

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE E ESTABILIDADE COLOIDAL DE NANOFUIDOS (NF) AQUOSOS DE ÓXIDO DE  
GRAFENO (GO) E PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE NF AQUOSOS DE POLIACRILAMIDA-GO**

**JESÚS ANDRÉS NUNCIRA VALENCIA**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. GLAURA GOULART SILVA  
(Orientadora)

Prof. Dr. VINICIUS CALIMAN  
(Co-Orientador)

Belo Horizonte

Março de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE E ESTABILIDADE COLOIDAL DE NANOFUIDOS (NF) AQUOSOS DE ÓXIDO DE  
GRAFENO (GO) E PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE NF AQUOSOS DE POLIACRILAMIDA-GO**

**JESÚS ANDRÉS NUNCIRA VALENCIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. GLAURA GOULART SILVA  
(Orientadora)

Prof. Dr. VINICIUS CALIMAN  
(Co-Orientador)

Belo Horizonte

Março de 2017

Este trabalho de Mestrado em Engenharia Química foi desenvolvido sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glaura Goulart Silva.

Dedico este trabajo a mis papás.

Ellos tienen tanto que ver con que yo pueda hacer esto.

*“No hay sociedad viva que no tenga controversias, es imposible que una sociedad progrese si no hay dentro de ella contradicciones, pero la civilización es definir esas contradicciones por medio de la razón, por el dialogo, por el acuerdo y en el entendimiento entre las fuerzas que tienen distintos puntos de vista y no por la violencia, el dogmatismo, la intolerancia, la idea de quienes creen que tienen la verdad y ello les legitima el derecho a aplastar a los demás”.*

Luis Carlos Galán Sarmiento.

## AGRADECIMENTOS

Especialmente à Profª Drª. Glaura Goulart Silva pela orientação, inspiração e confiança em meu trabalho. Você é uma pessoa maravilhosa e um modelo a seguir.

Ao Prof. Dr. Vinicius Caliman pela co-orientação, discussões e constante apoio no Laboratório. Também, pelas sugestões e revisões nos múltiplos trabalhos desenvolvidos no grupo.

Ao meu pai Jesús, minha mãe Victoria e minhas irmãs Silvia e Sandra pelo sincero e incondicional amor.

Ao Prof. Dr. Marcelo Cardoso, meu grande amigo, pela constante motivação e apoio em momentos difíceis.

Aos Profs. Dr. Éder Domingos de Oliveira e Drª. Vanessa de Freitas Cunha Lins pelos conselhos oferecidos, amizade e apoio desde o início do meu mestrado.

Aos Profs. Dr. Luiz Orlando Ladeira e Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão pelas discussões e conhecimento compartilhado na área de nanomateriais de carbono e coloides.

Aos Profs. do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes Drª. Hállen Daniel Rezende Calado e Dr. Rodrigo Lassarote Lavall pela amizade e conhecimentos compartilhados.

À Drª. Meiriane Cristina Faria Soares Lima pela orientação e ajuda no início deste trabalho.

Aos Professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química, em especial à Drª. Kátia Figueiredo, Drª. Arilza de Oliveira Porto, Dr. Manuel Houmard, Dr. Tulio Matencio e Drª. Maria das Mercês Reis de Castro e, aos Professores do Departamento de Química, Drª. Isolda Maria de Castro Mendes, Dr. Luciano Andrey Montoro, Dr. Marcelo Machado Viana, Dr. Rochel Montero Lago pela ajuda e apoio oferecido no desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFMG, especialmente à Drª. Luciana Moreira Seara pelas imagens de MFA e sua discussão e ao MSc. Douglas Miquita pelas imagens MEV e MET e sua discussão.

Ao meu incrível Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, em especial ao MSc. Vinicius Gomide, MSc. Juliana Cardoso Neves, Dr. João Paulo Trigueiro, Dr. Magnovaldo Lopes Carvalho, Drª.

Ana Paula Pereira Alves, Neuma Pereira, Felipe Queiroz, Felipe Medeiros, Ana Luiza Silvestre, Ingrid Costa, a todos vocês obrigado por me acolher no grupo, pela amizade, pelo conhecimento compartilhado e pelas boas lembranças.

Ao meus amigos e colegas do Laboratório 261: Lucius, Cleidi, Amanda, Rafaela, Sthéfany, Samantha, Dr<sup>a</sup>. Darliane e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Letícia Regina de Souza Teixeira, pela agradável convivência no laboratório e apoio no dia a dia.

Aos meus grandes amigos do Laboratório de Processos Industriais: Márcio, Daniel, Matheus, Sacha, Vinícius, Vitor, Elem, Clara, Mariana, Bárbara, Paôlla, Débora, Priscilla e Paula. Obrigado pela sincera amizade e os bons momentos compartilhados.

Ao pessoal do Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais, especialmente ao Prof. Dr. Rubén Dario Sinisterra Millan, Dr<sup>a</sup>. Ana Delia Pinzón, Ana Paula Figueiredo e Amanda da Silva. Obrigado pela amizade, orientação e discussão na área de coloides.

Ao meus amigos e colegas do DQ: Mayara, Luiza, Marcus, Giulia, Sandra, Ane, Ana, Gabi, Demétrio, Lucas, Alexandre, Débora, Arthur, Felipe Carlos, Fabiano, e todos os outros.

Aos meus grandes amigos aqui em Belo Horizonte: Camilo, Diego, Luis, Lenka, Adriana, Carol, Andrés e Eduard. Obrigado pela amizade, companhia, conselhos e experiências.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial a Fernanda Moura de Abreu, Shirley Garcia Pereira Azevedo e Alexandre Batista de Almeida. Também, aos funcionários do Departamento de Química, em especial ao Sr. Anderson Perpétuo de Souza e o Sr. Yuri Alves.

A todo o pessoal do Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono, em especial ao Dr. Sergio Luís Ramos pelas análises de espectroscopia de FTIR e de Raman.

À Universidade Federal de Minas Gerais, por permitir-me continuar com minha formação acadêmica e integral.

Ao Conselho Nacional de Ciência de Desenvolvimento Científico, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono e a Petrobras, pela bolsa concedida e o apoio financeiro.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xviii
INTRODUÇÃO .....	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1 ÓXIDO DE GRAFENO .....	3
1.1.1 GRAFENO: HISTÓRIA, PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS.....	3
1.1.2 PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE GRAFENO .....	5
1.1.3 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO: MÉTODO DE HUMMERS .....	7
1.2 ESTABILIDADE COLOIDAL .....	8
1.2.1 O CONCEITO DE ESTABILIDADE COLOIDAL.....	8
1.2.2 DUPLA CAMADA ELÉTRICA .....	9
1.2.3 TEORIA DLVO.....	11
1.2.4 ÓXIDO DE GRAFENO E SUA NATUREZA COLOIDAL .....	13
1.3 NANOFUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO .....	15
1.4 RECUPERAÇÃO MELHORADA DE PETRÓLEO.....	18
1.5 POLIACRILAMIDAS .....	21
1.5.1 DEGRADAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DAS POLIACRILAMIDAS .....	22
1.5.2 POLIELETRÓLITOS.....	23
1.6 REOLOGIA.....	24
1.6.1 VISCOSIDADE.....	25
1.6.2 TENSÃO DE CISLHAMENTO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DO POLÍMERO .....	28
1.6.3 REOLOGIA DAS POLIACRILAMIDAS PARCIALMENTE HIDROLISADAS E SUA UTILIZAÇÃO NA RECUPERAÇÃO MELHORADA DE PETRÓLEO .....	29
1.6.4 REOLOGIA DE NANOFUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO .....	31
2. OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVO GERAL.....	33



2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
3.1	MATERIAIS E REAGENTES .....	34
3.2	PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFITE .....	34
3.3	CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO .....	36
3.4	PREPARO DOS NANOFLUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO .....	37
3.5	PREPARO DA SOLUÇÃO SALINA .....	37
3.6	PREPARO DO FLUIDO DO AM-co-AA EM MEIO NÃO SALINO .....	37
3.7	PREPARO DO FLUIDO DO AM-co-AA EM MEIO SALINO .....	38
3.8	PREPARO DOS NANOFLUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO EM MEIO NÃO SALINO .....	38
3.9	PREPARO DOS NANOFLUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO EM MEIO SALINO .....	38
3.10	PREPARO E DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS DE FLUIDOS DO AM-co-AA E NANOFLUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO PARA O ESTUDO REOLÓGICO .....	39
3.11	CARACTERIZAÇÕES .....	41
3.11.1	ANÁLISE ELEMENTAR (CHN) .....	41
3.11.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	41
3.11.3	ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS) .....	42
3.11.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	42
3.11.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) .....	43
3.11.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	43
3.11.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	43
3.11.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	44
3.11.9	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA) .....	44
3.11.10	MOBILIDADE ELETROFORETICA ( $\zeta$ ) .....	44
3.11.11	MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO ( $G'$ ) E PERDA ( $G''$ ) EM CISLHAMENTO .....	44
3.11.12	VISCOSIDADE ( $\eta$ ) .....	45
3.11.13	TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) .....	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46

<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE PARTIDA E MATERIAIS PREPARADOS .....</b>	<b>46</b>
4.1.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	46
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	50
4.1.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER, UTILIZANDO A TÉCNICA DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	51
4.1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	52
4.1.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	53
4.1.6	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO COPOLÍMERO DE ACRILAMIDA E ÁCIDO ACRÍLICO .....	54
4.1.7	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER, UTILIZANDO A TÉCNICA DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA DO COPOLÍMERO DE ACRILAMIDA E ÁCIDO ACRÍLICO .....	56
4.1.8	ANÁLISE ELEMENTAR C-H-N .....	57
<b>4.2</b>	<b>ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DOS NANOFUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO .....</b>	<b>57</b>
4.2.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL .....	57
4.2.2	ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO .....	60
4.2.3	MOBILIDADE ELETROFORÉTICA .....	62
<b>4.3</b>	<b>ESTUDO REOLÓGICO DOS FLUIDOS DO AM-co-AA E DOS NANOFUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO GO .....</b>	<b>64</b>
4.3.1	ESTUDO DE VISCOSIDADE .....	66
4.3.1.1	VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO .....	66
4.3.1.2	VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CISLHAMENTO .....	69
4.3.1.3	VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO .....	72
4.3.2	ESTUDO DOS MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO E PERDA EM CISLHAMENTO ..	73
4.3.3	CONCLUSÕES GERAIS DO ESTUDO REOLÓGICO .....	77
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>6.</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>81</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>
<b>8.</b>	<b>PARTICIPAÇÕES EM TRABALHOS E EVENTOS DURANTE O MESTRADO .....</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Esquema modificado do volume de mercado da nanotecnologia em função do tempo (em anos) em diferentes setores da indústria ..... **4**
- Figura 2** - Esquema modificado de grafeno como nanoestrutura base para a formação de outras formas alotrópicas do carbono como o fulereno, nanotubo de carbono e grafite ..... **5**
- Figura 3** - Esquema que apresenta a energia potencial ( $V$ ) de interação como função da distância ( $d$ ) que separa duas partículas. O sistema atingirá o valor mínimo de  $V$  de interação (mínimo primário) se a distância entre as duas partículas é consideravelmente pequena. Se  $V$  atinge valores equivalentes ou próximos à zero, as contribuições atrativas de Van der Waals venceram as repulsivas eletrostáticas, provocando agregação no sistema. Pelo contrário, se  $V$  atinge valores maiores, o sistema coloidal será estável devido às fortes contribuições repulsivas eletrostáticas sobre as atrativas de Van der Waals ..... **9**
- Figura 4** - (a) Esquema modificado do fenômeno de ionização de grupos ácidos para geração de carga negativa superficial. Esquema modificado da representação do modelo de: (b) dupla camada elétrica de Helmholtz, (c) dupla camada difusa de Gouy–Chapman e (d) camada de Stern..... **10**
- Figura 5** - Esquema modificado da distribuição de cargas (negativas e positivas) na vizinhança de uma partícula carregada negativamente ..... **11**
- Figura 6** - Esquema modificado da variação do potencial elétrico ( $\psi$ ) em função da distância ( $d$ ) desde uma superfície carregada.  $\psi_0$  é o potencial elétrico na superfície carregada quando um íon de carga oposta está muito próximo a esta ..... **13**
- Figura 7** - Esquema modificado da inserção de funções oxigenadas na estrutura do grafeno para formar GO ..... **14**
- Figura 8** - Esquema que mostra o número de artigos científicos reportados no site Web of Science contendo as palavras “nanofluid” ou “nanofluids” no seu título. Pesquisa feita no intervalo de tempo de 2007 até 2016..... **17**

<b>Figura 9</b> - Esquema que mostra o número de artigos científicos no site Web of Science contendo as palavras “ <i>graphene nanofluid</i> ” ou “ <i>graphene nanofluids</i> ” no seu título. Pesquisa feita no intervalo de tempo de 2007 até 2016 .....	<b>18</b>
<b>Figura 10</b> - Esquema dos métodos de recuperação de petróleo .....	<b>20</b>
<b>Figura 11</b> - Esquema da unidade repetitiva da macromolécula de poliacrilamida.....	<b>21</b>
<b>Figura 12</b> - Esquema modificado do mecanismo de reação química para a obtenção de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas ou aniônicas .....	<b>22</b>
<b>Figura 13</b> - Esquema modificado da hidrólise dos grupos amidas das HPAM .....	<b>23</b>
<b>Figura 14</b> - Esquema modificado das transições de fase sofridas pelas HPAM a diferentes concentrações salinas e de alumínio .....	<b>24</b>
<b>Figura 15</b> - Esquema modificado da deformação de um fluido entre duas placas paralelas .....	<b>26</b>
<b>Figura 16</b> - Relações entre: (a) viscosidade e taxa de cisalhamento e, (b) viscosidade e tempo, observadas em fluidos .....	<b>27</b>
<b>Figura 17</b> - Relação entre a deformação de cisalhamento oscilatória e a tensão de cisalhamento oscilatória, em função do tempo .....	<b>28</b>
<b>Figura 18</b> - Esquema do processo de produção de nanofolhas de GO a partir de Gr mediante tratamento ácido.....	<b>35</b>
<b>Figura 19</b> - Esquema da síntese de GO a partir de Gr utilizando o método de Hummers modificado .....	<b>36</b>
<b>Figura 20</b> - Esquema da distribuição das amostras dos sistemas preparados para o estudo reológico .....	<b>41</b>
<b>Figura 21</b> - Micrografias MEV de amostras de: Gr (a-c), GrO (d-f) e GO (g-i) .....	<b>47</b>
<b>Figura 22</b> - Micrografias MET de amostras de: Gr (a-c), GrO (d-f) e GO (g-i).....	<b>48</b>
<b>Figura 23</b> - Micrografias MFA de amostras de GO (a, c, e) e seus respectivos perfis topográficos (b, d, f) .....	<b>49</b>

<b>Figura 24</b> - Curvas: (a) TG e (b) DTG para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul) .....	<b>51</b>
<b>Figura 25</b> - Espectros de absorção na região do IV obtidos utilizando a técnica ATR, para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul).....	<b>52</b>
<b>Figura 26</b> - Espectros de Raman para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul) .....	<b>53</b>
<b>Figura 27</b> - Difratoograma para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul) .....	<b>54</b>
<b>Figura 28</b> - Curvas: (a) TG e (b) DTG do AM-co-AA.....	<b>55</b>
<b>Figura 29</b> - Espectro de absorção na região do IV obtido utilizando a técnica ATR, para a amostra do AM-co-AA.....	<b>56</b>
<b>Figura 30</b> - Relação linear entre a absorbância e a concentração de GO em suspensão .....	<b>58</b>
<b>Figura 31</b> - Espectros de absorção de UV-VIS de NF de GO no Dia 1 (linha preta) e após 90 dias de envelhecimento (linha vermelha) à temperatura ambiente .....	<b>59</b>
<b>Figura 32</b> - Relação entre a absorbância em 240 nm e o tempo de envelhecimento (em dias) dos NF de GO.....	<b>60</b>
<b>Figura 33</b> - Distribuição de tamanho de partícula por intensidade de NF de GO no Dia 1 (linha preta) e após 90 dias de envelhecimento (linha vermelha) .....	<b>61</b>
<b>Figura 34</b> - Relação entre o diâmetro hidrodinâmico médio e o tempo de envelhecimento (em dias) dos NF de GO.....	<b>62</b>
<b>Figura 35</b> - Curvas de distribuição de potencial zeta de NF de GO no Dia 1 (linha preta) e após 90 dias de envelhecimento (linha vermelha).....	<b>63</b>
<b>Figura 36</b> - Relação entre o potencial zeta e o tempo de envelhecimento (em dias) dos NF de GO	<b>64</b>
<b>Figura 37</b> - Esquema que apresenta a distribuição dos tipos de medidas e os parâmetros variados no estudo do fluido e nanofluidos deste trabalho. Além dos parâmetros acima, para cada sistema foi estudado o nanofluido com 1 ppm e 5 ppm de GO.....	<b>65</b>

<b>Figura 38</b> - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 25°C no Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c), como em meio salino (b, d), de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul) .....	<b>67</b>
<b>Figura 39</b> - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 70°C no Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c), como em meio salino (b, d), de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul) .....	<b>68</b>
<b>Figura 40</b> - Curvas de viscosidade em função do tempo de cisalhamento obtidas a 25°C e 7,34 s <sup>-1</sup> correspondentes ao Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c) como salino (b, d) de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul) .....	<b>70</b>
<b>Figura 41</b> - Curvas de viscosidade em função do tempo de cisalhamento obtidas a 70°C e 7,34 s <sup>-1</sup> correspondentes ao Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c) como salino (b, d) de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul) .....	<b>71</b>
<b>Figura 42</b> - Curvas de viscosidade em função do tempo de envelhecimento a 25°C (a, b) e 70°C (c, d), tanto em meio não salino (a, c), como em meio salino (b, d), e 7,34 s <sup>-1</sup> de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul). (Obs.: As barras de erro nas curvas da letra c são pequenas de modo que não ficaram visíveis) .....	<b>73</b>
<b>Figura 43</b> - Módulos de armazenamento (quadrado) e perda (triângulo) obtidos a 25°C no dia 90, em meio não salino (a, c, e) e salino (b, d, f) de amostras de: fluidos do AM-co-AA (a, b), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (c, d) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (e, f).....	<b>75</b>
<b>Figura 44</b> - Módulos de armazenamento (quadrado) e perda (triângulo) obtidos a 70°C no dia 90, em meio não salino (a, c, e) e salino (b, d, f) de amostras de: fluidos do AM-co-AA (a, b), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (c, d) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (e, f).....	<b>77</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Concentrações do AM-co-AA e do GO em solução utilizadas nos fluidos e NF preparados .....	<b>39</b>
<b>Tabela 2</b> - Quantidades (massa e volume) dos materiais utilizados para o preparo dos NF.....	<b>39</b>
<b>Tabela 3</b> - Cronograma dos dias de medida para cada uma das onze amostras de cada sistema preparado.....	<b>40</b>
<b>Tabela 4</b> - Principais informações obtidas a partir das curvas TG e DTG para as amostras de Gr, GrO e GO.....	<b>51</b>
<b>Tabela 5</b> - Principais informações obtidas a partir das curvas TG e DTG para a amostra do AM-co-AA .....	<b>55</b>
<b>Tabela 6</b> - Composição elementar percentual de C, H e N, dos materiais de partida e preparados	<b>57</b>

## RESUMO

Óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial de carbono (NMC) que apresenta excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. Devido a isso, o GO é um potencial candidato para aplicações em múltiplas áreas da ciência e tecnologia como o setor energético, podendo ser utilizado na produção de nanocompósitos ou nanofluidos (NF). Neste trabalho de pesquisa, os esforços foram concentrados em três aspectos: 1. Produzir nanofolhas de GO de alta qualidade estrutural e morfológica mediante tratamento ácido utilizando o método de Hummers modificado; 2. Avaliar a estabilidade coloidal do GO em função do tempo de envelhecimento quando disperso em água e; 3. Estudar a influência do GO nas respostas reológicas quando adicionado em soluções poliméricas contendo um copolímero de acrilamida e ácido acrílico (AM-co-AA) como matriz base. A caracterização estrutural e morfológica do GO foi feita utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microscopia de força atômica (MFA), termogravimetria e sua correspondente derivada (TG/DTG), espectroscopias na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman, análise de composição elementar (CHN) e de difração de raios-X (DRX). Essas técnicas permitiram comprovar a morfologia lamelar e de multicamadas das nanofolhas de GO, além da inserção de defeitos estruturais na superfície do NMC, após o tratamento ácido. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-VIS), espalhamento de luz dinâmico (DLS) e mobilidade eletroforética ( $\zeta$ ) foram utilizadas para estudar a estabilidade coloidal do GO em água durante 90 dias. Os resultados obtidos permitiram observar a alta estabilidade coloidal do GO em suspensão, evidenciado pela pequena queda na sua absorbância (4%), alta carga negativa superficial (-64,2 mV) e considerável diminuição do tamanho aparente de partícula (43,5%), em função do tempo de envelhecimento. Finalmente, medidas de reologia rotacional e oscilatória realizadas em diferentes condições experimentais, permitiram analisar as interações entre o AM-co-AA e o GO. A influência do GO na viscosidade do sistema polimérico mostrou, principalmente, que sistemas contendo altas concentrações salinas, contra-íons atuam como centros perturbadores das interações entre o AM-co-AA e o GO, impedindo uma boa interação entre eles.

**Palavras chave:** nanofluidos de GO, poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas, estabilidade coloidal e propriedades reológicas.



## ABSTRACT

Graphene oxide (GO) is a carbon nanomaterial (CNM) that exhibits excellent thermal, electrical and mechanics properties. Due to this, GO is a potential material for a wide range of applications in science and technology such energy industry, and it can be used for production of nanocomposites or nanofluids (NF). In this research work, the efforts were focused in three aspects: 1. to produce GO nanosheets with high structural and morphological quality through acid treatment using the modified Hummers method; 2. to evaluate the colloidal stability of GO dispersions as a function of aging time and; 3. to study the influence of GO on rheological responses when added in polymer solutions with acrylamide/acrylic acid copolymer (AM-co-AA) as the base matrix. Structural and morphological characterization of GO were made by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric and its corresponding derivative (TGA/DTG), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, elemental composition analysis (CHN) and X-ray diffraction (XRD). These characterizations allowed to confirm the lamellar and multilayer of GO nanosheets, besides the insertion of structural defects in the surface of the CNM as a result of acid treatment. UV-VIS spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic mobility ( $\zeta$ ) were used to study the colloidal stability of GO when dispersed in water for 90 days. Results obtained allowed to observe the high colloidal stability of GO when in aqueous suspension, evidenced by the small decrease in absorbance (4%), the high surface charge (-64,2 mV) and the considerable decrease in apparent particle size (43.5%). Finally, rotational and oscillatory rheology measurements performed at different experimental conditions, allowed to analyze the interaction between AM-co-AA and GO. The GO influence on polymeric system viscosity showed, mainly, that in systems with high salinity concentrations, counterions act as disruptive agents between AM-co-AA and GO interactions, impeding or limiting the electrostatic interactions between them.

**Keywords:** GO nanofluids, partially hydrolyzed polyacrylamides, colloidal stability, and rheological properties.

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\Delta E$	barreira de energia
$\zeta$	potencial zeta
$\eta$	viscosidade
$\tau$	tensão de cisalhamento
$\gamma$	deformação em cisalhamento
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento
AM	acrilamida
AA	ácido Acrílico
AM-co-AA	copolímero de AM e AA
AM-co-AMPS	copolímero de AM e AMPS
AMPS	ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico
APS	Sociedade Americana de Física (do inglês <i>American Physics Society</i> )
ATBS	ácido acrilamido terciário butilo sulfônico
ATR	refletância total atenuada (do inglês <i>attenuated total reflectance</i> )
CCC	concentração crítica de coagulação (do inglês <i>critical coagulation concentration</i> )
CEOR	métodos químicos de recuperação melhorada de petróleo (do inglês <i>chemical enhanced oil recovery</i> )
$C_N$	número de capilaridade (do inglês <i>capillary number</i> )
CVD	deposição química de vapor (do inglês <i>chemical vapor deposition</i> )
$d$	espaçamento interplanar
DLS	espalhamento de luz dinâmico (do inglês <i>dynamic light scattering</i> )
DRX	difração de raios-X

DTG	derivada da curva TG
EOR	recuperação melhorada de petróleo (do inglês <i>enhanced oil recovery</i> )
FTIR	espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
$G^*$	módulo complexo de cisalhamento
$G'$	módulo de armazenamento de cisalhamento
$G''$	módulo de perda de cisalhamento
GnP	nanoplatelets de grafeno
GO	óxido de grafeno
Gr	grafite
GrO	óxido de grafite
HPAM	poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (do inglês <i>partially hydrolyzed polyacrylamide</i> )
$I$	força iônica
IV	infravermelho
$M$	razão de mobilidade
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFA	microscopia de força atômica
$M_M$	massa molecular
$\bar{M}_M$	massa molecular média
NF	nanofluidos
NNDAM	<i>N,N</i> -dimetilacrilamida
NP	nanopartículas
NMC	nanomateriais de carbono
NTC	nanotubos de carbono
NVP	<i>N</i> -vinilpirrolidona
OIP	estimativa de petróleo no local (do inglês <i>oil initially in place</i> )

PAM	poliacrilamidas
PDI	índice de polidispersão
PF	injeção de polímeros (do inglês <i>polymer flooding</i> )
RF	fator de recuperação (do inglês <i>recovery factor</i> )
rGO	óxido de grafeno reduzido
TG	termogravimetria
UV–VIS	espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível

## INTRODUÇÃO

A alta demanda energética no Brasil e no mundo impulsiona a busca por novas fontes de obtenção de energia, assim como a otimização das fontes tradicionais de produção e transformação desta. Porém, grande porcentagem da energia produzida e consumida é proveniente de fontes não renováveis, como o petróleo e seus derivados e prevê-se que essa tendência será mantida para os próximos 20 anos<sup>1-4</sup>. O petróleo em seu estado natural geralmente encontra-se dentro de um sistema composto principalmente por rochas porosas e permeáveis, conhecido como reservatório. No entanto, o transporte deste desde os reservatórios até as superfícies das plataformas de exploração é uma das limitações nos processos de recuperação. A injeção de soluções aquosas de polímeros é indicada então como uma alternativa para se recuperar o óleo bruto que fica dentro dos reservatórios após a aplicação dos métodos convencionais, porém, estes fluidos de injeção são sensíveis às condições agressivas de trabalho, tendo como consequência mobilidades desfavoráveis e baixos fatores de recuperação.

Nanomateriais de carbono ganharam grande importância na solução de problemas tecnológicos complexos graças às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, tendo aplicações em múltiplas áreas da ciência e tecnologia como a construção civil, eletrônica, farmacêutica, agrícola, petroquímica, entre outras. A fim de compensar as limitações de fluidos de injeção poliméricos no processo de recuperação de petróleo, o óxido de grafeno se apresenta como um aditivo inovador para melhorar as propriedades reológicas, devido à sua alta estabilidade coloidal quando em suspensão aquosa e, assim, otimizar a eficiência de varrido desde os reservatórios até a superfície. A partir dos desafios descritos acima, surgem a motivação e os objetivos deste mestrado.

Neste trabalho foi estudada a produção, estabilidade e aplicação de nanofluidos aquosos de óxido de grafeno com polímeros da família das poliácridamidas como um sistema coloidal promissor na otimização do processo de recuperação melhorada de petróleo. O primeiro capítulo deste documento refere-se à revisão bibliográfica e descreve inicialmente a síntese de óxido de grafeno (GO) e suas principais propriedades e características físico-químicas. A seguir é apresentada uma discussão da teoria de coloides que descreve a estabilidade do GO em suspensão aquosa. Posterior a isso, é feita uma breve introdução ao processo de recuperação melhorada de petróleo

e são descritos os polímeros comumente usados. Finalmente, são definidos alguns conceitos e relações que descrevem a reologia desses polímeros e do GO.

Os objetivos deste trabalho são apresentados no segundo capítulo deste documento. A metodologia desenvolvida junto com as técnicas de caracterização e equipamentos utilizados são descritos no terceiro capítulo. O quarto capítulo apresenta os resultados e discussões, sendo dividido em três subitens: síntese e caracterização de nanofolhas de óxido de grafeno; estabilidade coloidal de nanofluidos de GO em função do tempo; e estudo reológico de nanofluidos de óxido de grafeno e polímeros do tipo poliacrilamidas em função do tempo, temperatura e salinidade do meio contínuo. O quinto e sexto capítulo apresentam as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho de pesquisa, respectivamente.

Este trabalho de mestrado em Engenharia Química foi desenvolvido no Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 ÓXIDO DE GRAFENO

Este subitem apresenta uma breve introdução sobre a origem da nanotecnologia e como esta ciência representa uma ferramenta poderosa para o estudo e aplicação dos materiais e sistemas em escala nano. A seguir são descritas as principais propriedades e características do grafeno e do óxido de grafeno (GO) assim como suas principais rotas de produção e funcionalização. Finalmente é discutido o método de esfoliação química de Hummers para a produção de GO a partir de grafite (Gr).

#### 1.1.1 GRAFENO: HISTÓRIA, PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS

Um marco importante da história da nanotecnologia ocorreu em 1959 quando Richard Feynman apresentou para a Sociedade Americana de Física (APS) sua inspiradora leitura intitulada *“There’s Plenty of Room at the Bottom”* onde propôs a possibilidade de manipular materiais e estruturas em escala atômica a fim de projetar e construir sistemas e dispositivos em escala nano, processo ao qual chamou de *miniaturização*. Posteriormente, em 1974, N. Taniguchi chamou esse campo de pesquisa e desenvolvimento de *nanotecnologia* e definiu como a ciência e engenharia responsável pelo projeto, síntese, caracterização e aplicação de materiais e dispositivos cuja organização estrutural se encontra na escala nanométrica<sup>5,6</sup>. Exemplos de algumas aplicações focadas no setor energético, nas quais a nanotecnologia apresenta um grande impacto são: arrefecimento de dispositivos eletrônicos, motores e sistemas nucleares, processos de perfuração de poços, lubrificação, armazenamento de energia solar, lasers de alta potência, entre muitos outros<sup>7</sup>. O mercado da nanotecnologia vem crescendo exponencialmente e tem uma tendência a se manter para os próximos anos como observado na Figura 1.

Hoje em dia, dentre os materiais estudados pela comunidade científica, com foco em nanotecnologia, nanomateriais de carbono (NMC) destacam-se devido a suas estruturas únicas e excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas<sup>8</sup>. Estes NMC são alótropos do carbono e podem ser divididos em diferentes categorias, baseado no número de dimensões que formam sua estrutura, em zero dimensionais (0D) como os fulerenos<sup>9</sup>, unidimensionais (1D) como os nanotubos de carbono (NTC)<sup>10</sup>, bidimensionais (2D) como o grafeno<sup>11</sup> e tridimensionais (3D) como o grafite.

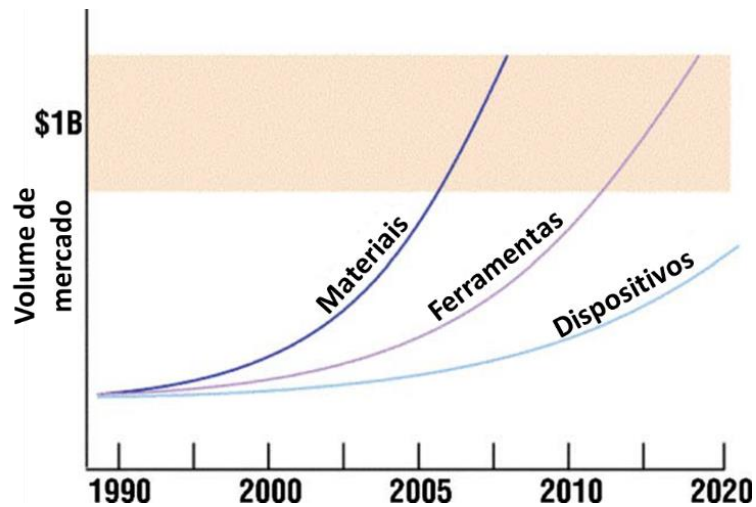


Figura 1 – Esquema modificado do volume de mercado da nanotecnologia em função do tempo (em anos) em diferentes setores da indústria<sup>7</sup>.

No entanto o grafeno, nanoestrutura de carbono que pode ser entendida como uma folha simples de grafite formada por um arranjo hexagonal de átomos de carbono de hibridação  $sp^2$ <sup>12,13</sup>, vem despertando grande interesse desde sua produção e caracterização por Geim e Novoselov<sup>11,14</sup>. A enorme motivação em usar o grafeno é advinda de suas excepcionais propriedades, dentre as quais vale a pena destacar a sua grande área superficial ( $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>15</sup>, elevada resistência à ruptura ( $130 \text{ GPa}$ )<sup>15</sup>, limite elástico (20%)<sup>16</sup>, alta condutividade térmica ( $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>17</sup>, elevado módulo de Young e resistência à tração ( $1,1 \text{ TPa}$  e  $125 \text{ GPa}$ )<sup>18</sup>, boa condutividade elétrica ( $10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>19</sup> e alta mobilidade intrínseca quando em suspensão ( $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>20</sup>. Dito isto, é possível afirmar que o grafeno por efeito de seu arranjo atômico hexagonal conjugado estendido, pode ser considerado a estrutura base das formas alotrópicas do carbono descritas acima, ou seja, ele pode se embrulhar para formar fulerenos, enrolar para formar NTC ou empilhar para formar Gr com distância interplanar entre nanofolhas de  $0,34 \text{ nm}$ <sup>21</sup>, como pode ser observado na Figura 2.



