em relação à frequência angular (ω). Este comportamento mecânico evidencia a viscoelasticidade das amostras, que é típica para soluções poliméricas concentradas (PEREIRA et al., 2020b). A partir da análise da Figura 36 e os valores obtidos para o tempo de relaxação (Tabela 4) observa-se que a adição de nanomateriais interfere diretamente no caráter viscoelástico dos sistemas. A adição de 0,5% de nanomateriais conduz à um aumento no tempo de relaxação em relação à amostra de referência P3 e os sistemas alcançam o ponto de cruzamento em frequências angulares menores. Desta forma, quanto maior o tempo de relaxação maior a natureza elástica do hidrogel, sendo necessário mais tempo para as cadeias poliméricas ajustarem seu alinhamento (SHAKEEL; POURAFSHARY; HASHMET, 2022). Para a adição de 2,0% de nanomateriais tem-se uma diminuição geral no tempo de relaxação, provavelmente devido às interações dos nanomateriais com a polietilenoimina diminuindo os sítios ativos para reticulação, estes resultados estão de acordo com os tempos de gelificação obtidos para os sistemas, os quais revelaram que essa porcentagem de adição pode acarretar em um atraso da gelificação dos hidrogéis (CHEN et al., 2011).

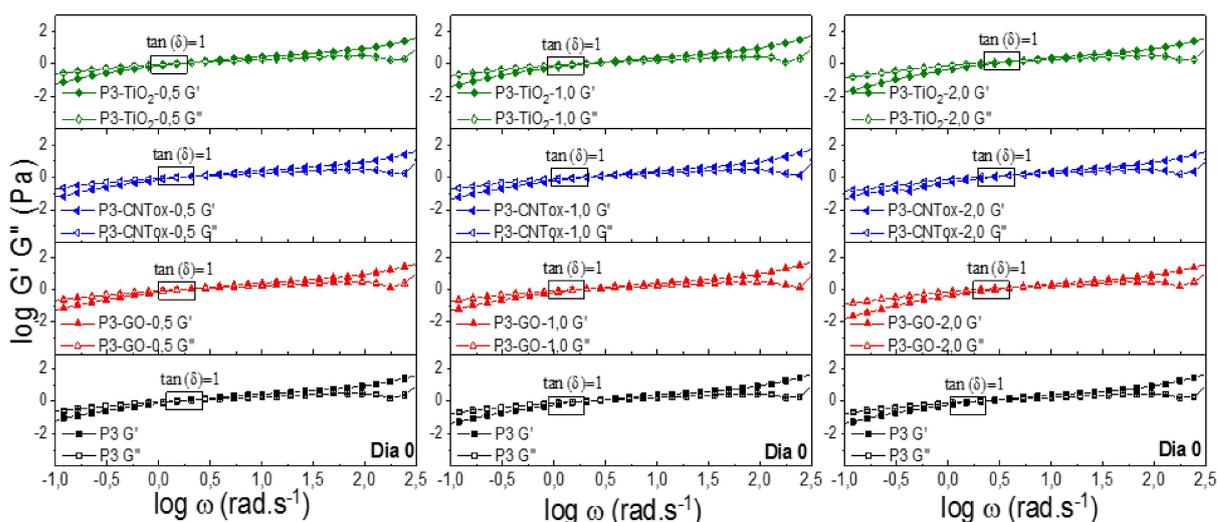


Figura 36. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO_2 no Dia 0.

Uma outra indicação do caráter elástico dos hidrogéis preparados são os valores obtidos para o fator de perda na frequência $1,0 \text{ rad.s}^{-1}$ (Tabela 4). Valores de $\tan(\delta) > 1$ indicam menor comportamento elástico e valores de $\tan(\delta) < 1$ indicam predominância do comportamento elástico. Todas as amostras revelaram um fator de perda menor do que 1, o que indica um comportamento viscoelástico predominante (SHAKEEL; POURAFSHARY; HASHMET, 2022). Observa-se que os maiores valores para o fator de perda são obtidos no Dia 0, estes resultados são coerentes com os códigos de força-gel obtidos para esses sistemas (código A), já que as amostras ainda não haviam passado pelo processo de gelificação em estufa.

Tabela 4. Tempo de relaxação (τ) e fator de perda ($\tan(\delta)$) para os hidrogéis obtidos, nos dias 0, 10, 40, 70 e 100.

Hidrogel	$\tau = \frac{1}{\omega}$	$\tan(\delta)$	$\tan(\delta)$	$\tan(\delta)$	$\tan(\delta)$	$\tan(\delta)$
	Dia 0	Dia 0	Dia 10	Dia 40	Dia 70	Dia 100
P3	3,03	0,77	0,05	0,02	0,02	0,03
P3-GO-0,5	3,44	0,69	0,07	0,02	0,02	0,07
P3-GO-1,0	3,03	0,70	0,06	0,08	0,09	0,23
P3-GO-2,0	1,51	0,82	0,13	0,06	0,18	0,07
P3-CNTox-0,5	3,44	0,69	0,06	0,01	0,03	0,09
P3-CNTox-1,0	2,77	0,71	0,05	0,03	0,07	0,13
P3-CNTox-2,0	1,63	0,80	0,04	0,02	0,04	0,09
P3-TiO ₂ -0,5	3,84	0,68	0,05	0,02	0,02	0,02
P3-TiO ₂ -1,0	2,78	0,71	0,03	0,01	0,01	0,02
P3-TiO ₂ -2,0	1,51	0,82	0,03	0,01	0,01	0,02

As Figuras 37, 38, 39 e 40 mostram os módulos de perda e armazenamento para os hidrogéis pertencentes ao sistema P3 ao longo dos 100 dias armazenados em estufa. Observa-se que ao longo de todo o processo os módulos G'' mostram uma fraca

dependência da frequência e os módulos G' são praticamente independentes da frequência angular na faixa em estudo. Em todas essas medidas os módulos G' são superiores aos módulos G'' revelando a dominância do caráter elástico dos hidrogéis (LI et al., 2016) (MOURA, 2014)., como destacado pelos valores de fator de perda (Tabela 4). Além disso, a maior parte dos hidrogéis obtidos apresentaram $\tan(\delta)$ menor que 0,1, comportamento característico de “géis fortes” e indica que o caráter elástico aumenta com maior intensidade que as propriedades viscosas (AMPARO et al., 2022).

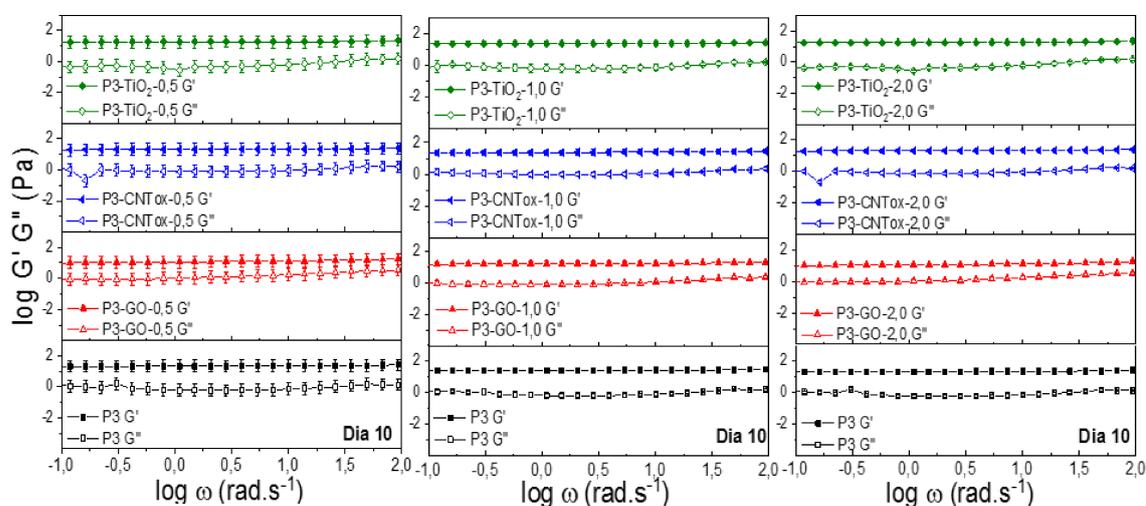


Figura 37. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO_2 no Dia 10.

