

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Meiriane Cristina Faria Soares Lima

Fluidos com carbono nanoestruturados
modificados com aminas e acrilamida

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEx/DQ 1091

T. 498

Meiriane Cristina Faria Soares Lima

Fluidos com carbono nanoestruturados modificados com aminas e acrilamida

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2015

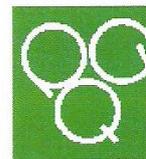
L732f Lima, Meiriane Cristina Faria Soares
2015 Fluidos com carbono nanoestruturados modificados
T com amins e acrilamida [manuscrito] / Meiriane
Cristina Faria Soares Lima. 2015.
[xii], 89 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Amins - Teses 3.
Poliacrilamida - Teses 4. Nanotubos de carbono - Teses
5. Nanotecnologia - Teses I. Silva, Glaura Goulart,
Orientadora II Título.

CDU 043



**"Fluidos com Carbonos Nanoestruturados Modificados com Aminas e
Acrilamida"**

Meiriane Cristina Faria Soares Lima

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Glaura Goulart Silva

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG

Ana Paula C Teixeira

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Fabiano Vargas Pereira

Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Edvaldo Sabadini

Prof. Edvaldo Sabadini
UNICAMP

Harumi Otaguro

Profa. Harumi Otaguro
UFU

Belo Horizonte, 13 de julho de 2015.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação
da Prof^a Dra. Glaura Goulart Silva.

Dedico este trabalho aos meus pais que com seu amor incondicional sempre foram o meu porto seguro e ao meu marido que sempre me apoiou e incentivou.

AGRADECIMENTOS

“A gratidão é um dos sentimentos mais nobres e mais traiçoeiros de que se tem notícia. Nobre por nos tornar melhores e dignos. Traiçoeiro por esbarrar na realidade de nunca fazermos o suficiente por quem faz por nós.”

À professora Dra Glaura Goulart Silva pela competente orientação, discussões e empenho.

Ao professor Dr. Vinícius Caliman pela orientação, empenho, discussões e dedicação.

Ao professor Dr. Pedro Licínio por todo o conhecimento compartilhado, pelas discussões e pela realização das medidas de espalhamento de luz.

Ao Dr Michael S. Wong por ter aberto as portas de seu laboratório na Rice Univesity e por todo suporte oferecido durante o desenvolvimento de meu estágio sanduiche.

Aos meus pais, Meire e Lenito, que com palavras e amor me transmitiram segurança e conforto em todos os momentos.

Ao meu amado Marido, Guilherme, pelo carinho, compreensão, incentivo, apoio e ajuda.

Aos meus irmãos, Juninho e Meirilene, pelo carinho, suporte e palavras de incentivo e ao Juninho pelo auxilio nas discussões de resultados.

Aos alunos de iniciação científica Sthefany, Valter, Ana Luiza e de estágio Suelen e Gelza que tanto contribuíram nas medidas, discussões e tanto me ensinaram com seus questionamentos.

Ao amigo Dr Marcelo Machado Viana pelas discussões, aprendizado conjunto, apoio, incentivo e ensinamentos.

Aos professores Dr Rodrigo Lassarote Lavall e Dra Hallen Daniel Resende Calado pela amizade, pesquisa conjunta em temas paralelos e discussões.

A Dra Silvi Viccini por ter me ensinado a trabalhar com géis poliméricos, pelo convívio agradável e pelo conhecimento compartilhado.

Ao amigo Vinicius Gomide pelo auxilio na redação das patentes.

Ao Dr. Helio Ribeiro pelo auxilio nas medidas de XPS.

A Dra Flávia Cassiola que tanto me incentivou e motivou no início do trabalho.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFMG, Luciana Seara e Douglas Miquita pela paciência, sugestões, disponibilidade e empenho em sempre obter as melhores e mais representativas imagens das amostras.

A todos os amigos do grupo em especial ao João Paulo, Magnovaldo, Felipe, Felipe Medeiros, Marco Túlio, Raquel, Wellington, por toda ajuda e amizade.

Ao professor Dr. José Caetano Machado por ter me ensinado os primeiros passos de uma pesquisa séria e pelo incentivo ao desenvolvimento da minha formação.

As amigas Darliane, Ligiane e Nara pela agradável convivência no laboratório.

As amigas Silvéria e Elizangela pelos conselhos.

A todos que não menciono, mas que acreditaram em mim.

A Petrobras, CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

“Na vida o que aprendemos mesmo é a sempre fazer maiores perguntas”

Guimarães Rosa

I – RESUMO

Os nanomateriais de carbono exibem excelentes propriedades térmicas, elétricas, óticas e mecânicas, por isso têm sido incorporados a materiais convencionais visando à obtenção de materiais com propriedades melhoradas. No entanto eles tendem a se agregar por forças de van der Waals e para que suas propriedades sejam transferidas, eles devem apresentar boa dispersão no meio em que se encontram. Por isso, diversas modificações superficiais foram propostas com o intuito de melhorar sua dispersão.

Esse trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte foi realizado o preparo e caracterização de *carbon black* modificados com etilenodiamina (reação via diazônio) e acrilamida (polimerização *in situ*), bem como ensaios temporais de viscosidade em meio salino a 70 °C. Na segunda parte foi realizado o preparo e caracterização de nanotubos de carbono modificados com tetraetilenopentamina (via reação em micro-ondas) e acrilamida (polimerização *in situ*), e os mesmos ensaios sob as mesmas condições realizados na primeira parte. Todos os fluidos preparados como os nanomateriais obtidos na primeira e segunda parte do trabalho apresentaram uma viscosificação do meio bem como manutenção da mesma e ainda apresentaram aumento na estabilidade a altas taxas de cisalhamento. Esses resultados indicam a possibilidade de aplicação tecnológica dos nanomateriais produzidos na recuperação avançada de petróleo.

Na terceira parte foi realizada também a modificação superficial em *carbon black*, porém com outra amina (dodecilamina) e utilizando-se um outro método (agente de acoplamento). Realizou-se o método por transferência de fase para a obtenção de suspensões aquosas estáveis desse nanomaterial a altas temperaturas e salinidade, aumentando assim a capacidade de processamento do material. O nanomaterial obtido apresentou um excelente fluxo através de uma coluna de arenito, confirmando que essas nanopartículas têm potencial aplicação como nanoreportadoras em reservatórios de petróleo.

Portanto, obteve-se a formulação de uma nova geração de nanofluidos cineticamente estáveis que virão a contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico de novos nanomateriais e processos de extração de petróleo residual.