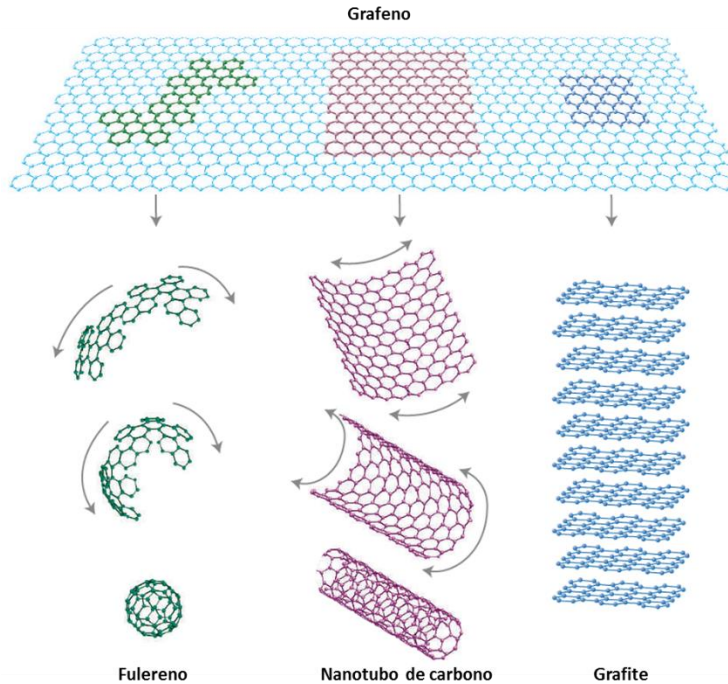


Figura 2 – Esquema modificado de grafeno como nanoestrutura base para a formação de outras formas alotrópicas do carbono como o fulereno, nanotubo de carbono e grafite<sup>14</sup>.

Contudo, apesar do trabalho disruptivo de Geim e Novoselov<sup>11,14</sup>, vale a pena mencionar que a pesquisa na área de grafeno começa já na metade do século XX, devido ao grande interesse da comunidade científica no estudo de suas propriedades e comportamento elétrico. Só para referir alguns acontecimentos importantes, em 1947 o físico P. Wallace, utilizando a teoria de bandas de corpos sólidos, apresentou relações quânticas para descrever o comportamento diamagnético e outras propriedades elétricas, térmicas e óticas desta nanoestrutura<sup>22</sup>. Em 1956, o físico J. McClure demonstrou que esse comportamento diamagnético descrito por Wallace depende da energia do sistema que por sua vez depende da função de distribuição de Fermi-Dirac<sup>23</sup>. Posteriormente em 1962, H. Boehm e colaboradores conseguem isolar finas lâminas de grafeno contendo uma pequena quantidade de grupos carboxila mediante tratamento térmico e redução de óxido de grafite (GrO). Finalmente em 2004, Geim, Novoselov e colaboradores conseguiram produzir e caracterizar pela primeira vez nanofolhas isoladas de grafeno mediante esfoliação mecânica, utilizando uma fita adesiva, com objetivo de estudar as suas propriedades elétricas<sup>11</sup>.

### 1.1.2 PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE GRAFENO

Atualmente são utilizados diversos métodos para produção de grafeno, dentre os quais vale a pena mencionar a clivagem mecânica que consiste na esfoliação de grafeno a partir de Gr

mediante utilização de fita adesiva<sup>14</sup>; crescimento epitaxial em substrato de carbeto de silício (SiC), onde camadas de grafeno de tamanhos variáveis podem ser produzidos através de recozimento a vácuo do substrato de SiC<sup>24</sup>; deposição química de vapor (CVD), onde lamelas de grafeno são produzidas a partir da decomposição térmica de um precursor rico em carbono, como um hidrocarboneto, que dá como resultado a deposição dos átomos do carbono do precursor sobre um catalizador (geralmente uma cerâmica ou um metal de transição)<sup>25</sup>; e outros métodos como abertura de nanotubos<sup>26</sup> e esfoliação em solução (não aquosa)<sup>27</sup>. Todos os métodos acima possuem relevância em áreas específicas de ciência e tecnologia, mas não são objeto de estudo nesta revisão bibliográfica a fim de manter conciso o documento.

Além das técnicas de produção de grafeno mencionadas acima, existe uma outra rota amplamente utilizada para a produção inicialmente de GO a partir de Gr, seguida de um processo de redução térmica ou química para a obtenção de grafeno. Essa rota é conhecida como esfoliação química via oxidação que consiste em isolar lamelas de grafeno mediante tratamento ácido e a qual garante uma alta produção de nanomaterial a baixo custo em comparação com os outros métodos mencionados<sup>28</sup>. Para que o processo de esfoliação química oxidativa a partir de Gr aconteça, a quantidade de energia utilizada pelo sistema deve ser mínima<sup>29</sup>. Termodinamicamente, essa energia pode ser descrita como um balanço da entalpia do sistema formado pelos empilhados de Gr e as moléculas do solvente pela seguinte expressão<sup>30</sup>:

$$\frac{\Delta H_{mis}}{V_{mis}} \approx \frac{2}{T_{nf}} (\sqrt{E_{S,S}} - \sqrt{E_{S,G}})^2 \Phi_G \quad (1.1)$$

Onde  $\Delta H_{mis}$  é a entalpia da mistura grafeno-solvente,  $V_{mis}$  é o volume dessa mistura,  $T_{nf}$  é a espessura das nanofolhas de grafeno,  $E_{S,S}$  e  $E_{S,G}$  são as energias de superfície do solvente e do grafeno, respectivamente e  $\Phi_G$  é a fração de volume de grafeno disperso no solvente. A partir da equação 1.1 é possível afirmar que a entalpia do sistema depende das energias de superfície tanto do grafeno como do solvente. Essa função de estado é mínima ou próxima a zero quando as energias de superfícies têm valores próximos ou são equivalentes, o que indica que o processo de esfoliação ocorre sem precisar valores muito altos de forças externas ao sistema, como por exemplo agitações (mecânicas ou magnéticas) ou sonicação por ultrassom<sup>30</sup>. Segundo Hernandez e colaboradores<sup>29</sup>, o grafite apresenta um valor de energia de superfície entre  $\sim 70\text{--}80 \text{ mJ.m}^{-2}$  enquanto o grafeno, apresenta um valor de  $E_{S,G}$  entre  $0\text{--}50 \text{ mJ.m}^{-2}$ , segundo Notarianni e colaboradores<sup>30</sup>. Por outro lado, a água, que é o solvente utilizado nesta etapa do trabalho, apresenta um valor de  $\sim 72 \text{ mJ.m}^{-2}$ , como

reportado por Owens e Wendt<sup>31</sup>, confirmando assim que a escolha deste solvente apresenta um ganho energético e econômico no processo de esfoliação química a partir de Gr.

Como é definido no capítulo 2 referente aos objetivos, a primeira etapa experimental deste trabalho de mestrado consiste em preparar e caracterizar nanofolhas de GO de boa qualidade estrutural e alta estabilidade, utilizando o método de esfoliação química a partir de Gr descrito acima. Para isso, é empregada uma nova rota de síntese para produção de GO a qual é uma variação do método tradicional de esfoliação química de Hummers, que é descrito a seguir. Essa rota adaptada foi desenvolvida no Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG e uma de suas principais características é a implementação do uso de radiação no micro-ondas para a otimização dos tempos de reação química. Este procedimento experimental é descrito em detalhe no capítulo 3 referente à metodologia do projeto.

### **1.1.3 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO: MÉTODO DE HUMMERS**

São várias as rotas propostas para a produção de GO utilizando o método de esfoliação química porém, os métodos propostos por Brodie<sup>32</sup>, Staudenmaier<sup>33</sup>, Hofmann<sup>34</sup> e Hummers<sup>35</sup>, representam a base das sínteses que hoje em dia empregam tratamentos ácidos para produzir este NMC<sup>36</sup>. A primeira síntese, atribuída à Brodie em 1859, propôs a adição de cloreto de potássio (KCl) numa mistura ácida contendo Gr e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) fumegante. Já, em 1898 e 1937, Staudenmaier e Hofmann respectivamente, otimizaram o método proposto por Brodie, adicionando pequenas porções de cloratos ( $\text{KClO}_3$  ou  $\text{NaClO}_3$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) várias vezes ao longo da reação a fim de aumentar o grau de acidez da mistura que continha inicialmente  $\text{HNO}_3$ . Posteriormente, em 1958, Hummers e Offeman propuseram o uso de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como mistura ácida, e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) como catalizador da reação. Desde então, o método de Hummers e Offeman ou simplesmente método de Hummers, tem sido bastante utilizado por muitos pesquisadores, apresentando em alguns casos melhoras e modificações segundo os interesses de cada pesquisa<sup>37-39</sup>.

O método de Hummers consiste num tratamento ácido em presença de agentes fortemente oxidantes e cujo objetivo é inserir grupos ou funções oxigenadas na superfície das nanofolhas de Gr. O método começa com a mistura reacional entre o Gr,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  mediante agitação a fim de promover a oxidação do nanomaterial. Posteriormente, compreende a lavagem dessa mistura reacional com água abundante a fim de retirar o excesso de reagentes e Gr que não foi oxidado. Finalmente é feita a secagem e desidratação a vácuo da suspensão de GO para eliminar as

moléculas de água, produto da lavagem descrita na etapa anterior<sup>35</sup>. Dentre as vantagens do método Hummers em comparação com os outros métodos descritos acima, deve-se mencionar que a reação é feita em tempos relativamente curtos, já que esta poder ser completada em algumas horas; os cloratos usados por Staudenmaier e Hofmann são substituídos por  $\text{KMnO}_4$  a fim de melhorar a segurança da reação e evitar assim a formação de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) e; o uso de  $\text{NaNO}_3$  em vez de  $\text{HNO}_3$  previne a formação de gases ácidos fumegantes altamente tóxicos para o ambiente<sup>37</sup>.

## 1.2 ESTABILIDADE COLOIDAL

Neste subitem é apresentada uma breve introdução dos conceitos fundamentais da teoria de coloides e superfícies a fim de apoiar a discussão sobre o comportamento do GO quando suspenso em meio aquoso. É importante deixar claro que a teoria de coloides clássica é válida para partículas ou corpos perfeitamente esféricos, além de outras considerações simplificadoras, e por isso deve-se ter precaução no momento de aplica-la ao sistema GO em suspensão, dada a morfologia lamelar e estrutura bidimensional do grafeno e do GO. Para efeitos práticos e a fim de continuar na mesma linha de desenvolvimento proposta no início da revisão bibliográfica, neste subitem referente ao estudo coloidal os termos *coloide* e *partícula*, são associados a nanoestruturas ou nanopartículas.

### 1.2.1 O CONCEITO DE ESTABILIDADE COLOIDAL

Um coloide pode ser entendido como qualquer partícula com pelo menos uma dimensão linear entre 1 nm e 1  $\mu\text{m}$ . Dito isso, um coloide pode ser classificado como liofílico ou liofóbico de acordo a sua afinidade para se dispersar num meio contínuo. Também, costuma-se utilizar os termos *hidrofilico* ou *hidrofóbico* quando a água é o meio contínuo. Hidrofilico é aquele que tem uma boa afinidade com a água, formando dispersões estáveis espontaneamente a temperatura constante e composições fixas. Pelo contrário, hidrofóbico é aquele que é instável quando disperso em água, apresentando um comportamento repelente ao meio contínuo, confirmado pela formação de agregados<sup>40</sup>. No entanto, os dois casos descritos acima podem ser considerados como sistemas coloidais e sua estabilidade dependera fortemente do pH da dispersão, da concentração dos eletrólitos e da quantidade de partículas coloidais que compõem o sistema<sup>41</sup>.

A estabilidade de um sistema coloidal desta natureza (GO com superfície carregada disperso em água) está relacionada com a capacidade deste para resistir à agregação, ou seja, a habilidade das forças de repulsão eletrostáticas para vencer as forças de atração de Van der Waals<sup>40</sup>. Um sistema coloidal é estável quando sua barreira de energia ( $\Delta E$ ) ou energia potencial máxima ( $V_{max}$ ), é consideravelmente alta, resultando em um sistema disperso e, instável quando  $\Delta E$  ou  $V_{max}$  é pequeno ou desaparece completamente levando a um sistema agregado. Ambos os fenômenos, tanto dispersão como agregação, podem ser analisados no gráfico de energia potencial ( $V$ ) de interação em função da distância ( $d$ ) que separa duas partículas (Figura 3), também chamado gráfico de Lennard-Jones<sup>42</sup>. É importante entender qual é a origem de  $V_{max}$  e como as contribuições atrativas e repulsivas influenciam no seu comportamento. Para isso, é feita a seguir uma breve introdução ao modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz e a teoria DLVO.

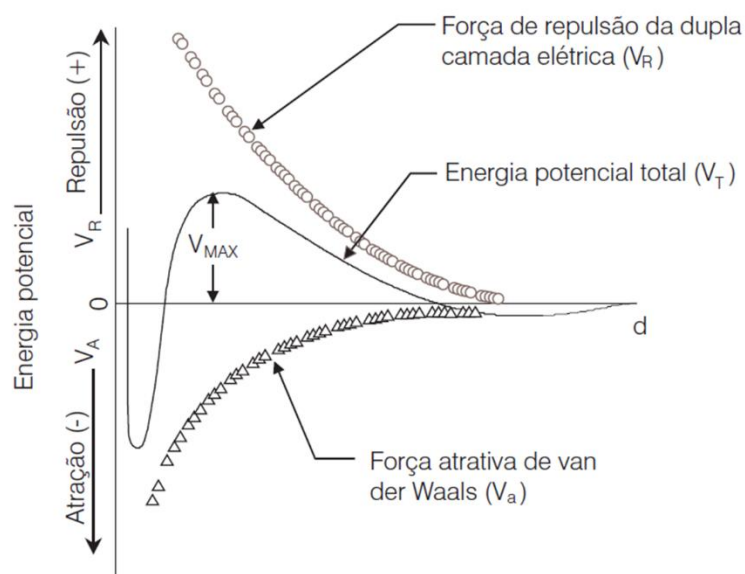


Figura 3 – Esquema que apresenta a energia potencial ( $V$ ) de interação como função da distância ( $d$ ) que separa duas partículas. O sistema atingirá o valor mínimo de  $V$  de interação (mínimo primário) se a distância entre as duas partículas é consideravelmente pequena. Se  $V$  atinge valores equivalentes ou próximos à zero, as contribuições atrativas de Van der Waals venceram as repulsivas eletrostáticas, provocando agregação no sistema. Pelo contrário, se  $V$  atinge valores maiores, o sistema coloidal será estável devido às fortes contribuições repulsivas eletrostáticas sobre as atrativas de Van der Waals<sup>43</sup>.

### 1.2.2 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Dentre os diferentes mecanismos mediante os quais partículas coloidais adquirem carga elétrica, aquele que envolve a ionização de grupos superficiais é de grande interesse neste trabalho. Este mecanismo explica a geração de cargas negativas (ou positivas) em forma de íons distribuídos nas superfícies coloidais por causa da dissociação, por exemplo, dos grupos ácidos presentes (Figura

4 (a)). Para que o sistema seja cineticamente estável, esses íons negativos devem se equilibrar eletricamente com íons de carga oposta ou contra-íons presentes no meio contínuo. Essa região onde ocorre a interação entre os íons e contra-íons é chamada de dupla camada elétrica<sup>42</sup>.

A ideia da dupla camada elétrica foi proposta inicialmente por Helmholtz, que desenvolveu o conceito de um sistema contendo cargas arranjadas em dois planos paralelos (Figura 4 (b)). No entanto, efeitos térmicos nos íons introduzem um certo grau de desordem no sistema, causando espalhamentos na região da interação dos íons e contra-íons, formando uma dupla camada “difusa”. Neste caso, a análise do ambiente eletrônico da dupla camada torna-se complexo e requer um maior detalhamento. Esse modelo descrito acima é conhecido como de Gouy–Chapman e pode ser observado na Figura 4 (c). Além disso, pode-se considerar outra condição no sistema, a qual é que as cargas ocupam uma quantidade finita de volume e como consequência disso, essas cargas apresentam requerimentos estéricos específicos, resultando em uma pequena camada chamada de “Stern”. A camada de Stern pode ser entendida como o pequeno espaço que separa a dupla camada difusa da superfície carregada na interface onde ocorre a interação entre íons e contra-íons, como observado na Figura 4 (d)<sup>44</sup>.

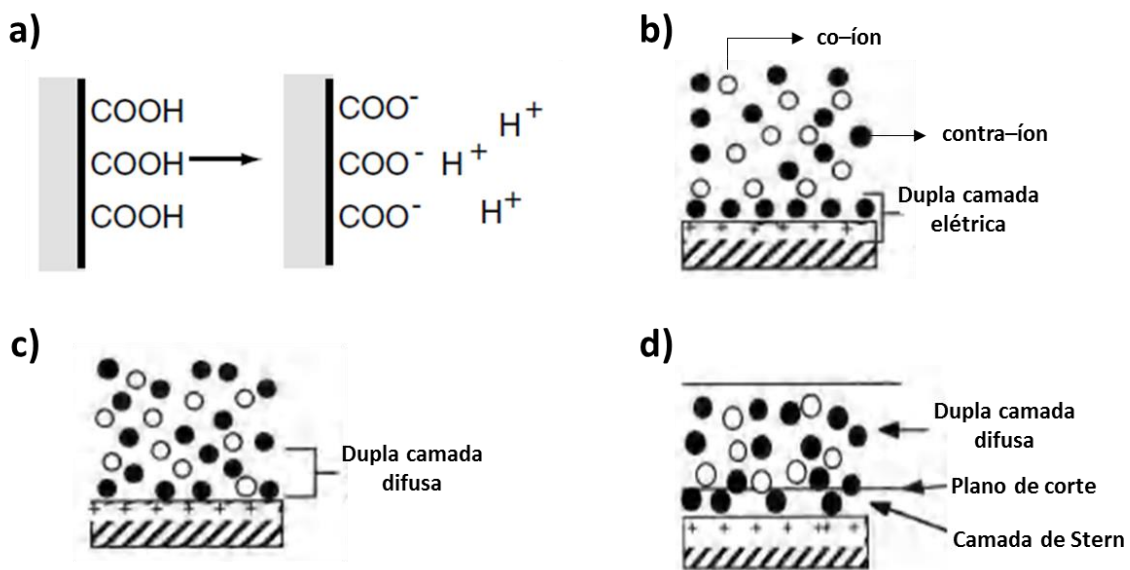


Figura 4 – (a) Esquema modificado do fenômeno de ionização de grupos ácidos para geração de carga negativa superficial. Esquema modificado da representação do modelo de: (b) dupla camada elétrica de Helmholtz, (c) dupla camada difusa de Gouy–Chapman e (d) camada de Stern<sup>44</sup>.

Esses modelos descritos acima (Helmholtz, Gouy–Chapman e Stern) são conhecidos como os modelos clássicos de interface para sistemas com superfícies carregadas, porém, a Figura 5

mostra um esquema mais representativo da distribuição das cargas e da interação entre íons e contra-íons em superfícies.

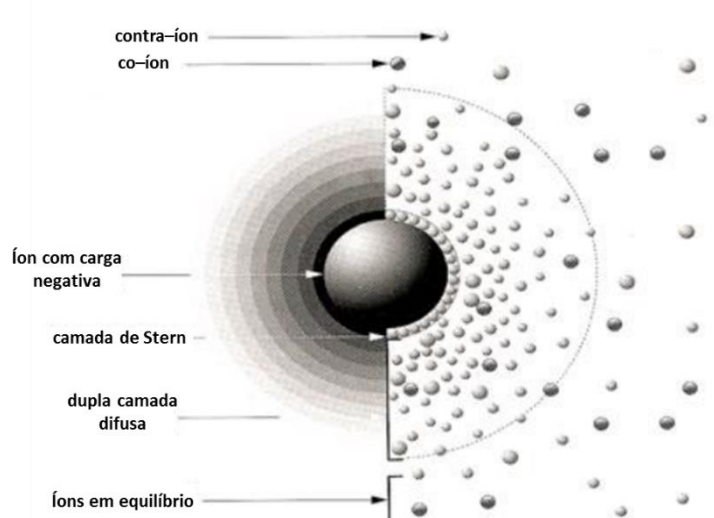


Figura 5 – Esquema modificado da distribuição de cargas (negativas e positivas) na vizinhança de uma partícula carregada negativamente <sup>43</sup>.

### 1.2.3 TEORIA DLVO

A teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) proposta por B. Derjaguin e L. Landau em 1941 e, E. Verwey e J. Overbeek em 1948 descreve as forças de interação entre partículas coloidais e suas principais propriedades, quando carregadas eletricamente e dispersas em meios polares<sup>45,46</sup>. Em resumo, a teoria DLVO clássica define que a energia potencial total ( $V_T$ ) de interação é o resultado da soma algébrica da energia potencial de interação da dupla camada elétrica ( $V_R$ ) e a energia potencial das interações de Van der Waals ( $V_A$ ), ambas em função da distância  $d$ , assim:

$$V_T = V_R + V_A \quad (1.2)$$

É importante entender que os valores da energia de interação da dupla camada elétrica e da energia de interação de Van der Waals, dependem da geometria e distância das partículas coloidais, força iônica ( $I$ ) do meio contínuo e potencial elétrico da superfície. Neste trabalho, esses parâmetros são discutidos na seção de resultados referente ao capítulo 4.

Além do exposto acima, é possível relacionar a estabilidade coloidal de um sistema com o potencial elétrico ( $\psi$ ) deste. Este tratamento é feito pela *aproximação de Debye-Hückel*.  $\psi$  pode ser entendido como o trabalho requerido para trazer uma unidade de carga elétrica (ou partícula neste caso) desde uma distância infinita até uma distância finita, assim:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-k \cdot d) \quad (1.3)$$

Onde  $\Psi_0$  é o potencial elétrico na superfície carregada,  $k$  é o recíproco da espessura da dupla camada elétrica ou comprimento de Debye e  $d$  é a distância entre as cargas ou partículas carregadas. Além disso,  $\Psi_0$  pode ser definido como:

$$\Psi_0 = \left( \frac{4 \cdot K \cdot T}{z \cdot e} \right) \quad (1.4)$$

Onde  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $z$  e  $e$  são a valência e carga elementar dos íons, respectivamente. Já, o comprimento de Debye pode ser expresso como:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot K \cdot T}{e^2 \cdot \sum c_i z_i^2}} \quad (1.5)$$

Onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do solvente,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $c_i$  é a concentração dos íons no meio contínuo. Pode-se observar que o comprimento de Debye é inversamente proporcional a dois parâmetros: a concentração e o quadrado da valência dos íons envolvidos no sistema. Por tanto, dentro do modelo coloidal isso significa que a distância que separa duas partículas e sua estabilidade coloidal são fortemente influenciadas, entre outras coisas, por esses dois parâmetros<sup>43</sup>.

Na Figura 6 é possível observar como na região da dupla camada elétrica,  $\Psi$  diminui exponencialmente a partir de valores consideravelmente altos de  $\Psi_0$ , à medida que aumenta a distância que separa as duas partículas. No entanto, nessa região, íons e contra-íons encontram-se em equilíbrio elétrico e o valor de  $\Delta E$  é suficientemente alto, resultando em um sistema cineticamente estável, como exposto nos subitens 1.2.1 e 1.2.2.



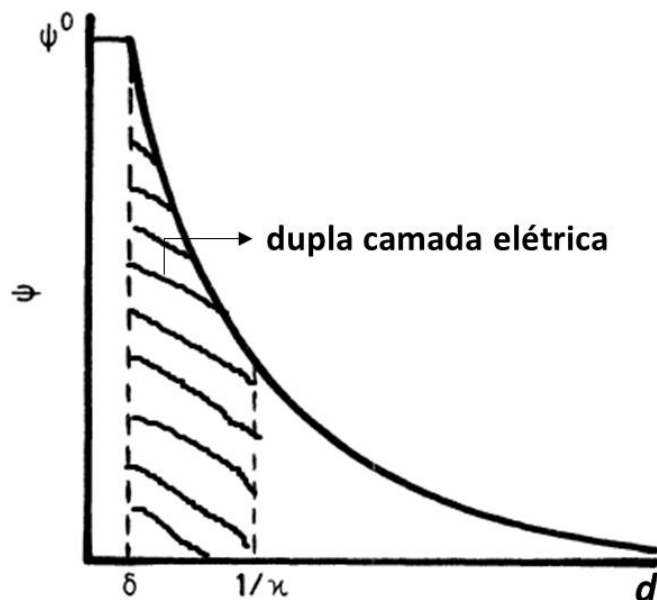


Figura 6 – Esquema modificado da variação do potencial elétrico ( $\Psi$ ) em função da distância ( $d$ ) desde uma superfície carregada.  $\Psi_0$  é o potencial elétrico na superfície carregada quando um íon de carga oposta está muito próximo a esta<sup>42</sup>.

No caso oposto, se a concentração de eletrólitos presentes no meio contínuo polar aumentar, então os valores de  $\Psi$  e  $\Delta E$  diminuem como exposto nas equações 1.3 e 1.5, indicando que o sistema atinge a concentração crítica de coagulação (CCC) de eletrólitos, o qual significa que as forças atrativas de Van der Waals predominam sobre as forças de repulsão eletrostáticas, tendo como consequência o fenômeno de agregação entre as partículas coloidais<sup>42</sup>, e que em termos de  $V_T$  de interação (Equação 1.2) acontece quando:

$$V_T = 0 \quad (1.6)$$

e

$$\frac{\partial V_T}{\partial d} = 0 \quad (1.7)$$

#### 1.2.4 ÓXIDO DE GRAFENO E SUA NATUREZA COLOIDAL

Do ponto de vista coloidal, o grafeno é uma nanoestrutura com caráter hidrofóbico e pode aglomerar-se facilmente quando em suspensão aquosa devido às fortes interações atrativas de Van der Waals entre as nanofolhas, as quais favorecem a formação de estruturas gráficas empilhadas cineticamente instáveis<sup>41</sup>. No entanto, e como já descrito, a inserção de heteroátomos de oxigênio em forma de funções oxigenadas como carboxilas, anéis epóxi e hidroxilas na estrutura do

nanomaterial (Figura 7), promove mudanças na hibridação de alguns átomos de carbono, assim como a geração de defeitos estruturais, o que gera nanofolhas de GO com espaçamento interplanar de 0,625nm<sup>47</sup>, altamente estáveis em suspensão aquosa<sup>16,41</sup>. Essa capacidade do GO para formar sistemas coloidais estáveis em meio aquoso é devida a características como sua estrutura atômica bidimensional<sup>48</sup> e a repulsão eletrostática entre as nanofolhas, produto da alta densidade de cargas negativas como resultado da ionização das funções oxigenadas inseridas no processo de oxidação química<sup>41</sup>.

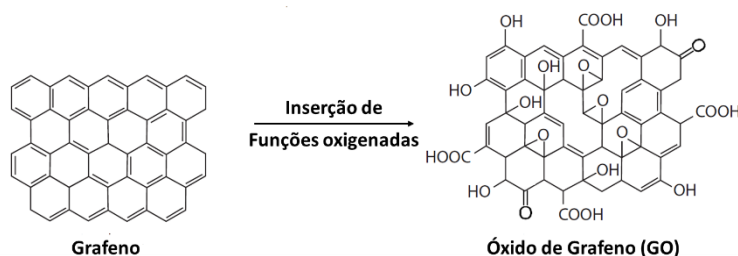


Figura 7 – Esquema modificado da inserção de funções oxigenadas na estrutura do grafeno para formar GO<sup>16</sup>.

No entanto, também devido à sua fina estrutura atômica bidimensional, descrever as forças de interação entre as nanofolhas de GO e suas propriedades coloidais, usando a teoria DLVO clássica, não fornece um panorama detalhado do seu comportamento coloidal. Para isso, foram propostos uma série de modelos matemáticos a fim descrever essas interações e propriedades do GO como uma partícula coloidal carregada eletricamente<sup>49</sup>. Para o caso de duas camadas atômicas finas (ou nanofolhas), a energia potencial das interações de Van der Waals ( $V_A$ ) foi definida como:

$$V_A = -\frac{\pi \cdot A \cdot \rho_{2D}^2 \cdot C}{2d^4} \quad (1.8)$$

Onde  $A$  é a área das camadas atômicas,  $\rho_{2D}$  é a densidade superficial dos átomos,  $C$  é uma função complexa da polarizabilidade do sistema (ou coeficiente de dispersão de Van der Waals) e  $d$  é a distância interatômica. Os parâmetros  $\rho_{2D}$  e  $C$  descritos acima podem ser estimados a partir da energia superficial de cada material<sup>49</sup>. Por outro lado, a energia potencial das interações da dupla camada elétrica ( $V_R$ ) foi definida assim:

$$V_R = -\frac{2 \cdot \sigma^2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \kappa} \exp(-\kappa \cdot d) \quad (1.9)$$

Sendo  $\sigma$  é a densidade de carga superficial.  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  e  $\kappa$  foram definidos na equação 1.5. Porém, em termos da  $l$  do meio contínuo, o comprimento de Debye também pode ser expresso como:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot K \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}} \quad (1.10)$$

Onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $I$  pode ser expresso como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2 \quad (1.11)$$

Onde  $c_i$  é a concentração dos íons e  $Z_i$  é o número de carga dos íons. A teoria DLVO diz que para o sistema GO disperso num meio polar, ao diminuir o pH os grupos oxigenados presentes nas nanofolhas são protonados o qual resulta numa diminuição na densidade de carga superficial ( $\sigma$ ) e na magnitude das forças de repulsão eletrostáticas<sup>41,49</sup>. Por outro lado, ao aumentar a força iônica do meio polar, a espessura da dupla camada elétrica diminui, devido à densificação dos contra-íons o qual resulta na agregação das nanofolhas de GO<sup>41,49</sup>.

Uma vez descritas as condições acima, é possível afirmar que para atingir a estabilidade coloidal do GO em meio aquoso, deve-se evitar trabalhar em soluções com pH baixos e forças iônicas altas. Como conclusão deste subitem, o GO em suspensão aquosa pode ser considerado um sistema coloidal e sua estabilidade depende principalmente do pH e força iônica do meio contínuo, do grau de oxidação das nanofolhas e da estrutura atômica do nanomaterial. A teoria DLVO é uma ferramenta importante que permite entender os fenômenos de agregação/dispersão desta nanoestrutura.

### 1.3 NANOFUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO

No subitem anterior, a partir da definição de coloide, foi descrito como o GO em suspensão aquosa pode ser considerado um sistema coloidal estável sob algumas condições termodinâmicas e cinéticas. Neste subitem, os esforços são focados em descrever o comportamento deste sistema do ponto de vista da mecânica dos fluidos e dos fenômenos de transporte e o termo nanofluido é introduzido para descrever esse sistema coloidal GO–meio contínuo.

Nanofluidos (NF) são misturas coloidais compostas por partículas em escala nanométrica (1 – 1000 nm), também chamadas de nanopartículas (NP) dispersas em um fluido base. Essas NP podem ser compostas por metais, não–metais, óxidos, carbonetos, cerâmicas, nanomateriais híbridos e até gotas de líquido em escala nano. Por outro lado, o fluido base pode ser um líquido

pouco viscoso como a água, ou muito viscoso como os óleos minerais, dependendo da aplicação<sup>50</sup>. O termo nanofluido foi utilizado pela primeira vez por Choi em 1995, quando propôs o uso de NP dispersas em fluidos a fim de aumentar a taxa de transferência de calor e diminuir a quantidade de potência requerida em processos envolvendo troca de energia<sup>51</sup>. Devido a características como sua alta estabilidade coloidal, pequenos tamanhos de partícula e propriedades ajustáveis, NF podem atuar em diversas áreas da ciência e tecnologia como a tribologia, processos de extração, processos ambientais, aplicações biomédicas e farmacêuticas<sup>7,52</sup>. Essas características e aplicações descritas acima, fizeram dos NF sistemas de grande impacto na comunidade científica nos anos recentes<sup>7</sup>. A fim de sustentar essa afirmação, a Figura 8 apresenta o número de trabalhos científicos dos últimos dez anos no site Web of Science, contendo as palavras “*nanofluid*” e “*nanofluids*” no seu título, onde é possível observar o rápido crescimento e desenvolvimento desta área de pesquisa.

A estabilidade dos NF é um fator importante no momento de estudar as propriedades destes sistemas coloidais e suas aplicações. É por isso que existem métodos que permitem avaliar essa estabilidade, como por exemplo o método de sedimentação, análise de potencial zeta, análise de absorção espectral, entre outros. O método de sedimentação pode ser considerado o mais simples para avaliar a estabilidade de um NF. A massa ou volume das NP sedimentadas num nanofluido sob um campo de força externo ao sistema é uma indicação da estabilidade do nanofluido. Portanto, um nanofluido pode ser considerado como estável quando a concentração ou tamanho de partícula das NP permanece constante e homogêneo no sistema em longos períodos de tempo. Já, a análise de potencial zeta permite avaliar o potencial elétrico na região da dupla camada elétrica mediante a aplicação de um campo elétrico. NF com altos valores de potencial zeta (positivos ou negativos) são considerados eletricamente estáveis, enquanto NF com baixos valores de potencial zeta tendem a se agregar. A análise de absorção espectral é outro método para avaliar a estabilidade dos NF. Em geral, existe uma relação linear entre a intensidade da absorbância e a concentração das NP presentes no NF. Desta forma, é possível encontrar a variação da concentração das NP no sistema ao longo do tempo mediante a medição da absorção na região UV-VIS dos NF<sup>53</sup>.