Os resultados mostrados na Figura 38 e na Tabela 4 revelam que o fator de perda, exceto para a amostra P3-GO-1,0, diminui quando o tempo de armazenamento passa de 10 para 40 dias, o que provavelmente ocorre pelo aumento na densidade de ligações cruzadas ao longo do tempo quando os hidrogéis são expostos à temperatura de 70 °C, aumentando seu caráter elástico. O comportamento exibido pelo hidrogel P3-GO-1,0 pode ter sido influenciado pelo modo de preparo dos hidrogéis, onde óxido de grafeno pode ter interagido com a PEI através da formação de ligações entre os nitrogênios da PEI e os grupos funcionais presentes na superfície das folhas de óxido de grafeno, diminuindo a quantidade de grupos nucleofílicos na PEI para reticulação da PAM quando foi utilizado 1,0% deste nanomaterial (CHEN et al., 2011).

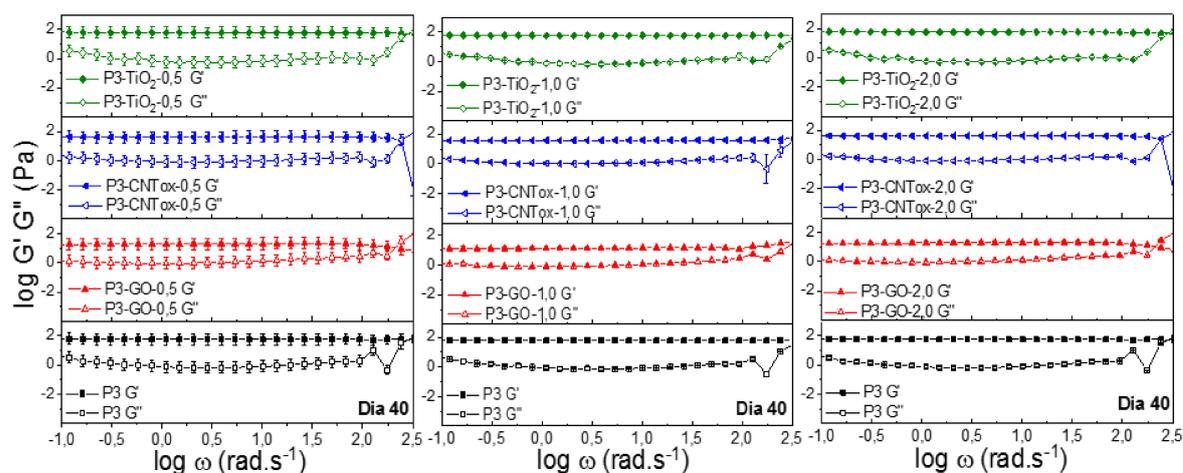


Figura 38. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO_2 no Dia 40.

Os hidrogéis com adição de NPs de TiO_2 mantiveram um caráter elástico estável ao longo de todo o período estudado, o que converge com as atribuições dos códigos de força-gel apresentados, nas quais o P2- TiO_2 , P3- TiO_2 , P4- TiO_2 com 1,0% de nanomaterial apresentaram código de força J e mantiveram estabilidade dimensional mesmo após 100 dias de armazenamento em estufa, uma vez que, reduzem a porcentagem de sinérese em relação aos hidrogéis de referências. Desta forma, as NPs de TiO_2 se mostram interessantes agentes de reforço estrutural a partir das interações com a poliacrilamida e o agente de reticulação (CHEN et al., 2018). Alguns estudos relataram que a adição de NPs pode aumentar o caráter elástico de hidrogéis a partir de um equilíbrio dinâmico de adsorção/dessorção com as cadeias poliméricas (PEREIRA et al., 2020).

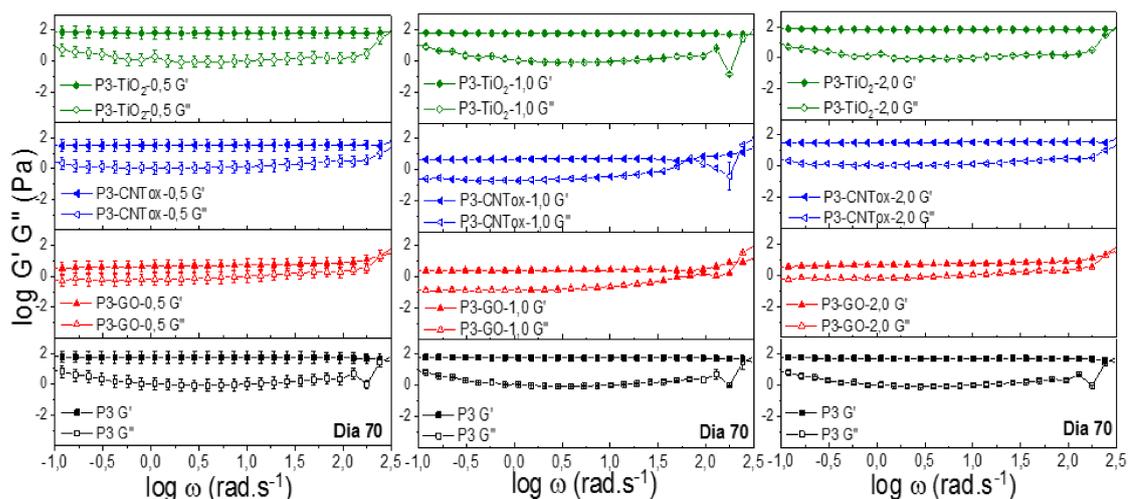


Figura 39. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO_2 no Dia 70.

Ao longo do armazenamento observa-se que a incorporação de 1,0% de nanomateriais de carbono, GO e CNTox, conduz à um aumento do fator de perda e consequentemente à uma diminuição do caráter elástico dos hidrogéis para os sistemas P3, estes resultados são coerentes com os códigos de força-gel obtidos. Porém, mesmo com o aumento do fator de perda, os valores permaneceram abaixo de 1, revelando a predominância do caráter elástico (SHAKEEL; POURAFSHARY; HASHMET, 2022).

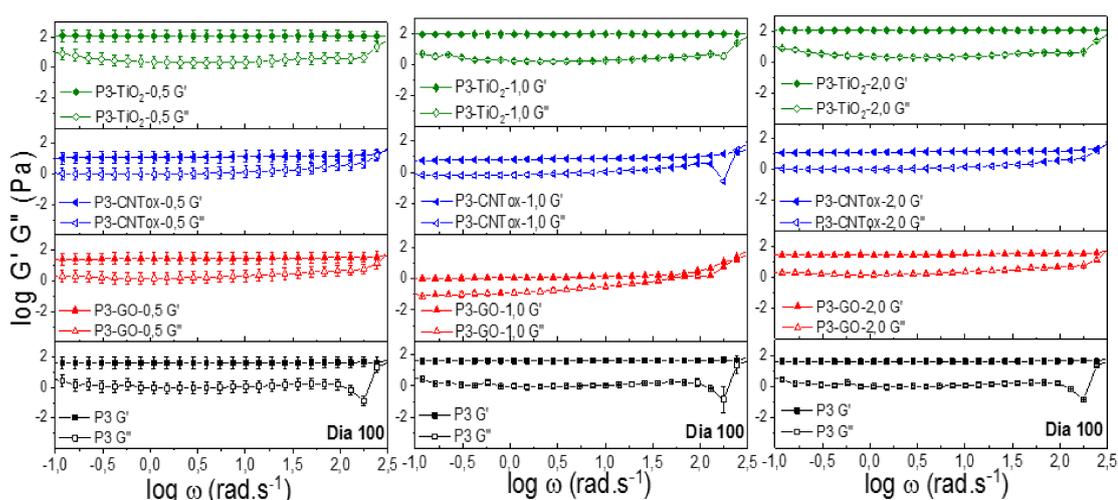


Figura 40. Logaritmo dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função do logaritmo da frequência angular para os hidrogéis utilizando a proporção PAM/PEI 9:3 (P3) e diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) dos nanomateriais de GO, CNTox e TiO_2 no Dia 100.