Palavras chave: fluidos, nanomateriais, poli(acrilamida), *carbon black*, nanotubos de carbono, viscosidade.

II – ABSTRACT

The carbon nanomaterials exhibit excellent thermal, electrical, optical and mechanical properties, so they have been incorporated into conventional materials in order to obtain materials with improved properties. However they tend to aggregate by van der Waals forces and just can transfer their good properties if they show a good dispersion in the matrix. Therefore, various external modifications were proposed with the aim to obtain a better dispersion.

This work was divided in three parts. The first part contain the preparation and characterization of modified carbon black by ethylenediamine (via diazonium reaction) and acrylamide (in situ polymerization) as well as viscosity time tests in saline at 70 °C. The second part was conducted preparation and characterization of modified carbon nanotube by tetraethylenepentamine (via microwave reaction) and acrylamide (in situ polymerization), and the same tests were performed under the same conditions of the first part. All prepared fluids such as nanomaterials obtained in the first and second part showed a viscosification and also showed increased stability at high shear rates. These results indicate the possibility of the nanomaterials produced in technological applications such as enhanced oil recovery.

The third part consists in the carbon black surface modification, however with another amine (dodecylamine) and using another method (coupling agent). The phase transfer was the method performed to obtain stable aqueous suspensions of the nanomaterial at high temperatures and salinity medium. This method increased the processing capacity of the material. The nanomaterial obtained had excellent flow through a sandstone column confirming these nanoparticles have potential application as nanoreporters in oil reservoirs.

So we got up the formulation of a new generation of kinetically stable nanofluids to contribute to the scientific and technological development of new nanomaterials and residual oil extraction processes.

Keywords: fluid, nanomaterials, polyacrylamide, carbon black, carbon nanotubes, viscosity.

III – LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da acrilamida.	1
Figura 2: Estrutura da (a) unidade monomérica da poliacrilamida (PAM), da cadeia polimérica de uma (b) poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), (c) poliacrilamida hidrofobicamente associativa (HAPAM) e (d) poliacrilamida sulfonada.	3
Figura 3: Estrutura do carbon black adaptado de Daud.....	6
Figura 4: (a) Diagrama esquemático de uma camada de carbono individual de grafite chamado grafeno, e como ele pode ser enrolado para formar um nanotubo de carbono adaptado de Machado e (b) estruturas dos NTC adaptado de Thostenson.	7
Figura 5: Ilustração do processo de transferência de fase.	10
Figura 6: Equação de funcionalização do carbon black com etilenediamina (EDA) via diazônio.	13
Figura 7: Esquema da funcionalização do ONTC de paredes múltiplas com tetraetilenopentamina via reator microondas.....	15
Figura 8: Esquema da polimerização da acrilamida (AM) sobre (a) NTC e (b) CB por redução iniciada em superfície.....	16
Figura 9: Esquema do procedimento geral da modificação superficial do CB realizada na Rice.....	17
Figura 10: Processo de transferência de fase das nanopartículas de OCB-DDA (concentração 12,5 ppm) em uma dupla camada de Avel/salmoura e legenda das espécies químicas.	22
Figura 11: Fotografia do viscosímetro utilizado nas medidas de viscosidade.	26
Figura 12: Garrafa inox utilizada no teste de cisalhamento mecânico.	27
Figura 13: Ilustração do teste de avanço adaptado de Hwang.....	28
Figura 14: Curvas (a) TG e (b) DTG para CB, CB-EDA, CB-EDA-AM, EDA e PAM sintetizada sob as mesmas condições.	31
Figura 15: Curva de DSC para a segunda varredura de aquecimento para a amostra CB-EDA-AM.....	32
Figura 16: Espectro na região do infravermelho de CB, CB-EDA e CB-EDA-AM.....	34
Figura 17: Imagens de MET (a) CB, (b) CB-EDA e (c) CB-EDA-AM.....	35
Figura 18: Imagens de AFM (a) CB, (b) CB-EDA, (c) CB-EDA-AM e (d) CB-EDA-AM em 3D para os sistemas secos sob placa de silício a partir de suspensão aquosa.....	36

Figura 19: Espectros XPS das amostras CB, CB-EDA e CB-EDA-AM.	37
Figura 20: Espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação <i>C1s</i> para amostras de (a) CB, (b) CB-EDA e (c) CB-EDA-AM e energia de ligação <i>N1s</i> para as amostras de (d) CB-EDA e (d) CB-EDA-AM.	39
Figura 21: (a) Imagem das dispersões de 1 – CB, 2 - CB-EDA, 3 - CB-EDA-AM após 7 dias de preparo e (b) Imagem dos fluidos aquosos salinos de PAM-AA30% na concentração de 1,0 g L ⁻¹ sem as nanopartículas (0,0% m/m) com CB-EDA e CB-EDA-AM na concentração 0,5% m/m.	40
Figura 22: Gráficos de viscosidade em função do tempo para dispersões em 1,0 g L ⁻¹ PAM-AA30% de CB-EDA em meio (a) aquoso e (b) salino, e dispersões de CB-EDA-AM em meio (c) aquoso e (d) salino. (O dado do 60 ^o dia para o nanofluido salino com CB-EDA (Figura 22 b) foi perdido devido a dificuldades experimentais).	43
Figura 23: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões aquosas de CB-EDA e CB-EDA-AM em meio salino e também na ausência desses nanomateriais.	44
Figura 24: Curvas (a) TG e (b) DTG para NTC, ONTC, ONTC-TEPA, ONTC-TEPA-AM, TEPA e PAM.....	46
Figura 25: Curva de DSC para a segunda varredura de aquecimento para o ONTC-TEPA-AM.	47
Figura 26: Espectros na região do infravermelho do NTC, ONTC, ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM.	49
Figura 27: Imagens de MET (a) NTC, (b) ONTC (c) ONTC-TEPA e (d) (e) ONTC-TEPA-AM.....	50
Figura 28: Espectro XPS das amostras NTC, ONTC, ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM.....	51
Figura 29: Espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação <i>C1s</i> para as amostras de (a) NTC, (b) ONTC, (c) ONTC-TEPA e (d) ONTC-TEPA-AM e na região de energia de ligação <i>N1s</i> para as amostras de (e) ONTC-TEPA e (f) ONTC-TEPA-AM.....	53
Figura 30: (a) Imagem das dispersões de 1 – NTC, 2 - ONTC, 3 - ONTC-TEPA, 4 -ONTC-TEPA-AM após 7 dias de preparo e (b) Imagem dos fluidos aquosos salinos de PAM-AA30% na concentração de 1,0 g L ⁻¹ sem as nanopartículas (0,0% m/m) com ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM na concentração 0,5% m/m.....	54
Figura 31: Gráficos de viscosidade em função do tempo para dispersões em PAM-AA30% 1,0 g L ⁻¹ e de ONTC-TEPA em meio (a) aquoso e (b) salino, e dispersões de ONTC-TEPA-AM em meio (c) aquoso e (d) salino.....	57
Figura 32: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões aquosas de ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM e na ausência de nanomateriais em meio salino.	58