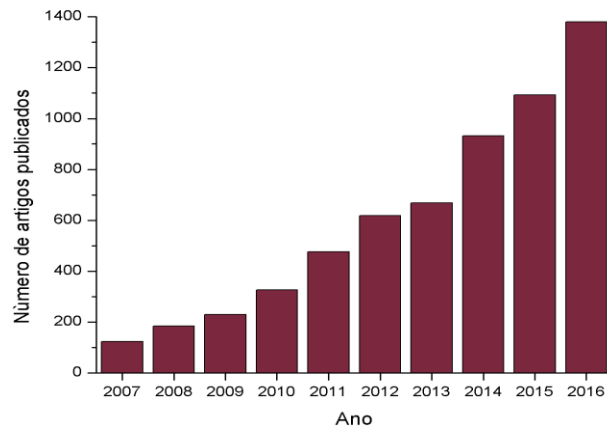


Figura 8 – Esquema que mostra o número de artigos científicos reportados no site Web of Science contendo as palavras “nanofluid” ou “nanofluids” no seu título. Pesquisa feita no intervalo de tempo de 2007 até 2016 [Fonte: autor].

Já, NF de GO são sistemas promissores devido a algumas características, como por exemplo aumento da condutividade térmica, melhoramento da transferência de calor, alta estabilidade coloidal, lubrificação superior e melhor controle nos fenômenos de corrosão e erosão<sup>52</sup>. Porém, para permitir esses ganhos em propriedades é muito importante garantir a estabilidade em suspensão do GO e evitar mudanças químicas no fluido base. Conseqüentemente, e a partir das discussões feitas nos subitens de óxido de grafeno e coloides, é possível considerar o método de Hummers como um método de preparo de NF e seu resultado final, ou seja, o GO em suspensão, como um nanofluido estável. A Figura 9, apresenta o número de publicações na área de nanofluidos de óxido de grafeno no intervalo de anos de 2012 até 2016, onde é possível evidenciar o crescimento no número de trabalhos científicos no último ano, o qual sugere que os NF de GO representam um importante sistema no mundo da ciência e tecnologia.

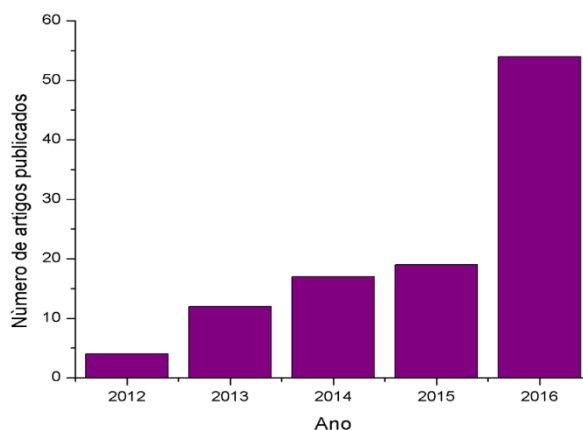


Figura 9 – Esquema que mostra o número de artigos científicos no site Web of Science contendo as palavras “graphene nanofluid” ou “graphene nanofluids” no seu título. Pesquisa feita no intervalo de tempo de 2007 até 2016 [Fonte: autor].

#### 1.4 RECUPERAÇÃO MELHORADA DE PETRÓLEO

A demanda de petróleo está em aumento e este continuará sendo fundamental para suprir as necessidades energéticas do mundo nas próximas duas décadas<sup>54</sup>. O petróleo (ou óleo bruto) pode ser entendido como uma família composta de hidrocarbonetos e outros compostos com quantidades variáveis de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos, todos eles formados de maneira natural num conjunto de rochas porosas e permeáveis conhecido como reservatório. Na indústria de petróleo, hidrocarbonetos simples ou parafinas se estendem desde gases como o metano, passando por líquidos como a gasolina, até sólidos como as ceras cristalinas. Por outro lado, hidrocarbonetos cíclicos ou naftênicos vão desde líquidos voláteis como a nafta até substâncias com elevada massa molecular ( $M_M$ ) como os asfaltenos. Outro grupo de hidrocarbonetos cíclicos são os aromáticos onde o benzeno é o composto mais conhecido e a principal matéria prima para a produção de produtos petroquímicos<sup>55-57</sup>.

Produtos derivados do petróleo contribuem com aproximadamente 30 a 50% da demanda energética do mundo, sendo eles usados como combustíveis líquidos (gasolina, diesel, querosene), gasosos (gás natural) e sólidos (carvão mineral, coque). Além disso, resíduos dos processos de refino de petróleo, como os asfaltos, representam produtos de alto valor em aplicações da construção civil como estradas, telhados e impermeabilização. A recuperação de petróleo consiste então no conjunto de técnicas ou métodos utilizados para transportar o óleo bruto desde os reservatórios

até as superfícies, para sua posterior transformação nos produtos mencionados acima<sup>58,59</sup>. Neste processo são importantes três conceitos:

**Fator de Recuperação (RF):** É definido como o volume de petróleo a ser recuperado em relação à estimativa de petróleo no local (OIP, do inglês *oil in place*) num reservatório, assim:

$$RF = \frac{P_R}{P_{OIP}} \quad (1.12)$$

Onde  $P_R$  é volume original de petróleo em condições atmosféricas e  $P_{OIP}$  representa a proporção de volume total do reservatório ligado aos poços de petróleo<sup>60</sup>.

**Razão de Mobilidade (M):** Está relacionada com o deslocamento macroscópico dos fluidos e compara a mobilidade do fluido de injeção sobre o fluido deslocado, assim:

$$M = \frac{\lambda_i}{\lambda_d} = \frac{\frac{k_i}{\eta_i}}{\frac{k_d}{\eta_d}} \quad (1.13)$$

Onde  $\lambda_i$  e  $\lambda_d$  são as mobilidades dos fluidos de injeção e fluido deslocado, que a sua vez podem ser expressas como as relações entre as permeabilidades efetivas ( $k_i$  e  $k_d$ ) e as viscosidades ( $\eta_i$  e  $\eta_d$ ) dos fluidos injetados e deslocados, respectivamente. A razão de mobilidade pode apresentar uma grande influência sobre o fator de recuperação. Em geral, para valores de  $M > 1$ , o fluido injetado flui com maior facilidade do que o fluido deslocado ao longo do reservatório, assim formando caminhos em forma de dendritos e, portanto, diminuindo o contato dos fluidos na sua interfase. Neste caso a mobilidade é considerada desfavorável. Para conseguir então um aumento no fator de recuperação é recomendado que  $M$  seja igual à unidade<sup>61</sup>.

**Número de capilaridade (C<sub>N</sub>):** Está relacionado com o deslocamento microscópico dos fluidos e permite quantificar os efeitos capilares dos poros das rochas no reservatório, assim:

$$C_N = \frac{v \cdot \eta}{\sigma} \quad (1.14)$$

Onde  $v$  é a velocidade intersticial ou velocidade de Darcy,  $\eta$  é a viscosidade do fluido injetado e  $\sigma$  é a tensão interfacial entre o fluido injetado e o deslocado. Tipicamente, quando  $C_N < 10^{-5}$  os deslocamentos microscópicos dominam sobre os macroscópicos, ou seja, os efeitos capilares são predominantes no reservatório. Em geral, é possível obter valores altos de  $C_N$  mediante a redução da tensão interfacial entre os fluidos, utilizando surfactantes no fluido de injeção ou aplicando calor no sistema e, assim, conseguir uma condição favorável para a recuperação de petróleo<sup>60,61</sup>.

Na recuperação de petróleo estão envolvidas três grandes etapas (Figura 10): recuperação primária, secundária e terciária, sendo esta última conhecida como recuperação melhorada de petróleo (EOR, do inglês *enhanced oil recovery*). Neste trabalho será discutida a injeção de polímeros (PF, do inglês *polymer flooding*), técnica que faz parte dos métodos químicos de recuperação melhorada de petróleo (CEOR, do inglês *chemical enhanced oil recovery*).

A recuperação primária é a etapa em que o petróleo é forçado até a superfície pela ação de forças naturais como: expansão de petróleo, expansão de gás acumulado, deslocamento de água pressurizada e drenagem mediante gradientes de altitudes. Nesta primeira etapa entre 12 – 15% do OIP é recuperado. A recuperação secundária é necessária para transportar até as superfícies entre 15 – 20% adicional do OIP mediante a injeção de fluidos como água e gás natural. A recuperação terciária, que pode ser dividida em técnicas químicas, gasosas, térmicas ou microbianas, é utilizada após a primeira e segunda etapa serem esgotadas. Nesta etapa, a EOR permite recuperar entre 4 – 11% adicional do OIP mediante a injeção de novos fluidos. Os novos fluidos levam a aumentar a eficiência de deslocamento e varrido, e a viscosidade da fase aquosa<sup>55,62</sup>.

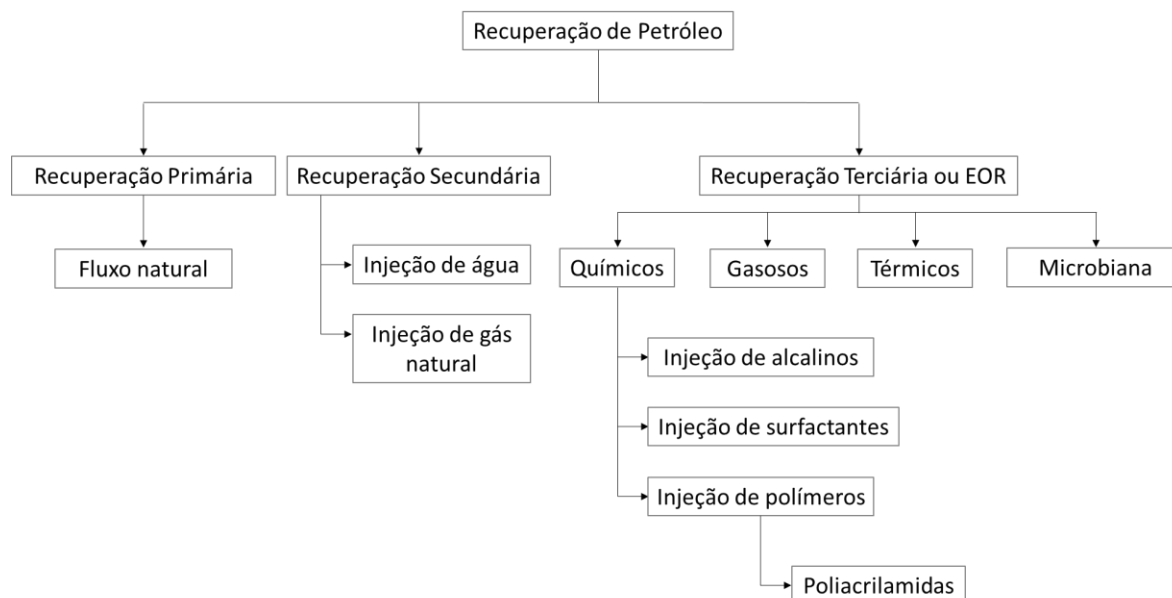


Figura 10 – Esquema dos métodos de recuperação de petróleo<sup>58</sup>.

Métodos de CEOR têm sido considerados os mais importantes desde sua aplicação no início dos anos 60. Estes métodos utilizam formulações químicas, como as que incluem polímeros atuando como fluidos de injeção, os quais promovem um aumento da viscosidade da água. PF resulta numa diminuição na razão de mobilidade e num aumento no número de capilaridade. Países como



Argentina, Canada, Índia, USA, Alemanha, China e Brasil, implementaram diferentes modelos de CEOR, tanto em escala piloto como em grande escala, sendo a China o país com maior sucesso na aplicação deste método<sup>63-66</sup>.

Dentre os métodos químicos de EOR, a injeção de polímeros é utilizada a fim de aumentar a eficiência de varrido e a viscosidade da fase aquosa dentro dos reservatórios<sup>55</sup>. Neste processo, polímeros naturais ou sintéticos, solúveis em água e com elevada massa molecular são injetados em concentrações entre 1000 e 3000 partes por milhão (ppm)<sup>67</sup> e, uma vez dentro dos reservatórios, mediante interações físicas e químicas com a fase aquosa conseguem aumentar a sua viscosidade, tendo como resultado uma diminuição na razão de mobilidade e um varrido vertical uniforme<sup>68</sup>. Existem 2 tipos de polímeros frequentemente utilizados em PF: as poliácridamidas (PAM) sintéticas e os polissacarídeos naturais como o xantano<sup>69</sup>. A escolha do polímero depende de parâmetros característicos de cada reservatório como temperatura e salinidade. Além disso, a adição de diferentes tipos de nanopartículas introduz uma melhora nas respostas reológicas e mecânicas dos polímeros injetados no reservatório<sup>55,70,71</sup>. Neste trabalho são estudados algumas propriedades e comportamentos reológicos de PAM usadas na EOR.

## 1.5 POLIACRILAMIDAS

PAM (Figura 11) são polímeros de natureza não-iônica formados a partir da polimerização de moléculas de acrilamida (AM). A PAM em sua forma não-iônica ou não-hidrolisada não costuma ser utilizada na EOR devido à sua alta adsorção nas superfícies dos reservatórios. Portanto, formas modificadas de PAM são frequentemente usadas a fim de evitar esses fenômenos de adsorção. Dentre as múltiplas formas modificadas de PAM, as parcialmente hidrolisadas, obtidas a partir da hidrólise dos grupos amida da PAM levando a copolímeros de acrilamida e ácido acrílico (AM-co-AA), são discutidas neste trabalho como componentes de potenciais fluidos de injeção no processo de PF<sup>54</sup>.

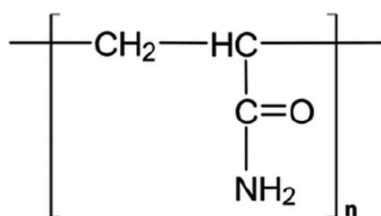


Figura 11 – Esquema da unidade repetitiva da macromolécula de poliácridamida<sup>54</sup>.

Poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM, do inglês partially hydrolyzed polyacrylamide ou AM-co-AA), são polímeros amplamente utilizados como agentes de controle de mobilidade no processo de EOR<sup>72</sup>. No entanto, elas apresentam algumas limitações em ambientes de alta salinidade e temperaturas acima de 70°C como a hidrólise dos grupos amida que resulta na formação de grupos carboxila, os quais são blindados pelos contra-íons do meio, fazendo com que as moléculas do polímero se precipitem e haja diminuição da viscosidade do meio<sup>73</sup>. Outros parâmetros como o oxigênio dissolvido, presença de metais, radicais livres e pH, são responsáveis pela degradação química das HPAM, causando também uma queda na resistência ao fluxo<sup>73</sup>.

Em solução aquosa as HPAM exibem morfologia de *espiral* ou *serpentina* com raio hidrodinâmico entre 0,3 e 0,4 µm, segundo o reportado por Mansour e colaboradores<sup>72</sup>. A Figura 12 apresenta a estrutura das moléculas de AM e AA envolvidas na reação química a partir da qual são obtidas as unidades monoméricas repetitivas das HPAM onde *n* e *m* representam o número de monômeros de acrilamida e ácido acrílico, respectivamente. A proporção de monômeros de ácido acrílico no polímero é equivalente ao grau de ionicidade do copolímero<sup>73</sup>.

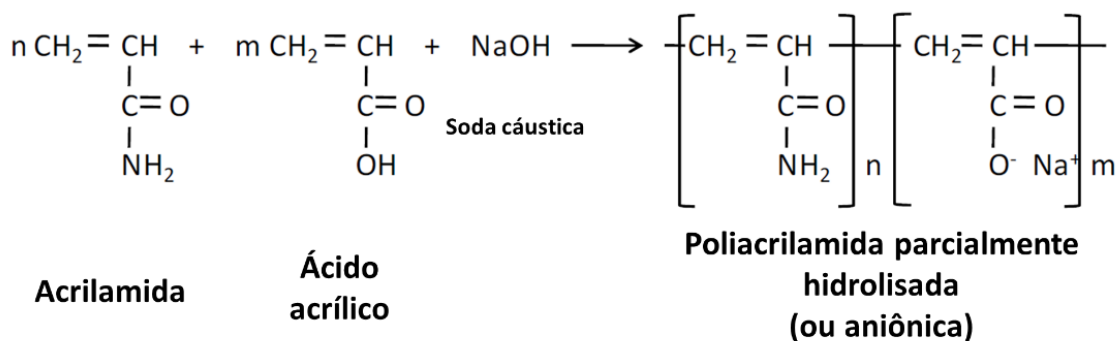


Figura 12 – Esquema modificado do mecanismo de reação química para a obtenção de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas ou aniônicas<sup>69</sup>.

### 1.5.1 DEGRADAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA DAS POLIACRILAMIDAS

Dentre os múltiplos tipos de degradação que sofrem as PAM, as degradações do tipo química e térmica são aquelas de maior interesse neste trabalho. A degradação química das PAM refere-se à hidrólise dos grupos amida, como observado na Figura 13. Por outro lado, a degradação térmica das PAM descreve que um aumento na temperatura do polímero leva a um aumento na taxa de hidrólise desses grupos amida. No entanto, e como já explicado, formas modificadas de PAM como copolímeros de AM e N-vinilpirrolidona (NVP), AM e ácido acrilamido terciário butílico sulfônico (ATBS) ou AM e ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), fornecem ao polímero maior

resistência à hidrólise a altas temperaturas. Por outro lado, a geração de radicais no meio contínuo, que podem interagir com as cadeias do polímero, resulta numa degradação das PAM, evidenciada pela queda da viscosidade do meio e redução do seu volume hidrodinâmico. Estratégias para compensar essas degradações incluem a remoção de impurezas da PAM, mediante o uso de metanol; remoção de oxigênio do meio, chegando a níveis inferiores a 5 partes por bilhão (ppb); a adição de agentes de sacrifício, a fim de limitar os efeitos dos contra-íons presentes no meio; e a adição de monômeros quimicamente estáveis no polímero<sup>74,75</sup>.



Figura 13 – Esquema modificado da hidrólise dos grupos amidas das HPAM<sup>75</sup>.

### 1.5.2 POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos são uma família de polímeros, contendo um ou mais grupos carregados eletricamente na sua unidade repetitiva. As HPAM são polieletrólitos do tipo aniônico por causa da carga negativa presente nos grupos carboxilas, os quais promovem uma alta solubilidade do polímero em meio aquoso<sup>73</sup>. HPAM aniônicas, exibem conformação aleatória em meio aquoso devido à repulsão eletrostática entre as unidades monoméricas carregadas. No entanto, em presença de contra-íons, a densidade de carga superficial da HPAM diminui por causa das interações íon-íon e, portanto, a conformação aleatória e as interações eletrostáticas entre as cadeias poliméricas são perturbadas<sup>76</sup>.

HPAM experimentam fenômenos de expansão/contração chamados também de *transições de fase*, que dependem da força iônica e pH do meio contínuo e, em alguns casos, da presença de agentes externos como NP. Em meios de baixa concentração salina, as cadeias das HPAM sofrem expansão devido à repulsão eletrostática dos grupos carboxila e, o comprimento de Debye aumenta devido à pouca quantidade de íons e contra-íons no meio, o qual resulta em uma fraca interação atrativa entre os polieletrólitos e contra-íons e uma alta interação repulsiva entre polieletrólitos, levando a um aumento da viscosidade das HPAM. Por outro lado, em meios salinos, a distância entre os polieletrólitos diminui, junto com o comprimento de Debye, por causa do aumento da presença de íons e contra-íons no meio e, como consequência, as HPAM experimentam o fenômeno de

contração, tendo como resultado uma queda na sua viscosidade. No caso extremo, ou seja, em meios altamente salinos, cadeias de HPAM são blindadas pelos contra-íons e a interação polieletrólito–polieletrólito é quase desprezível, assim como o comprimento de Debye. Este novo estado estendido do polímero é chamado de expandido reentrante.

Kedir e colaboradores<sup>76</sup>, propuseram um mecanismo para explicar a transição de fase sofrida pelas HPAM em meios salinos, assim como a interação entre suas unidades monoméricas carregadas, contra-íons e NP de alumínio. A partir desse mecanismo, podem ser discutidas as interações eletrostáticas dos sistemas GO–HPAM e HPAM, preparados neste trabalho. A Figura 14 apresenta os fenômenos de transição de fase que as HPAM experimentam quando em presença de NP e meios salinos.

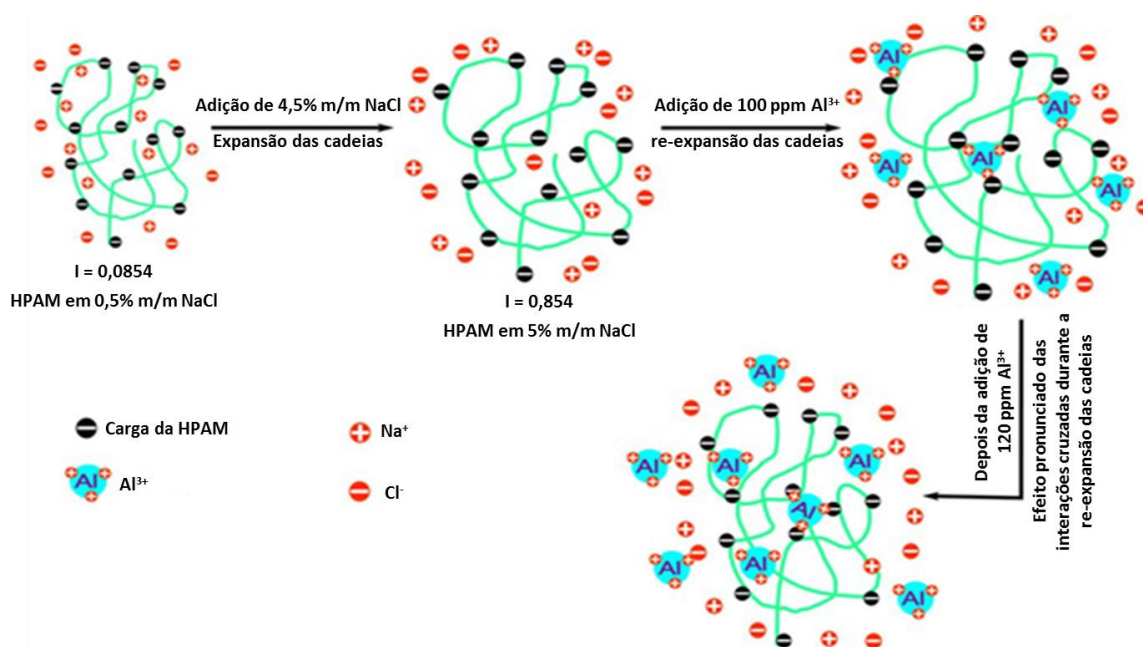


Figura 14 – Esquema modificado das transições de fase sofridas pelas HPAM a diferentes concentrações salinas e de alumínio<sup>76</sup>.

## 1.6 REOLOGIA

A reologia (do grego *reo* e *logos*, que significa *fluxo* e *estudo*, respectivamente) pode ser entendida como a ciência que estuda a deformação e o fluxo de líquidos viscosos perfeitos (Newtonianos), sólidos elásticos perfeitos (Hookeanos), assim como outros tipos de sistemas como sólidos rígidos e fluidos ideais<sup>77</sup>. Na reologia, toda medição avalia 4 dimensões fundamentais:

comprimento, massa, tempo e temperatura<sup>78</sup>. No caso das PAM e suas formas modificadas, já foi amplamente estudada a sua resposta reológica em função da temperatura, concentração e composição química do polímero. Portanto, a reologia pode ser considerada uma ferramenta importante no momento de avaliar a correlação entre a estrutura molecular das PAM e suas propriedades, o que permitirá otimizar processos convencionais que precisem de sua utilização, como por exemplo a EOR.

### 1.6.1 VISCOSIDADE

A viscosidade ( $\eta$ ), é definida como a resistência de um corpo ao fluxo ou a fluir. Ela pode ser expressa como a relação entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ )<sup>79</sup>, assim:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.15)$$

Usualmente, essa relação é conhecida como a lei de Newton da viscosidade. Fluidos cuja viscosidade não depende da taxa de cisalhamento são chamados de fluidos Newtonianos. No caso oposto, fluidos cuja viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento, como as HPAM, são chamados de não-Newtonianos<sup>79</sup>. A tensão de cisalhamento, representa as forças de movimento (convecção), ação gravitacional (campo), gradientes de pressão e interações moleculares, atuando sobre um fluido em movimento<sup>80</sup>, e é expressa assim:

$$\tau_{ij} = \frac{\vec{F}_i}{A_j} \quad (1.16)$$

Onde  $F_i$  é a força aplicada ao fluido na direção  $i$  e,  $A_j$  é a área perpendicular à direção da força aplicada. A deformação em cisalhamento ( $\gamma$ ), representa o deslocamento dos planos atômicos de um corpo quando uma força de deformação é aplicada sobre ele<sup>80</sup>, assim:

$$\gamma_{ij} = \frac{d_i}{d_j} \quad (1.17)$$

Onde  $d_i$  é a variação da deformação dos planos atômicos na direção  $i$  e,  $d_j$  a variação da deformação na direção  $j$ . Então, a taxa de deformação de cisalhamento, ou taxa de cisalhamento, é definida como a variação da deformação de cisalhamento em função do tempo<sup>80</sup>, assim:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{dv_i}{d_j} \quad (1.18)$$

Onde  $v_i$  é a velocidade do fluido na direção  $i$ . A Figura 15 apresenta um exemplo de deformação de um fluido entre duas placas paralelas, pela ação de uma força  $F$  aplicada na direção  $i$  perpendicular ao plano  $A$ .

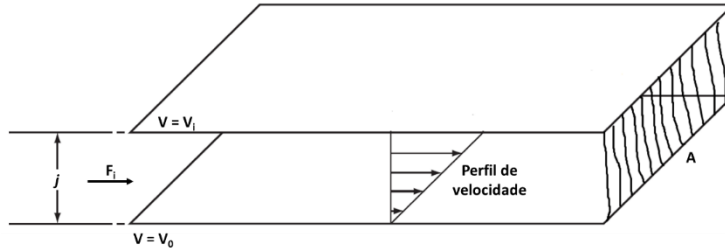


Figura 15 – Esquema modificado da deformação de um fluido entre duas placas paralelas<sup>79</sup>.

Outras propriedades reológicas dos fluidos estão relacionadas com a variação da sua viscosidade em função da taxa e tempo de cisalhamento. Neste sentido, fluidos cuja viscosidade diminui em função da taxa de cisalhamento são chamados de pseudoplásticos e aqueles cuja viscosidade aumenta são chamados de dilatantes. Por outro lado, fluidos tixotrópicos são aqueles cuja viscosidade diminui em função do tempo a taxas de cisalhamento fixas. No caso oposto, fluidos cuja viscosidade aumenta em função do tempo a taxas de cisalhamento fixas são conhecidos como reopéxicos<sup>79,80</sup>.

Em processos industriais como a EOR, a variação da viscosidade em função do tempo é de grande interesse devido a que é frequente se trabalhar com taxas de cisalhamento constantes por longos períodos de tempo. As propriedades reológicas descritas acima são chamadas de propriedades em regime permanente ou estacionário, isto é, são obtidas em fluxos de cisalhamento simples onde os vetores de velocidade possuem apenas uma componente na direção do fluxo<sup>80</sup>. A Figura 16 apresenta as relações entre a viscosidade de um fluido e a taxa de cisalhamento e o tempo descritas acima.

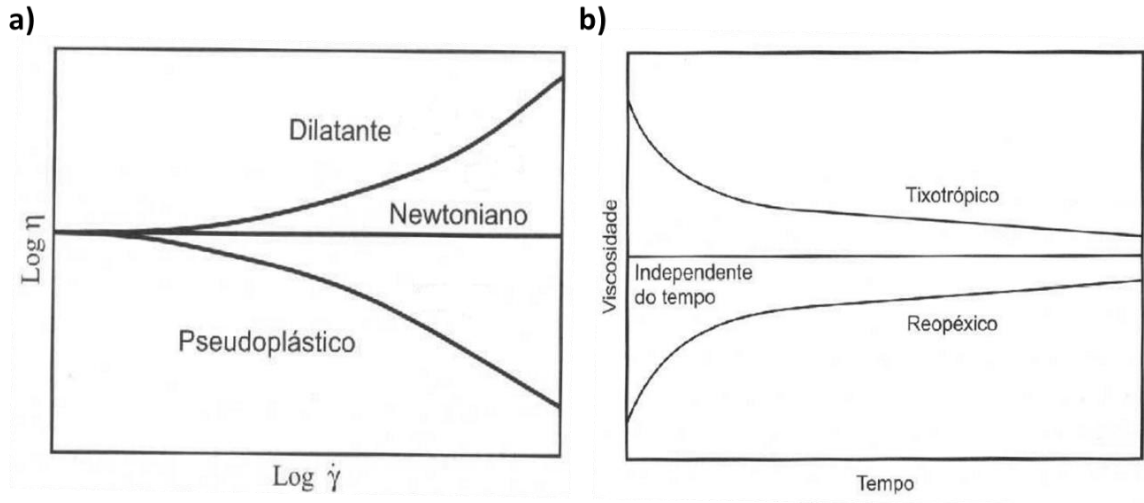


Figura 16 – Relações entre: (a) viscosidade e taxa de cisalhamento e, (b) viscosidade e tempo, observadas em fluidos<sup>80</sup>.

Propriedades reológicas podem ser estudadas também em regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude. Neste regime, o fluido é submetido a uma deformação de cisalhamento oscilatória de pequena amplitude. A resposta, ou seja, a tensão de cisalhamento oscilatória, estará fora de fase em relação à deformação aplicada, sem importar que a frequência de oscilação aplicada seja igual, como observado na Figura 17. Essa resposta é característica de fluidos viscoelásticos, que são aqueles fluidos que apresentam uma resposta viscosa e elástica quando deformados<sup>80</sup>.

Quando um fluido é deformado em regime oscilatório, essa perturbação pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (1.19)$$

Onde  $\gamma_0$  é a amplitude da deformação (positiva) e  $\omega$  é a frequência de oscilação. A resposta a essa perturbação pode ser expressa em termos da tensão de cisalhamento oscilatória:

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (1.20)$$

Onde  $\tau_0$  é a amplitude da tensão de cisalhamento (positiva) e  $\delta$  é o ângulo de defasagem em relação à deformação de cisalhamento oscilatória.

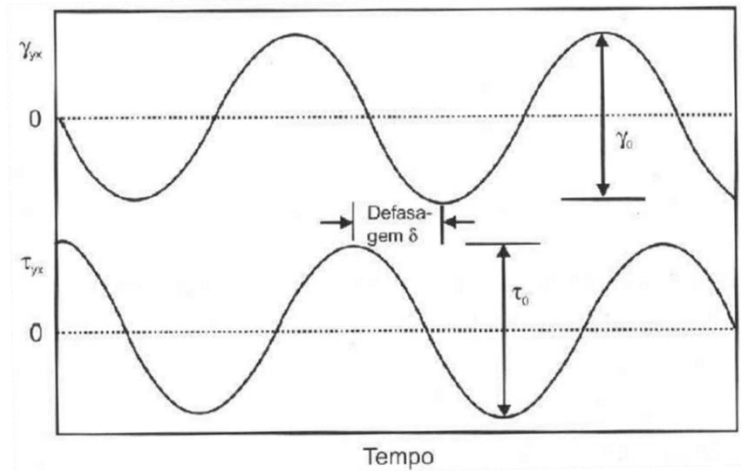


Figura 17 – Relação entre a deformação de cisalhamento oscilatória e a tensão de cisalhamento oscilatória, em função do tempo<sup>80</sup>.

A relação entre a deformação e a tensão de cisalhamento oscilatórias, fornece como resultado um parâmetro conhecido como o módulo complexo de cisalhamento ( $G^*$ ), o qual está associado ao comportamento viscoelástico do fluido, assim:

$$\frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G^* \quad (1.21)$$

O módulo complexo de cisalhamento poder ser expresso como a soma dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) em cisalhamento:

$$G^* = G' + G'' \quad (1.22)$$

$G'$  está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, à contribuição elástica ou de armazenamento de energia do fluido. Por outro lado,  $G''$  está associado à componente fora de fase com a deformação, isto é, à contribuição viscosa ou de dissipação de energia do fluido<sup>80</sup>.

### 1.6.2 TENSÃO DE CISALHAMENTO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DO POLÍMERO

A relação entre a tensão de cisalhamento e a temperatura pode ser expressa pela relação de Arrhenius<sup>81</sup>:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (1.23)$$



Onde  $\tau_0$  representa a tensão inicial de cisalhamento,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

Além disso, a relação entre a tensão de cisalhamento e a concentração do polímero pode ser expressa pela seguinte lei de potência<sup>81</sup>:

$$\tau_0 = \tau_1 \cdot \exp(t_1 \cdot C) \quad (1.24)$$

Onde  $\tau_1$  e  $t_1$  são constantes e  $C$  é a concentração do polímero. As equações 1.23 e 1.24 são importantes no momento de estudar e avaliar algumas propriedades reológicas das HPAM e dos NF de GO (discutidas nos subitens 1.6.3 e 1.6.4) já que confirmam a grande influência da temperatura e da concentração (do polímero ou NP) na resposta reológica nos sistemas de interesse. Pode-se observar que um aumento na temperatura do sistema leva a uma diminuição na tensão de cisalhamento, o que implica em uma diminuição na viscosidade do fluido ou nanofluido. Pelo contrário, a relação entre a concentração e a tensão é diretamente proporcional, indicando que quanto maior é a concentração, maior é a tensão de cisalhamento, ou seja, a resistência ao fluxo aumenta à medida que a concentração cresce.