O hidrogel de referência P3 apresentou altos percentuais de sinérese em comparação com os hidrogéis com adição dos nanomateriais, o que mostra que apesar de aumentar seu caráter elástico durante o envelhecimento, a estrutura do gel de referência P3 reduz seu volume a partir da expulsão de água o que pode comprometer sua aplicação. Os nanomateriais atuaram como uma forma de estabilização da estrutura (PEREIRA; OLIVEIRA; MANSUR, 2019). Estes resultados podem ser explicados pelo fato da interação da PEI com os grupos funcionais presentes na superfície dos nanomateriais de carbono oxidados (CHEN et al., 2011) acarretar em uma menor quantidade de sítios ativos na PEI disponíveis para a reticulação da PAM, evitando uma reticulação excessiva e tornando os hidrogéis mais estáveis pela interação com os nanomateriais (PEREIRA et al., 2020a), como é evidenciado nos resultados de sinérese apresentados para estes hidrogéis.

Guo H. et al. (GUO et al., 2022) desenvolveram um gel estável usando uma resina fenólica solúvel em água como reticulador, nanopartículas de sílica e poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) (HPAM) ou copolímeros contendo quantidades variáveis de grupos de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS) como polímeros. Os resultados revelaram que os géis se expandiram e enfraqueceram em salmouras duras com salinidade abaixo de 30.000 mg/L, enquanto exibiram sinérese e aumentaram a força em salinidades superiores a 50.000 mg/L. Vários fatores de influência na sinérese do gel foram explorados, indicando que otimizar a estrutura do polímero e incorporar nanopartículas efetivamente neutralizaram a sinérese e melhoraram a estabilidade do gel. Além disso, a sinérese pode resultar de modificações químicas do polímero durante o envelhecimento, particularmente em polímeros à base de acrilamida usados para tratamentos de fechamento de água, que são suscetíveis à hidrólise em altas temperaturas. Os grupos carboxilatos resultantes podem interagir com íons divalentes, exacerbando a sinérese do gel, especialmente em salmouras duras em temperaturas elevadas. Géis incorporando nanopartículas de sílica exibiram desidratação reduzida em salmouras de alta salinidade, possivelmente devido à natureza hidratante das nanopartículas e sua capacidade de suprimir a hidrólise do grupo amida e reticulação com íons de cálcio e magnésio. Esses resultados que eles encontraram são semelhantes aos que observamos no presente estudo com nanomateriais GO, CNTox e TiO₂.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se de forma abrangente a síntese, caracterização e desempenho de hidrogéis baseados em poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM) e polietilenoimina (PEI) reforçada com dióxido de titânio (TiO_2), nanotubos de carbono oxidados (CNTox) e óxido de grafeno (GO). A caracterização dos polímeros e nanomateriais usando análise termogravimétrica (TGA/DTG), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e medições reológicas forneceram resultados interessantes sobre sua estabilidade térmica, composição química e propriedades morfológicas. Micrografias SEM revelaram a formação de estruturas porosas tridimensionais em todas as amostras de hidrogel, com pequenas mudanças na distribuição de poros observadas após a adição de nanomateriais. A análise da composição elementar usando espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) confirmou a presença de nanomateriais nas superfícies do hidrogel, sugerindo fortes interações entre os nanomateriais e as cadeias poliméricas. Além disso, o mecanismo de hidrólise da poliacrilamida em meios salinos foi elucidado, destacando o papel dos nanomateriais no aumento da reticulação dentro da rede do hidrogel e na melhoria da estabilidade térmica.

A incorporação de nanomateriais em diferentes proporções na estrutura do hidrogel levou ao aumento da resistência e estabilidade do gel, conforme evidenciado pela análise do código de força-gel de Sydansk e medições reológicas. A sinérese do gel, um problema comum em tratamentos de gel de recuperação de óleo, foi abordada neste estudo. Na caracterização dos hidrogéis obtidos nota-se que apesar dos hidrogéis PAM/PEI de referência P2, P3 e P4 demonstrarem valores maiores de módulos de armazenamento G' e, portanto, apresentarem um caráter elástico mais pronunciado, revelam maiores valores de sinérese, dados na sessão 6.3.3, principalmente em comparação com os hidrogéis nanocompósitos com incorporação de NTC-ox e GO, em todas as proporções PAM/PEI. Os resultados dados na sessão 6.3.1 mostraram que os géis de referência P3 e P4 perdem estabilidade dimensional devido à sinérese exacerbada durante os 100 dias de envelhecimento, aumentando a densidade de ligações cruzadas. O gel P4- TiO_2 -1,0, diferentemente do gel P4 de referência, alcança a força-gel máxima J sem perda de estabilidade durante o envelhecimento de 100 dias à 70 °C e força iônica 0,6. Desta forma, nota-se que os

hidrogéis nanocompósitos exibiram resistência melhorada à sinérese durante o envelhecimento, com reduções significativas na perda de água em comparação ao hidrogel de referência sem nanomateriais.

O estudo da variação da quantidade de nanomaterial para uma dada proporção PAM/PEI mostrou que 1,0% e 2,0% de nanomateriais pode agregar melhora de propriedades, como redução na perda de água ao longo do armazenamento e maior estabilidade dimensional durante o processo de inversão dos frascos. De maneira geral, a adição de 2,0% de nanomateriais diminui o tempo de relaxação em relação à amostra P3 de forma mais pronunciada do que a adição de 1,0% de nanomateriais. Desta forma, as amostras com 1,0% de nanomateriais de carbono e NPs de TiO_2 alcançam o ponto de cruzamento dos módulos G' e G'' em frequências angulares menores do que os géis com 2,0% de nanomateriais, mantendo a natureza elástica dos hidrogéis, o que está de acordo com os códigos de força-gel estabelecidos. Além de aumentarem o tempo de gelificação, o que pode ser um fator importante para a implementação dos géis em locais mais distantes do ponto de injeção. Desta forma, os hidrogéis nanocompósitos com 1,0% de nanomaterial se mostram os mais promissores para aplicação em recuperação avançada de petróleo.

Os principais efeitos da adição de nanomateriais são, portanto, o aumento na estabilidade dimensional dos hidrogéis, redução dos valores de sinérese, força-gel constante durante 100 dias de envelhecimento e módulos elásticos característicos de géis fortes. As descobertas deste estudo demonstram o potencial dos hidrogéis nanocompósitos para aplicações em controle de conformidade e fechamento de água. Os efeitos sinérgicos dos nanomateriais e polímeros oferecem oportunidades promissoras para o desenvolvimento de materiais avançados com propriedades personalizadas para condições específicas de reservatório.

REFERÊNCIAS

- ABDURRAHMANOGLU, S.; CAN, V.; OKAY, O. Equilibrium swelling behavior and elastic properties of polymer–clay nanocomposite hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 6, p. 3714–3724, 15 set. 2008.
- ADEWUNMI, A. A.; ISMAIL, S.; SULTAN, A. S. Carbon Nanotubes (CNTs) Nanocomposite Hydrogels Developed for Various Applications: A Critical Review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 26, n. 4, p. 717–737, 30 jul. 2016.
- AL-MUNTASHERI, G. A. Conformance Control with Polymer Gels: What it Takes to be Successful. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 37, n. 4, p. 1131–1141, 27 jun. 2012.
- AL-MUNTASHERI, G.; NASR-EL-DIN, H.; ZITHA, P. **A Study of Polyacrylamide-Based Gels Crosslinked With Polyethyleneimine**. Proceedings of International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, fev. 2007Disponível em: <<http://www.spe.org/elibrary/servlet/spepreview?id=SPE-105925-MS>>
- ALAM, A. et al. Polymer composite hydrogels containing carbon nanomaterials—Morphology and mechanical and functional performance. **Progress in Polymer Science**, v. 77, p. 1–18, fev. 2018.
- ALDHAHERI, M. N.; WEI, M.; BAI, B. **Comprehensive Guidelines for the Application of In-Situ Polymer Gels for Injection Well Conformance Improvement Based on Field Projects**. All Days. **Anais...SPE**, 11 abr. 2016Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEIOR/proceedings/16IOR/All-16IOR/Tulsa, Oklahoma, USA/187298>>
- ALMEIDA, A. I. A. DOS R. et al. Poly(3-hexylthiophene)/titanium dioxide nanocomposites prepared by in-situ polymerization: structure, morphology and electrochemical properties. **Synthetic Metals**, v. 269, n. July, p. 116544, nov. 2020.
- ALMOHSIN, A. et al. **Transport of Nanogel through Porous Media and Its Resistance to Water Flow**. All Days. **Anais...SPE**, 12 abr. 2014Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEIOR/proceedings/14IOR/All-14IOR/Tulsa, Oklahoma, USA/211142>>
- AMARAL, C. N. R. et al. Preformed particle gels with potential applicability for conformance control of oil reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 15, p. 1–10, 2020.
- AMPARO, S. Z. S. D. et al. Microwave-assisted synthesis of PAM preformed particle gels reinforced with carbon nanomaterials for conformance control in oil recovery. **Fuel**, v. 330, n. July, 2022.
- BAI, B.; ZHOU, J.; YIN, M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. **Petroleum Exploration and Development**, v. 42, n. 4, p. 525–532, ago. 2015.
- BAI, H. et al. A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel. **Chemical Communications**, v. 46, n. 14, p. 2376, 2010.