Figura 33: Curva (a) TG e (b) DTG para CB, OCB, OCB-DDA, CB-DDA e DDA.....	60
Figura 34: Pico XPS <i>C1s</i> deconvoluído do (a) OCB e (b) OCB-DDA e pico XPS <i>N1s</i> do (c) OCB-DDA.....	61
Figura 35: Espectro UV–vis para CB, OCB, OCB-DDA, e Avanel em salmoura.....	63
Figura 36: Espectro na região do infravermelho para o CB, OCB, OCB-DDA, e CB-DDA. .	64
Figura 37: Imagens obtidas por MET para o (a) CB, (b) OCB, (c) OCB-DDA e (d) CB-DDA; e histograma dos diâmetros medidos por MET do (e) CB, (f) OCB, (g) OCB-DDA e (h) CB-DDA.	66
Figura 38: Diâmetro hidrodinâmico OCB-DDA em Avanel/salmoura em função da temperatura.	67
Figura 39: Perfil do avanço do OCB-DDA/Avanel/salmoura fluindo através do arenito. O perfil é uma média de 5 experimentos.....	68

IV- LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Preparo dos Fluidos de PAM-AA30% 1,0 g L ⁻¹ não salina.....	20
Tabela 2: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) para o CB, CB-EDA, CB-EDA-AM, EDA e PAM.	33
Tabela 3: Tamanho das partículas da série 1 medido por espalhamento de luz em suspensão aquosa.....	37
Tabela 4: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) para o NTC, ONTC, ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM	48
Tabela 5: Resultados de análise elementar das nanopartículas da série 3	62

V- LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
AM	Acrilamida
AMPS	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico
APS	Persulfato de Amônio
CAN	Nitrato de Amônio e Cério IV
CB	<i>Carbon Black</i>
CB-DDA	<i>Carbon Black</i> Reagido com Dodecilamina
CB-EDA	<i>Carbon Black</i> Modificado com Etilenodiamina
CB-EDA-AM	<i>Carbon Black</i> Modificado com Etilenodiamina e Acrilamida
DCC	Diciclohexilcarboxidiimida
DDA	Dodecilamina
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDA	Etilenodiamina
EOR	Recuperação Avançada de Petróleo
HAPAM	Poliacrilamida Hidrofobicamente Associativa
HPAM	Poliacrilamida Parcialmente Hidrolisada
IV	Infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MVS	Microscopia de Varredura por Sonda
Nanofluidos	Fluidos de poliacrilamida contendo os nanomateriais de carbono
NMC	Nanomateriais de Carbono
NP	Nanopartículas
NTC	Nanotubos de Carbono
OCB	<i>Carbon Black</i> Oxidado
OCB-DDA	<i>Carbon Black</i> Oxidado Modificado com Dodecilamina
ONTC	Nanotubo de Carbono Oxidado
ONTC-TEPA	Nanotubo de Carbono Oxidado Modificado Com Tetraetilenopentamina
ONTC-TEPA-AM	Nanotubo de Carbono Oxidado Modificado com Tetraetilenopentamina e Acrilamida
PAM	Poliacrilamida
PAM-AA30%	Copolímero de Poliacrilamida e 30% de Ácido Acrílico
RAFT	Adição por Transferência de Cadeia Reversível
TEPA	Tetraetilenopentamina
TG	Termogravimetria
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

IV – SUMÁRIO

I – RESUMO	ix
II – ABSTRACT.....	x
III – LISTA DE FIGURAS	xi
IV- LISTA DE TABELAS	xiv
V- LISTA DE ABREVIATURAS	xv
IV – SUMÁRIO	xvi
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Poliacrilamida	1
1.2 - Nanomateriais de carbono	4
1.3 – Nanocompósitos e fluidos.....	7
1.4 – Nanoreportadores	10
2 – OBJETIVOS	12
3 – PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1 – Materiais	12
3.2 – Métodos.....	13
3.2.1 – Sínteses.....	13
3.2.2 – Caracterização	22
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 – Resultados para a série 1.....	29
4.2 – Resultados para a série 2.....	45
4.3 – Resultados para a série 3.....	58
5 - SUMÁRIO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	68
6- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	71
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

8 – APÊNDICES	79
Apêndice I: Viscosidade.....	79
Apêndice II: Colóides	81
9 – ANEXOS.....	86
Anexo I: Mecanismos proposto para as reações realizadas	86
Anexo II: Trabalhos produzidos durante o doutorado.....	88

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Poliacrilamida

A acrilamida (2-propanoamida) é uma molécula polifuncional que contém uma ligação vinílica e um grupo amida (Figura 1). A dupla ligação da acrilamida é susceptível a várias reações químicas, incluindo adição nucleofílica, Diels-Alder e reação via radical livre. Ela também é capaz de se coordenar a alguns íons metálicos através do oxigênio e/ou nitrogênio. A temperatura ambiente é um composto cristalino branco, solúvel em água, álcool e acetona, mas insolúvel em benzeno e heptanos [1].

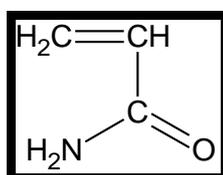


Figura 1: Estrutura da acrilamida.

A acrilamida é utilizada mundialmente para a síntese de poliacrilamida (Figura 2a). A palavra poliacrilamida e o acrônimo "PAM" são termos químicos genéricos que se referem a uma ampla classe de compostos. Há centenas de formulações de PAM. Elas variam quanto ao comprimento da cadeia polimérica, ao número e tipos de substituições de grupos funcionais, bem como quanto à configuração molecular, podendo ser linear ou reticulada. PAM reticuladas são absorventes de água, mas não são solúveis em água. PAM solúveis em água são nominalmente "lineares", embora possam estar enoveladas, quer devido a substituições ao longo da cadeia, ou como resultado de eletrólitos em água que levam à solvatação [2]. Certamente, considerando todos os polímeros solúveis em água de uso comercial, a PAM é a mais usada dentre o grupo dos polímeros sintéticos.