### **1.6.3 REOLOGIA DAS POLIACRILAMIDAS PARCIALMENTE HIDROLISADAS E SUA UTILIZAÇÃO NA RECUPERAÇÃO MELHORADA DE PETRÓLEO**

Dentre os diferentes tipos de polímeros solúveis em água, as PAM são as mais utilizadas em aplicações de EOR, devido, além das características mencionadas no item 1.5, à sua alta  $M_M$  e alta viscoelasticidade<sup>82,83</sup>. No entanto, as PAM apresentam limitações em termos das suas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas que podem ser compensadas mediante a adição de diferentes tipos de monômeros na sua unidade repetitiva, obtendo-se copolímeros com altas resistências à degradação térmica, ao cisalhamento e à queda da viscosidade, como as HPAM<sup>76,84,85</sup>. HPAM exibem comportamento Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e não-Newtoniano a altas taxas de cisalhamento. O comportamento não-Newtoniano exibido pelas HPAM pode ser de tipo dilatante ou pseudoplástico, e depende do grau de hidrólise, concentração de polímero, salinidade do meio e temperatura. HPAM sofrem degradação irreversível a altas taxas de cisalhamento, o que leva à quebra de sua cadeia principal, levando à uma diminuição na sua viscosidade<sup>68</sup>.

Parâmetros usados na EOR como a taxa de cisalhamento, dependem das características e natureza de cada reservatório. Porém, a literatura sugere que valores de taxa de cisalhamento usados nos laboratórios devem ser iguais ou próximos aos usados nos processos de PF. A partir

dessas considerações, vários autores<sup>85-87</sup> sugerem um valor padrão de taxa de cisalhamento equivalente à  $7,34 \text{ s}^{-1}$ , que representa os valores experimentados nos reservatórios. Neste trabalho foi usado um valor de taxa de cisalhamento de  $7,34 \text{ s}^{-1}$ , baseado no valor padrão estabelecido pelos autores mencionados acima.

A seguir é apresentado um breve resumo de trabalhos importantes envolvendo a utilização de diferentes tipos de PAM modificadas, dando ênfase às propriedades e parâmetros reológicos relacionados com este trabalho.

Yang estudou a resposta reológica da tensão de cisalhamento de soluções de PAM em função da concentração do polímero (20 – 50 ppm) e da temperatura (20 – 50°C), utilizando um viscosímetro de cilindros concêntricos. Ele encontrou que, para os valores propostos de concentração de PAM e temperatura, o polímero exibiu um comportamento não-Newtoniano numa taxa de cisalhamento entre 0 – 1000  $\text{s}^{-1}$ . Além disso, foi evidenciado o aumento da tensão de cisalhamento à medida que a concentração da PAM aumentou e a temperatura diminuiu<sup>81</sup>.

Sabhapondit e colaboradores estudaram algumas propriedades reológicas para diferentes copolímeros de acrilamida usados em EOR. Eles observaram que copolímeros de AM contendo grupos sulfonados AMPS, apresentaram uma alta estabilidade da viscosidade em ambientes agressivos (alta salinidade e alta temperatura). Além disso, eles perceberam que o uso de polímeros contendo unidades repetitivas de *N,N*-dimetilacrilamida (NNDAM), no lugar de unidades de AM, possibilita uma maior resistência ao cisalhamento devido presumivelmente à presença de grupos hidrofóbicos na suas cadeias<sup>88</sup>.

Qi e colaboradores analisaram as HPAM e os copolímeros de AM contendo grupos AMPS (AM-co-AMPS). Eles notaram que a altas temperaturas e em solução aquosa, copolímeros AM-co-AMPS apresentam uma maior estabilidade da viscosidade em comparação com as HPAM, devido possivelmente ao impedimento estérico dado pelos grupos AMPS, o qual protege a cadeia principal do polímero. Além disso, eles observaram que à medida que a concentração do polímero aumentou, a viscosidade das HPAM cresceu em maior proporção em relação à viscosidade dos AM-co-AMPS em meio aquoso. Isto pode ser associado à alta  $M_M$  das HPAM em comparação à  $M_M$  dos AM-co-AMPS. No entanto, em solução de NaCl a viscosidade do sistema composto por AM-co-AMPS foi superior à do composto por HPAM<sup>89</sup>.

Mansour e colaboradores ao fazerem um estudo do comportamento reológico e da degradação mecânica de HPAM em meio salino, observaram que a viscosidade do polímero diminuiu em uma faixa de concentração de KCl entre 0 e 2,0 % m/m a baixas taxas de cisalhamento ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), devido à interação entre os grupos acrilatos das HPAM e os íons  $\text{K}^+$  do sal. Acima de 1,5 %, a viscosidade do sistema tornou-se independente da força iônica da solução salina, apresentando valores ao redor de 10 cP, devido presumivelmente ao desenovelamento ou desemaranhamento das cadeias do polímero. Além disso, o comportamento pseudoplástico do fluido foi evidenciado em um intervalo de taxa de cisalhamento desde 1 até  $100 \text{ s}^{-1}$  para 3 amostras diferentes de HPAM em diferentes concentrações de KCl<sup>72</sup>.

#### **1.6.4 REOLOGIA DE NANOFUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO**

A seguir são citados alguns trabalhos científicos e seus resultados reológicos mais relevantes na área de NF de GO. Dentre os resultados encontrados, destacam-se o comportamento predominantemente pseudoplástico quando são submetidos ao cisalhamento e o aumento da viscosidade aparente quando comparados com fluidos base, além da diminuição da sua viscosidade com o aumento da temperatura do sistema.

Yang e colaboradores estudaram algumas propriedades reológicas de NF contendo nanodiamantes revestidos com grafeno como partícula coloidal e dispersos em óleo silicone e água destilada como fluidos base. Eles observaram que a viscosidade dos NF preparados diminuía com o aumento da temperatura ( $20 - 80^\circ\text{C}$ ) e, além disso, ao aumentar a concentração (0,35 – 5,2%-volume) das NP, os NF exibiam comportamento pseudoplástico<sup>90</sup>. Dhar e colaboradores, analisaram o aumento da viscosidade de NF contendo grafeno em função da fração volumétrica da nanopartícula (0,01 – 0,5%) e estudaram a resposta viscosa desses sistemas coloidais num intervalo de temperatura de 25 até  $75^\circ\text{C}$ <sup>91</sup>.

Moghaddam e colaboradores prepararam NF de grafeno em glicerol como fluido base e observaram a transição no comportamento reológico de Newtoniano para pseudoplástico, quando nanofolhas de GO são adicionadas ao álcool. Eles notaram que a viscosidade dos NF de GO é altamente influenciada pela fração mássica, já que ao adicionar 2% de GO sob cisalhamento constante ( $6,32 \text{ s}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) foi evidenciado um ganho de 401% em comparação com a viscosidade do glicerol. A temperatura teve também um impacto importante na resposta reológica do sistema, um aumento de  $10^\circ\text{C}$  (de  $20$  para  $30^\circ\text{C}$ ) resultou em uma queda da viscosidade de aproximadamente 50% (114 para 62 cP)<sup>92</sup>.

Kole e Dey reportaram resultados de viscosidade de NF contendo grafeno funcionalizado disperso numa mistura de etilenoglicol e água. Eles encontraram que NF contendo 0,395 % em volume de nanomaterial, exibem comportamento pseudoplástico quando são submetidos ao cisalhamento a 30°C. Além disso, foi evidenciada a queda da viscosidade dos NF com o aumento da temperatura (10 até 70°C) devido possivelmente à diminuição na magnitude das forças de adesão intermoleculares<sup>93</sup>. Li e colaboradores estudaram algumas propriedades reológicas oscilatórias em NF de grafeno. Eles encontraram que o módulo de armazenamento e o módulo de perda diminuía com o aumento da temperatura. Além disso,  $G''$  teve valores maiores em relação a  $G'$  num intervalo de temperatura de 20 até 80°C, indicando que o comportamento viscoso dos NF de grafeno predomina sobre o comportamento elástico. Também foi evidenciada a queda da viscosidade com o aumento da temperatura de 67,6 Pa.s (20°C) para 17,0 Pa.s (70°C)<sup>94</sup>.

Kazi e colaboradores analisaram o comportamento reológico de NF contendo GO e nanolâminas de grafeno (GnP) e demonstraram que a viscosidade dos NF contendo a mistura GO–GnP é até oito vezes maior do que a viscosidade de NF contendo GO quando cisalhados à  $1 \text{ s}^{-1}$ . Foi observado que as viscosidades dos NF contendo GO e GO–GnP, tiveram comportamentos similares em altas taxas de cisalhamento ( $1200 \text{ s}^{-1}$ ), devido presumivelmente ao realinhamento sofrido pelas NP e a redução na fricção entre o fluido base e as NP<sup>95</sup>.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o preparo de NF de copolímeros do AM-co-AA dispersos em meio aquoso como fluido base e aditivados com GO. Busca-se avaliar propriedades reológicas como viscosidade em função do tempo, temperatura e salinidade do meio contínuo, para potencial utilização desse sistema na área de EOR. Adicionalmente, esse trabalho objetiva contribuir com o desenvolvimento de um método eficiente de síntese de GO para obter nanomateriais com boa qualidade estrutural e morfológica, assim como com uma metodologia eficaz para o preparo destes sistemas coloidais que represente uma melhora na sua viscosidade, em comparação com o fluido convencional.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar nanofolhas de GO a partir de Gr utilizando o método de Hummers modificado desenvolvido no Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG, a fim de obter um nanomaterial de boa qualidade estrutural e morfológica.
- Preparar NF de GO através de uma alteração ao método de Hummers modificado mencionado acima e avaliar sua estabilidade coloidal em função do tempo e da concentração de GO.
- Desenvolver uma metodologia eficiente para a obtenção de NF de copolímeros do AM-co-AA contendo GO, em função da concentração de GO e da força iônica do meio contínuo.
- Avaliar propriedades reológicas como viscosidade, módulos de armazenamento e módulos de perda do sistema nanofluido de copolímero do AM-co-AA + GO, em função do tempo, concentração de GO, força iônica meio contínuo e temperatura.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e reagentes que foram usados, assim como algumas das suas propriedades e características. Em seguida, são descritas as diferentes metodologias que foram desenvolvidas, as quais incluem a síntese de GO a partir de Gr, preparo dos fluidos de referência, preparo de NF de GO, preparo de NF de GO contendo copolímeros do AM-co-AA e preparo dos meios contínuos. Finalmente, são brevemente discutidas as técnicas e testes de caracterização que foram utilizados.

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O Gr utilizado, com lote de referência FPA-0405-XA, foi adquirido da empresa Nacional de Grafite do Brasil S.A., com um grau de pureza de ~99,90%. O copolímero do AM-co-AA utilizado foi fornecido pela empresa SNF do Brasil Ltda. com massa molecular média ( $M_M$ ) de  $\sim 1,5 \times 10^7$  g.mol<sup>-1</sup> e caráter aniônico de ~30% (como informado pelo fabricante). Água tratada em equipamento Milli-Q (condutividade = 9,0  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>) foi obtida de um sistema de purificação disponível no Departamento de Química da UFMG. Permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) P.A. ( $M_M = 158,03$  g.mol<sup>-1</sup>), sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) P.A. ( $M_M = 142,04$  g.mol<sup>-1</sup>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (98%) P.A. ( $M_M = 98,08$  g.mol<sup>-1</sup>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) P.A. ( $M_M = 34,02$  g.mol<sup>-1</sup>) foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. Cloreto de potássio (KCl) P.A. ( $M_M = 74,56$  g.mol<sup>-1</sup>), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) P.A. ( $M_M = 203,30$  g.mol<sup>-1</sup>) brometo de potássio (KBr) P.A. ( $M_M = 119,00$  g.mol<sup>-1</sup>) e ácido clorídrico (HCl) P.A. ( $M_M = 36,46$  g.mol<sup>-1</sup>) foram provenientes da empresa Êxodo Científica. Cloreto de sódio (NaCl) P.A. ( $M_M = 58,44$  g.mol<sup>-1</sup>) foi adquirido da Cromato Produtos Químicos Ltda. e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) P.A. ( $M_M = 147,01$  g.mol<sup>-1</sup>) da empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Álcool Etílico (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (95%) P.A. ( $M_M = 46,07$  g.mol<sup>-1</sup>) foi adquirido da empresa FMaia Ltda.

#### 3.2 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFITE

Neste trabalho, o método de Hummers modificado desenvolvido no Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes foi utilizado a fim de inserir funções oxigenadas na estrutura do grafeno, para favorecer sua dispersabilidade em meios polares e facilitar posteriores modificações

químicas na sua estrutura<sup>96</sup>. Neste método, o uso de radiação no micro-ondas foi implementado para obter consideráveis ganhos no grau de oxidação e tempos de reação. Na Figura 18, pode-se observar um esquema das diferentes estruturas envolvidas no processo de produção de GO mediante oxidação de Gr.

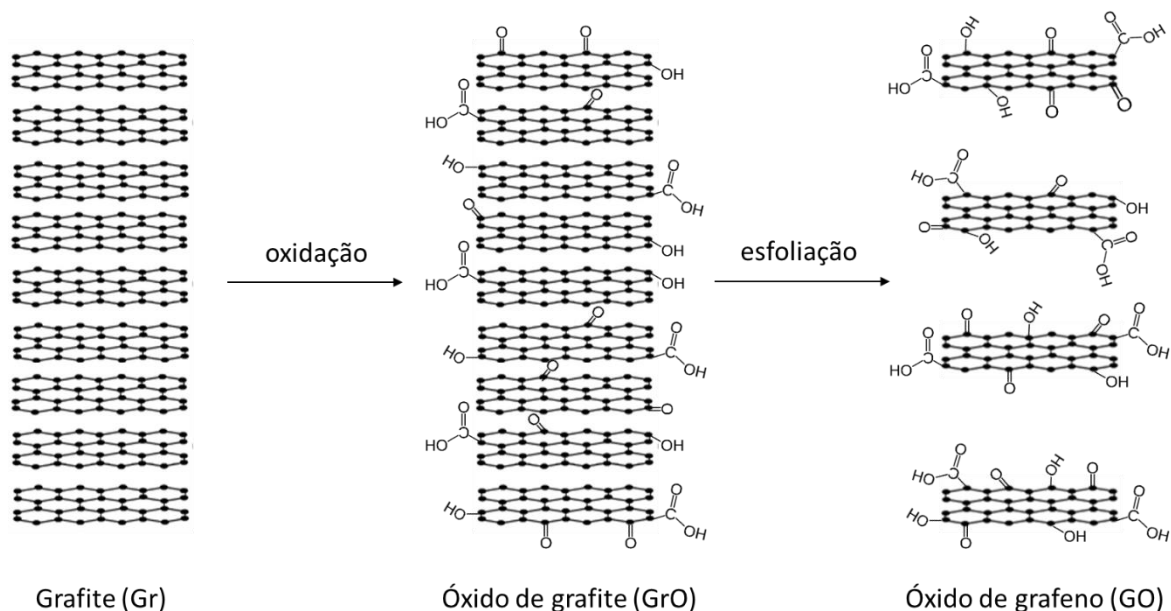


Figura 18 – Esquema do processo de produção de nanofolhas de GO a partir de Gr mediante tratamento ácido.

A primeira etapa da síntese de GO envolveu o preparo da mistura reacional e o tratamento ácido do nanomaterial. Para isso, um balão reacional de fundo redondo de 125 mL contendo 60 mL de  $H_2SO_4$  sob agitação magnética foi colocado dentro de um recipiente de vidro contendo um banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 2,5 g de  $KMnO_4$  e depois 1,25 g de Gr. Essa mistura reacional foi deixada sob agitação magnética por 10 min. Após o tempo acima, o balão contendo a mistura foi levado para um reator micro-ondas onde a reação de oxidação do nanomaterial foi realizada por 10 min a  $70^\circ C$ , e 250 W de potência. Após a reação, o balão foi resfriado até temperatura ambiente e seu conteúdo foi adicionado em um béquer de 2000 mL contendo aproximadamente 1 kg de gelo de água deionizada. Posteriormente, sob agitação usando um bastão de vidro, foram colocados no béquer 25 mL de  $H_2O_2$  para favorecer a oxidação do Gr. Finalmente, o béquer contendo a amostra foi deixado em repouso por 48 h.

A segunda etapa foi a lavagem da mistura reacional descrita acima para a remoção dos reagentes em excesso. Após o repouso, o sobrenadante foi removido e o precipitado foi lavado

exaustivamente com HCl (10%) e posteriormente com água deionizada utilizando uma centrífuga até pH neutro. A mistura reacional foi então colocada num béquer de 200 mL e rotulado como GrO.

Com o objetivo de aumentar a distância interplanar das nanofolhas de GrO e separá-las, foi feita uma terceira e última etapa chamada de esfoliação. Nesta etapa, a mistura anterior contendo GrO foi transferida para um balão reacional de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, o balão foi submetido a um banho de ultrassom onde nanofolhas de GrO foram esfoliadas por 30 min, a 60°C. Posteriormente, a amostra de GrO foi lavada com água deionizada por 20 min. O procedimento descrito acima foi repetido 6 vezes (esfoliação e lavagem). Após finalizar a sexta lavagem, a mistura reacional foi então colocada num béquer de 1000 mL e rotulado como GO. A Figura 19 apresenta um esquema geral do processo descrito acima.

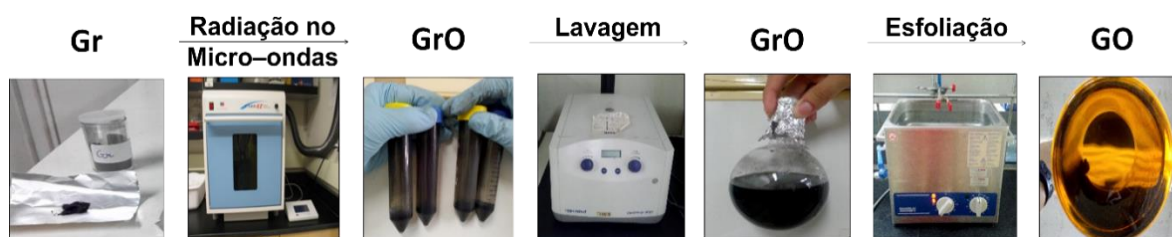


Figura 19 – Esquema da síntese de GO a partir de Gr utilizando o método de Hummers modificado.

### 3.3 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

A fim de encontrar a concentração da mistura reacional após a esfoliação (também chamada de *suspensão mãe*), foi feito um cálculo de diferença de massa seca. Para isso, uma gota de suspensão mãe de GO produto da síntese foi pingada sobre um suporte de alumínio dentro de uma termobalança e sua massa foi determinada. Posteriormente foi feita uma rampa de aquecimento desde temperatura ambiente até 100°C e imediatamente foi feita uma isoterma à 100°C por 15 min a fim de eliminar as moléculas de água presentes na amostra de GO. Foi determinada a massa após a isoterma, equivalente à massa do GO seco. Esse procedimento foi repetido quatro vezes e a massa final de GO foi o produto da média, com seu desvio, entre as quatro medições feitas. A concentração encontrada da suspensão mãe foi 1,334 mg.mL<sup>-1</sup> (1334 ppm).



### **3.4 PREPARO DOS NANOFUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Como discutido no subitem 1.3, nanofluidos são sistema multifásicos compostos por partículas coloidais dispersas em um fluido base. A partir dessa definição, pode-se sugerir que a suspensão mãe de GO, produto da síntese a partir de Gr descrita no subitem 3.2, apresenta as características de um nanofluido sendo as nanofolhas de GO a fase coloidal e a água deionizada o fluido base. Neste sentido, a concentração final dos NF de GO a utilizar é uma função da concentração da suspensão mãe, determinada como descrito em 3.3. Segundo o exposto acima, o preparo dos NF de GO que serão estudados, é feito a partir da diluição da solução mãe de GO (com concentração 1334 ppm), a fim de atingir a concentração final desejada. Este procedimento evita a etapa de secagem, que pode gerar agregação irreversível entre as folhas de GO.

### **3.5 PREPARO DA SOLUÇÃO SALINA**

Com o objetivo de simular o ambiente salino de um reservatório de petróleo, foram preparados 1000 mL de solução salina padrão com concentração molar total  $M = 1,378 \text{ mol.L}^{-1}$  e força iônica,  $I = 1,5531 \text{ M}$ , seguindo a metodologia utilizada por Lima e colaboradores<sup>97</sup>. Para isso, foram pesados 1,57 g de KCl, 2,34 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 14,01 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,24 g de KBr, 0,39 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 74,03 g de NaCl e foram dissolvidos em 900 mL de água deionizada. Após a agitação da solução, ela foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e seu volume foi completado.

### **3.6 PREPARO DO FLUIDO DO AM-co-AA EM MEIO NÃO SALINO**

Fluidos contendo AM-co-AA (Tabela 1) foram preparados tendo como base a metodologia descrita por Lima e colaboradores<sup>97</sup> a fim de estabelecer correlações entre eles e os NF a ser descritos no item 3.8, em termos de suas propriedades reológicas. Para isso, em um béquer de 2000 mL foram adicionadas 850 mL de água deionizada. Sob agitação mecânica (600 rpm) utilizando uma pá de aço de 4,5 cm de diâmetro, foram adicionados lentamente 1,5 g do AM-co-AA. A solução foi mantida sob agitação por 15 h a temperatura ambiente. Após a homogeneização da solução, foram gotejados 650 mL de água deionizada durante 3 h, sem pausa na agitação mecânica. Em seguida, o volume da solução foi completado com água deionizada até 1500 mL para obter uma concentração final de fluido de 1000 ppm.

### **3.7 PREPARO DO FLUIDO DO AM-co-AA EM MEIO SALINO**

Foi repetido o procedimento descrito no subitem 3.6, porém, após a homogeneização da solução, foram gotejados 650 mL de solução salina em vez de água deionizada durante 3 h e, sem pausa na agitação mecânica. Em seguida, o volume da solução foi completado com água deionizada até 1500 mL para obter uma concentração final de fluido de 1000 ppm. Os 650 mL de solução salina adicionados estão associados à concentração molar final desejada do fluido base, a qual é equivalente à  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $I = 0,6762 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Essa concentração molar final representa uma aproximação de concentração usual de sais em reservatórios de petróleo brasileiros em alto mar.

### **3.8 PREPARO DOS NANOFLUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO EM MEIO NÃO SALINO**

A Tabela 2 apresenta as quantidades dos materiais usados para o preparo dos diferentes NF do AM-co-AA contendo GO em meio não salino. O procedimento geral de preparo é descrito a seguir: em um béquer de 2000 mL, foi adicionado um volume  $V_1$  de água deionizada. Sob agitação mecânica (600 rpm) utilizando uma pá de aço de 4,5 cm de diâmetro, foi gotejado um volume  $V_2$  de nanofluido de GO (subitem 3.4) e em seguida, foram adicionados lentamente 1,5 g de copolímero do AM-co-AA. A solução foi mantida sob agitação por 15 h a temperatura ambiente. Após a homogeneização da solução, foi gotejado um volume  $V_3$  de água deionizada durante 3 h, sem pausa na agitação mecânica. Em seguida, a solução foi então transferida para outro béquer de 2000 mL e seu volume foi completado com água deionizada até 1500 mL.

### **3.9 PREPARO DOS NANOFLUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO EM MEIO SALINO**

A Tabela 2 apresenta as quantidades dos materiais usados para o preparo dos diferentes NF do AM-co-AA contendo GO em meio salino. Para isso, foi repetido o procedimento descrito no subitem 3.8, porém, após a homogeneização da solução, foi gotejado um volume  $V_4$  de solução salina em vez de água deionizada durante 3 h e, sem pausa na agitação mecânica. Em seguida, a solução foi então transferida para outro béquer de 2000 mL e seu volume foi completado com água deionizada até 1500 mL.

Tabela 1 – Concentrações do AM-co-AA e do GO em solução utilizadas nos fluidos e NF preparados.

	Meio	Concentração de GO	Concentração do AM-co-AA
		[ppm]	[ppm]
Fluido do AM-co-AA	Não salino	0	1000
	Salino	0	1000
NF do AM-co-AA + GO # 1	Não salino	1	1000
	Salino	1	1000
NF do AM-co-AA + GO # 2	Não salino	5	1000
	Salino	5	1000

Tabela 2 – Quantidades (massa e volume) dos materiais utilizados para o preparo dos NF.

		Água deionizada		Solução salina	NF de GO	AM-co-AA	Volume total
		V <sub>1</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>2</sub>	massa	
		[mL]	[mL]	[mL]	[mL]	[g]	
NF do	Não salino	835	653	-	12	1,5	1500
AM-co-AA + GO # 1	Salino	835	-	653	12	1,5	1500
NF do	Não salino	790	650	-	60	1,5	1500
AM-co-AA + GO # 2	Salino	790	-	650	60	1,5	1500

### 3.10 PREPARO E DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS DE FLUIDOS DO AM-co-AA E NANOFUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO PARA O ESTUDO REOLÓGICO

Com o objetivo de estudar a resposta reológica dos fluidos e NF em função do tempo, temperatura e salinidade do meio contínuo, foi programado um estudo durante 90 dias, distribuído em onze datas para as medidas reológicas. Partindo disso, o volume total final de cada fluido e nanofluido preparado foi transferido para uma câmara na ausência de oxigênio, onde foi purgado com gás nitrogênio durante 10 min. Após a purga, cada fluido e nanofluido foi transferido em volumes iguais para 22 frascos de vidro de 60 mL. Cada frasco contendo tanto fluidos como NF foi

coberto com papel alumínio e lacrado com tampa de borracha coberta junto com politetrafluoretileno (Teflon®) e tampa de alumínio sob pressão. Posteriormente, a metade dos frascos foram levados para uma estufa onde foram mantidos a 70°C. A outra metade dos frascos foram armazenados no armário do laboratório a temperatura ambiente.

Neste trabalho foram preparados 2 tipos de amostras: o fluido do AM-co-AA (fluido base ou de referência) e os NF do AM-co-AA contendo GO. O sistema contendo AM-co-AA e GO foi dividido em dois, devido a terem sido utilizadas duas concentrações diferentes de GO no nanofluido. Em cada tipo de amostra preparada, o meio contínuo variou em função da concentração molar de sais e a partir de aí, cada meio foi referenciado como sistema salino (descrito em 3.5) e sistema não salino (água deionizada). Além disso, cada medida reológica foi feita em duas temperaturas: 25 e 70°C. Além disso, cada uma das onze medidas reológicas programadas foi feita seguindo uma sequência estabelecida no início do estudo, como observado na Tabela 3. A fim de ter um melhor panorama, a Figura 20 apresenta um esquema simplificado desta distribuição de preparo das amostras, tendo sido no total 132 amostras preparadas, divididas em 2 grupos de 66 amostras para cada sistema, tanto a 25 como a 70°C e, contendo GO com concentrações de 0, 1 e 5 ppm.

*Tabela 3 – Cronograma dos dias de medida para cada uma das onze amostras de cada sistema preparado.*

# de medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dia	1	3	5	8	15	22	29	43	57	71	90

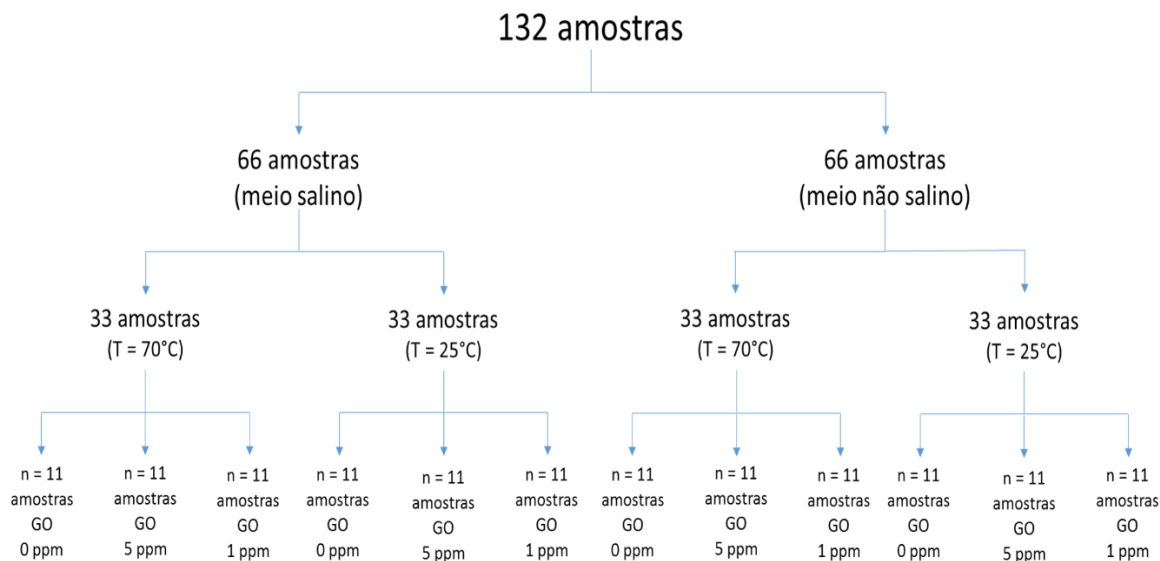


Figura 20 – Esquema da distribuição das amostras dos sistemas preparados para o estudo reológico.

### 3.11 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.11.1 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

Esta técnica permitiu determinar as percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras de NMC e do AM-co-AA no intuito de confirmar a efetividade da síntese de produção de GO e a natureza química do copolímero. As análises de CHN foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Perkin Elmer – Series II CHN/O Analyzer, em presença de oxigênio como gás de combustão e nitrogênio como gás de purga. A massa requerida de amostra foi aproximadamente 7 mg em estado sólido.

#### 3.11.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Esta técnica permitiu estudar a cristalinidade dos NMC e outras características estruturais, como o número de camadas e a presença de defeitos, pela análise dos picos de difração característicos no difratograma. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X no Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-7000 X-RAY Diffractometer em tubo de cobre e 30 kV de voltagem. O intervalo de varredura foi de 3 até 50° com eixo de acionamento  $\theta-2\theta$  e uma velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . A massa requerida

de amostra foi aproximadamente 10 mg em estado sólido. O espaçamento interplanar ( $d$ ) entre as nanofolhas dos NMC foi encontrado utilizando a lei de Bragg, assim:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (3.1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (0,154 nm) e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

### **3.11.3 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)**

Esta técnica permitiu avaliar a estabilidade coloidal dos NF de GO (com concentração de 5 ppm) através da medição do tamanho e distribuição das nanofolhas de GO em suspensão. O movimento browniano das NP de GO faz com que o laser aplicado seja espalhado com diferentes intensidades. Essas intensidades estão associadas às velocidades do movimento browniano e a relação de Stokes-Einstein permite calcular a distribuição de tamanho das partículas. Medidas de DLS foram feitas no Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais – LEMB do Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Zetasizer Nano ZS Analyzer da Malvern Instruments. Para as medições foram utilizadas cubetas de quartzo de referência DTS0012 e o volume de amostra foi de 3 mL. O índice de refração para o GO foi determinado utilizando um difractômetro de bancada e seu valor foi 1,330.

### **3.11.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Esta técnica permitiu observar as bandas características de absorção na região do IV das amostras de NMC e do AM-co-AA mediante a análise dos espectros de FTIR num intervalo de número de onda entre 2000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . Devido a problemas experimentais, não foi possível neste estágio a análise das bandas características no intervalo de 2000 até 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta caracterização foi feita no Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono – CTNANO, utilizando o método de refletância total atenuada (ATR) com auxílio do Dr. Sergio Luís Ramos. A massa requerida de cada amostra foi aproximadamente 2 mg em estado sólido. O equipamento usado para as análises foi um espectrômetro Frontier IR da Perkin Elmer, com cristal ATR de diamante/ZnSe. Foram acumuladas 5 varreduras por espectro, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e foi utilizado o software Spectrum da Perkin Elmer para as análises dos espectros.

### **3.11.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV–VIS)**

Esta técnica permitiu avaliar a estabilidade coloidal dos NF de GO em função do tempo, pela análise das mudanças na absorção ou transmissão de radiação na região UV–Vis num intervalo de número de onda entre 200 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros UV–Vis foram obtidos no Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais – LEMB do Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrômetro Multiskan Spectrum Thermo Scientific. Para as medições, foram utilizadas cubetas de quartzo com faixa de transmissão de 185 nm, contendo 3 mL de nanofluido de GO (com concentração de 20 ppm) e água deionizada como fluido de referência.

### **3.11.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Esta técnica permitiu estudar características estruturais dos NMC mediante a análise das bandas características dos espectros num intervalo de número de onda de 500 até 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando um laser de energia de excitação de 457 nm e uma potência de  $\sim 2,3$  mW. Além disso, foi utilizada uma objetiva de aumento de 100 vezes, com um tempo de integração de 12 s por espectro e acumulando 5 espectros para a obtenção do espectro final. Esta caracterização foi feita no Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono – CTNANO, utilizando um microscópio Raman Confocal Alpha 300 R da WITec, com o auxílio do Dr. Sergio Luís Ramos. A massa requerida de cada amostra foi aproximadamente 2 mg em estado sólido.