- BAI, Y. et al. Gelation Study on a Hydrophobically Associating Polymer/Polyethylenimine Gel System for Water Shut-off Treatment. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 2, p. 447–458, 19 fev. 2015.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS F.R.S., K. **An Introduction to Rheology**. [s.l: s.n.].
- BAUDOT, C.; TAN, C. M.; KONG, J. C. FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization. **Infrared Physics and Technology**, v. 53, n. 6, p. 434–438, 2010a.
- BAUDOT, C.; TAN, C. M.; KONG, J. C. FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization. **Infrared Physics & Technology**, v. 53, n. 6, p. 434–438, nov. 2010b.
- BERA, A.; BELHAJ, H. Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - A comprehensive review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 1284–1309, ago. 2016.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016a.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, ago. 2016b.
- BHATTACHARYYA, S. et al. Carbon Nanotubes as Structural Nanofibers for Hyaluronic Acid Hydrogel Scaffolds. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 505–509, fev. 2008.
- BRITO, E. L. et al. Dynamic light scattering in concentrated polyacrylamide solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, n. May, p. 124933, out. 2020.
- BRYANT, S. L. et al. Experimental Investigation on the Injectivity of Phenol-Formaldehyde/Polymer Gels. **SPE Journal**, v. 3, n. 04, p. 373–381, 1 dez. 1998.
- BYUN, E.; LEE, H. Enhanced Loading Efficiency and Sustained Release of Doxorubicin from Hyaluronic Acid/Graphene Oxide Composite Hydrogels by a Mussel-Inspired Catecholamine. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 10, p. 7395–7401, 1 out. 2014.
- CAI, W.; HUANG, R. Study on gelation of partially hydrolyzed polyacrylamide with titanium(IV). **European Polymer Journal**, v. 37, n. 8, p. 1553–1559, ago. 2001.
- CASTRO, V. et al. Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2477–2487, 2019.
- CASTRO, V. G. et al. Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 7, p. 1158–1166, 2017.
- CERRADA, M. L. et al. Self-Sterilized EVOH-TiO₂ Nanocomposites: Interface Effects on Biocidal Properties. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 13, p. 1949–1960, 9 jul. 2008.

- CERRADA, M. L. et al. Biocidal Capability Optimization in Organic–Inorganic Nanocomposites Based on Titania. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 5, p. 1630–1634, mar. 2009.
- CHA, C. et al. Controlling Mechanical Properties of Cell-Laden Hydrogels by Covalent Incorporation of Graphene Oxide. **Small**, v. 10, n. 3, p. 514–523, fev. 2014.
- CHALLAGULLA, S. et al. Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.
- CHEN, B. et al. Polyethylenimine-functionalized graphene oxide as an efficient gene delivery vector. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 21, p. 7736–7741, 2011.
- CHEN, C. et al. Electrically conductive polyacrylamide/carbon nanotube hydrogel: reinforcing effect from cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 26, n. 16, p. 8843–8851, 24 nov. 2019.
- CHEN, L. et al. Experimental Investigation on the Nanosilica-Reinforcing Polyacrylamide/Polyethylenimine Hydrogel for Water Shutoff Treatment. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 6, p. 6650–6656, 2018a.
- CHEN, L. et al. Experimental Investigation on the Nanosilica-Reinforcing Polyacrylamide/Polyethylenimine Hydrogel for Water Shutoff Treatment. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 6, p. 6650–6656, 21 jun. 2018b.
- CHEN, Z. et al. Anisotropic Debye model for the thermal boundary conductance. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 12, p. 1–14, 2013.
- CHERAGHIAN, G.; HENDRANINGRAT, L. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. **International Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 9 mar. 2016a.
- CHERAGHIAN, G.; HENDRANINGRAT, L. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part A: effects of nanoparticles on interfacial tension. **International Nano Letters**, v. 6, n. 2, p. 129–138, 22 jun. 2016b.
- CHUNG, T. et al. A Review of Polymer Conformance Treatment: A Successful Guideline for Water Control in Mature Fields. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 34, n. 2, p. 122–133, 30 nov. 2011.
- CONG, H.-P.; WANG, P.; YU, S.-H. Highly Elastic and Superstretchable Graphene Oxide/Polyacrylamide Hydrogels. **Small**, v. 10, n. 3, p. 448–453, fev. 2014.
- CORALLI, I. et al. Analytical pyrolysis of polyethyleneimines. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 169, n. November 2022, p. 105838, 2023.
- CUI, W. et al. Robust, anti-fatigue, and self-healing graphene oxide/hydrophobically associated composite hydrogels and their use as recyclable adsorbents for dye wastewater treatment. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 33, p. 17445–17458, 2015.
- DAS, S. et al. Rheology and Morphology of Pristine Graphene/Polyacrylamide Gels. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 17, p. 8633–8640, 11 set. 2013.
- DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v.

46, n. 6, p. 833–840, maio 2008.

DELGADO, A. V. et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 194–224, maio 2007.

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

DU, R. et al. Hierarchical Hydrogen Bonds Directed Multi-Functional Carbon Nanotube-Based Supramolecular Hydrogels. **Small**, v. 10, n. 7, p. 1387–1393, abr. 2014.

EL-DEEN, S. S. et al. Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries. **Ionics**, v. 24, n. 10, p. 2925–2934, 2018.

EL-HOSHOUDY, A. N. et al. Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery – Article review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 3, p. 757–762, set. 2017.

EL-KARSANI, K. S.; AL-MUNTASHERI, G. A.; HUSSEIN, I. A. Polymer Systems for Water Shutoff and Profile Modification: A Review Over the Last Decade. **SPE Journal**, v. 19, n. 01, p. 135–149, 20 fev. 2014.

EL-KARSANI, K. S. M. et al. Gelation kinetics of PAM/PEI system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 3, p. 1409–1415, 2014.

EL-KARSANI, K. S. M. et al. Gelation of a water-shutoff gel at high pressure and high temperature: Rheological investigation. **SPE Journal**, v. 20, n. 5, p. 1103–1112, 2015.

ELKARSANI, K. S. M. et al. Performance of PAM/PEI gel system for water shut-off in high temperature reservoirs: Laboratory study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 17, p. 1–10, 2015.

FAKOYA, M. F.; SHAH, S. N. Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. **Petroleum**, v. 3, n. 4, p. 391–405, dez. 2017.

FAN, B. et al. Facile one-pot preparation of silver/reduced graphene oxide nanocomposite for cancer photodynamic and photothermal therapy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 7, p. 7049–7054, 2016.

FAN, J. et al. Glycidyl methacrylate-modified gum arabic mediated graphene exfoliation and its use for enhancing mechanical performance of hydrogel. **Polymer**, v. 54, n. 15, p. 3921–3930, jul. 2013.

FANG, J. et al. Experimental research of hydroquinone (HQ)/hexamethylene tetramine (HMTA) gel for water plugging treatments in high-temperature and high-salinity reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 1, p. 1–9, 5 jan. 2017.

FANIYI, I. O. et al. The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, p. 1181, 7 out. 2019.

FATHIMA, A. et al. Polymer nanocomposites for water shutoff application- A review.

Materials Research Express, v. 6, n. 3, p. 032001, 5 dez. 2018.