Polímeros solúveis em água são bem conhecidos por suas propriedades de espessamento de soluções aquosas. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) (Figura 2b) contendo ácido acrílico é um exemplo desses polímeros [3]. De modo geral, os valores de viscosidade de soluções de HPAM aumentam à medida que a massa molecular média do polímero aumenta. Entretanto, HPAM de alta massa molecular pode ser degradada irreversivelmente a altas taxas de cisalhamento diminuindo sua viscosidade. Além disso, HPAM é altamente sensível à presença de sais reduzindo drasticamente sua capacidade espessante. Esse efeito é

atribuído às cargas que levam a uma redução na repulsão eletrostática e, portanto a uma expansão menos significativa das cadeias poliméricas em solução. A consequência é um menor volume hidrodinâmico e conseqüentemente menor viscosidade [3].

As poliacrilamidas hidrofobicamente associativas (HAPAM) (Figura 2c), que também são solúveis em água e usadas como agentes espessantes, apresentam grupos hidrofóbicos que em solução salina passam a interagir entre si (se associam) formando uma estrutura em rede de forma reversível sendo capaz de minimizar a exposição do polímero à água aumentando, assim, a sua resistência reológica em solução. Estes polímeros podem ser utilizados como substitutos de HPAM em meio de alta salinidade [4]. Vale ressaltar que, a altas taxas de cisalhamento, a queda de viscosidade (permanente) é menor na HAPAM em relação à HPAM, pois o aumento da viscosidade em soluções de HAPAM é causado pelas interações intermoleculares (grupos hidrofóbicos) [5].

Rashidi [6, 7] relata as poliacrilamidas sulfonadas com grupos AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico) como apresentando maior tolerância aos sais e à presença de íons divalentes bem como maior solubilidade quando comparada a PAM. O efeito de viscosidade e solubilidade dos copolímeros PAM-AMPS (Figura 2d) foi estudado sistematicamente, com variações no grau de sulfonação e de peso molecular. Rashidi relata ainda que os fluidos produzidos com PAM-AMPS com 5% mol de grupos sulfônicos apresentaram maior resistência a 80 °C que a HPAM. Uma limitação do uso desse copolímero em grande escala é ainda seu alto custo.

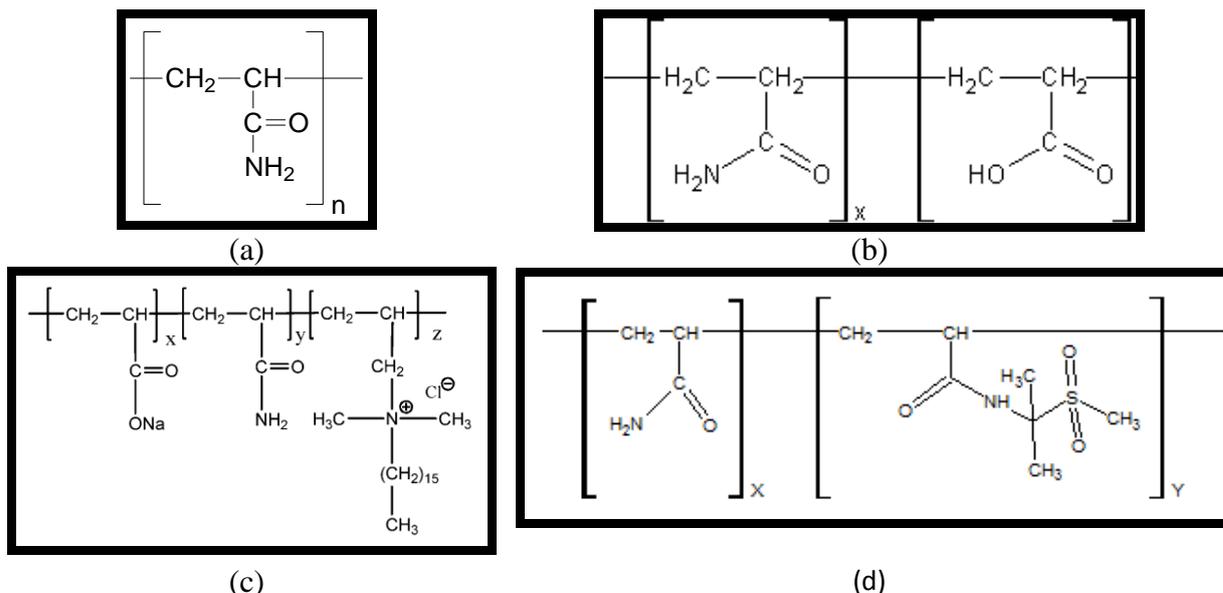


Figura 2: Estrutura da (a) unidade monomérica da poliacrilamida (PAM), da cadeia polimérica de uma (b) poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), (c) poliacrilamida hidrofobicamente associativa (HAPAM) e (d) poliacrilamida sulfonada.

O estudo do comportamento de soluções poliméricas, como as de poliacrilamida, requer uma abordagem diferenciada, uma vez que o tamanho e a conformação da cadeia polimérica influenciarão o comportamento do polímero em solução aquosa. Quando soluções poliméricas estão sujeitas a uma taxa de cisalhamento elevada, ocorre a cisão das cadeias do polímero provocada pela energia mecânica. Um processo de degradação que é dependente da estrutura da cadeia polimérica, massa molecular, concentração do polímero, temperatura, método de preparação e armazenamento de soluções, bem como, do tipo de escoamento. Além disso, os polímeros, em solução aquosa, ainda podem ser degradados térmica e biologicamente [8].

Rho e colaboradores [9] fizeram um estudo da degradação da poliacrilamida em solução aquosa visando sua exploração em sistemas de aquecimento. O resultado mostra que a degradação não é causada apenas pela cisão das cadeias poliméricas em fluxos de cisalhamento, mas também por uma reação de propagação radicalar iniciada pela cisão das cadeias poliméricas.

A PAM tem muitas aplicações, tais como condicionador do solo*, no tratamento de águas residuais, na indústria de cosméticos, nas indústrias têxteis e de papel, nos laboratórios de

* Um condicionador do solo é um produto que é adicionado ao solo para melhorar as qualidades físicas do mesmo. As PAM tornam-se úteis nos processos de floculação, agregação e estabilização da estrutura do solo.