### **3.11.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Esta técnica permitiu observar a morfologia e estrutura dos NMC de partida e quando oriundos dos NF preparados. Além disso, permitiu verificar o fenômeno de agregação/dispersão e o tamanho lateral das nanofolhas de GO preparadas. As imagens de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, com o auxílio do MSc. Douglas Rodrigues Miquita, utilizando um microscópio Quanta 200 – FEG, fabricado pela FEI Company. Para o preparo da amostra, uma gota de suspensão mãe de GO foi diluída em 5 mL de água deionizada. A nova suspensão foi submetida a ultrassom em um banho por 5 minutos e posteriormente uma gota da nova suspensão foi pingada sobre uma grade de cobre. Em seguida, a grade contendo a amostra foi levada para estufa e seca à 70°C por 12 h.

### **3.11.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)**

Esta técnica permitiu visualizar em detalhe o tamanho lateral das nanofolhas do nanomaterial grafítico. Além disso, possibilitou observar as camadas formadas após o processo de esfoliação. As imagens de MET foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, com o auxílio do MSc. Douglas Rodrigues Miquita, utilizando um microscópio Tecnai G2 – 20 da FEI Company, à 220 kV de voltagem e *spot size* de 3. Foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para a MEV.

### **3.11.9 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)**

Esta técnica permitiu uma caracterização morfológica detalhada do nanomaterial devido ao uso de uma sonda com ponta de silício que foi varrida bem próxima da superfície da amostra sendo assim possível obter um perfil topográfico. Esse perfil de profundidade permitiu ter uma estimativa do número de camadas do GO preparado. As imagens de MFA foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG com auxílio da Dr<sup>a</sup>. Luciana M. Seara, utilizando um microscópio Asylum Research MFP3D, em modo de operação oscilatório com contato intermitente. A sonda utilizada foi de referência AC160TS–R3. Para o preparo da amostra, foi seguido o mesmo procedimento de preparo para MEV, mas utilizando um suporte de placas de silício em vez de grades de cobre.

### **3.11.10 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA ( $\zeta$ )**

Esta técnica permitiu avaliar a estabilidade coloidal dos NF de GO (com concentração de 200 ppm) mediante a medição da magnitude e do sinal da repulsão/atração eletrostática entre as nanofolhas de GO quando um campo elétrico foi aplicado. Tipicamente, partículas com valores de potencial zeta ( $\zeta$ ) acima de +30 mV e abaixo de -30 mV são consideradas como estáveis em suspensão devido à sua alta repulsão eletrostática como reportado por Konkena e Vasudevan<sup>98</sup>. Medidas de  $\zeta$  foram feitas no Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais – LEMB do Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Zetasizer Nano ZS Analyzer da Malvern Instruments. Para as medições, foram utilizadas cubetas descartáveis de referência DTS1070 e o volume de amostra foi de 0,8 mL de GO disperso em água deionizada. O índice de refração para o GO foi determinado utilizando um difractômetro de bancada e seu valor foi 1,330.

### **3.11.11 MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO ( $G'$ ) E PERDA ( $G''$ ) EM CISLHAMENTO**

A fim de determinar a correlação entre o comportamento viscoso (Newtoniano) e elástico (hookeano) em regime oscilatório do fluido de referência e dos NF de GO contendo AM–co–AA, foi



feita uma varredura de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência angular, utilizando um Reômetro MCR 302 da Anton Paar com uma geometria de placas paralelas de 25 mm e gap de 1 mm entre o suporte da amostra e a placa paralela. O volume total de nanofluido foi de 0,5 mL. As medidas foram feitas no Laboratório de Reologia do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG.

#### **3.11.12 VISCOSIDADE ( $\eta$ )**

Com o objetivo de estudar a resistência ao fluxo do fluido de referência e dos NF de GO contendo AM-co-AA, em função do cisalhamento, temperatura, salinidade e tempo, foi estudada a variação da viscosidade a fim de determinar os diferentes comportamentos reológicos presentes nos sistemas. Para isso, foi utilizado um Reômetro MCR 302 da empresa Anton Paar, usando uma geometria de cilindros concêntricos de 120 mm de comprimento vertical e um *trap* de captura de solvente foi adaptado a fim de evitar a evaporação do solvente dos sistemas. O volume total de nanofluido foi de 20 mL. As medidas foram feitas no Laboratório de Reologia do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG.

#### **3.11.13 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)**

Esta técnica permitiu avaliar a estabilidade térmica dos NMC e do AM-co-AA, assim como a presença de grupos funcionais nos NMC, mediante a análise das curvas de perda de massa (TG) e da derivada dessas curvas (DTG). Para isso, aproximadamente 7 mg de amostra em pó foi aquecida desde a temperatura ambiente até 900 °C a uma razão de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético. As curvas TG e DTG foram obtidas no Laboratório de Análises Térmicas do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG utilizando uma termobalança TGA Q5000 da TA Instruments.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira parte deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais de partida e dos materiais preparados, isto é, dos NMC e do AM-co-AA. A seguir, são discutidos os resultados do estudo da estabilidade coloidal dos NF de GO e finalmente, é discutida a resposta reológica dos sistemas preparados, ou seja, fluidos contendo só AM-co-AA e NF do AM-co-AA e GO.

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE PARTIDA E MATERIAIS PREPARADOS

#### 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO

A fim de observar a estrutura e morfologia dos NMC envolvidos neste trabalho, foram obtidas micrografias, utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), transmissão (MET), e de força atômica (MFA). A Figura 21 (a-i), mostra micrografias de MEV de amostras de Gr (a-c), GrO (d-f) e GO (g-i) com diferentes ampliações. Pode-se observar em todas as imagens a morfologia em forma de camadas ou lamelas de tamanhos variáveis, típica dos nanomateriais grafíticos. Micrografias de amostras de Gr (Figura 21 (a-c)), mostram estruturas grafíticas agregadas, devido ao empilhamento entre os múltiplos planos atômicos de carbono, relacionado com as fortes interações atrativas de Van der Waals. Amostras de Gro (Figura 21 (d-f)) e GO (Figura (g-i)), apresentam diminuição no grau de agregação de nanofolhas, provavelmente devido aos defeitos em forma de funções oxigenadas, introduzidos durante os processos de oxidação de Gr. No caso do GO, para maiores ampliações (Figura 21 (h-i)), são observadas nanofolhas com texturas bem mais finas e com algumas regiões enrugadas, indicando que o processo de oxidação e esfoliação foi eficiente, mas conservou a morfologia lamelar das nanofolhas de grafeno<sup>99</sup>.

A Figura 22 (a-i), mostra micrografias de MET de amostras de Gr (a-c), GrO (d-f) e GO (g-i) com diferentes ampliações, onde é possível corroborar a morfologia lamelar dos NMC (Figura 22 (a, d, g)), observada na MEV. Além disso, imagens de MET para os três NMC permitem observar a sua estrutura de multicamadas e como sua densidade lamelar diminui em função dos processos de oxidação e esfoliação (Figura 22 (b-c, e-f, h-i)). No caso do GO, pode-se perceber uma nanoestrutura

fina e enrugada, com tamanhos laterais da ordem dos micrometros, como observado na Figura 22 (g)<sup>100</sup>.

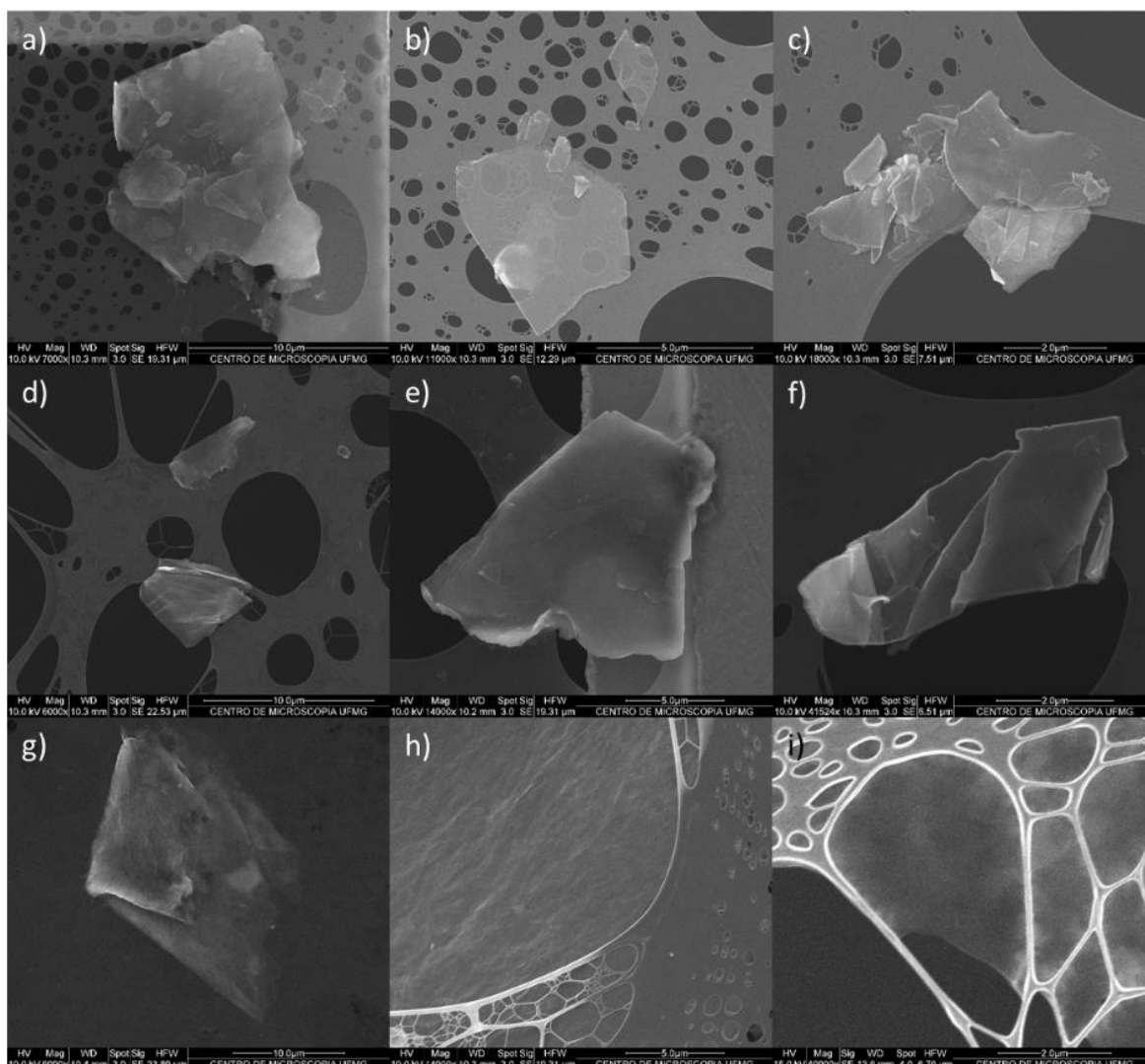


Figura 21 – Micrografias MEV de amostras de: Gr (a-c), GrO (d-f) e GO (g-i).

A fim de complementar a análise estrutural e morfológica de amostras de GO, foram obtidas micrografias de MFA (Figura 23 (a, c, e)) e seus respectivos perfis topográficos (Figura 23 (b, d, f)). A partir das micrografias, pode-se confirmar a morfologia das nanofolhas de GO observadas nas micrografias de MET e MEV, com alto grau de dispersabilidade em número de folhas, mesmo após o processo especial de preparo da amostra. O perfil topográfico obtido entre a substrato de silício e o GO (Figura 23 (b)), indica uma altura entre a nanoestrutura e o porta-mostra de 1,5 nm. Já, considerando múltiplas áreas de GO, indicadas pelas regiões roxas (Figura 23(c)), pode-se observar que a altura média entre o substrato de silício e as nanofolhas é 1,7 nm, como observado no

histograma da Figura 23 (d). A partir desses dados e baseado no espaçamento interplanar entre nanofolhas de GO reportado por vários autores<sup>21,47,100</sup>, é possível sugerir que as amostras de GO apresentam em média 2 camadas. Além disso, é possível observar a sobreposição de algumas nanofolhas de GO de menor espessura com diferença de altura entre folhas de 1,1 nm, como observado nas Figuras 23 (e, f).

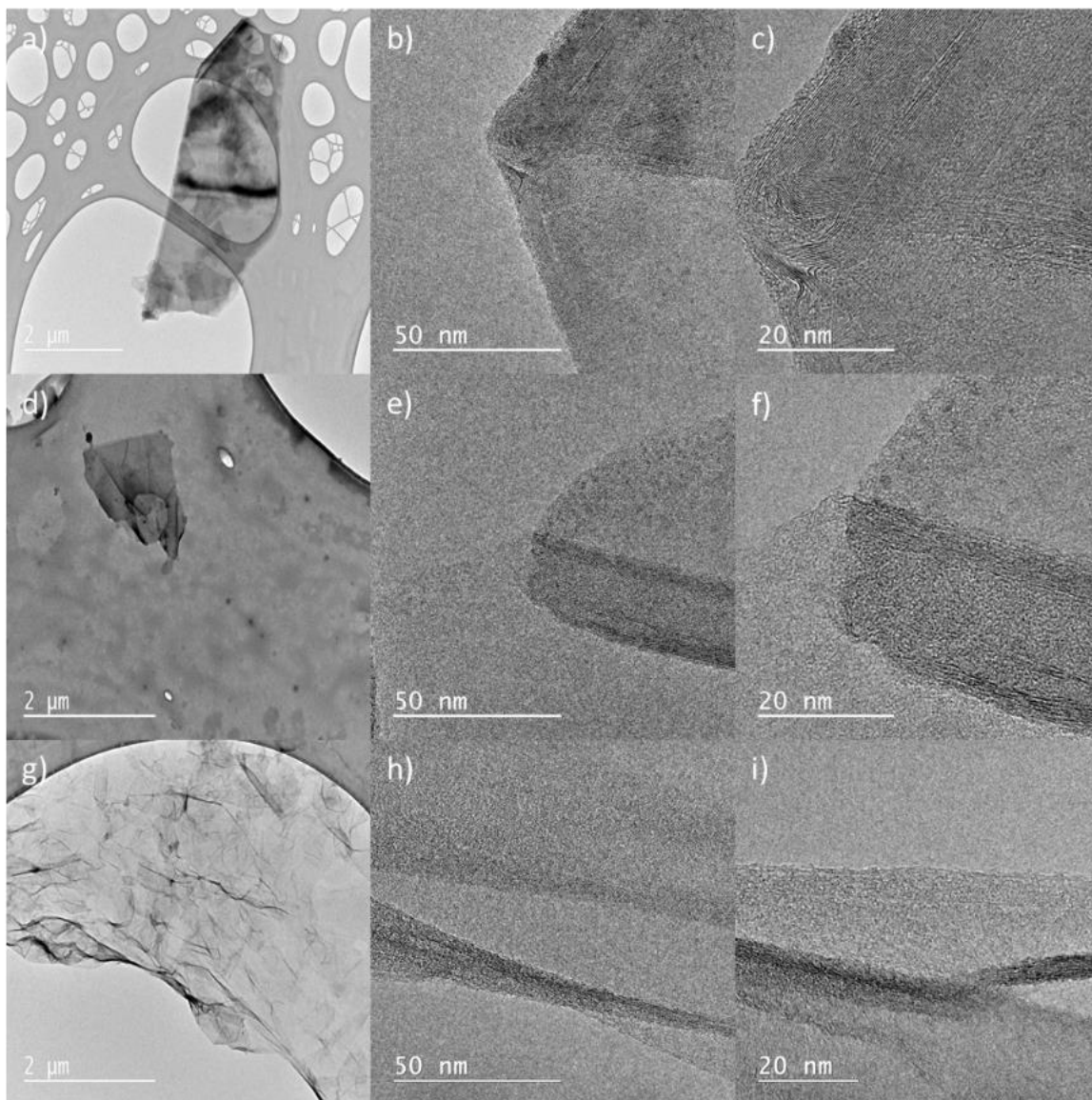


Figura 22 – Micrografias MET de amostras de: Gr (a-c), GrO (d-f) e GO (g-i).

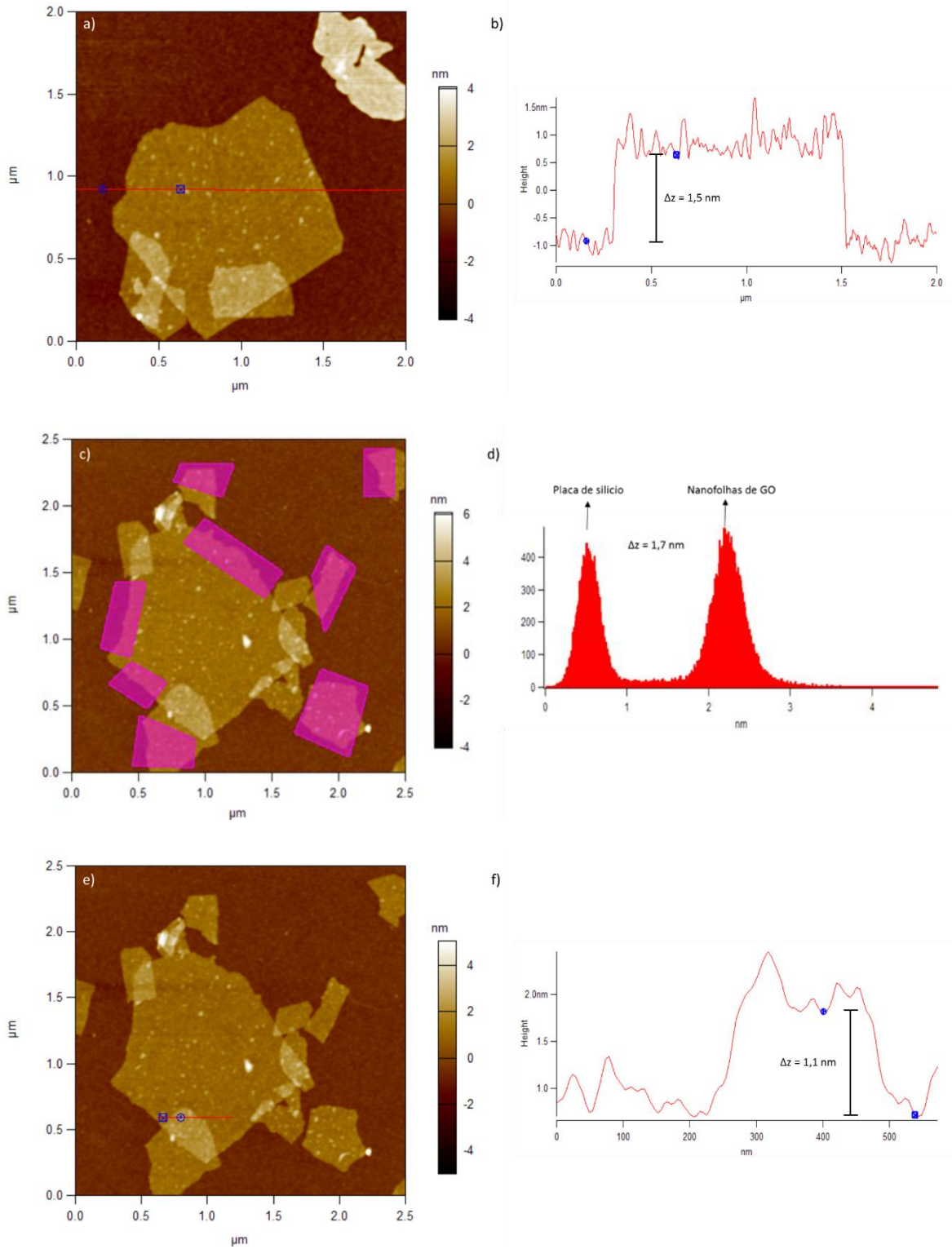


Figura 23 – Micrografias MFA de amostras de GO (a, c, e) e seus respectivos perfis topográficos (b, d, f).

#### 4.1.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO

Foram obtidas curvas de perda de massa (TG) (Figura 24 (a)), e suas respectivas derivadas (DTG) (Figura 24 (b)) dos NMC, a fim de estudar a sua decomposição oxidativa e estabilidade térmica em função da temperatura. A análise das curvas TG e DTG foi feita considerando três regiões de temperatura, como é usual para esta classe de nanomateriais. A primeira região (40 – 120°C), está relacionada à evaporação de moléculas de água presentes nas amostras; a segunda região (120 – 400°C), está relacionada com a degradação térmica das funções oxigenadas inseridas durante o processo de oxidação de Gr e, a terceira região (400 – 900°C), está associada à degradação térmica das nanofolhas de Gr e grafeno<sup>97,101</sup>. Na primeira faixa de temperatura, pode-se determinar uma perda de massa de 9% para o GrO e 17% para o GO. Na segunda região, observa-se uma perda de massa de 27% para o GrO e 30% para o GO. O aumento na porcentagem de funções oxigenadas de 27% para 30%, pode estar associado ao processo de esfoliação, o qual, com auxílio da temperatura, promove a inserção de maior quantidade de grupos oxigenados na estrutura das nanofolhas. Na terceira região de temperatura, pode-se determinar uma perda de massa de 99% para o Gr, 64% para o GrO e, 49% para o GO. A Tabela 4, resume os principais eventos térmicos observados na TG/DTG para as três amostras analisadas.

Como observado nas curvas DTG da Figura 24 (b), a temperatura de máxima taxa de decomposição térmica diminui à medida que o nanomaterial sofre modificação química, sendo ela em 800°C para o Gr, 652°C para o GrO e 513°C para o GO. A queda na estabilidade térmica do NMC observada está associada à geração de defeitos estruturais, produto do processo de oxidação e esfoliação, como reportado por Ribeiro e colaboradores<sup>18,28</sup>, entre outros. É importante notar que o alto grau de funcionalização química do GO após a síntese (30%), é uma característica importante para promover uma boa interação do GO em solventes polares e, fornecera uma alta estabilidade coloidal ao GO quando em suspensão aquosa.

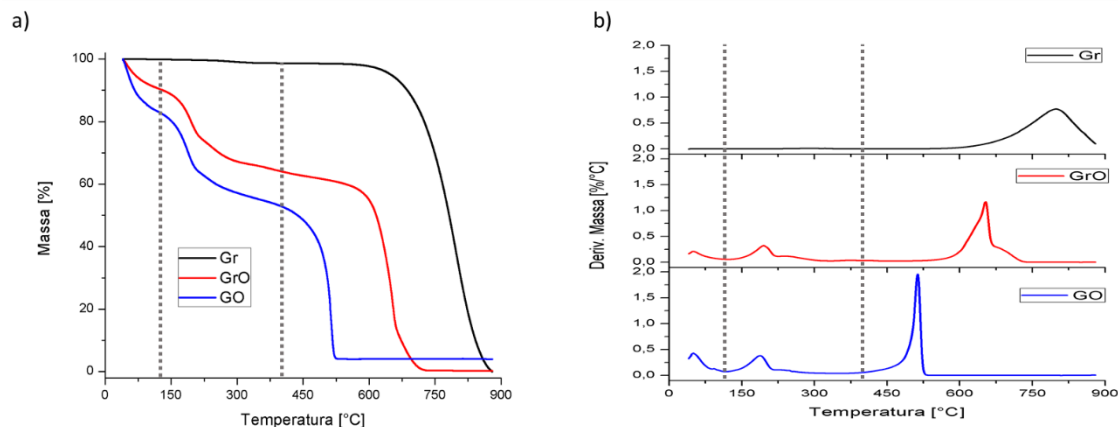


Figura 24 – Curvas: (a) TG e (b) DTG para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul).

Tabela 4 – Principais informações obtidas a partir das curvas TG e DTG para as amostras de Gr, GrO e GO.

	TG				DTG		
	Perda de Massa [%]			Resíduo [%]	Temperatura máxima de decomposição térmica [°C]		
	Faixa 1 [°C] 40–120	Faixa 2 [°C] 120–400	Faixa 3 [°C] 400–900		Faixa 1 [°C] 40–120	Faixa 2 [°C] 120–400	Faixa 3 [°C] 400–900
<b>Gr</b>	0	0	100	0	-	-	800
<b>GrO</b>	9	27	64	1	47	193	652
<b>GO</b>	17	30	49	4	50	186	513

#### 4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER, UTILIZANDO A TÉCNICA DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO

Espectros FTIR–ATR das amostras de Gr, GrO e GO foram obtidos a fim de verificar a modificação química superficial das nanofolhas de grafeno durante o longo do processo de oxidação (Figura 25). Devido a problemas experimentais com a linha de base dos espectros, não foi possível observar as bandas características entre 2600 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações dos estiramentos dos grupos O–H das moléculas de água absorvidas no GO<sup>99,102</sup>. As múltiplas bandas na região entre 1039 e 1721  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de GrO e GO indicam a inserção de defeitos em forma de funções oxigenadas que são produto do tratamento ácido<sup>38,39,103</sup>. A banda observada em 1721  $\text{cm}^{-1}$  está associada às vibrações dos estiramentos das ligações C=O, enquanto a banda observada em 1573

$\text{cm}^{-1}$  é característica das vibrações das ligações C=C dos carbonos do tipo  $\text{sp}^2$  que não sofreram oxidação. A banda observada em  $1413 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos segmentos aromáticos das redes de carbonos do tipo  $\text{sp}^2$ . A banda observada em  $1039 \text{ cm}^{-1}$  é característica das vibrações dos estiramentos das ligações C-O dos grupos epóxi. A banda que aparece em  $1223 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações dos estiramentos dos grupos C-OH.

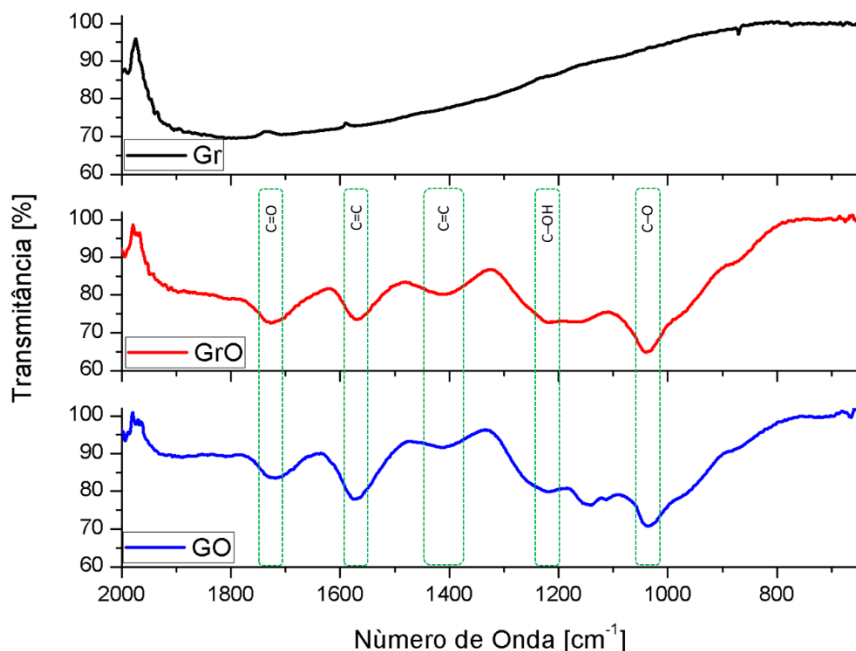


Figura 25 – Espectros de absorção na região do IV obtidos utilizando a técnica ATR, para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul).

#### 4.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO

A espectroscopia Raman é uma ferramenta não-destrutiva amplamente utilizada para caracterização química e estrutural de NMC<sup>21,92</sup>. A Figura 26 mostra os espectros de Raman para amostras de Gr, GrO e GO. Materiais gráfiticos geralmente apresentam duas bandas (D e G) ativas no espectro visível, além do harmônico da banda D, chamado de D' ou 2D<sup>99</sup>. A banda D, em  $1357 \text{ cm}^{-1}$ , está relacionada aos modos vibracionais oriundos da presença de carbonos do tipo  $\text{sp}^3$  e defeitos introduzidos durante o tratamento ácido do nanomaterial<sup>18</sup>. A banda G, em  $1581 \text{ cm}^{-1}$ , está associada aos modos vibracionais tangenciais das redes gráficas<sup>18</sup>. A banda D', em  $2746 \text{ cm}^{-1}$  e que aparece só no espectro de Gr, é referente aos modos vibracionais do harmônico da banda D descrita acima<sup>104</sup>. A intensidade da banda D fornece informações importantes sobre a qualidade e o grau de



desordem do nanomaterial gráfitico. Por outro lado, a posição e forma da banda D' pode ser usada para determinar o número de camadas gráficas do nanomaterial<sup>92</sup>. A relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), permite avaliar o processo de modificação química do grafeno a partir de Gr<sup>18</sup>. O aumento na relação  $I_D/I_G$  de Gr para GO, comprova a modificação estrutural das nanofolhas de grafeno a medida que grupos oxigenados foram introduzidos na sua superfície. A alta intensidade da banda G e a presença da banda D' no espectro do Gr, confirmam o alto grau de cristalinidade do NMC de partida. Por outro lado, a ausência dessa banda D' nos espectros de GrO e GO, está associada à perda da sua cristalinidade, por causa das funções oxigenadas introduzidas no tratamento ácido.

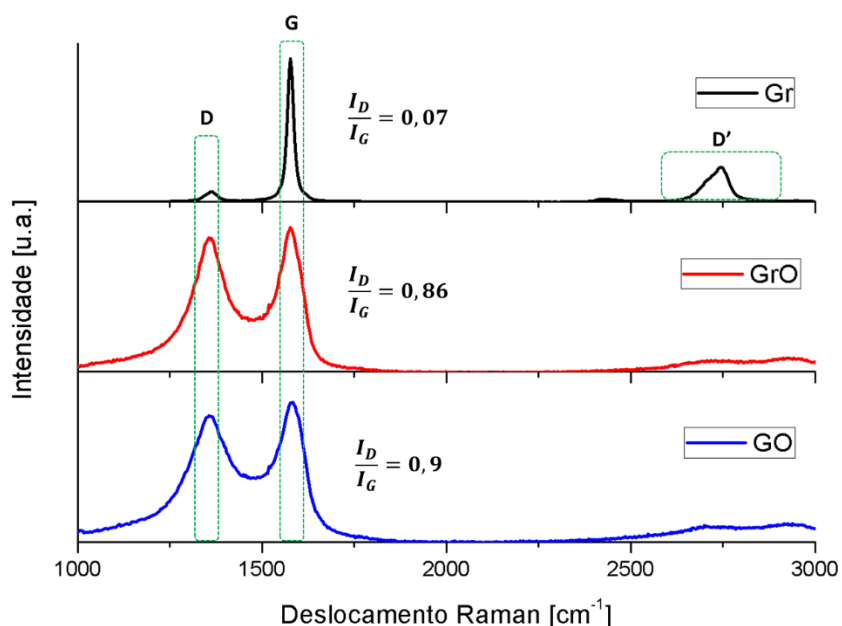


Figura 26 – Espectros de Raman para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul).

#### 4.1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO

A caracterização por DRX permite avaliar a estrutura dos NMC e confirmar a inserção de funções oxigenadas durante o processo de oxidação de Gr<sup>13</sup>. Na Figura 27 são apresentados os difratogramas de amostras de Gr, GrO e GO. Um pico intenso (002) é observado em  $2\theta = 26,4^\circ$  para amostras de Gr, e está associado à sua estrutura lamelar característica, com espaçamento interplanar de 0,34 nm, encontrado pela lei de Bragg. A alta intensidade deste pico no difratograma

de Gr, confirma a cristalinidade e o arranjo repetitivo de longo alcance deste NMC. Já, para as amostras de GrO e GO, aparece um pico largo e menos intenso em  $2\theta = 11,3^\circ$  associado ao incremento das desordens estruturais produto da inserção de grupos oxigenados durante o tratamento ácido. Neste caso, a distância interplanar aumentou de 0,34 para 0,78 nm. A partir deste valor de distância interplanar é possível confirmar o número de camadas de GO propostas na análise dos resultados de MFA descritos em 4.1.1. Além disso, pode-se observar a presença do pico (002) em  $2\theta = 26,4^\circ$  com menor intensidade e maior largura nos difratogramas de GrO e GO. Isto sugere que durante o processo de secagem de GO para o preparo da amostra para DRX, algumas nanofolhas de GO estão liberando átomos de oxigênio, tendo como resultado algumas nanoestruturas gráficas empilhadas, produto das altas interações atrativas de Van der Waals<sup>105</sup>.

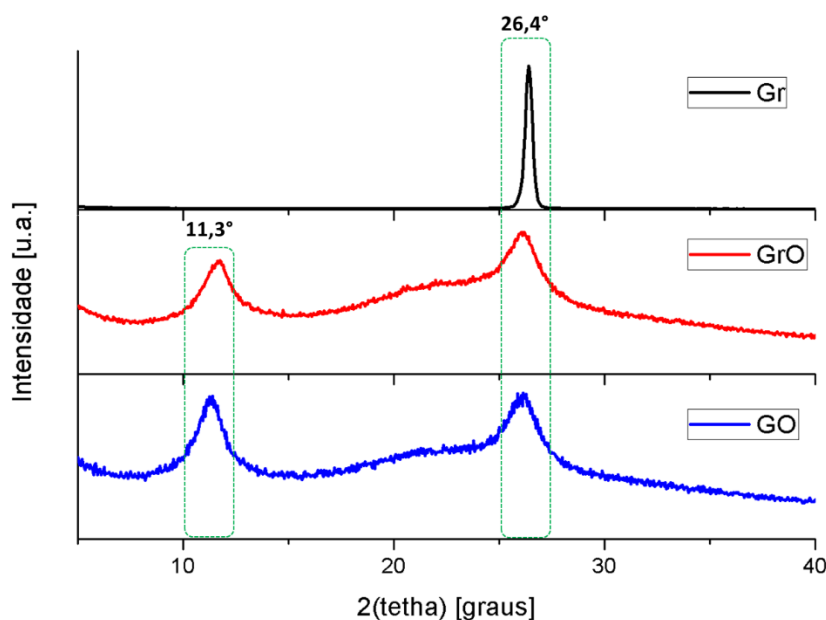


Figura 27 – Difratograma para amostras de Gr (linha preta), GrO (linha vermelha) e GO (linha azul).