G.A. AL-MUNTASHERI; H.A. NASR-EL-DIN. Gelation Kinetics and Performance Evaluation of an Organically Crosslinked Gel at High Temperature and Pressure. **SPE Journal**, n. September, 2008.

GAHARWAR, A. K. et al. Highly Extensible, Tough, and Elastomeric Nanocomposite Hydrogels from Poly(ethylene glycol) and Hydroxyapatite Nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 5, p. 1641–1650, 9 maio 2011.

GAO, G.; PAN, M.; VECITIS, C. D. Effect of the oxidation approach on carbon nanotube surface functional groups and electrooxidative filtration performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 14, p. 7575–7582, 2015.

GAO, K. et al. Cellulose nanofibers/multi-walled carbon nanotube nanohybrid aerogel for all-solid-state flexible supercapacitors. **RSC Advances**, v. 3, n. 35, p. 15058, 2013.

GARCIA CORDEIRO TESSAROLLI, F.; GOMES DE CARVALHO QUEIRÓS, Y.; REGINA ELIAS MANSUR, C. Evaluation of pH-sensitive hydrogels to control the permeability anisotropy of oil reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 17, p. n/a-n/a, 5 set. 2014.

GHRIGA, M. A. et al. Review of recent advances in polyethylenimine crosslinked polymer gels used for conformance control applications. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 11, p. 6001–6029, 23 nov. 2019.

GONG, Y. et al. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 5, p. 379–385, 2015.

GOUDARZI, A. et al. A laboratory and simulation study of preformed particle gels for water conformance control. **Fuel**, v. 140, p. 502–513, jan. 2015.

GUO, H. et al. Preparation of Graphene Oxide-Based Hydrogels as Efficient Dye Adsorbents for Wastewater Treatment. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 272, 27 dez. 2015.

GUO, H. et al. Syneresis Behavior of Polymer Gels Aged in Different Brines from Gelants. 2022.

HAN, D. et al. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 653–658, jan. 2011.

HARAGUCHI, K.; LI, H.-J.; OKUMURA, N. Hydrogels with Hydrophobic Surfaces: Abnormally High Contact Angles for Water on PNIPA Nanocomposite Hydrogels. **Macromolecules**, v. 40, n. 7, p. 2299–2302, abr. 2007.

HARAGUCHI, K.; TAKEHISA, T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic–Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/Deswelling Properties. **Advanced Materials**, v. 14, n. 16, p. 1120, 16 ago. 2002.

HARAGUCHI, K.; TAKEHISA, T.; FAN, S. Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay. **Macromolecules**, v. 35, n. 27, p. 10162–10171, dez. 2002.

HARDY, M. et al. **The First Carbonate Field Application of a New Organically Crosslinked Water Shutoff Polymer System**. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1999Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/50738-MS>>

HASHMAT, M. D. et al. **Crosslinked Polymeric Gels as Loss Circulation Materials: An Experimental Study**. All Days. **Anais...SPE**, 25 abr. 2016Disponível em: <<https://onepetro.org/SPESATS/proceedings/16SATS/All-16SATS/Dammam,Saudi Arabia/188366>>

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.

HOJATI-TALEMI, P.; CERVINI, R.; SIMON, G. P. Effect of different microwave-based treatments on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 2, p. 393–403, 13 fev. 2010.

HONG, S. H. et al. Preparation of single-walled carbon nanotube (SWNT) gel composites using poly(ionic liquids). **Colloid and Polymer Science**, v. 288, n. 9, p. 1013–1018, 12 jun. 2010.

HOO, C. M. et al. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. S1, p. 89–96, 20 dez. 2008.

HUANG, C. et al. A graphene oxide/hemoglobin composite hydrogel for enzymatic catalysis in organic solvents. **Chemical Communications**, v. 47, n. 17, p. 4962, 2011.

HUANG, X. et al. Graphene-based composites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 666–686, 2012.

HUANG, Y. P. et al. Delivery of small interfering RNAs in human cervical cancer cells by polyethylenimine-functionalized carbon nanotubes. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2013.

ITO, T. et al. Comparison of Nanoparticle Size and Electrophoretic Mobility Measurements Using a Carbon-Nanotube-Based Coulter Counter, Dynamic Light Scattering, Transmission Electron Microscopy, and Phase Analysis Light Scattering. **Langmuir**, v. 20, n. 16, p. 6940–6945, ago. 2004.

JAISWAL, M. K. et al. Mechanically Stiff Nanocomposite Hydrogels at Ultralow Nanoparticle Content. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 246–256, 26 jan. 2016.

JAMES F.STEFFE. **Rheological methods in food process engineering**. [s.l: s.n.].

JANG, J.; HONG, J.; CHA, C. Effects of precursor composition and mode of crosslinking on mechanical properties of graphene oxide reinforced composite hydrogels. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 69, n. January, p. 282–293, maio 2017.

JANOVÁK, L.; DÉKÁNY, I. Optical properties and electric conductivity of gold nanoparticle-containing, hydrogel-based thin layer composite films obtained by photopolymerization. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 9, p. 2809–2817, fev.

2010.

JAYAKUMAR, S.; LANE, R. H. **Delayed Crosslink Polymer Flowing Gel System for Water Shutoff in Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs.**

All Days. **Anais...SPE**, 15 fev. 2012Disponível em:

<<https://onepetro.org/SPEFD/proceedings/12FD/All-12FD/Lafayette, Louisiana, USA/157127>>

JAYAKUMAR, S.; LANE, R. H. **Delayed Crosslink Polymer Gel System for Water Shutoff in Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs.** SPE

International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...Society of Petroleum**

Engineers, 8 abr. 2013Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/164046-MS>>

JIA, H. et al. New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12155–12166, 2012a.

JIA, H. et al. New Insights into the Gelation Behavior of Polyethyleneimine Cross-Linking Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Gels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12155–12166, 26 set. 2012b.

JOB, N. et al. Rheological determination of the sol–gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 293, n. 1–3, p. 224–228, fev. 2007.

JOHNSON, S. et al. Effects of divalent cations, seawater, and formation brine on positively charged polyethylenimine/dextran sulfate/chromium(III) polyelectrolyte complexes and partially hydrolyzed polyacrylamide/chromium(III) gelation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 2, p. 1008–1014, 15 jan. 2010.

KABIRI, R.; NAMAZI, H. Surface grafting of reduced graphene oxide using nanocrystalline cellulose via click reaction. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 7, p. 2474, 12 jul. 2014.

KARIMI, S.; KAZEMI, S.; KAZEMI, N. Syneresis measurement of the HPAM-Cr (III) gel polymer at different conditions: An experimental investigation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, n. iii, p. 1027–1033, ago. 2016.

KASZUBA, M. et al. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1927, p. 4439–4451, 28 set. 2010.

KATHI, J.; RHEE, K. Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 33–37, 2008.

KONG, H.; SONG, J.; JANG, J. Photocatalytic Antibacterial Capabilities of TiO₂–Biocidal Polymer Nanocomposites Synthesized by a Surface-Initiated Photopolymerization. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 14, p. 5672–5676, 15 jul. 2010.

LAMMEL, T. et al. Internalization and cytotoxicity of graphene oxide and carboxyl graphene nanoplatelets in the human hepatocellular carcinoma cell line Hep G2.

Particle and Fibre Toxicology, v. 10, n. 1, p. 1–21, 2013.

LANTZ, M.; MUNIZ, G. **Conformance Improvement Using Polymer Gels: A Case Study Approach**. All Days. **Anais...SPE**, 12 abr. 2014Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEIOR/proceedings/14IOR/All-14IOR/Tulsa, Oklahoma, USA/211146>>

LASHARI, Z. A. et al. Experimental research of high strength thermally stable organic composite polymer gel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 263, p. 118–124, ago. 2018.

LEBRON, Y. A. R. et al. Statistical physics modeling and optimization of norfloxacin adsorption onto graphene oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, n. August, p. 125534, 2020a.

LEBRON, Y. A. R. et al. Graphene oxide for efficient treatment of real contaminated water by mining tailings: Metal adsorption studies to Paraopeba river and risk assessment. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 2, n. August, p. 100017, 2020b.