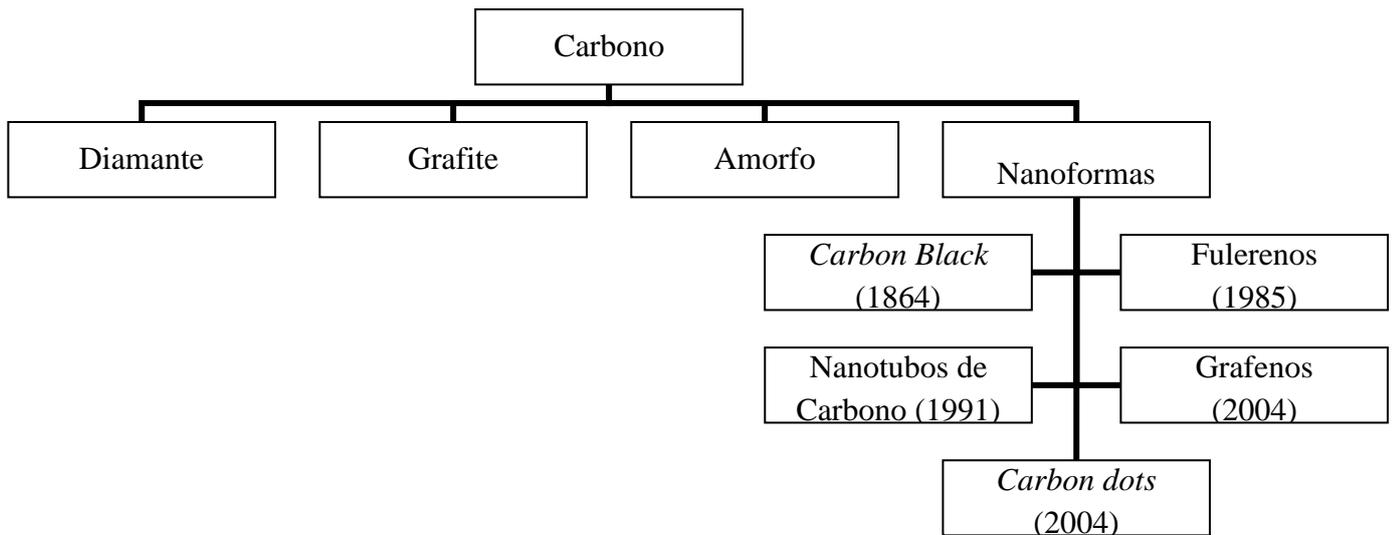
pesquisa para separação de proteínas e outros compostos por electroforese [10, 11] e na recuperação melhorada de petróleo (do inglês EOR – *Enhanced Oil Recovery*) [12]. O principal uso desse polímero em operações de EOR é no aumento da viscosidade da fase aquosa e melhora no arraste de óleo [5] e seu uso tem sido relatado na literatura [13], [14].

A capacidade de espessamento de PAM reside principalmente no seu peso molecular elevado ($> 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) [15]. No entanto, o efeito de poliacrilamidas, usadas em fluxo, não é satisfatório sob as condições de alta temperatura, salinidade ou ambientes oxidativos [16], nesse sentido, novos materiais com alta performance, bem como o uso de técnicas avançadas são fortemente requeridos, seja para reduzir a tensão interfacial óleo-água, aumentar a emulsificação para melhorar a eficiência do deslocamento [17, 18], aumentar resistência ao cisalhamento, salinidade e dureza ou estabilidade a altas temperatura ($> 70 \text{ }^\circ\text{C}$) [19, 20].

1.2 - Nanomateriais de carbono

O termo nanomaterial se refere a materiais com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. Espera-se que os materiais em nanoescala apresentem características e/ou propriedades melhoradas em relação aos materiais, tradicionalmente utilizados, com composição química semelhante. Atualmente esses nanomateriais têm sido utilizados em aplicações tecnológicas e produtos inovadores, incluindo muitos dos produtos finais de consumo, ou seja, são uma promessa considerável em diversas áreas tecnológicas e de setores industriais [21].

O carbono possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ e pode hibridizar-se em sp^3 , sp^2 e sp , o que lhe confere uma multiplicidade de ligações (simples, duplas e triplas) e estruturas (tridimensionais, planares e lineares). Tradicionalmente são conhecidos três tipos de materiais ou formas de carbono: diamante (sp^3), grafite (sp^2) e amorfo (sp^3/sp^2). Nas últimas décadas foram descobertas, ou deu-se ênfase, à exploração de outras estruturas do carbono, agora em nanoescala: fulerenos [22], nanotubos de carbono [23], *carbon dots* [24] e grafenos [25] (Esquema 1).



Esquema 1: Diferentes formas de carbono adaptado de Cao.

Neste trabalho foram utilizados *carbon black* (CB) e nanotubos de carbono (NTC) como nanomateriais de carbono, por isso eles serão descritos a seguir. Alguns materiais que são considerados como nanomateriais hoje, já estão no mercado há bastante tempo. O CB também conhecido como "negro de fumo" é usado na produção industrial desde o século passado. Em 1915, ele foi introduzido como agente de reforço para a produção de pneus de carro gerando um aumento no tempo útil do mesmo [26], e hoje a sua produção anual é superior a 10 milhões de toneladas, ainda principalmente para pneus de carro [26].

O *carbon black* também é largamente utilizado para modificar as propriedades elétricas e óticas do meio onde é dispersado, geralmente matrizes poliméricas [27]. A norma ASTM D3053-04 define CB como um material de engenharia, formado principalmente por carbono elementar, obtido a partir da combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos. Ele possui 90-99% de carbono elementar [28]. Os CB (Figura 3) são formados por partículas primárias esféricas, nódulos, reunidas em uma morfologia aciniforme (em forma de um cacho). Internamente, essas partículas primárias são compostas por camadas turboestráticas (a repetição não segue um padrão definido) de planos gráfiticos. Os principais agregados de CB (também referida como a "estrutura principal") formam estruturas soltas "secundárias" de associações/aglomerações via forças de van der Waals. O ideal é que as estruturas secundárias não permaneçam quando a carga é dispersa na matriz, ou seja, que os aglomerados sejam interrompidos para deixar os agregados individuais na matriz [27].