#### 4.1.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO COPOLÍMERO DE ACRILAMIDA E ÁCIDO ACRÍLICO

Curvas TG e DTG do AM-co-AA (ou HPAM) são apresentadas na Figura 28 (a, b). AM-co-AA apresentam em geral três eventos térmicos característicos de decomposição, em comparação com as PAM, as quais apresentam dois eventos térmicos característicos de decomposição<sup>106</sup>. No caso dos copolímeros de AM e AA, o primeiro evento térmico ocorre entre 40 e 220°C e apresenta uma perda de massa de 16%, a qual é correspondente à perda por evaporação das moléculas de

água presentes no polímero com diferentes graus de força de interação, desde água superficial, pouco ligada, até com forte interação de hidrogênio. O segundo evento térmico começa em 220°C e vai até 480°C e está associado à decomposição térmica dos grupos amida e carboxilas do copolímero, com uma perda total de massa de 66% e uma temperatura de taxa máxima de decomposição térmica de 399°C. O último evento, compreendido entre 480 e 900°C, é atribuído à degradação térmica da cadeia principal do polímero e apresenta uma perda de massa de 5% e sua temperatura de taxa máxima de decomposição térmica é 667°C. Após o aquecimento, foi encontrado um resíduo de 13%. Como definido na metodologia deste documento, a temperatura máxima de trabalho dos sistemas contendo AM-co-AA foi 70°C. Deve-se observar que os grupos amida e carboxilas, responsáveis pelas interações físicas e hidrólise do polímero, só começam a ser degradados termicamente acima de 220°C, o que é importante para garantir o uso deste tipo de polímero para o fim proposto. A Tabela 5, apresenta os principais eventos térmicos observados na TG/DTG para amostras do AM-co-AA.

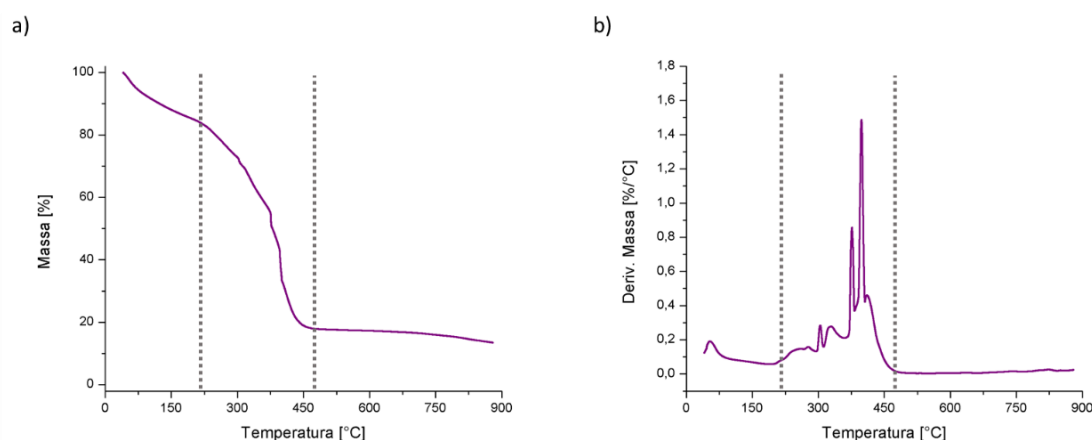


Figura 28 – Curvas: (a) TG e (b) DTG de amostra do AM-co-AA.

Tabela 5 – Principais informações obtidas a partir das curvas TG e DTG para a amostra do AM-co-AA.

	TG				DTG		
	Perda de Massa [%]			Resíduo [%]	Temperatura máxima de decomposição térmica [°C]		
	Faixa 1 [°C]	Faixa 2 [°C]	Faixa 3 [°C]		Faixa 1 [°C]	Faixa 2 [°C]	Faixa 3 [°C]
	40–220	220–400	400–900		40–120	120–400	400–900
<b>AM-co-AA</b>	16	66	5	13	54	399	667

#### 4.1.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER, UTILIZANDO A TÉCNICA DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA DO COPOLÍMERO DE ACRILAMIDA E ÁCIDO ACRÍLICO

A Figura 29 apresenta o espectro FTIR-ATR da amostra do AM-co-AA e a indicação das suas bandas mais representativas<sup>87,107,108</sup>. A banda em  $3342\text{ cm}^{-1}$  está associada aos estiramentos das ligações O-H, produto da presença de água na amostra. A banda em  $3190\text{ cm}^{-1}$  é correspondente aos estiramentos simétricos das ligações N-H. A banda observada em  $1555\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos estiramentos C=C. A banda em  $1654\text{ cm}^{-1}$  está associada aos estiramentos das ligações C=O. As bandas que aparecem entre  $2926$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos das ligações C-H da cadeia do polímero. As bandas observadas em  $1403$  e  $1449\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos modos vibracionais das ligações C-H e  $\text{CH}_2$ , respectivamente. A banda em  $1324\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos estiramentos das ligações C-N do polímero.

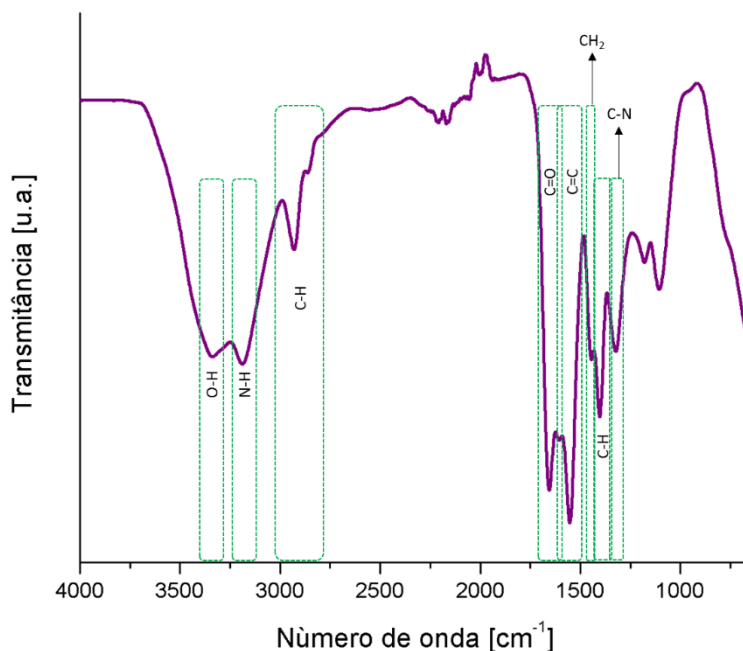


Figura 29 – Espectro de absorção na região do IV obtido utilizando a técnica ATR, para a amostra do AM-co-AA.

#### 4.1.8 ANÁLISE ELEMENTAR C-H-N

Com o objetivo de quantificar as percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos materiais de partida, foi feita a análise de composição elementar e seus resultados estão listados na Tabela 6. No caso dos NMC, pode-se observar a diminuição na percentagem de carbono de 92,95% para 46,63%, e um sensível aumento no teor de hidrogênio à medida que funções oxigenadas são inseridas nas superfícies das nanoestruturas. Esse resultado é congruente com os resultados obtidos na caracterização térmica (TG/DTG) e confirma o processo de oxidação ao qual foi submetido o Gr para a obtenção de GO. No caso do AM-co-AA (ou HPAM), verifica-se percentagens de 37,90% de C, 6,78% de H e 11,01% de N, as quais são coerentes considerando a estrutura química do copolímero (monômeros contendo grupos amida e carboxila).

Tabela 6 – Composição elementar percentual de C, H e N, dos materiais de partida e preparados.

Amostra	%C	%H	%N
Gr	92,95 ± 2,89	0,00 ± 0,00	0,22 ± 0,62
GrO	58,18 ± 0,26	1,46 ± 0,33	0,30 ± 0,10
GO	46,63 ± 0,04	2,65 ± 0,05	0,30 ± 0,04
AM-co-AA	37,90 ± 0,06	6,78 ± 0,28	11,01 ± 0,11

## 4.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DOS NANOFLUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO

### 4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

Foram obtidos espectros de absorção na região de UV-VIS de NF de GO (com concentração de 20 ppm) a fim de avaliar a estabilidade coloidal de GO disperso em água deionizada (pH = 6,0), em função do tempo de repouso<sup>103</sup>. Para isso, foram feitas onze medidas a temperatura ambiente durante um período de 90 dias distribuídas de acordo ao apresentado na Tabela 3 na parte experimental. A Figura 30, apresenta a relação linear entre a absorbância e a concentração de GO em suspensão, a qual pode ser expressa como:

$$A = 0,04784.C + 0,05436 \quad (4.1)$$

Onde A é o valor máximo de absorbância em unidades de absorbância (UA) da dispersão de GO e C é a concentração de GO em ppm. O valor do erro para esta regressão foi de R = 0,99321.

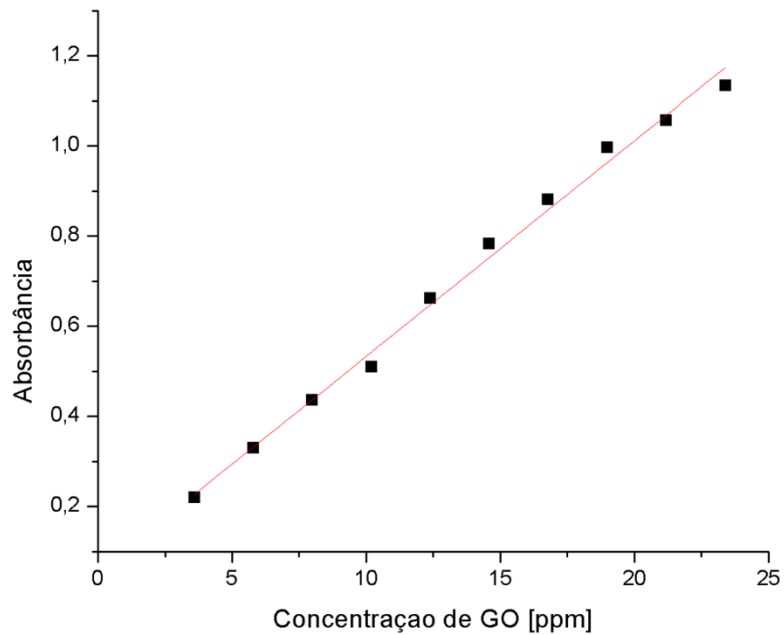


Figura 30 – Relação linear entre a absorbância e a concentração de GO em suspensão.

A Figura 31, apresenta os espectros de absorção na região de UV–VIS dos NF de GO preparados. Os dois espectros apresentados correspondem às medições 1 (Dia 1) e 11 (Dia 90), respectivamente. Como observado, os espectros apresentam um pico de absorção máxima em 240 nm, associado às transições  $\pi$ -  $\pi^*$  das ligações C-C dos planos grafíticos, além de um ombro em 300 nm atribuído às transições  $n$ -  $\pi^*$  das ligações C=O, produto do processo de oxidação de Gr<sup>105</sup>. Pode-se observar que, tanto o pico como o ombro dos espectros, não apresentam significativas mudanças entre as medições inicial e final, o que sugere uma alta estabilidade coloidal do GO em suspensão aquosa em função do tempo de envelhecimento.

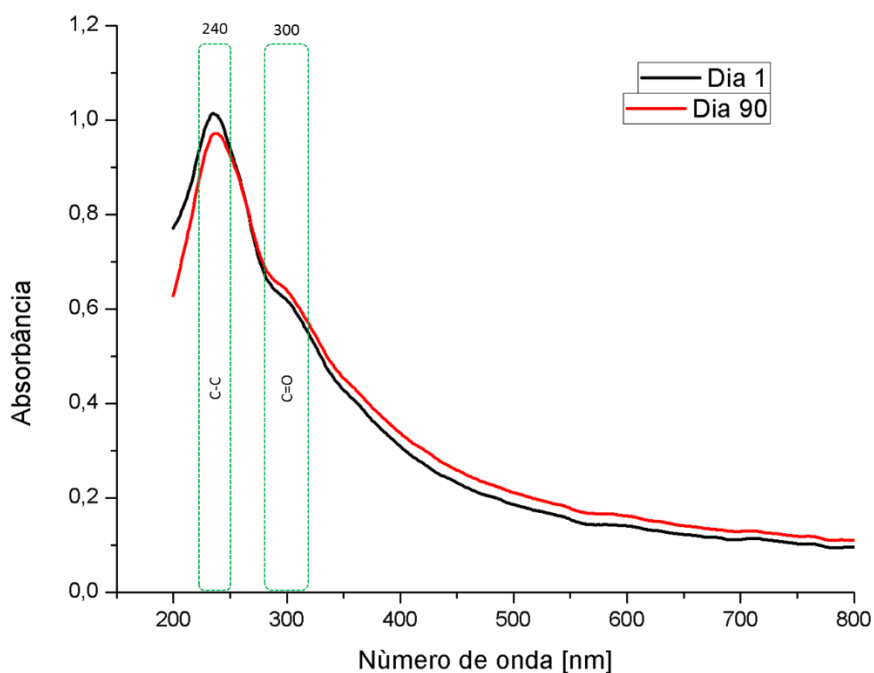


Figura 31 – Espectros de absorção de UV-VIS de NF de GO no Dia 1 (linha preta) e após 90 dias de envelhecimento (linha vermelha) à temperatura ambiente.

A Figura 32, que apresenta a relação entre a absorbância dos NF de GO e o tempo de envelhecimento, permite observar um melhor panorama da variação da absorbância em 240 nm ao longo dos 90 dias. A boa estabilidade coloidal do GO é devida á alta magnitude das repulsões eletrostáticas entre as nanofolhas de GO, causada pela presença das funções oxigenadas inseridas durante o processo de oxidação, como confirmado nas análises térmicas descritas em 4.1.2. Por outro lado, a queda na absorbância em 240 nm no dia 90 (~4%) nas condições experimentais deste trabalho, pode ser atribuída a fenômenos de aglomeração ou agregação em pequena amplitude, que segundo a teoria de estabilidade coloidal, podem estar associados aos mínimos secundários, como ilustrado no gráfico de Lennard-Jones (Figura 3), ou seja, está associada a tendência das nanofolhas do grafeno para se empilhar e voltar a seu estado agregado. Hiemenz afirma que essas fracas agregações podem ser impedidas aplicando forças externas como agitações mecânicas ou ultrassom<sup>40</sup>.

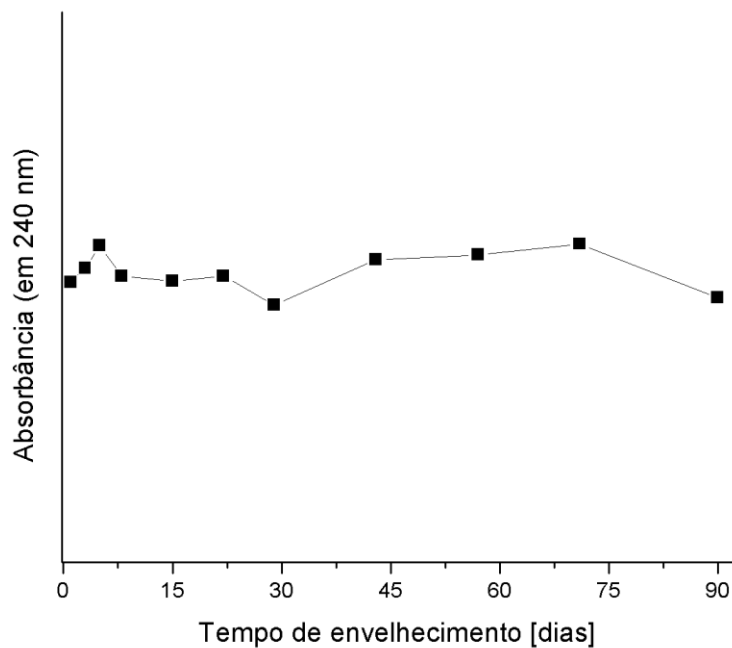


Figura 32 – Relação entre a absorbância em 240 nm e o tempo de envelhecimento (em dias) dos NF de GO.

#### 4.2.2 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

Medidas de espalhamento de luz dinâmico foram feitas a fim de avaliar os fenômenos de agregação/dispersão das nanofolhas de GO, assumindo que elas apresentam comportamento de corpos esféricos quando o laser é espalhado<sup>100</sup>. Embora esta técnica de caracterização não permita avaliar o tamanho absoluto das nanofolhas de GO, fornece um panorama representativo da distribuição de tamanho das nanopartículas presentes na suspensão e permite também sugerir o grau de agregação/dispersão destas<sup>109</sup>. Para isso, foram feitas onze medidas à temperatura ambiente durante um período de 90 dias, distribuídas de acordo ao apresentado na Tabela 3. Para cada dia, foram coletadas 5 medidas de 10 corridas cada uma, com ângulo de espalhamento de 173°. NF de GO (pH = 6,0) foram preparados em água deionizada como meio contínuo. A Figura 33, apresenta a distribuição de tamanho de partícula dos NF de GO preparados. As duas distribuições apresentadas correspondem às medições 1 (Dia 1) e 11 (Dia 90), respectivamente. Na distribuição do dia 1 é possível observar a presença de 3 populações de GO, onde a maior (população no pico 2) apresenta um diâmetro hidrodinâmico médio de 1019 nm (índice de polidispersão (PDI)) = 0,623), equivalente a 82,5% da população total de GO. Pode-se observar que esse diâmetro hidrodinâmico médio da segunda população diminui após 90 dias de repouso para um valor de 576 nm (PDI =



0,537), sendo equivalente a 91,8% da população total de GO no final do estudo. Essa queda do tamanho aparente de partícula no dia 90 pode ser atribuída ao aumento das interações eletrostáticas entre as funções oxigenadas inseridas na superfície das nanofolhas e o meio contínuo, o qual resulta em um aumento na repulsão eletrostática da dupla camada elétrica entre as nanoestruturas e conseqüentemente no grau de dispersão das nanofolhas de GO em suspensão aquosa. Os resultados de tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico do Dia 1, coincidem com os resultados de MFA apresentados na seção 4.1.1, onde são observadas nanofolhas com tamanhos laterais de ordem de 1000 nm.

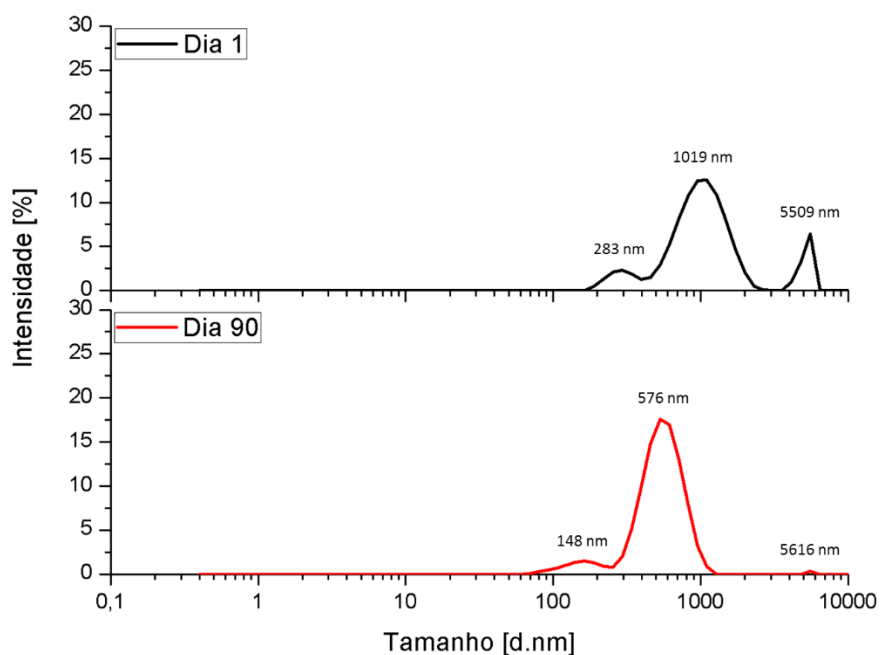


Figura 33 – Distribuição de tamanho de partícula por intensidade de NF de GO no Dia 1 (linha preta) e após 90 dias de envelhecimento (linha vermelha).

A Figura 34, permite observar um melhor panorama da diminuição do diâmetro hidrodinâmico das nanofolhas de GO quando em suspensão. Pode-se perceber uma diminuição de 43,5% no diâmetro hidrodinâmico médio, após 90 dias de envelhecimento dos NF de GO. Essa diminuição além do explicado acima, pode estar relacionada à tendência natural do grafeno para se empilhar e formar estruturas gráficas<sup>110</sup>. Uma vez inseridas funções oxigenadas na estrutura do grafeno, as tensões nas bordas e superfície onde estão ligados esses grupos reativos devem ser fortes. A tendência natural do grafeno é então, perder essas funções oxigenadas da sua estrutura

para poder se empilhar de novo, formando grafite ou óxido de grafeno reduzido (rGO). A perda dessas funções oxigenadas aumentara as interações atrativas de Van der Waals entre as nanofolhas de grafeno, ocasionado a diminuição da distância interplanar entre elas, tendo como resultado o efeito de agregação do NMC quando em suspensão e uma queda representativa no seu diâmetro hidrodinâmico.

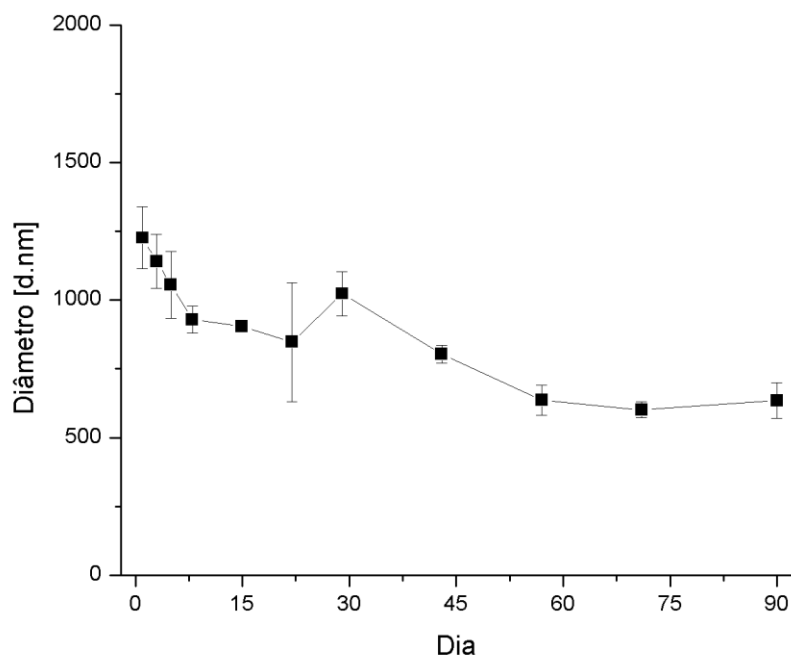


Figura 34 – Relação entre o diâmetro hidrodinâmico médio e o tempo de envelhecimento (em dias) dos NF de GO.

#### 4.2.3 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA

Medidas de potencial zeta permitiram estudar a estabilidade coloidal e a magnitude e sinal da carga superficial associada à dupla camada elétrica das nanofolhas de GO. Para as medições, foram empregados NF de GO (pH = 4,0) dispersos água deionizada. Num trabalho recente do grupo, já foi reportado a variação da carga superficial de NF de GO em função do pH<sup>39</sup>. Agora, o interesse é focado em avaliar essa variação da carga em função do tempo de repouso, num valor de pH onde as forças repulsivas eletrostáticas sejam suficientemente altas para vencer as forças atrativas de Van der Waals, ou seja, para valores de pH onde os NF de GO sejam coloidalmente estáveis<sup>98</sup>. Para isso, foram feitas onze medidas a temperatura ambiente durante um período de 90 dias distribuídas de acordo com o apresentado na Tabela 3. Para cada dia, foram coletadas 5 medidas contendo entre 10 e 100 corridas cada uma, sendo a medida final equivalente à média das 5 medidas coletadas. A

Figura 35, apresenta as curvas de distribuição de potencial zeta para NF de GO. As duas curvas apresentadas correspondem às medições 1 (Dia 1) e 11 (Dia 90), respectivamente. Percebe-se a alta carga superficial das nanofolhas de GO tanto no início do estudo ( $\zeta = (-64,8 \pm 1,81)$  mV), como após 90 dias de repouso ( $\zeta = (-64,2 \pm 1,14)$  mV), dos NF de GO, o que sugere uma alta concentração de funções oxigenadas carregadas negativamente na superfície do NMC. Essa concentração de grupos oxigenados com carga negativa faz que as interações repulsivas eletrostáticas sejam predominantes sobre as interações atrativas de Van der Waals, tendo como resultado a alta estabilidade coloidal dos NF de GO, mesmo após 90 dias de preparo, como explicado por Liaros e colaboradores<sup>100</sup>.

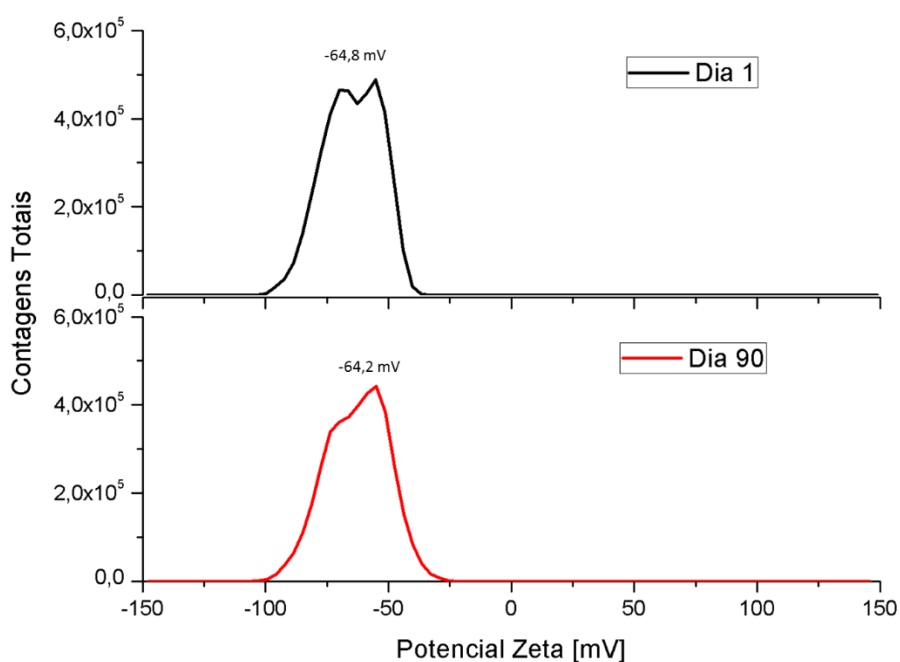


Figura 35 – Curvas de distribuição de potencial zeta de NF de GO no Dia 1 (linha preta) e após 90 dias de envelhecimento (linha vermelha).

A Figura 36, mostra a relação entre o potencial zeta e o tempo de envelhecimento dos NF de GO. É possível observar que, ao longo do estudo (90 dias), a carga superficial das nanofolhas de GO varia no intervalo de  $(-60,3 \pm 1,22)$  mV e  $(-66,4 \pm 0,59)$  mV. Esses altos valores negativos de carga confirmam a alta estabilidade coloidal, que o método de Hummers desenvolvido no grupo fornece ao GO preparado, mesmo após longos períodos de tempo de repouso. Kokenka e Vasudevan<sup>98</sup>, sob as mesmas condições experimentais (pH e meio contínuo), obtiveram valores de  $\zeta = -35$  mV para GO em suspensão. Eles notaram que a estabilidade de NF de GO depende, entre outros parâmetros, do

pH e do meio, sendo eles estáveis no intervalo de pH de 4 até 11,5 e apresentado um valor máximo de  $\zeta = -54.3$  mV. Liaros e colaboradores<sup>100</sup> encontraram que NF de GO em meio aquoso exibem alta carga superficial ( $\zeta = -67 \pm 10$  mV) quando preparados a partir do método de Brodie, resultado que é bem próximo ao obtido neste trabalho. Como já explicado, a alta percentagem de funções oxigenadas (30%) na superfície do GO, observada nas curvas TG (subitem 4.1.2), influencia no patamar de repulsão eletrostática entre as nanofolhas alcançado. Além disso, esses valores de potencial zeta encontrados para NF de GO, estão em concordância com os resultados de espalhamento de luz dinâmico e espectroscopia na região UV-VIS, discutidos nos subitens 4.2.1 e 4.2.2.

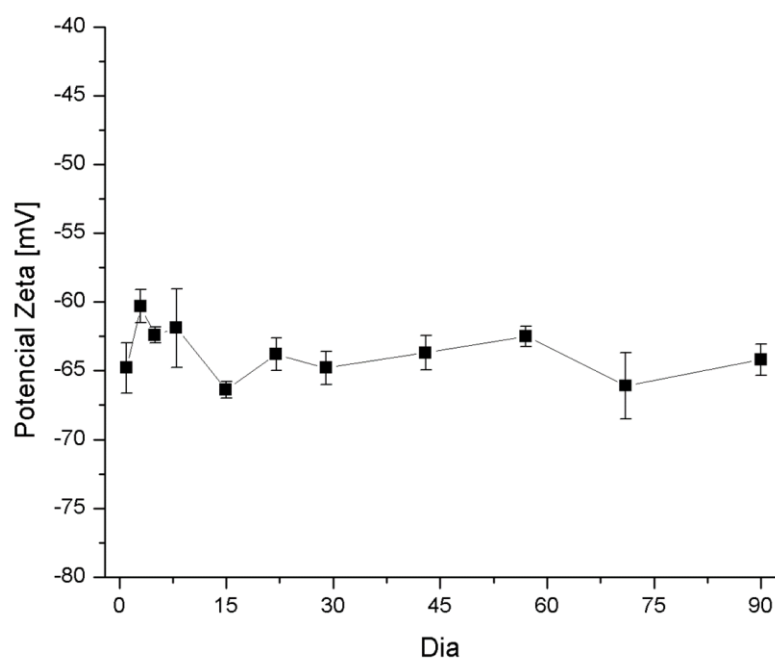


Figura 36 – Relação entre o potencial zeta e o tempo de envelhecimento (em dias) dos NF de GO.

### 4.3 ESTUDO REOLÓGICO DOS FLUIDOS DO AM-co-AA E DOS NANOFUIDOS DO AM-co-AA CONTENDO GO

Foram estudadas algumas propriedades reológicas de fluidos do AM-co-AA e NF do AM-co-AA contendo GO, variando a concentração de GO, temperatura e força iônica do meio contínuo, a fim de observar a influência desses parâmetros nas respostas reológicas dos sistemas preparados.

Adicionalmente, procurou-se encontrar uma relação entre a reologia e a estabilidade coloidal dos sistemas estudados. Para isso, foi estudada a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e posteriormente, sob taxa de cisalhamento constante ( $7,34 \text{ s}^{-1}$ ), foi analisada a variação da viscosidade em função do tempo de cisalhamento. Para cada tipo de análise, foram feitas onze medidas em duas temperaturas (25 e  $70^\circ\text{C}$ ) durante um período de 90 dias, distribuídas de acordo com o que foi apresentado na Tabela 3 da parte experimental, e, tanto fluidos do AM-co-AA, como NF do AM-co-AA contendo GO, foram preparados em dois meios contínuos, sendo eles salino ( $I = 0,6762 \text{ M}$ ) e não salino (água deionizada), como descrito no subitem 3.10. Finalmente, foram estudados os módulos de armazenamento e perda em cisalhamento no dia 90 para cada sistema, a fim de avaliar as contribuições viscosas e elásticas de cada sistema polimérico preparado. Para isso, foi feita uma varredura de frequência angular no intervalo de 100 até 1 rad/s, em duas temperaturas (25 e  $70^\circ\text{C}$ ). O limite de viscoelasticidade linear (LVE) em termos da deformação em cisalhamento foi 1 % (determinado pelo equipamento) para as amostras analisadas. O conjunto de resultados reológicos que será apresentado a seguir é amplo e os parâmetros explorados estão apresentados na Figura 37.

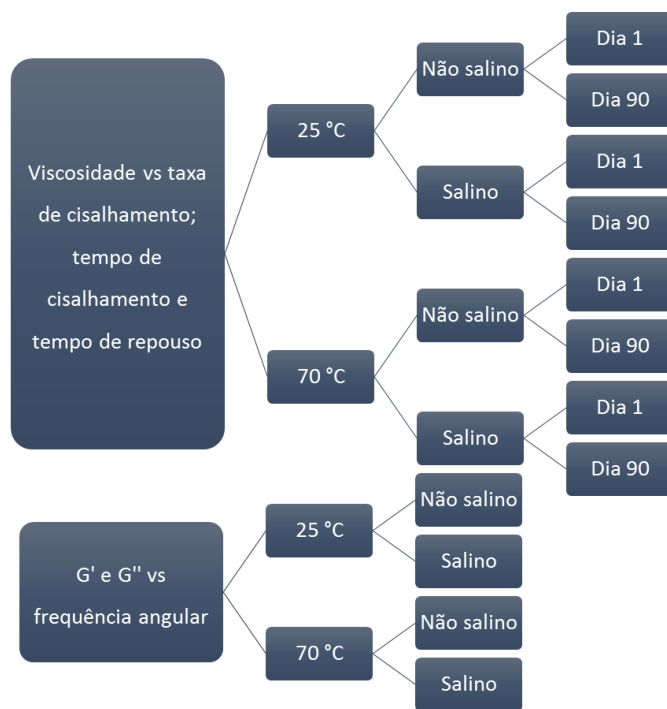


Figura 37 – Esquema que apresenta a distribuição dos tipos de medidas e os parâmetros variados no estudo do fluido e nanofluidos deste trabalho. Além dos parâmetros acima, para cada sistema foi estudado o nanofluido com 1 ppm e 5 ppm de GO.