LEE, E. et al. Synthesis of single-walled carbon nanotube-incorporated polymer hydrogels via click chemistry. **Polymer Chemistry**, v. 3, n. 9, p. 2451, 2012.

LENJI, M. A. et al. Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 169, n. June, p. 739–747, out. 2018.

LI, G. et al. Preparation of graphene oxide/polyacrylamide composite hydrogel and its effect on Schwann cells attachment and proliferation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 143, p. 547–556, jul. 2016a.

LI, J. et al. Hybrid Hydrogels with Extremely High Stiffness and Toughness. **ACS Macro Letters**, v. 3, n. 6, p. 520–523, 17 jun. 2014.

LI, X. et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 538–542, 1 set. 2008.

LI, Z. et al. Effect of multiwalled carbon nanotube-grafted polymer brushes on the mechanical and swelling properties of polyacrylamide composite hydrogels. **Polymer**, v. 85, p. 67–76, fev. 2016b.

LIN-GIBSON, S. et al. Reaction kinetics and gel properties of blocked diisocyanate crosslinked chitosan hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 2, p. 193–199, nov. 2003.

LIU, H. et al. Dual-stimuli sensitive composites based on multi-walled carbon nanotubes and poly(N,N-diethylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 5, p. 294–300, maio 2010.

LIU, M. et al. Photolatently modulable hydrogels using unilamellar titania nanosheets as photocatalytic crosslinkers. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 2029, 18 out. 2013.

LIU, R. et al. Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 28, p. 14160, 2012.

- LIU, Y. et al. New insights into the hydroquinone (HQ)–hexamethylenetetramine (HMTA) gel system for water shut-off treatment in high temperature reservoirs. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 20–28, mar. 2016.
- LIU, Z.; YANG, Z.; LUO, Y. Swelling, pH sensitivity, and mechanical properties of poly(acrylamide- co -sodium methacrylate) nanocomposite hydrogels impregnated with carboxyl-functionalized carbon nanotubes. **Polymer Composites**, v. 33, n. 5, p. 665–674, maio 2012.
- LU, H. et al. Applications of graphene-based composite hydrogels: a review. **RSC Advances**, v. 7, n. 80, p. 51008–51020, 2017.
- LUO, Y.-L. et al. Preparation and characterization of PMAA/MWCNTs nanohybrid hydrogels with improved mechanical properties. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 92B, n. 1, p. 243–254, jan. 2010.
- LUO, Y. L. et al. Preparation and characterisation of polyacrylamide/MWCNTs nanohybrid hydrogels with microporous structures. **Materials Research Innovations**, v. 13, n. 1, p. 18–27, 18 mar. 2009.
- MA, L. et al. **Novel Environmentally Benign Hydrogel: Nano-Silica Hybrid Hydrolyzed Polyacrylamide/ Polyethyleneimine Gel System for Conformance Improvement in High Temperature High Salinity Reservoir**. Day 1 Mon, November 13, 2017. **Anais...SPE**, 13 nov. 2017Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEADIP/proceedings/17ADIP/1-17ADIP/Abu Dhabi, UAE/200359>>
- MA, Q. et al. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 121, p. 69–77, nov. 2015.
- MAI, N. X. D. et al. A recyclable, recoverable, and reformable hydrogel-based smart photocatalyst. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 4, p. 955–966, 2017.
- MANRIQUE, E. et al. **In-depth Sweep Efficiency Improvement: Screening Criteria and Engineering Approach for Pattern Evaluation and Potential Field Implementation**. All Days. **Anais...SPE**, 16 out. 2012Disponível em: <<https://onepetro.org/SPERPTC/proceedings/12ROGC/All-12ROGC/Moscow, Russia/158984>>
- MARCEL; DEKKER. Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, v. 58, p. 91–92, 1995.
- MARTÍN, C. et al. Graphene hybrid materials? The role of graphene materials in the final structure of hydrogels. **Nanoscale**, v. 11, n. 11, p. 4822–4830, 2019.
- MATTEO. Current and Future Nanotech Applications in the Oil Industry. **American Journal of Applied Sciences**, v. 9, n. 6, p. 784–793, 1 jun. 2012.
- MOHAMED, A. I. A. et al. DSC investigation of the gelation kinetics of emulsified PAM/PEI system: Influence of surfactants and retarders. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 3, p. 1117–1123, 2015.
- MOHAMED, A. I. A. et al. Gelation of Emulsified Polyacrylamide/Polyethylenimine under High-Temperature, High-Salinity Conditions: Rheological Investigation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 36, p. 12278–12287, 12

set. 2018.

MONTES RUIZ-CABELLO, F. J. et al. Electric double-layer potentials and surface regulation properties measured by colloidal-probe atomic force microscopy. **Physical Review E**, v. 90, n. 1, p. 012301, 2 jul. 2014.

MOON, Y. et al. Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid)/TiO₂/graphene oxide nanocomposite hydrogels for pH-sensitive photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, n. 17, p. 1097–1103, out. 2013.

MORADI-ARAGHI, A. A review of thermally stable gels for fluid diversion in petroleum production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, n. 1–4, p. 1–10, maio 2000.

MOURA, M. J. C. DE. **Preparação e Caracterização de Hidrogéis de Quitosano para Administração por Via Injetável**, 2014. Disponível em: <[https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/26763/1/Hidrogéis de Quitosano para Administração por Via Injetável.pdf](https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/26763/1/Hidrogéis%20de%20Quitossano%20para%20Administração%20por%20Via%20Injetável.pdf)>

NEDEL'KO V V, KORSUNSKII BL, DUBOVITSKII FI, G. G. The thermal degradation of branched polyethylenimine. **Polymer Science USSR**, v. 17, n. 9, p. 1477–1481, 1975.

NGUYEN, B. D. et al. The impact of graphene oxide particles on viscosity stabilization for diluted polymer solutions using in enhanced oil recovery at HTHP offshore reservoirs. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 015012, 31 dez. 2014.

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

OZARKAR, S.; JASSAL, M.; AGRAWAL, A. K. Improved dispersion of carbon nanotubes in chitosan. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 4, p. 410–415, 28 ago. 2008.

PAN, Y. et al. Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1908–1915, 1 fev. 2011.

PEREIRA, K. A. B. et al. Synthesis of Hydrogel Nanocomposites Based on Partially Hydrolyzed Polyacrylamide, Polyethyleneimine, and Modified Clay. **ACS Omega**, v. 5, n. 10, p. 4759–4769, 2020a.

PEREIRA, K. A. B. et al. Synthesis of Hydrogel Nanocomposites Based on Partially Hydrolyzed Polyacrylamide, Polyethyleneimine, and Modified Clay. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2020b.

PEREIRA, K. A. B. et al. Synthesis of Hydrogel Nanocomposites Based on Partially Hydrolyzed Polyacrylamide, Polyethyleneimine, and Modified Clay. **ACS Omega**, v. 5, n. 10, p. 4759–4769, 17 mar. 2020c.

PEREIRA, K. A. B.; OLIVEIRA, P. F.; MANSUR, C. R. E. HIDROGÉIS COMPOSTOS POLIMÉRICOS COM POSSÍVEL APLICAÇÃO NO CONTROLE DE PERMEABILIDADE EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO: UMA REVISÃO. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693**, v. 11, p. 107–127, 20 dez. 2019.

PING W. CHANG, WATERFORD; GORDON D. GRUETZMACHER; CLIFFORD N. MELTZ, BOTH OF GALES FERRY; ROCCO A. TOTINO, WATERFORD, ALL OF C. Enhanced hydrocarbon recovery by permeability modification with phenolic gels. n. US4708974A, 1984.

PINHO DE AGUIAR, K. L. N.; FRIAS DE OLIVEIRA, P.; ELIAS MANSUR, C. R. A comprehensive review of in situ polymer hydrogels for conformance control of oil reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 75, 2020a.

PINHO DE AGUIAR, K. L. N.; FRIAS DE OLIVEIRA, P.; ELIAS MANSUR, C. R. A comprehensive review of in situ polymer hydrogels for conformance control of oil reservoirs. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 75, p. 8, 24 fev. 2020b.

PRAVEEN, P. et al. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles - Synthesized via sol-gel route. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 622–629, 2014.

PRICL, L. AND S. Rheology of industrial polysaccharides. Theory and applications. v. 276, p. 2–4, 1995.