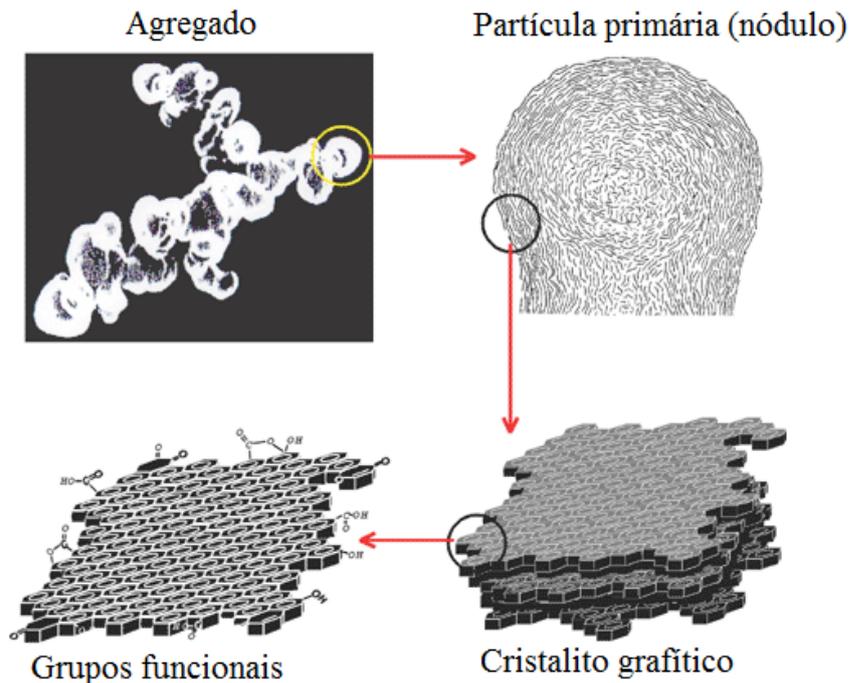


Figura 3: Estrutura do carbon black adaptado de Daud.

O CB é um material versátil que pode ser usado como catalisador [29, 30], adsorvente [31, 32], pigmento preto [33], material condutivo [34], e agente de reforço [35, 36]. Além disso, CB pode ser usado para modificar as propriedades óticas [37], térmicas [38], mecânicas [39], e elétricas [40] dos sistemas onde estão dispersos.

Já os nanotubos de carbono (NTC), desde os estudos de Iijima em 1991 [23], têm gerado enorme atividade em diversas áreas da ciência dos materiais, devido às suas propriedades químicas e físicas sem precedentes. Como exemplo pode-se citar as excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (módulo de Young entre 640 GPa - 1 TPa, resistência à tração de 150 GPa – 180 GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/mK [41]), assim como alta flexibilidade e baixo valor de densidade. Isto possibilita a utilização dos NTC em diversos setores estratégicos que, em combinação com outros materiais, melhora e/ou expande o campo de aplicação de potenciais produtos tecnológicos [42, 43].

Os NTC podem ser entendidos como sendo uma folha de grafeno enrolada, formando um cilindro (tubo) com diâmetro nanométrico (Figura 4a). Eles podem ser classificados de acordo com o número de paredes (Figura 4b) em: paredes simples (conhecidos como SWCNT – do inglês single-walled carbon nanotubes) – apenas uma camada cilíndrica, paredes duplas (DWCNT – double-walled carbon nanotubes) – que consiste de dois cilindros concêntricos e

os de paredes múltiplas (MWCNT – multi-walled carbon nanotubes) – constituído de mais de dois cilindros concêntricos.

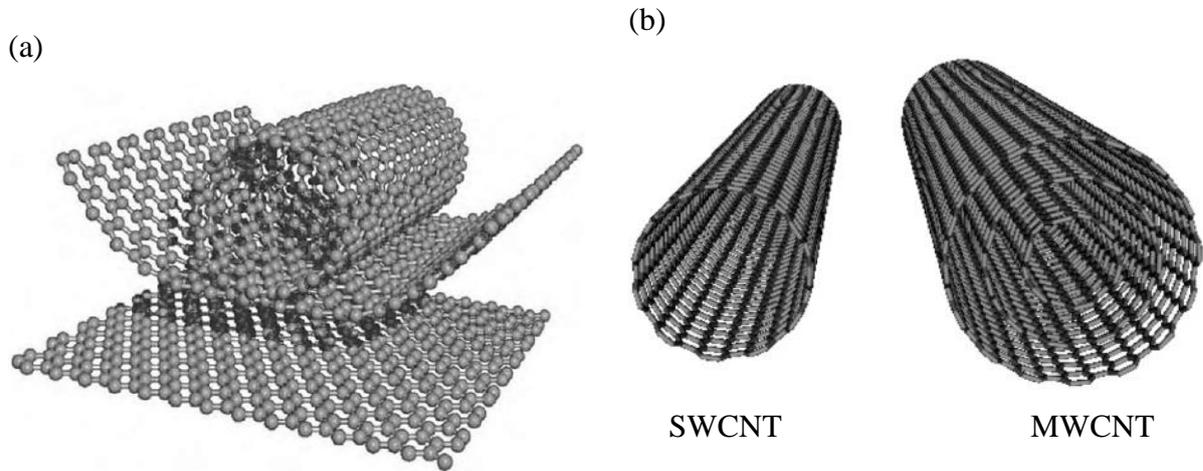


Figura 4: (a) Diagrama esquemático de uma camada de carbono individual de grafite chamado grafeno, e como ele pode ser enrolado para formar um nanotubo de carbono adaptado de Machado e (b) estruturas dos NTC adaptado de Thostenson.

1.3 – Nanocompósitos e fluidos

Diante do vasto potencial dos nanomateriais de carbono (NMC), uma abordagem amplamente empregada nas pesquisas é a de incorporação dos mesmos a materiais convencionais na preparação de nanocompósitos. A transferência das surpreendentes propriedades dos NMC para um compósito é um grande desafio que depende principalmente do grau de dispersão desses NMC e das interações interfaciais entre os mesmos e os componentes do sistema [44-46].

O primeiro nanocompósito polimérico empregando NTC como carga, foi produzido em 1994 por Ajayan e colaboradores [47]. Desde então, diferentes polímeros e nanomateriais de carbono estão sendo utilizados no preparo de compósitos para a produção de diversos produtos com o objetivo de obter ganhos significativos em resistência mecânica e condutividade elétrica, entre outras propriedades [48, 49]. Já os CB, como mencionado anteriormente, vêm sendo incorporados a matrizes, principalmente poliméricas, desde o início do século passado, e ainda hoje, são largamente utilizados [50, 51].

Muitas pesquisas fundamentais sobre nanocompósitos focam na capacidade dos NMC melhorarem as propriedades das matrizes onde são incorporados sendo que para isso, eles devem ter uma boa dispersão no meio. No entanto, os NMC apresentam interações de van der Waals entre eles e, portanto tendem a se agregarem em feixes (NTC) e aglomerados (CB). Sendo assim, diversas modificações superficiais (funcionalizações) têm sido propostas com o intuito de aumentar a interação dos NMC com o meio [52]. Entende-se por funcionalização a ligação de átomos ou moléculas, covalentemente ou não aos NMC. Os NMC funcionalizados têm recebido muita atenção pelo fato desses terem suas propriedades tais como: solubilidade, reatividade e propriedades eletrônicas, modificadas drasticamente em relação ao material original [53].