### 4.3.1 ESTUDO DE VISCOSIDADE

#### 4.3.1.1 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO

A Figura 38, apresenta a variação das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento correspondentes ao dia 1 (Figura 38 (a, b)) e dia 90 (Figura 38 (c, d)), obtidas a 25°C para as três amostras, tanto em meio não salino (Figura 38 (a, c)) como salino (Figura 38 (b, d)). Pode-se observar um comportamento predominantemente Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento ( $0,001 - 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) e pseudoplástico entre  $0,1$  e  $100 \text{ s}^{-1}$ , em sistemas preparados em meio não salino (Figura 38(a, c)) tanto no dia 1, como no dia 90. Os fenômenos reológicos observados estão em concordância com o reportado por Zhu e colaboradores<sup>111</sup>. Além disso, é observado na região do comportamento Newtoniano que a adição de pequenas quantidades de GO no sistema, representa um ganho na viscosidade da HPAM de 23,6% (GO 1 ppm) e 26,1% (GO 5 ppm) no dia 1 e, 58,6% (GO 1 ppm) e 117,0% (GO 5 ppm) no dia 90.

Já, sistemas preparados em meio salino (Figura 38(b, d)), apresentam comportamento predominantemente pseudoplástico em baixas taxas de cisalhamento ( $0,001 - 0,1 \text{ s}^{-1}$ ), devido presumivelmente a fenômenos de contração ou compressão das cadeias do polímero, por causa das interações entre os grupos eletrólitos da HPAM e os contra-íons do meio salino<sup>76</sup>. Observa-se no dia 1 que, o sistema se torna independente da taxa de cisalhamento acima de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , exibindo comportamento típico de fluido Newtoniano. A adição de GO (5 ppm) no sistema salino, levou a um ganho de 23% na viscosidade na faixa de  $0,001$  até  $0,1 \text{ s}^{-1}$  no dia 1, que não foi observado quando adicionado GO (1 ppm), já que este último apresentou uma perda na viscosidade de 91%, em comparação com o fluido de HPAM. No dia 90, a viscosidade foi superior no fluido de referência durante toda a varredura em taxa de cisalhamento.

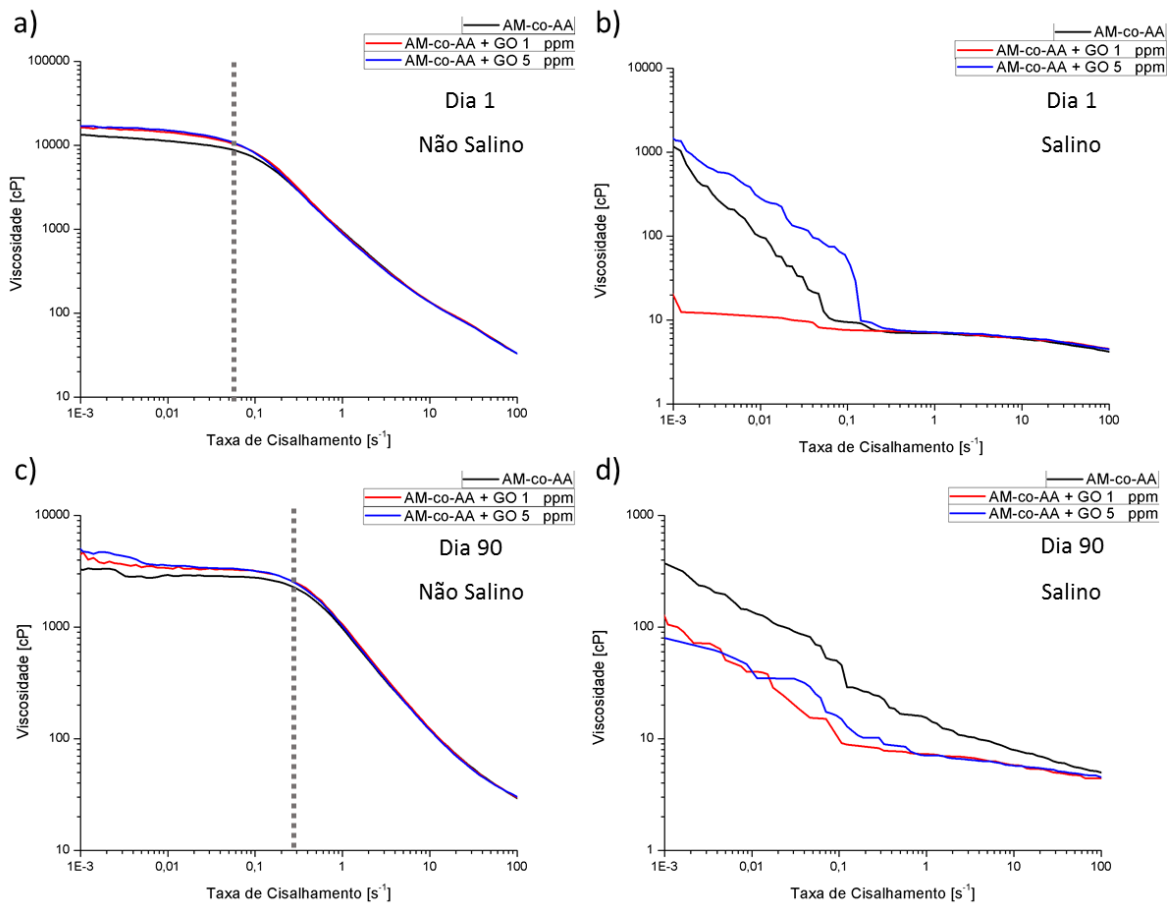


Figura 38 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 25°C no Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c), como em meio salino (b, d), de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul).

A Figura 39, apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento correspondentes ao dia 1 (Figura 39 (a, b)) e dia 90 (Figura 39 (c, d)), obtidas a 70°C para as três amostras, tanto em meio não salino (Figura 39 (a, c)) como salino (Figura 39 (b, d)). Similar ao analisado na Figura 38 (a), sistemas preparados em meio não salino apresentam comportamento predominantemente Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento ( $0,001 - 0,1 \text{ s}^{-1}$ ), observado na Figura 39 (a). No entanto, após 90 dias (Figura 39 (c)) e na faixa de taxa de cisalhamento indicada, o comportamento pseudoplástico foi predominante nos três sistemas, devido presumivelmente ao aumento da taxa de hidrólise sofrida pelos sistemas a 70°C, como explicado no subitem 1.5.1.

Por outro lado, em sistemas preparados em meio salino, pode-se perceber um comportamento Newtoniano no intervalo de  $0,001$  até  $0,1 \text{ s}^{-1}$  e pseudoplástico entre  $0,1$  e  $100 \text{ s}^{-1}$ , no dia 1 (Figura 38 (b)). Já, no dia 90, a propriedade de pseudoplasticidade é predominante em

baixas taxas de cisalhamento e a viscosidade dos três sistemas torna-se independente da taxa de cisalhamento acima de  $1 \text{ s}^{-1}$  (Figura 38 (d)).

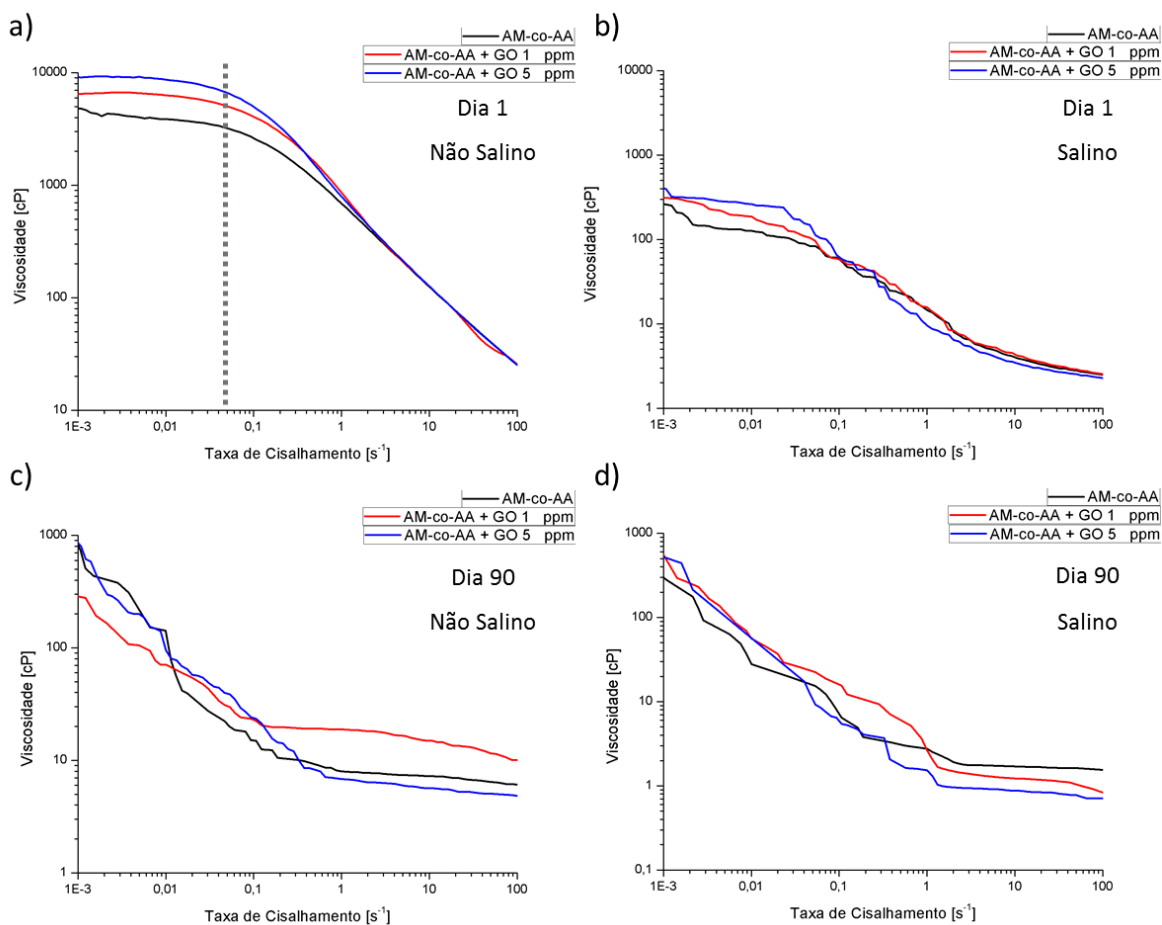


Figura 39 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 70°C no Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c), como em meio salino (b, d), de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul).

O comportamento predominantemente Newtoniano acima de  $1 \text{ s}^{-1}$ , observado no dia 90 a 70°C em sistemas não salinos e salinos, sugere que as cadeias do AM-co-AA, presentes tanto no fluido contendo só AM-co-AA como nos sistemas contendo AM-co-AA e GO, sofreram orientação e alinhamento irreversível na direção do fluxo, produto dos altos esforços de cisalhamento<sup>112,113</sup>. Por outro lado, o comportamento pseudoplástico observado entre 0,001 e  $1 \text{ s}^{-1}$  no dia 90 a 70°C em sistemas não salinos e salinos pode estar associado à ruptura progressiva das fracas interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas quando submetidas a baixos esforços de cisalhamento, o que resulta numa desorientação e desalinhamento dessas cadeias do AM-co-AA<sup>112,113</sup>.



#### 4.3.1.2 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CISALHAMENTO

A Figura 40, apresenta a variação das curvas de viscosidade em função do tempo de cisalhamento correspondentes ao dia 1 (Figura 40 (a, b)) e dia 90 (Figura 40 (c, d)), obtidas a 25°C para as três amostras, tanto em meio não salino (Figura 40 (a, c)) como salino (Figura 40 (b, d)). Antes do começo de cada varredura, cada amostra foi deixada em repouso por 600 s a fim de atingir a temperatura desejada e garantir a menor perturbação possível no sistema. Posteriormente, cada amostra foi submetida a um pré-cisalhamento constante de  $7,34 \text{ s}^{-1}$  por 60 s e a seguir, foi feita uma varredura sob essa mesma taxa de cisalhamento durante 3600 s. Na Figura 40 (a), para o sistema não salino, observa-se um comportamento reopéxico nos primeiros 110 s de cisalhamento nas três amostras, devido presumivelmente à resistência oferecida pelas cadeias das HPAM e das HPAM contendo GO, aos esforços de cisalhamento. Esse aumento da viscosidade mantendo a taxa de cisalhamento constante corrobora com o reportado por Al-Hashmi e colaboradores em amostras de poliacrilamidas com caráter catiônico<sup>114</sup>. Acima de 150 s, pode-se perceber que a viscosidade do fluido é sensivelmente independente do tempo, indicando que para o intervalo de tempo estudado, a resistência oferecida pelas cadeias das HPAM é suficiente para contrariar os esforços de cisalhamento. Além disso, é observado que o nanofluido contendo GO (1 ppm) apresentou um ganho médio da viscosidade de 3,2% em comparação com o fluido de referência. Já, no dia 90 (Figura 40 (c)), o comportamento reopéxico é evidenciado no início do teste e, após 70 s de cisalhamento, os três sistemas tornam-se independentes do tempo, mantendo assim, a sua viscosidade constante até o final do teste.

Por outro lado, em sistemas salinos (Figura 40 (b, d)), não é observado um comportamento reopéxico nas três amostras e, pelo contrário, a viscosidade delas é baixa e independente do tempo ao longo da varredura, o que pode estar associado a um aumento no grau de contração das cadeias poliméricas, causada pela blindagem dos contra-íons da solução salina aos grupos eletrólitos do polímero e do GO, resultando numa diminuição no raio hidrodinâmico do AM-co-AA e, conseqüentemente, numa diminuição da viscosidade do sistema<sup>115</sup>. El-hoshoudy e colaboradores<sup>86</sup> sugerem que a queda da viscosidade em soluções salinas de PAM pode estar associada à: 1. diminuição das ligações intermoleculares/intramoleculares por causa da adição de eletrólitos no sistema, o que resulta numa contração das cadeias do polímero causada pela compressão da espessura da dupla camada elétrica e, 2. neutralização da carga da solução de PAM por causa da alta concentração salina, o qual evita que as cadeias do polímero sofram expansão e aumentem o

seu volume hidrodinâmico. Além disso, no dia 1, não é observada uma diferença significativa na viscosidade entre os sistemas. No entanto, após 3600 s de cisalhamento, percebe-se um ganho na viscosidade de 4,2% (GO 1 ppm) e 2,2% (GO 5 ppm) dos NF contendo GO, em relação ao fluido de referência, no dia 90.

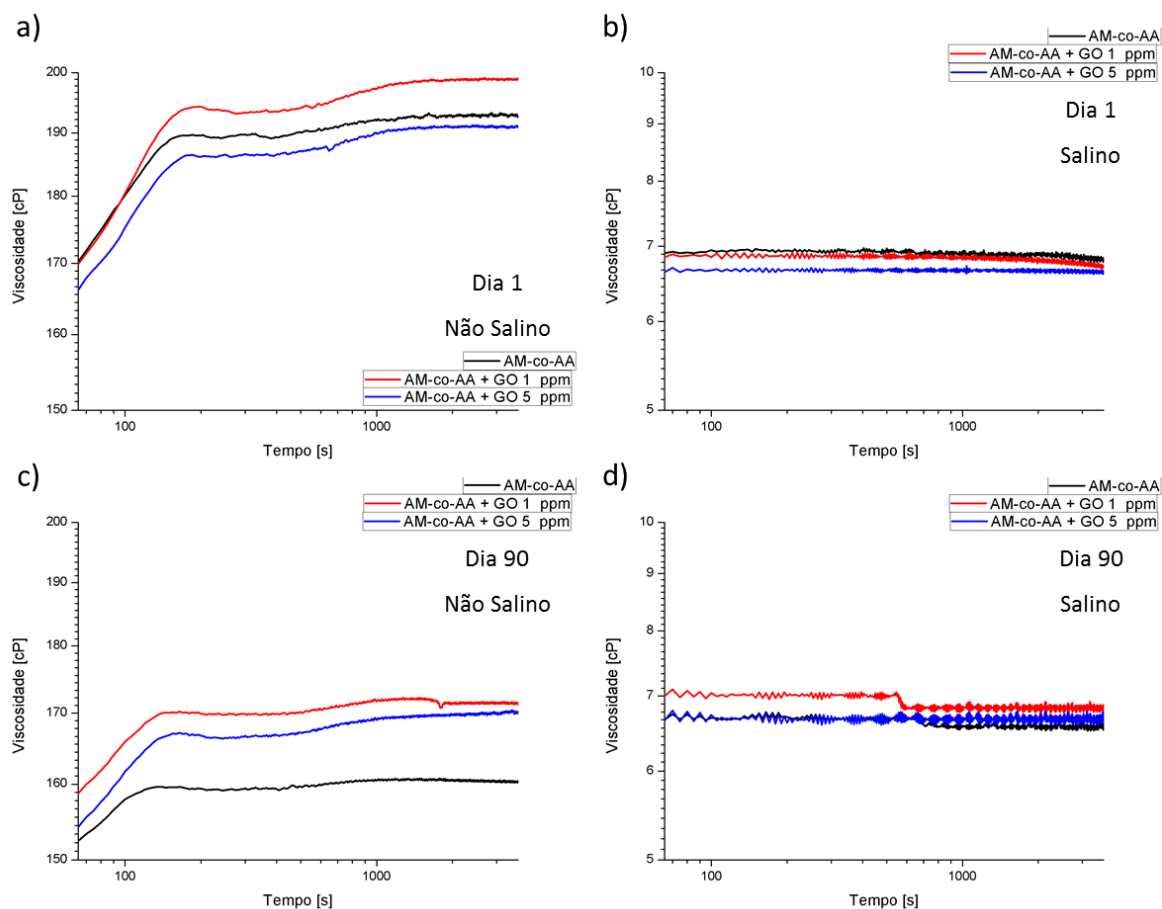


Figura 40 – Curvas de viscosidade em função do tempo de cisalhamento obtidas a 25°C e  $7,34 \text{ s}^{-1}$  correspondentes ao Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c) como salino (b, d) de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul).

A Figura 41, apresenta as curvas de viscosidade em função do tempo de cisalhamento correspondentes ao dia 1 (Figura 41 (a, b)) e dia 90 (Figura 41 (c, d)), obtidas a 70°C para as três amostras, tanto em meio não salino (Figura 41 (a, c)) como salino (Figura 41 (b, d)). As condições experimentais foram as mesmas descritas para as curvas da Figura 40. Pode-se observar no dia 1 (Figura 41 (a)) que amostras contendo GO (1 e 5 ppm) apresentam um comportamento predominantemente reopéxico ao longo do teste com ganho na viscosidade, em comparação com o fluido de referência em meio não salino. O fluido de referência experimenta comportamento tixotrópico após 500 s de cisalhamento e o valor da sua viscosidade no final do teste é 18,7% e 15,2%

menor em relação aos NF contendo GO 1 e 5 ppm, respectivamente. Já, no dia 90 (Figura 41(c)), pode-se observar um comportamento independente do tempo de cisalhamento para as três amostras em meio salino, e um aumento na viscosidade de 6,7 cP (fluido de referência) para 19,3 cP (NF contendo GO (1 ppm)) ao final do teste. Não é observada diferença significativa entre o NF contendo GO (5 ppm) e o fluido de referência após 3600 s de cisalhamento.

Por outro lado, em meios salinos o comportamento reológico do fluido de referência e dos NF contendo GO não foi bem definido devido presumivelmente à alta concentração de contra-íons no meio contínuo e a alta temperatura na qual o cisalhamento foi feito. No entanto, no final de cada teste no dia 1 e 90, pode-se perceber um ganho da viscosidade em NF de GO (1 ppm) em comparação aos outros sistemas estudados.

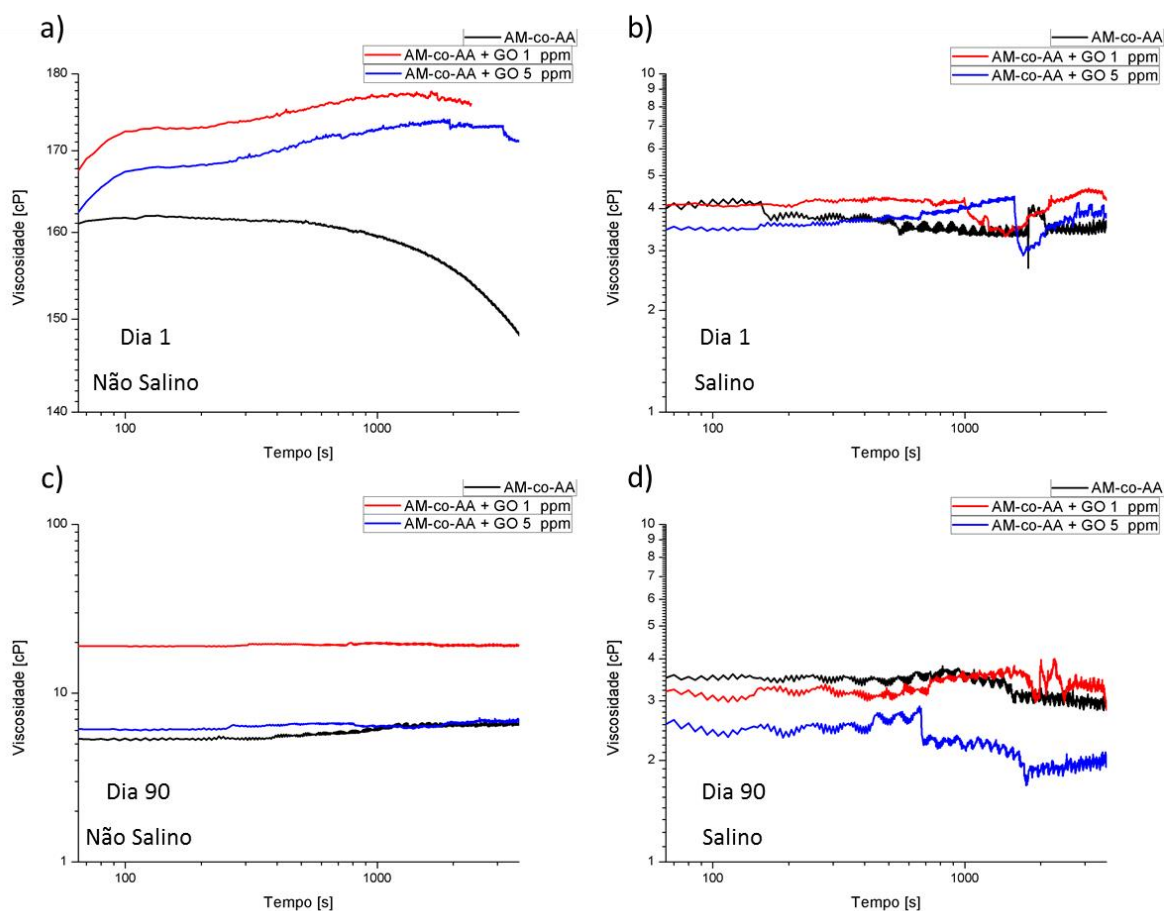


Figura 41 – Curvas de viscosidade em função do tempo de cisalhamento obtidas a 70°C e  $7,34 \text{ s}^{-1}$  correspondentes ao Dia 1 (a, b) e Dia 90 (c, d), tanto em meio não salino (a, c) como salino (b, d) de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul).

#### 4.3.1.3 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO

A Figura 42, mostra a relação entre a viscosidade média e o tempo de envelhecimento do fluido de referência e dos NF contendo AM-co-AA e GO, tanto em meio não salino (Figura 42 (a, c)) como salino (Figura 42 (b, d)), a 25°C (Figura 42 (a, b)) e 70°C (Figura 42 (c, d)). Na Figura 42 (a), percebe-se para cada amostra uma queda da sua viscosidade em função do tempo de envelhecimento. Ainda na Figura 42 (a) nota-se um aumento na viscosidade de 2,9% para o nanofluido contendo GO (1 ppm), e uma diminuição de 2,2% para o nanofluido contendo GO (5 ppm), em relação ao fluido do AM-co-AA, no dia 1. Esse ganho na viscosidade aumenta para 6,8% e 5,5% em NF contendo GO (1 ppm) e GO (5 ppm), respectivamente, após 90 dias de envelhecimento.

A Figura 42 (b), mostra as curvas de viscosidade média das três amostras, a 25°C em meio salino durante 90 dias. Percebe-se no início do estudo (dia 1) uma viscosidade do fluido do AM-co-AA superior (1,1% e 3,2%), em comparação com os NF contendo GO (1 e 5 ppm, respectivamente). No entanto, no dia 90, NF contendo GO (1 e 5 ppm) apresentaram uma viscosidade média 4,0% e 1,2% superior, respectivamente, em relação ao fluido do AM-co-AA.

A Figura 42 (c), apresenta as curvas de viscosidade média das três amostras a 70°C em meio não salino. No início do estudo não é observada uma diferença significativa entre as viscosidades médias das três amostras, como explicado no subitem 4.3.1.2. Já, no final do estudo, foi evidenciado um ganho no valor de viscosidade de 98% no nanofluido contendo GO (1 ppm) em relação ao fluido do AM-co-AA. A Figura 42 (d), exibe as curvas de viscosidade média para as três amostras a 70°C em meio salino ao longo dos 90 dias de envelhecimento. Observa-se um valor de viscosidade 15,0% e 6,1% maior, dos NF contendo GO (1 e 5 ppm, respectivamente) em comparação ao fluido do AM-co-AA, no dia 1. Os desvios são muito grandes neste conjunto de resultados, mostrando que a soma do efeito de alta temperatura e salinidade é extremamente crítico no sistema em questão e torna difícil uma conclusão sobre o experimento.

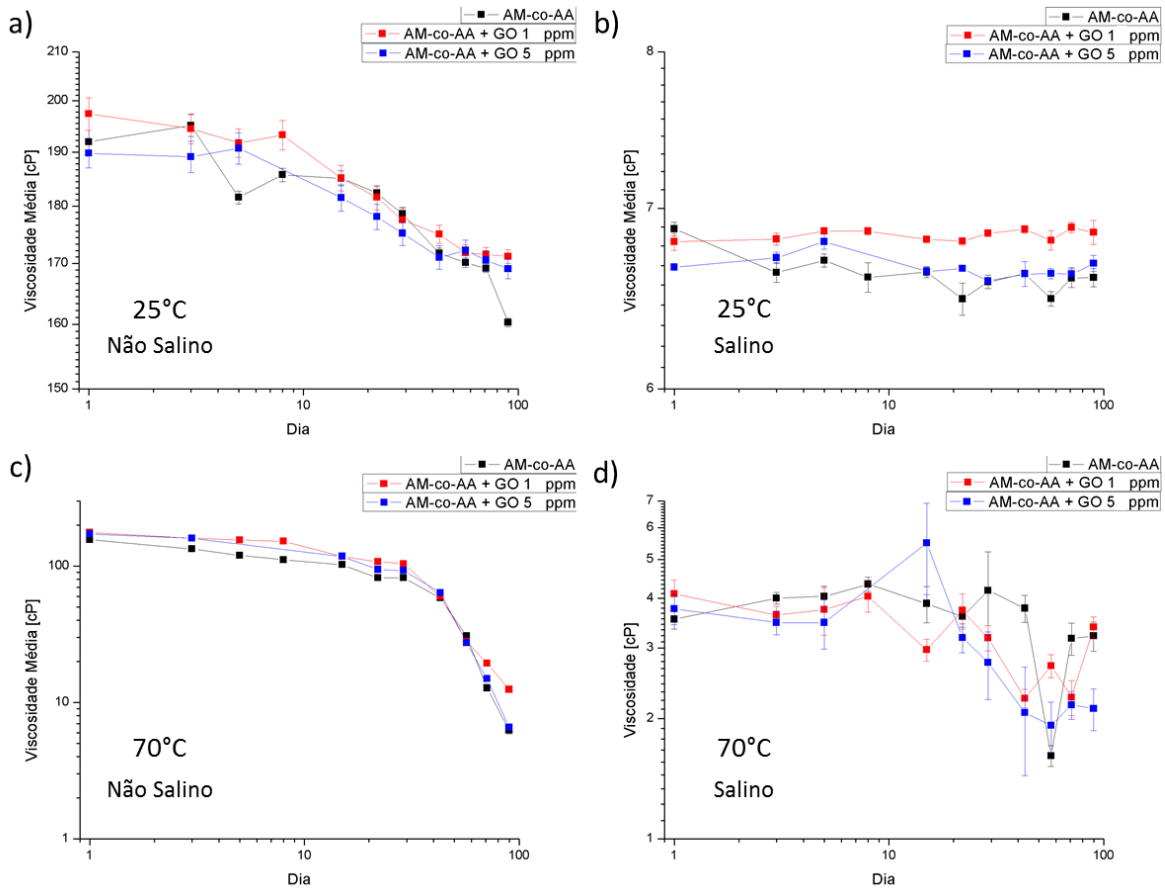


Figura 42 – Curvas de viscosidade em função do tempo de envelhecimento a 25°C (a, b) e 70°C (c, d), tanto em meio não salino (a, c), como em meio salino (b, d), e 7,34 s<sup>-1</sup> de amostras de: fluidos do AM-co-AA (linha preta), NF do AM-co-AA e GO (1 ppm) (linha vermelha) e NF do AM-co-AA e GO (5 ppm) (linha azul). (Obs.: As barras de erro nas curvas da letra c são pequenas de modo que não ficaram visíveis).

### 4.3.2 ESTUDO DOS MÓDULOS DE ARMAZENAMENTO E PERDA EM CISLHAMENTO

A Figura 43 apresenta a variação dos módulos de armazenamento e perda em cisalhamento em função da frequência angular, obtidos a 25°C, em meio não salino (Figura 43 (a, c, e)) e salino (Figura 43 (b, d, f)) de amostras de: fluidos contendo AM-co-AA (Figura 43 (a, b)), NF contendo AM-co-AA e GO (1 ppm) (Figura 43 (c, d)) e GO (5 ppm) (Figura 43 (e, f)), no dia 90. Pode-se observar em todas as curvas que independente do meio contínuo e adição de NP de GO, a resposta elástica ( $G'$ ) dos sistemas é predominante sobre a resposta viscosa ( $G''$ ) na faixa de frequência estabelecida. Além disso, em meio não salino, percebe-se que  $G'$  para os NF contendo AM-co-AA e GO é superior à  $G'$  do fluido de referência em baixas frequências angulares, o que sugere que a adição de nanofolhas de GO tem uma influência positiva nas contribuições elásticas à reologia do sistema. Já, em meios salinos, as contribuições elásticas em baixas frequências angulares, são superiores no

sistema contendo só AM-co-AA. No entanto, no sistema contendo GO (5 ppm) é evidenciada uma resposta viscosa predominante entre 1 e 1,62 rad/s onde  $G''$  é superior a  $G'$ .

Em todas as curvas de  $G''$  da Figura 43 observa-se uma ondulação nos valores em torno de 20-30 rad/s. Este comportamento pode estar associado a mudanças estruturais no copolímero do AM-co-AA relacionadas com a dissipação da energia do fluido quando submetido a esforços de cisalhamento. A fim de confirmar esta hipótese seriam necessários experimentos complementares como: 1. medidas de  $G'$  e  $G''$  com outras concentrações do copolímero puro; 2. medidas com copolímeros contendo outras porcentagens de AA; 3. medidas de DLS que pudessem explorar as conformações dos fluidos.