RAMANATHAN, T. et al. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 6, p. 1290–1295, 2005.

RAMANATHAN, T. et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 6, p. 327–331, 11 jun. 2008.

REDDY, B. R. et al. **Recent Advances in Organically Crosslinked Conformance Polymer Systems**. All Days. **Anais...SPE**, 8 abr. 2013Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEOCC/proceedings/13OCS/All-13OCS/The Woodlands, Texas, USA/178909>>

REICHENBACH-KLINKE, R. et al. **Hydrophobic Associative Copolymer with Favorable Properties for the Application in Polymer Flooding**. All Days. **Anais...SPE**, 11 abr. 2011Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEOCC/proceedings/11OCS/All-11OCS/The Woodlands, Texas, USA/151049>>

REN, J. et al. Electrically conductive and mechanically tough graphene nanocomposite hydrogels with self-oscillating performance. **Polymer International**, v. 68, n. 6, p. 1146–1154, jun. 2019.

RICHHARIYA, G. et al. Development of Self-Healing Cement Slurry through the Incorporation of Dual-Encapsulated Polyacrylamide for the Prevention of Water Ingress in Oil Well. **Materials**, v. 13, n. 13, p. 2921, 29 jun. 2020.

ROBINSON, J. T. et al. Wafer-scale Reduced Graphene Oxide Films for Nanomechanical Devices. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3441–3445, 8 out. 2008.

SATARKAR, N. S. et al. Hydrogel-MWCNT nanocomposites: Synthesis, characterization, and heating with radiofrequency fields. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. NA-NA, 2010.

SATTI, A.; LARPENT, P.; GUN'KO, Y. Improvement of mechanical properties of

graphene oxide/poly(allylamine) composites by chemical crosslinking. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3376–3381, out. 2010.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. [s.l.: s.n.].

SENGUPTA, B.; SHARMA, V. P.; UDAYABHANU, G. In-situ Gelation Studies of an Eco-friendly Cross-linked Polymer System for Water Shut-off at High Temperatures. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 36, n. 13, p. 1445–1467, 3 jul. 2014.

SHAKEEL, M.; POURAFSHARY, P.; HASHMET, M. R. Investigation of Brine pH Effect on the Rheological and Viscoelastic Properties of HPAM Polymer for an Optimized Enhanced Oil Recovery Design. **ACS Omega**, v. 7, n. 17, p. 14961–14971, 2022.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e superfícies**. [s.l.: s.n.]. v. 08

SHEN, J. et al. Study on graphene-oxide-based polyacrylamide composite hydrogels. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 9, p. 1476–1481, set. 2012.

SHIBAYAMA, M.; TANAKA, T. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. In: **Advances in Polymer Science**. [s.l.: s.n.]. v. 109p. 1–62.

SI, S. et al. A study of hybrid organic/inorganic hydrogel films based on in situ-generated TiO₂ nanoparticles and methacrylated gelatin. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 6, p. 982–989, 3 jun. 2013.

SINGH, R.; MAHTO, V. Preparation, Characterization and Coreflood Investigation of Polyacrylamide/Clay Nanocomposite Hydrogel System for Enhanced Oil Recovery. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 55, n. 11, p. 1051–1067, 2016.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, jul. 2006.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, 6 dez. 2016.

STEUDEL, A. et al. Simultaneous thermal analysis of cationic, nonionic and anionic polyacrylamide. **Heliyon**, v. 5, n. 12, 2019.

SUDHA; MISHRA, B. M.; KUMAR, D. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Conductivity and Swelling Properties of Porous Polyacrylamide Hydrogels. **Particulate Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 624–631, 2 nov. 2014.

SUN, K. H.; SOHN, Y. S.; JEONG, B. Thermogelling Poly(ethylene oxide- b - propylene oxide- b -ethylene oxide) Disulfide Multiblock Copolymer as a Thiol-Sensitive Degradable Polymer. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 10, p. 2871–2877, 1 out. 2006.

SUN, S.; WU, P. A one-step strategy for thermal- and pH-responsive graphene oxide interpenetrating polymer hydrogel networks. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 4095, 2011.

- SUN, X.-F. et al. Preparation of hemicellulose-g-poly(methacrylic acid)/carbon nanotube composite hydrogel and adsorption properties. **Polymer Composites**, v. 35, n. 1, p. 45–52, jan. 2014.
- SYDANSK, R. A Newly Developed Chromium (III) Gel Technology (SPE-19308-PA). **SPE Reservoir Engineering**, n. August, p. 346–352, 1990.
- SYDANSK, R. D. et al. Characterization of Partially Formed Polymer Gels for Application to Fractured Production Wells for Water-Shutoff Purposes. **SPE Production & Facilities**, v. 20, n. 03, p. 240–249, 14 ago. 2005.
- TAKAFUJI, M.; YAMADA, S.; IHARA, H. Strategy for preparation of hybrid polymer hydrogels using silicananoparticles as multifunctional crosslinking points. **Chem. Commun.**, v. 47, n. 3, p. 1024–1026, 2011.
- TESSAROLLI, F. G. C. et al. Influence of polymer structure on the gelation kinetics and gel strength of acrylamide-based copolymers, bentonite and polyethylenimine systems for conformance control of oil reservoirs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 22, p. 47556, 10 jun. 2019.
- THONIYOT, P. et al. Nanoparticle-Hydrogel Composites: Concept, Design, and Applications of These Promising, Multi-Functional Materials. **Advanced Science**, v. 2, n. 1–2, p. 1400010, fev. 2015.
- TOLEDO, L. et al. Physical nanocomposite hydrogels filled with low concentrations of TiO₂ nanoparticles: Swelling, networks parameters and cell retention studies. **Materials Science and Engineering: C**, v. 92, n. June, p. 769–778, nov. 2018.
- TOLEDO, L.; URBANO, B. F. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based porous hydrogel: Influence of surfactant and SiO₂ nanoparticles on the morphology, swelling and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 316–326, ago. 2016.
- TONG, X. et al. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels. **Materials Letters**, v. 61, n. 8–9, p. 1704–1706, abr. 2007.
- TONGWA, P.; BAOJUN, B. A more superior preformed particle gel with potential application for conformance control in mature oilfields. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 5, n. 2, p. 201–210, 7 jun. 2015.
- VIANA, M. M. et al. Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. **Nanotechnology**, v. 26, n. 5, p. 978–984, 2015.
- VIDAL-IGLESIAS, F. J. et al. Understanding the Nernst Equation and Other Electrochemical Concepts: An Easy Experimental Approach for Students. **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 7, p. 936–939, 12 jun. 2012.
- WAHID, F. et al. Recent Advances in Antimicrobial Hydrogels Containing Metal Ions and Metals/Metal Oxide Nanoparticles. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 636, 23 nov. 2017.
- WANG, D. et al. Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO₂ for degradation of methyl orange under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 546–550, 2009.
- WANG, F.; WEN, Y.; BAI, T. The composite hydrogels of polyvinyl alcohol–gellan gum-Ca²⁺ with improved network structure and mechanical property. **Materials**

Science and Engineering: C, v. 69, p. 268–275, dez. 2016.

WANG, J. et al. Layered double hydroxides/oxidized carbon nanotube nanocomposites for CO₂ capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 255–262, 2016.

WANG, Q.; GAO, Z. A constitutive model of nanocomposite hydrogels with nanoparticle crosslinkers. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 94, p. 127–147, set. 2016.

WANG, S. et al. Preparation and Mechanical Properties of Chitosan/Carbon Nanotubes Composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 3067–3072, nov. 2005.

WENG, L.; CHEN, X.; CHEN, W. Rheological Characterization of in Situ Crosslinkable Hydrogels Formulated from Oxidized Dextran and N -Carboxyethyl Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 4, p. 1109–1115, 1 abr. 2007.

WEVER, D. A. Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1558–1628, nov. 2011.

WU, H. et al. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 1943, 4 out. 2013.

XIA, H. et al. Study of colloidal particle Brownian aggregation by low-coherence fiber optic dynamic light scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 376, n. 1, p. 322–326, jun. 2012.

XING, H. B. et al. Construction of a tumor cell-targeting non-viral gene delivery vector with polyethylenimine modified with RGD sequence-containing peptide. **Oncology Letters**, v. 7, n. 2, p. 487–492, 2014.