A funcionalização ou modificação química de NMC tem sido utilizada não somente para melhorar a dispersão em vários solventes, mas também para introduzir especificidade química (para prosseguimento da ligação química com outros compostos) e processabilidade em diferentes ambientes [49, 54]. Os efeitos do tratamento ácido sobre a estrutura e morfologia dos NMC já foram descritos em estudos anteriores [55-57]. NMC oxidados apresentam a vantagem de que podem ser modificados covalentemente levando a ésteres ou amidas através de diferentes rotas sintéticas [58-60]. Já os NMC funcionalizados com grupos amina são amplamente utilizados em materiais compósitos de alto desempenho, estudos biológicos [61], bem como precursores de muitas reações de polimerização. Pei [62] descreveu um processo de polimerização da acrilamida na superfície aminada de NTC utilizando nitrato de amônio e cério IV. Outros métodos para a adição de PAM ao NTC foram descritos por Wang et al [63] através de um método de adição de um fragmento de cadeia - RAFT (do inglês reversible addition-fragmentation chain transfer) e por Tasis et al [64] via radical redox.

Fluidos de poliacrilamidas, como mencionado anteriormente, têm sido largamente estudados para injeção em reservatórios, principalmente porque esse polímero aumenta a viscosidade da fase aquosa [5]. Um dos problemas encontrados é a quebra das moléculas poliméricas sob altas taxas de cisalhamento, produzindo decréscimo indesejado da viscosidade. Os NMC são compostos resistentes e com dimensionalidade reduzida, características que podem promover uma interação otimizada entre água e óleo e modificar de forma controlada o comportamento de fluidez em condições severas. Uma modificação superficial dos NMC deve levar à

produção de nanofluidos com dispersão estável em água, com viscosidade superior e modulada em função de tipo e concentração do NMC, por exemplo.

As características macroscópicas de suspensões fluidas, incluindo a sua reologia e comportamento de fase, são governadas pelas interações entre polímeros e partículas em suspensão. Os efeitos individuais de polímeros, surfactantes ou partículas, agindo na ausência de outros componentes, são razoavelmente bem entendidos, porém as interações multicomponentes que dominam as formulações de fluidos complexos estão apenas começando a ser abordadas de uma forma sistemática [4, 65].

A intensidade das forças de atração e repulsão entre as partículas e as partículas e o meio pode ser modificada pela adição de dispersantes, ligações de cadeias ou grupos orgânicos que dificulta a precipitação das nanopartículas por efeito estérico. Ainda pelo uso de polímeros polieletrólitos em que a repulsão entre as partículas se toma extremamente efetiva, por efeito eletroestérico. É possível controlar as cargas tanto nos NMC como nas PAM pela escolha adequada de grupos ligados a estes componentes. No caso de PAM catiônicas, grupos carboxila (-COOH) ligados aos NMC podem ser a escolha adequada enquanto para PAM aniônicas, grupos amino podem ser utilizados (-NH₂), já que nestes casos as trocas protônicas com a água podem ser suficientes para a geração de grupos carregados que permitam interações iônicas por efeito eletrostático. Sendo assim, todos esses efeitos poderão ser rapidamente regenerados em condições de altas taxas de cisalhamento, fazendo com que a viscosidade do fluido seja mantida sob certas condições severas (APÊNDICE II).

Prever a influência da composição nas propriedades do todo, como o comportamento de fase (dispersão e estabilidade) e reologia (comportamento no escoamento ou deformação) continua a ser um desafio [17]. Esse permanece na elaboração de dispersões de NMC e PAM estáveis, por meio de um controle eficiente da interface entre os componentes, que apresentem superioridade reológica em comparação aos polímeros puros encontrados comercialmente para EOR.

1.4 – Nanoreportadores

Nanoreportadores são nanomateriais com capacidade de sinalizar e detectar petróleo para a exploração bem como para a caracterização de reservatórios. Eles devem exibir a capacidade de serem suspensos em condições comuns dos reservatórios, ou seja, em meio salino (água do mar) e temperatura elevada ($\sim 70^\circ\text{C}$). Nanopartículas de CB que apresentam uma dispersão estável em soluções salinas, têm sido estudadas como nanoreportadoras para a detecção de hidrocarbonetos em campos petrolíferos [66].

A aplicação desse material depende de sua dispersão; no entanto, ele exibe uma forte tendência a se auto-agregar, e a preparação de dispersões estáveis do material em solventes orgânicos [66] ou em polares como a água [67] é um desafio. Sendo assim, a superfície do CB tem sido funcionalizada para permitir interações favoráveis entre ele e o meio [66]. Essas modificações têm sido realizadas via oxidação [56], diazônio [68], adsorção de surfactante [69], polimerização ou encapsulamento [70] e podem fazer com que o CB se disperse sem que haja um aumento significativo no tamanho da partícula. A mesma partícula pode se dispersar de maneira estável tanto em meio polar como apolar. A adição de grupo orgânico à superfície do CB permite dispersão em solventes apolares, mas não em aquosos. No entanto, essa mesma nanopartícula modificada pode se dispersar em água através da formação de uma bicamada com surfactantes (Figura 5) pelo método de transferência de fases [71].

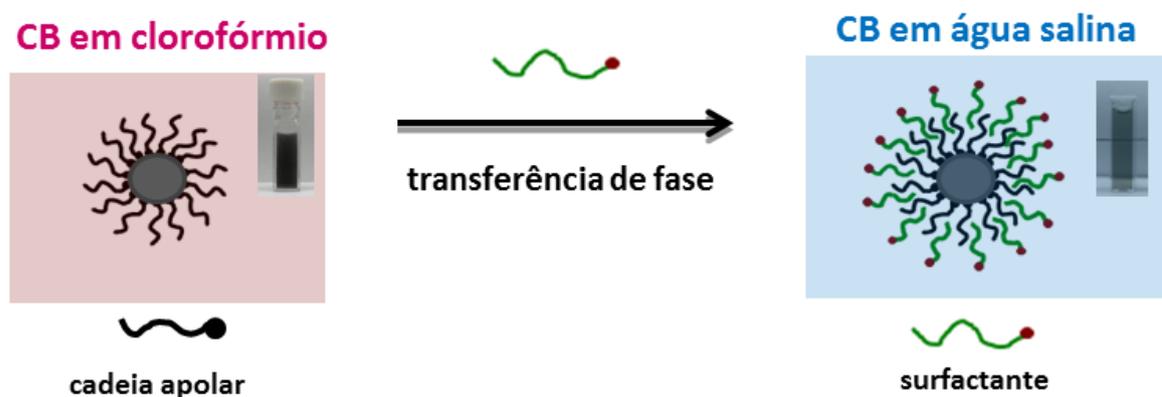


Figura 5: Ilustração do processo de transferência de fase.