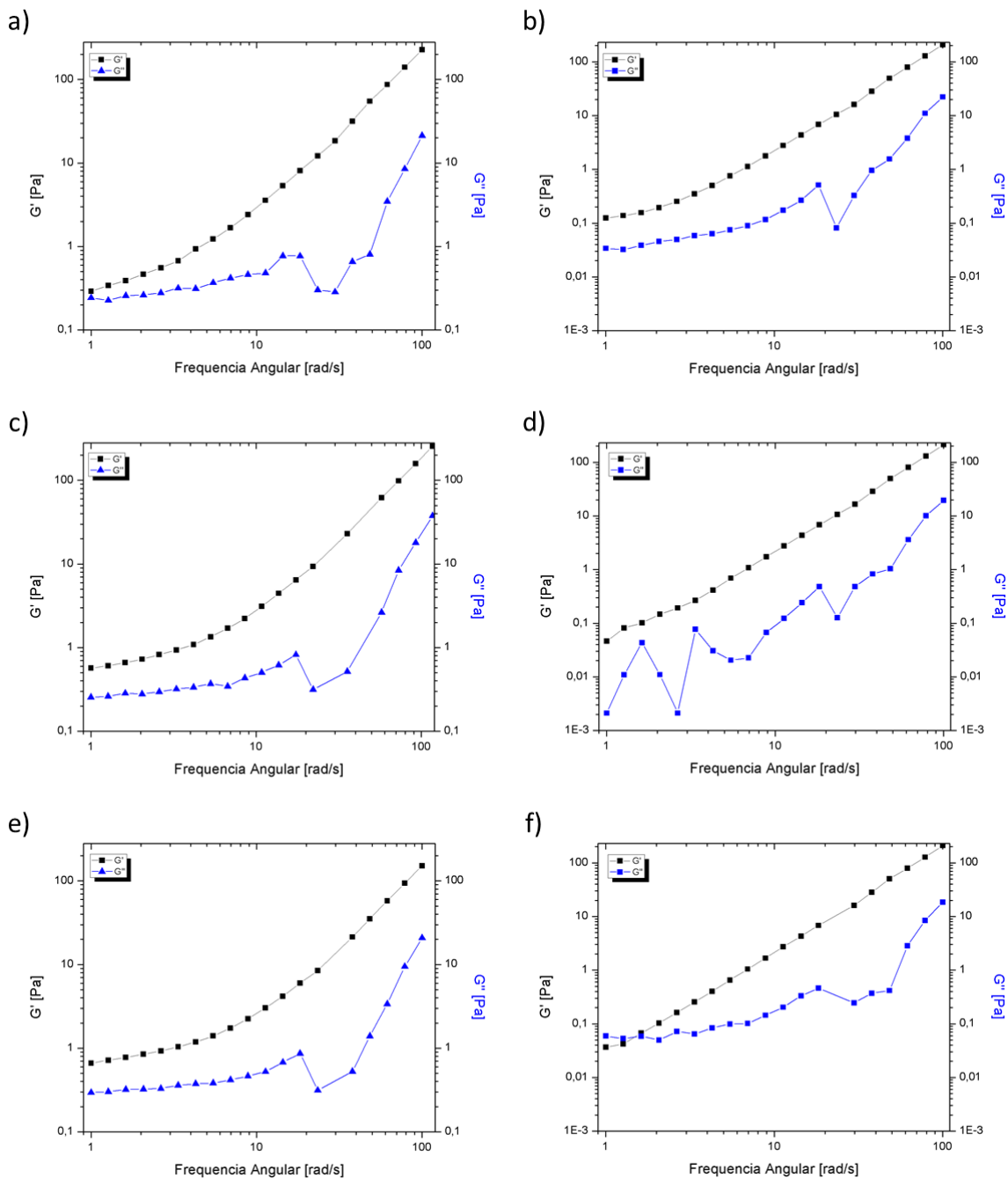


Figura 43 – Módulos de armazenamento (quadrado) e perda (triângulo) obtidos a 25°C no dia 90, em meio não salino (a, c, e) e salino (b, d, f) de amostras de: fluidos contendo AM-co-AA (a, b), NF contendo AM-co-AA e GO (1 ppm) (c, d) e NF contendo AM-co-AA e GO (5 ppm) (e, f).

A Figura 44 apresenta os resultados dos módulos de armazenamento e perda em cisalhamento em função da frequência angular, obtidos a 70°C, em meio não salino (Figura 44 (a, c, e)) e salino (Figura 44 (b, d, f)) de amostras de: fluidos contendo AM-co-AA (Figura 44 (a, b)), NF contendo AM-co-AA e GO (1 ppm) (Figura 44 (c, d)) e GO (5 ppm) (Figura 44 (e, f)), no dia 90. Similar

ao analisado para os resultados na Figura 43, percebe-se que  $G'$  é predominante sobre  $G''$  na faixa de frequência angular estudada, independente do meio contínuo e adição de NP de GO. Em meios não salinos, a resposta elástica do sistema contendo só AM-co-AA é superior em comparação com o sistema contendo GO (1 ppm) e bem próxima em comparação ao sistema contendo GO (5 ppm), em baixas frequências angulares. Em meios salinos, o sistema contendo GO (5 ppm) apresenta uma resposta elástica superior em relação aos sistemas contendo só AM-co-AA e GO (1 ppm).



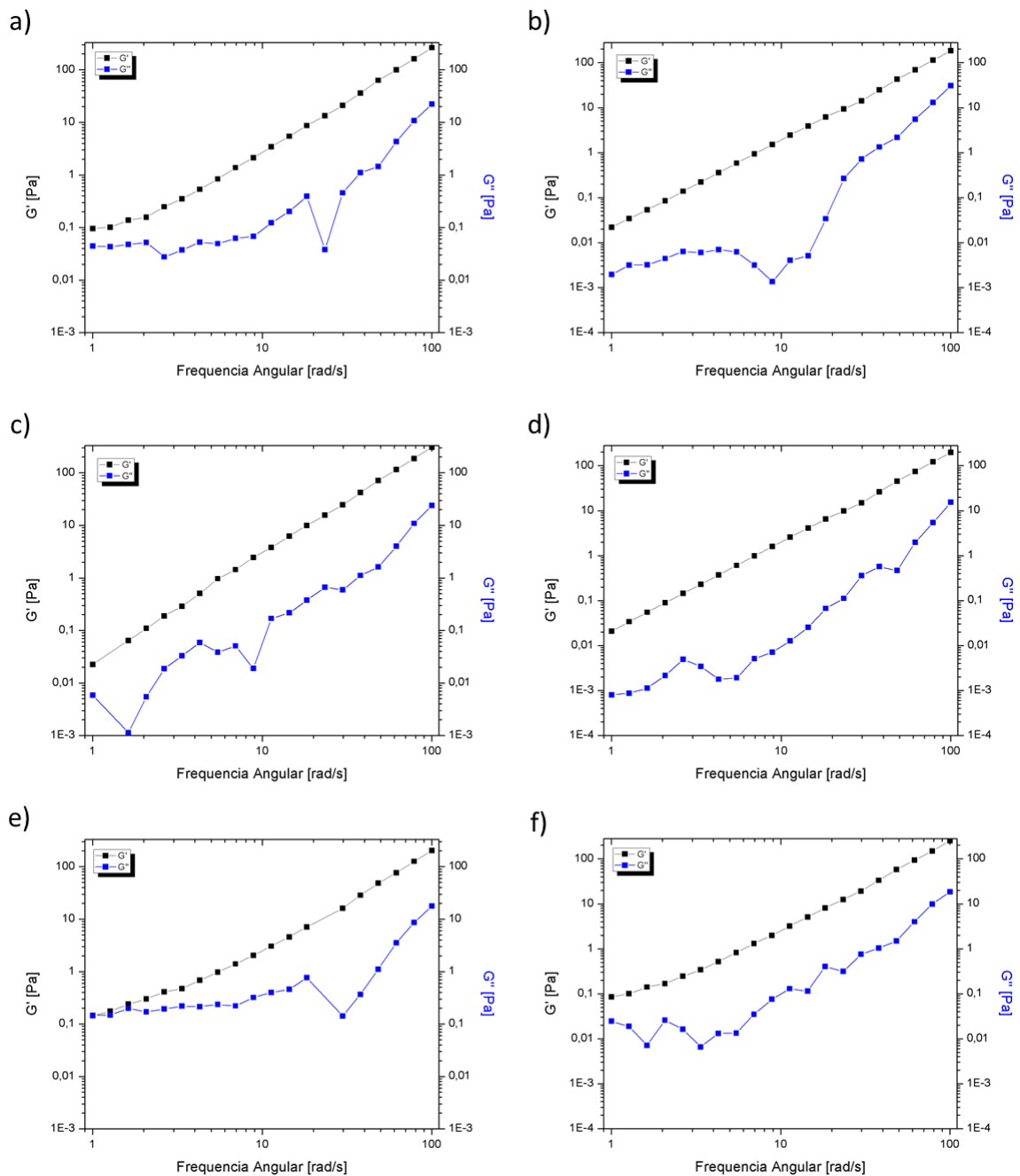


Figura 44 – Módulos de armazenamento (quadrado) e perda (triângulo) obtidos a 70°C no dia 90, em meio não salino (a, c, e) e salino (b, d, f) de amostras de: fluidos contendo AM-co-AA (a, b), NF contendo AM-co-AA e GO (1 ppm) (c, d) e NF contendo AM-co-AA e GO (5 ppm) (e, f).

### 4.3.3 CONCLUSÕES GERAIS DO ESTUDO REOLÓGICO

Foi evidenciado o comportamento Newtoniano das amostras preparadas em meio não salino quando submetidos a baixas taxas de cisalhamento e, não Newtoniano (do tipo pseudoplástico) à medida que o cisalhamento aumentou. O comportamento Newtoniano é

resultado de baixas forças de cisalhamento que não conseguiram desemaranhar as cadeias da HPAM e perturbar as interações HPAM–GO, o que explica a resistência ao fluxo (viscosidade constante) das três amostras. Por outro lado, o comportamento não Newtoniano é devido ao alinhamento das cadeias da HPAM na direção do fluxo e a perturbação das interações HPAM–GO, causada pelas forças de cisalhamento à medida que a taxa aumentou, o que explica a queda da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Já em meios altamente salinos ( $I = 0,6762 \text{ M}$ ), não foi evidenciado um comportamento Newtoniano em baixas de taxas de cisalhamento. Pelo contrário, comportamentos pseudoplásticos foram predominantes ao longo da variação da taxa de cisalhamento e os valores de viscosidade dos três sistemas foram consideravelmente afetados quando em presença de meios altamente salinos. Esses resultados sugerem que a presença de contra-íons ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) perturbaram o sistemas HPAM e HPAM–GO. Essa perturbação pode ser explicada a partir da ideia de que os grupos eletrólitos das HPAM e os grupos ionizados das nanofolhas de GO, são blindados por esses contra-íons presentes no meio. Esse fenômeno de blindagem causa efeitos indesejados como: contração e diminuição do raio hidrodinâmico das HPAM, diminuição da carga superficial das HPAM, agregação de nanofolhas de GO, alinhamento e direcionamento das cadeias das HPAM e das nanofolhas de GO, fraca ou desprezível interação entre as HPAM e o GO, entre outros.

Em relação a temperatura, foi evidenciada a grande influência deste parâmetro na resposta reológica dos sistemas preparados. Como já explicado nos subitens 1.5.1 e 1.6.2 e como reportado por vários autores nos subitens 1.6.3 e 1.6.4<sup>81,90,91,93,94</sup>, o aumento da temperatura nos sistemas provoca uma significativa diminuição na resistência ao fluxo, devido ao aumento da taxa de hidrólise das HPAM, evidenciada nas respostas reológicas estudadas. No entanto, os resultados obtidos neste estudo reológico, associados à adição de pequenas quantidades de GO em fluidos do AM–co–AA, mostram que os sistemas preparados têm potencial para mitigar as limitações térmicas e químicas das HPAM. Os resultados obtidos motivam à continuidade de trabalho e desenvolvimento de formulações químicas e rotas de preparo que permitam obter NF com propriedades térmicas e reológicas superiores.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a produção e estabilidade coloidal de NF de GO produzidos a partir do método de Hummers modificado e as propriedades reológicas de fluidos de copolímero de acrilamida puro e aditivado com duas concentrações de GO (1 e 5 ppm). O trabalho foi dividido em três etapas, sendo a primeira correspondente à produção e caracterização de NF de GO. Em seguida foi estudada a estabilidade coloidal dos NF de GO preparados em função do tempo de repouso e finalmente foram investigadas as respostas reológicas quando GO é adicionado à fluidos de copolímeros do AM-co-AA.

Diferentes desafios foram enfrentados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, dentre os quais vale a pena destacar a metodologia para a secagem do GO após a síntese e sua posterior redispersão, o preparo da solução mãe de GO e o preparo dos NF contendo copolímeros do AM-co-AA e GO. Além disso, a padronização e os parâmetros dos testes reológicos foram outro grande desafio cuja superação permitiu entender em detalhe o funcionamento do Reômetro e os fenômenos reológicos acontecendo quando as amostras foram submetidas ao cisalhamento. Finalmente, novos desafios e propostas foram surgindo ao longo do desenvolvimento deste trabalho e que com certeza servirão como perspectivas para os trabalhos futuros do grupo.

As caracterizações de microscopia permitiram comprovar a morfologia e estrutura das nanofolhas de GO. A partir de imagens de MFA foi possível encontrar que o GO preparado apresenta uma média de 2 camadas gráficas. Por outro lado, imagens de MET e MEV permitam observar a morfologia enrugada e fina das nanofolhas de GO com tamanhos laterais da ordem de alguns micrometros. Além disso, caracterizações térmicas mostraram o alto grau de modificação química do GO (30%) preparado, comprovando assim seu alto caráter hidrofílico. Caracterizações por DRX e espectroscopias de FTIR e de RAMAN, permitiram estudar as mudanças estruturais por causa da inserção de defeitos na superfície dos NMC e confirmar a presença de funções oxigenadas introduzidas ao longo do tratamento químico, mediante a análise das bandas e picos característicos.

Resultados de espectroscopia na região UV-VIS, espalhamento de luz dinâmico e mobilidade eletroforética, foram obtidos com o intuito de avaliar a estabilidade coloidal de NF de GO. Foi evidenciado o alto caráter hidrofílico do GO quando em suspensão aquosa, mesmo após 90 dias de repouso. Espectros de UV-VIS mostraram uma queda na absorbância de apenas 4% no dia

90 para NF de GO. Medidas de espalhamento de luz dinâmico mostraram uma queda de 56% no tamanho aparente de partícula devido ao aumento das interações das funções oxigenadas presentes no GO com o meio contínuo, o que resulta em um aumento nas repulsões eletrostáticas na dupla camada elétrica, sugerindo que o GO em suspensão aquosa apresenta uma tendência a aumentar o seu grau de dispersão com o passar do tempo. A alta estabilidade coloidal e a tendência a aumentar o grau de dispersão foi confirmada também pelas curvas de distribuição de potencial zeta, nas quais foi possível observar a alta densidade de carga superficial (-64,2 mV) mesmo após 90 dias de repouso.

Finalmente, foi estudada a influência da adição de GO em sistemas fluidos aquosos de copolímeros do AM-co-AA, variando parâmetros como a temperatura, concentração de GO e a força iônica do meio contínuo. Foi evidenciado que a adição de pequenas quantidades de GO na solução polimérica, levou a ganhos na viscosidade em determinadas condições, principalmente em sistemas não salinos à 70°C. Foi evidenciado tanto o comportamento Newtoniano como sua transição para não Newtoniano, em diferentes faixas de taxa de cisalhamento. Por outro lado, o comportamento tixotrópico foi predominante em todos os sistemas preparados, quando cisalhados sob um esforço constante ao longo do tempo. Foi observado o grande efeito da temperatura e força iônica na rápida queda da viscosidade dos sistemas preparados. Além disso, a resposta elástica ( $G'$ ) dos sistemas foi predominante sobre a resposta viscosa ( $G''$ ) na faixa de frequência angular proposta, fato que sugere que os NF de copolímero do AM-co-AA contendo GO são potenciais candidatos como agentes de recuperação de petróleo.

É importante destacar que o GO (em pó e em solução) produzido a partir do método de Hummers modificado desenvolvido no grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, representa um NMC de alta qualidade estrutural e morfológica, além de boas propriedades elétricas, mecânicas e alta estabilidade coloidal quando em suspensão. Dito isso, o GO produzido se apresenta como um potencial candidato para as múltiplas aplicações no setor de energia. Por outro lado, as metodologias de preparo para os diferentes sistemas contendo HPAM e GO desenvolvidas neste trabalho permitiram solucionar os problemas de agregação e sedimentação de GO evidenciado durante os processos de agitação mecânica.

## 6. PERSPECTIVAS

As perspectivas deste trabalho incluem a implementação de técnicas e testes que permitam complementar a investigação sobre a estabilidade coloidal do GO em suspensão. Dentre os estudos a implementar sugere-se, entre outros, estudar a variação da energia de interação de DLVO em função da distância entre nanofolhas de GO e a variação da concentração crítica de coagulação em função do pH de NF de GO, variando parâmetros como a temperatura e salinidade do meio contínuo. Além disso, tem-se como perspectiva aumentar o tempo de estudo da estabilidade coloidal dos NF de GO, de 90 para 180 e, tal vez 360 dias, a fim de gerar um amplo panorama das interações eletrostáticas do sistema GO-água em função do tempo.

Em relação à os NF do AM-co-AA, contempla-se continuar trabalhando nos múltiplos desafios propostos, procurando alternativas que permitam aumentar os rendimentos e desempenho dos sistemas, melhorar a relação custo/benefício e contribuir na transferência das tecnologias desenvolvidas no grupo para a indústria. Dentre as perspectivas a considerar, uma segunda etapa de modificação química do GO ou a adição de surfactantes, se apresentam como boas alternativas, a fim de conseguir uma melhor interação físico-química entre a fase coloidal e a matriz polimérica, com o objetivo de obter maiores ganhos na viscosidade do sistema NP-água-HPAM. Do ponto de vista reológico, deve-se aprofundar os testes oscilatórios, a fim de poder estudar em detalhe as mudanças estruturais e respostas reológicas dos sistemas HPAM-água e NP-água-HPAM quando submetidos a diferentes esforços de cisalhamento e tensão.

Finalmente, o autor e seus colaboradores esperam poder contribuir com este trabalho, à geração, otimização e desenvolvimento de novas rotas e metodologias que ajudem à solução dos múltiplos desafios que a ciência e a tecnologia oferecem no dia a dia, tanto nos laboratórios de pesquisa como nas indústrias.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BP plc. BP Energy Outlook 2035. 2015; [www.bp.com/energyoutlook](http://www.bp.com/energyoutlook).
2. BP plc. BP Energy Outlook. Country and regional insights - Brazil. 2017; [www.bp.com/energyoutlook](http://www.bp.com/energyoutlook).
3. Empresa de Pesquisa Energética - EPE / Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2016. Relatório Síntese. Ano base 2015. 2016; <https://ben.epe.gov.br/>.
4. Enerdata. Intelligence + Consulting. Global Energy Statistical Yearbook 2016. 2016; <https://yearbook.enerdata.net/>.
5. Taniguchi N. On the basic concept of nanotechnology. Paper presented at: Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering 1974.
6. Feynman RP. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*. 1960;23(5):22-36.
7. Saidur R, Leong K, Mohammad H. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2011;15(3):1646-1668.
8. Mostofizadeh A, Li Y, Song B, Huang Y. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. *Journal of nanomaterials*. 2011;2011:16.
9. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318(6042):162-163.
10. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354(6348):56-58.
11. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*. 2004;306(5696):666-669.
12. Hermida-Merino C, Perez-Rodriguez M, Pineiro MM, Pastoriza-Gallego MJ. Evidence of viscoplastic behavior of exfoliated graphite nanofluids. *Soft Matter*. 2016;12(8):2264-2275.
13. Tesfai W, Singh P, Shatilla Y, Iqbal MZ, Abdala AA. Rheology and microstructure of dilute graphene oxide suspension. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013;15(10):1989.
14. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature materials*. 2007;6(3):183-191.
15. Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*. 2010;22(35):3906-3924.
16. Thakur VK, Thakur MK. *Chemical functionalization of carbon nanomaterials: Chemistry and applications*. CRC Press; 2015.
17. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*. 2008;8(3):902-907.
18. Ribeiro H, da Silva WM, Neves JC, et al. Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy. *Polymer Testing*. 2015;43:182-192.
19. Dai L, Chang DW, Baek JB, Lu W. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *small*. 2012;8(8):1130-1166.
20. Bolotin KI, Sikes K, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 2008;146(9):351-355.
21. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'Homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters*. 2008;8(1):36-41.
22. Wallace PR. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947;71(9):622-634.
23. McClure J. Diamagnetism of graphite. *Physical Review*. 1956;104(3):666.
24. Emtsev KV, Bostwick A, Horn K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*. 2009;8(3):203-207.

25. Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*. 2008;9(1):30-35.
26. Zhu Y, James DK, Tour JM. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. *Advanced Materials*. 2012;24(36):4924-4955.
27. Behabtu N, Lomeda JR, Green MJ, et al. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene. *Nature nanotechnology*. 2010;5(6):406-411.
28. Ribeiro H, Silva WM, Rodrigues M-TF, et al. Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. *Journal of Materials Science*. 2013;48(22):7883-7892.
29. Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*. 2008;3(9):563-568.
30. Notarianni M, Liu J, Vernon K, Motta N. Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage. *Beilstein journal of nanotechnology*. 2016;7(1):149-196.
31. Owens DK, Wendt R. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*. 1969;13(8):1741-1747.
32. Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859;149:249-259.
33. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1898;31(2):1481-1487.
34. Hofmann U, König E. Untersuchungen über graphitoxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1937;234(4):311-336.
35. Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339-1339.
36. Timm RA, Kisner A, Bassetto VC, Kubota LT. Critical view on graphene oxide production and its transfer to surfaces aiming electrochemical applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2014;14(9):6478-6496.
37. Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013;64:225-229.
38. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*. 2010;4(8):4806-4814.
39. Viana MM, Lima MC, Forsythe JC, et al. Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015;26(5):978-984.
40. Hiemenz PC. *Principles of colloid and surface chemistry*. Vol 188: M. Dekker New York; 1986.
41. Li D, Mueller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*. 2008;3(2):101-105.
42. Everett D. *Basic Principles of Colloid Science*: Royal Soc. *Chem: London*. 1988:156.
43. Junior MJ, Varanda LC. O mundo dos colóides. *Química nova na escola*. 1999;9:9-13.
44. Myers D. *Surfaces, interfaces and colloids*. Wiley-Vch New York etc.; 1990.
45. Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochim URSS*. 1941;14(6):633-662.
46. Verwey E. Theory of the stability of lyophobic colloids. *The Journal of Physical Chemistry*. 1947;51(3):631-636.
47. Hontoria-Lucas C, Lopez-Peinado A, López-González JdD, Rojas-Cervantes M, Martin-Aranda R. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. *Carbon*. 1995;33(11):1585-1592.
48. Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis MG, Strano MS, Coleman JN. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*. 2013;340(6139):1226-1229.

49. Moazzami Gudarzi M. Colloidal Stability of Graphene Oxide: Aggregation in Two Dimensions. *Langmuir*. 2016.
50. Sharma AK, Tiwari AK, Dixit AR. Rheological behaviour of nanofluids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;53:779-791.
51. Chol S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME-Publications-Fed*. 1995;231:99-106.
52. Sadeghinezhad E, Mehrali M, Saidur R, et al. A comprehensive review on graphene nanofluids: recent research, development and applications. *Energy Conversion and Management*. 2016;111:466-487.
53. Yu W, Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:1.
54. Kamal MS, Sultan AS, Al-Mubaiyedh UA, Hussein IA. Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems. *Polymer Reviews*. 2015;55(3):491-530.
55. Speight JG. *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition*. CRC Press; 2014.
56. Parafita JWA. *Análise Paramétrica do Método de Injeção Alternada de Água e CO<sub>2</sub>(WAG) em Reservatórios de Petróleo*: Centro de Tecnologia, Centro de Ciências Exatas e da Terra., Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2014.
57. Curbelo FDS. *Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos*: Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química., Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2006.
58. Speight JG. *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Elsevier Science; 2016.
59. Speight JG. Upgrading heavy oils and residua: the nature of the problem. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1984;19:515-527.
60. Muggeridge A, Cockin A, Webb K, et al. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Phil Trans R Soc A*. 2014;372(2006):20120320.
61. Thomas S. Enhanced oil recovery-an overview. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*. 2008;63(1):9-19.
62. Kulkarni MM, Rao DN. Experimental investigation of miscible and immiscible Water-Alternating-Gas (WAG) process performance. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2005;48(1):1-20.
63. Thomas S, Ali SF. Status and assessment of chemical oil recovery methods. *Energy sources*. 1999;21(1-2):177-189.
64. Manrique EJ, Muci VE, Gurfinkel ME. EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States. Paper presented at: SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery 2006.
65. Alvarado V, Manrique E. Enhanced oil recovery: an update review. *Energies*. 2010;3(9):1529-1575.
66. Sandiford B. Laboratory and field studies of water floods using polymer solutions to increase oil recoveries. *Journal of Petroleum Technology*. 1964;16(08):917-922.
67. Han M, AlSofi A, Fuseni A, Zhou X, Hassan S. Development of chemical EOR formulations for a high temperature and high salinity carbonate reservoir. Paper presented at: IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference 2013.
68. Taylor KC, Nasr-El-Din HA. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1998;19(3):265-280.



69. da Carvalho Santos JS, Duarte MML, da Barros Neto EL. Effects of Temperature and Concentration on the Rheological Behavior of Polyacrylamide-Based Polymers. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2014;8(5).
70. Cheraghian G, Khalilinezhad S. Effect of nanoclay on heavy oil recovery during polymer flooding. *Petroleum Science and Technology*. 2015;33(9):999-1007.
71. Cheraghian G, Nezhad SSK, Kamari M, Hemmati M, Masihi M, Bazgir S. Effect of nanoclay on improved rheology properties of polyacrylamide solutions used in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2015;5(2):189-196.
72. Mansour AM, Al-Maamari RS, Al-Hashmi AS, Zaitoun A, Al-Sharji H. In-situ rheology and mechanical degradation of EOR polyacrylamide solutions under moderate shear rates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2014;115:57-65.
73. Rashidi M. *Physico-Chemistry Characterization of Sulfonated Polyacrylamide Polymers for Use in Polymer Flooding*: Centre for Integrated Petroleum Research, Department of Chemistry., University of Bergen; 2010.
74. Gaillard N, Sanders DB, Favero C. Improved oil recovery using thermally and chemically protected compositions based on co-and ter-polymers containing acrylamide. Paper presented at: SPE Improved Oil Recovery Symposium2010.
75. Levitt D, Pope GA. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. Paper presented at: SPE Symposium on Improved Oil Recovery2008.
76. Sultan Kedir A, Seland JG, Skauge A, Skauge T. Re-entrant transition of aluminum-crosslinked partially hydrolyzed polyacrylamide in a high salinity solvent by rheology and NMR. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133(33).
77. Osswald TA, Rudolph N. *Polymer Rheology: Fundamentals and Applications*. 2015.
78. Shaw MT. *Introduction to polymer rheology*. John Wiley & Sons; 2012.
79. Kontopoulou M. *Applied polymer rheology: polymeric fluids with industrial applications*. John Wiley & Sons; 2011.
80. Bretas RE. *Reologia de polímeros fundidos*. Editora da UFSCar; 2005.
81. Yang M-H. The rheological behavior of polyacrylamide solution II. Yield stress. *Polymer testing*. 2001;20(6):635-642.
82. Kulicke W-M, Kniewske R, Klein J. Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. *Progress in polymer science*. 1982;8(4):373-468.
83. Chelaru C, Diaconu I, Simionescu I. Polyacrylamide obtained by plasma-induced polymerization for a possible application in enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin*. 1998;40(6):757-764.
84. Zhong C, Luo P, Ye Z, Chen H. Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin*. 2009;62(1):79-89.
85. Gou S, Luo S, Liu T, et al. A novel water-soluble hydrophobically associating polyacrylamide based on oleic imidazoline and sulfonate for enhanced oil recovery. *New Journal of Chemistry*. 2015;39(10):7805-7814.
86. El-hoshoudy A, Desouky S, Alsabagh A, Betiha M, MY E-k, Mahmoud S. Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016.
87. Ye Z, Feng M, Gou S, Liu M, Huang Z, Liu T. Hydrophobically associating acrylamide-based copolymer for chemically enhanced oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;130(4):2901-2911.
88. Sabhapondit A, Borthakur A, Haque I. Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery. *Journal of applied polymer science*. 2003;87(12):1869-1878.

89. Qi L, Wanfen P, Yabo W, Tianhong Z. Synthesis and assessment of a novel AM-co-AMPS polymer for enhanced oil recovery (EOR). Paper presented at: Computational and Information Sciences (ICIS), 2013 Fifth International Conference on 2013.
90. Yang Y, Oztekin A, Neti S, Mohapatra S. Characterization and convective heat transfer with nanofluids. Paper presented at: ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference 2011.
91. Dhar P, Ansari MHD, Gupta SS, et al. Percolation network dynamicity and sheet dynamics governed viscous behavior of polydispersed graphene nanosheet suspensions. *Journal of nanoparticle research*. 2013;15(12):1-12.
92. Moghaddam MB, Goharshadi EK, Entezari MH, Nancarrow P. Preparation, characterization, and rheological properties of graphene–glycerol nanofluids. *Chemical engineering journal*. 2013;231:365-372.
93. Kole M, Dey T. Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(8):084307.
94. Li P, Zheng Y, Wu Y, Qu P, Yang R, Zhang A. Nanoscale ionic graphene material with liquid-like behavior in the absence of solvent. *Applied Surface Science*. 2014;314:983-990.
95. Kazi SN, Badarudin A, Zubir MNM, et al. Investigation on the use of graphene oxide as novel surfactant to stabilize weakly charged graphene nanoplatelets. *Nanoscale research letters*. 2015;10(1):1.
96. Castro VG, Neves JC, Pereira NM, Assis AL, Montoro LA, Silva GG, Inventors. Processo de obtenção de óxido de grafite e de óxido de grafeno, produtos e usos. 2016.
97. Lima MCFS, do Amparo SZ, Ribeiro H, et al. Aqueous suspensions of carbon black with ethylenediamine and polyacrylamide-modified surfaces: Applications for chemically enhanced oil recovery. *Carbon*. 2016;109:290-299.
98. Konkana B, Vasudevan S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K a measurements. *The journal of physical chemistry letters*. 2012;3(7):867-872.
99. Shahriary L, Athawale AA. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int J Renew Energy Environ Eng*. 2014;2:58-63.
100. Liaros N, Aloukos P, Kolokithas-Ntoukas A, et al. Nonlinear optical properties and broadband optical power limiting action of graphene oxide colloids. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(13):6842-6850.
101. Lopes MC, de Castro VG, Seara LM, Diniz VPA, Lavall RL, Silva GG. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(23).
102. Mai TT, Ha Thuc CN, Thuc HH. Preparation of graphene nano-layer by chemical graphitization of graphite oxide from exfoliation and preliminary reduction. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2015;23(8):742-749.
103. Paredes J, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascon J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 2008;24(19):10560-10564.
104. Ferrari A, Meyer J, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*. 2006;97(18):187401.
105. Thema FT, Moloto MJ, Dikio ED, et al. Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide. *Journal of Chemistry*. 2013;2013:6.
106. Leung W, Axelson D, Van Dyke J. Thermal degradation of polyacrylamide and poly (acrylamide-co-acrylate). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1987;25(7):1825-1846.

107. Rabiee A, Zeynali ME, Baharvand H. Synthesis of high molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamide and investigation on its properties. *Iranian Polymer Journal*. 2005;14(7):603.
108. Karimi S, Esmailzadeh F, Mowla D. Identification and selection of a stable gel polymer to control or reduce water production in gas condensate fields. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2014;21:940-950.
109. Hu X, Yu Y, Hou W, Zhou J, Song L. Effects of particle size and pH value on the hydrophilicity of graphene oxide. *Applied Surface Science*. 2013;273:118-121.
110. Xing Z, Gao N, Qi Y, Ji X, Liu H. Influence of enhanced carbon crystallinity of nanoporous graphite on the cathode performance of microbial fuel cells. *Carbon*. 2017.
111. Zhu D, Wei L, Wang B, Feng Y. Aqueous hybrids of silica nanoparticles and hydrophobically associating hydrolyzed polyacrylamide used for EOR in high-temperature and high-salinity reservoirs. *Energies*. 2014;7(6):3858-3871.
112. Yahaya G, Ahdab A, Ali S, Abu-Sharkh B, Hamad E. Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide. *Polymer*. 2001;42(8):3363-3372.
113. Shawki S, Hamielec A. The effect of shear rate on the molecular weight determination of acrylamide polymers from intrinsic viscosity measurements. *Journal of Applied Polymer Science*. 1979;23(11):3323-3339.
114. Al-Hashmi A, Luckham P, Grattoni C. Flow-induced-microgel adsorption of high-molecular weight polyacrylamides. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013;112:1-6.
115. Spildo K, Sæ El. Effect of Charge Distribution on the Viscosity and Viscoelastic Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide. *Energy & Fuels*. 2015;29(9):5609-5617.

## 8. PARTICIPAÇÕES EM TRABALHOS E EVENTOS DURANTE O MESTRADO

- **Nuncira, V. J. A.**, Amparo, S. Z. S., Soares, M. C. F., Caliman, V., Silva, G. G. Estudo viscosimétrico de suspensões aquosas de copolímeros de acrilamida aditivados com nanotubos de carbono modificados. *XXIX Encontro Regional da SBQ-MG*. Belo Horizonte, 2015.
- **Nuncira-Valencia, J. A.**, Faria, S., Siqueira, E. J., Caliman, V., Silva, G. G. Estabilidade coloidal e propriedades reológicas de nanofluidos de óxido de grafeno com poliacrilamidas sulfonadas. *6º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono*. Curitiba, 2016.
- Siqueira, E. J., **Nuncira-Valencia, J. A.**, Faria, S., Caliman, V., Silva, G. G. Nanofluidos preparados com copolímeros de poliacrilamida e óxido de grafeno ou óxido de grafeno funcionalizado com aminas para recuperação melhorada de petróleo. *6º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono*. Curitiba, 2016.
- Samantha Faria Rodrigues, Eder José Siqueira, **Jesús Andrés Nuncira Valencia**, Vinicius Caliman, Glaura Goulart Silva. Estabilidade de suspensões de óxido de grafeno e propriedades reológicas de nanofluidos com copolímeros de poliacrilamida e ácido acrílico. *XXV Semana de Iniciação Científica UFMG*. Belo Horizonte, 2016.
- **Nuncira-Valencia, J. A.**, Faria, S., Siqueira, E. J., Caliman, V., Silva, G. G. Propriedades reológicas de nanofluidos aquosos de copolímeros de acrilamida e ácido acrílico aditivados com óxido de grafeno. *XXX Encontro Regional da SBQ-MG*. Uberlândia, 2016.