XIONG, B. et al. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. **npj Clean Water**, v. 1, n. 1, 2018a.

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

XU, B. et al. Nanocomposite hydrogels with high strength cross-linked by titania. **RSC Advances**, v. 3, n. 20, p. 7233, 2013.

XU, R. et al. Preparing Sodium Alginate/Polyethyleneimine Spheres for Potential Application of Killing Tumor Cells by Reducing the Concentration of Copper Ions in the Lesions of Colon Cancer. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1570, 13 maio 2019.

YANG, C. et al. Reduced Graphene Oxide-Containing Smart Hydrogels with Excellent Electro-Response and Mechanical Properties for Soft Actuators. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 18, p. 15758–15767, 10 maio 2017.

YANG, W. et al. Robust and Mechanically and Electrically Self-Healing Hydrogel for Efficient Electromagnetic Interference Shielding. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 9, p. 8245–8257, 2018.

YAVARI-GOHAR, M. R. et al. Thermo-hydrolytic stability of swelling capacity of superabsorbing composite hydrogels based on AMPS and acrylamide. **Journal of**

Polymer Research, v. 17, n. 2, p. 151–159, 9 mar. 2010.

YI, J. et al. Graphene oxide-incorporated hydrogels for biomedical applications. **Polymer Journal**, v. 52, n. 8, p. 823–837, 8 ago. 2020.

ZAAERI, F. et al. pH-responsive polymer in a core–shell magnetic structure as an efficient carrier for delivery of doxorubicin to tumor cells. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 67, n. 16, p. 967–977, 2018.

ZHANG, E. et al. Infrared-driving actuation based on bilayer graphene oxide-poly(N-isopropylacrylamide) nanocomposite hydrogels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 37, p. 15633, 28 jul. 2014.

ZHANG, L. et al. High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10399, 2011.

ZHANG, L. et al. A Study on a Copolymer Gelant With High Temperature Resistance for Conformance Control. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 140, n. 3, 1 mar. 2018.

ZHANG, X. et al. Long-term stability prediction of polyacrylamide-type polymers at harsh conditions via thermogravimetric analysis. **Chemical Physics Letters**, v. 795, n. March, p. 139538, 2022.

ZHANG, Y. et al. Performance enhancement for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by using acid-oxidized carbon nanotube-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 61, p. 185–190, 2012.

ZHAO, J. et al. Influences of Fracture Aperture on the Water-Shutoff Performance of Polyethyleneimine Cross-Linking Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Gels in Hydraulic Fractured Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 6, p. 2616–2624, 16 jun. 2011.

ZHAO, J. et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 413, p. 273–279, 2012.

ZHENG, D. et al. In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 284–289, jan. 2012.

ZHOU, M. et al. Graphene oxide: A growth factor delivery carrier to enhance chondrogenic differentiation of human mesenchymal stem cells in 3D hydrogels. **Acta Biomaterialia**, v. 96, p. 271–280, set. 2019.

ZHU, D. et al. Terpolymer Gel System Formed by Resorcinol–Hexamethylenetetramine for Water Management in Extremely High-Temperature Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1519–1528, 16 fev. 2017a.

ZHU, D. et al. **Development of a High-Temperature Resistant Polymer Gel System for Conformance Control in Jidong Oilfield**. Day 1 Tue, October 17, 2017. **Anais...SPE**, 17 out. 2017bDisponível em: <<https://onepetro.org/SPEAPOG/proceedings/17APOG/1-17APOG/Jakarta,Indonesia/193942>>

ZHU, D. et al. In Situ Surface Decorated Polymer Microsphere Technology for

Enhanced Oil Recovery in High-Temperature Petroleum Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 3, p. 3312–3321, 15 mar. 2018.

ZHU, D. et al. Evaluation of Terpolymer-Gel Systems Crosslinked by Polyethylenimine for Conformance Improvement in High-Temperature Reservoirs. **SPE Journal**, v. 24, n. 04, p. 1726–1740, 15 ago. 2019.

ZHU, D.; BAI, B.; HOU, J. Polymer Gel Systems for Water Management in High-Temperature Petroleum Reservoirs: A Chemical Review. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 12, p. 13063–13087, 21 dez. 2017.

APÊNDICE A: Resumos apresentados em congresso durante o período do doutorado

XXXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Uberaba (MG), 2019:

Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida, Marcelo Machado Viana, Hállen Daniel Rezende Calado, *Síntese e caracterizações de nanocompósitos de P3HT-TiO₂ para aplicação em células solares*. Disponível em: <https://www1.sbq.org.br/minasgerais/evento/xxxiii-encontro-regional-da-sbq-mg>. Acesso em 28 de julho de 2024.

43ª Reunião anual virtual da Sociedade Brasileira de Química, 2020:

Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida, Marcelo Machado Viana, Hállen Daniel Rezende Calado, *Study of the colloidal properties of nanofluids containing surface-modified TiO₂ nanoparticles with aminosilane*. Disponível em: <https://proceedings.science/rasbq-2020/trabalhos?lang=pt-br>. Acesso em 30 de abril de 2021.

44ª Reunião anual virtual da Sociedade Brasileira de Química, 2021:

Aline I. A. dos R. Almeida, Sthéfany Z. S. do Amparo, Cláudia K. B. de Vasconcelos, Laryssa E. B. Sena, Glaura G. Silva, Hállen D. R. Calado, e Marcelo M. Viana, *Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels for Advanced Oil Recovery*. Disponível em: <https://proceedings.science/rasbq-2021/trabalhos?lang=pt-br#q=&p=1>. Acesso em 28 de julho de 2024.

45ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- Maceió (AL), 2022:

Aline I. A. dos R. Almeida, Sthéfany Z. S. do Amparo, Cláudia K. B. de Vasconcelos, Laryssa E. B. Sena, Glaura G. Silva, Hállen D. R. Calado, e Marcelo M. Viana, *Polyacrylamide hydrogels for adsorption of contaminants*. Disponível em: https://www.sbq.org.br/45ra/anexos/45RASBQ_resumos.pdf. Acesso em 28 de julho de 2024.

International Conference on Electronic Materials (2021 IUMRS-ICEM) and the XIX Brazilian Materials Research Society Meeting (XIX B-MRS), 2021:

Aline I. A. dos R. Almeida, Sthéfany Z. S. do Amparo, Cláudia K. B. de Vasconcelos, Laryssa E. B. Sena, Glaura G. Silva, Hállen D. R. Calado, e Marcelo M. Viana,

Preparation of Polyacrylamide Nanocomposites Gels for Conformance Control.
Disponível em: <https://www.sbpmat.org.br/19encontro/>. Acesso em 28 de julho de 2024.

APÊNDICE B: Artigos publicados durante o período do doutorado

Almeida, A. I. A. R.; Ferreira, L. L.; Almeida, G. C.; Calado, H. D. R.; Viana, Marcelo Machado. *Poly(3-hexylthiophene)/titanium dioxide nanocomposites prepared by in-situ polymerization: structure, morphology and electrochemical properties*. Synthetic metals, v. 269, p. 116544, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116544>.

Sthéfany Z. S. Do Amparo, Cláudia Karina Barbosa De Vasconcelos, **Aline I.A.R. Almeida**, Laryssa E. B. Sena, Meiriane Cristina Faria Soares Lima, Felipe Da Silva Medeiros, Vinicius Caliman, Glaura G. Silva, Marcelo Machado Viana. *Microwave-assisted synthesis of PAM preformed particle gels reinforced with carbon nanomaterials for conformance control in oil recovery*. Fuel 330 (2022) 125650. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125650>.

Aline I.A. Dos R. Almeida, Luciana De O. Carvalho, Raquel C.F.G. Lopes, Laryssa E.B. Sena, Sth´Efany Z.S. Do Amparo, Caique P.M. De Oliveira, H´Allen D.R. Calado, Glaura G. Silva, Claudia K.B. De Vasconcelos, Marcelo M. Viana. *Enhanced polyacrylamide polymer hydrogels using nanomaterials for water shutoff: Morphology, thermal and rheological investigations at high temperatures and salinity*. Journal of Molecular Liquids 405 (2024) 125041. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125041>.