Além do uso em exploração de petróleo e caracterização de reservatórios, suspensões aquosas de nanopartículas (NP) em geral podem ser aplicadas em vários campos, tais como medicina [72], catálise [73], e remediação ambiental [74]. Quando essas NPs são sintetizadas

diretamente em meio aquoso, obtém-se um material com pouco controle em termos de tamanho e mais polidisperso refletindo numa redução das propriedades em nanoescala. Para superar essas limitações, NPs têm sido sintetizadas em solventes orgânicos, pois isso tem permitido um melhor controle de tamanho e obtenção de um material monodisperso [75-77]. Uma vez sintetizadas, é importante que haja um meio de transferir as NPs da fase orgânica para a fase aquosa [78].

Numa abordagem iniciada por Fan e colaboradores [79], solvente orgânico que continha NPs foi misturado a água e surfactante formando uma emulsão. Essa emulsão foi aquecida e o solvente orgânico evaporado (auxiliado por vácuo ou tratamento térmico). Nesse processo, surfactantes formavam bicamadas com grupos hidrofóbicos originais das NPs e os tornava dispersos em água [80]. Esta rota é limitada devido à baixa eficiência na transferência e por haver a formação de agregados. O grupo do Dr Wong [81] fez uma modificação simples ao processo que consiste na adição da fase orgânica em água salina durante a etapa de formação da emulsão isso faz com que a temperatura de ebulição da água aumente e conseqüentemente permite o uso de surfactantes cujos pontos de nuvem sejam maiores. Através desse método, a transferência de fase foi melhorada e as NPs encontradas separadamente.

De acordo com a aplicação desejada do nanomaterial, deve-se selecionar um surfactante com estabilidade a degradação prolongada, a temperaturas acima de 70 °C. Geralmente isso é conseguido com um agente tensoativo contendo alto grau de etoxilação, pois esse último permite aumentar o ponto de nuvem [82]. Nesse sentido, o surfactante híbrido Avanel S150 CGN, um surfactante estendido, com uma estrutura molecular de $C_{12-15}(EO)_{15}SO_3^-Na^+$, que tem uma parte não iônica (EO) e grupos aniônicos (SO_3^-) na mesma molécula torna-se interessante. Esses surfactantes híbridos foram recentemente sintetizados por empresas petrolíferas, tais como Shell e BASF para a recuperação avançada de petróleo (EOR) em reservatórios cujas forças iônicas ($1-3 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ou KCl) e temperaturas (até 120 °C) são extremas [83]. O componente não iônico do agente tensoativo promove a estabilidade em meio salino, enquanto que o componente aniônico promove a estabilidade térmica [84].

Para ser utilizado como nanoreportador, o material obtido deve possuir distribuição uniforme de tamanho e dimensões nanométricas, além de apresentar boa estabilidade térmica em meio salino, não se auto-agregar, por essa razão justifica-se o uso de surfactantes com o objetivo de formar micelas mistas e ainda promover estabilidade do nanomaterial.

2 – OBJETIVOS

- Elaborar NMC do tipo CB e NTC com superfície modificada por etilenodiamina, tetraetilenopentamina, dodecilamina ou acrilamida. Caracterizar os NMC do ponto de vista estrutural e morfológico.
- Estudar, em função da concentração, temperatura, meio e cisalhamento o comportamento reológico dos NMC preparados em suspensões aquosas (nanofluidos) com a presença de polímeros de acrilamida em mistura.
- Obter nanofluidos com propriedades reológicas melhoradas em relação a poliácridamida tradicionalmente utilizada em recuperação avançada de petróleo.
- Preparar dispersões estáveis do NMC tanto em meio apolar como em meio aquoso e fazer testes que indique uma possível aplicação do material como nanoreportador.

Uma parte desse trabalho foi realizado no departamento de química da UFMG onde fez-se o estudo dos nanofluidos de poliácridamida e uma outra parte no departamento de engenharia química e biomolecular da Rice University, Houston - EUA durante um estágio sanduiche da aluna onde foi feito o estudo dos nanoreportadores. Por isso, durante a parte experimental e até mesmo nos resultados será discriminado o local onde foi realizado o procedimento em questão.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais

Carbon black (Black Pearls 2000) foi adquirido da empresa Cabot Corporation e *carbon black* (Monarch 1100), também da empresa Cabot Corporation, foi utilizado na Rice University. Os nanotubos utilizados foram fornecidos pelo departamento de física da UFMG, são de paredes múltiplas e possuem 95% de pureza. O copolímero de poliácridamida com 30% de ácido acrílico (PAM-AA30%) utilizado foi da Flopan cuja \overline{M}_v é $1,4 \times 10^7$ g mol⁻¹. Os

reagentes etilenodiamina (EDA), tetraetilenopentamina (TEPA), nitrito de sódio (NaNO_2), acrilamida, nitrato de amônio de cério IV (CAN), dodecilamina (DDA), diciclohexilcarboxidiimida (DCC) e persulfato de amônio (APS) utilizados são da marca Aldrich. N,N-dimetilformamida (DMF), acetona e etanol são da marca Synth, o nitrito de sódio da marca Vetec e o ácido sulfúrico e ácido nítrico da marca FMaia. O ácido sulfúrico (98%) utilizado na Rice foi obtido da Fischer. Os sais KCl e NaCl foram adquiridos da Synth, KBr da Sigma-Adrich, Na_2SO_4 da Vetec, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da Reagen e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da Dinâmica Contemporânea. AvanelS 150 CGN surfactant ($\text{C}_{12-15}(\text{EO})_{15}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) foi adquirido da BASF. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Sínteses

3.2.1.1 – Funcionalização do *carbon black* com etilenodiamina - via diazônio

A funcionalização do CB (Figura 6) foi conduzida segundo o método descrito por Tour e colaboradores [85]. Pesou-se 100 mg do *carbon black* e 2,3 g de nitrito de sódio que foram adicionados em um balão reacional juntamente com 2,25 mL de etilenodiamina. Já sob agitação e a $60\text{ }^\circ\text{C}$ foram gotejados 2,1 mL de ácido sulfúrico concentrado. A pasta formada ficou sob agitação por 1 h. Após resfriada, lavou-se a amostra com DMF até a solução ficar descolorida (aproximadamente 200 mL) e com água deionizada (aproximadamente 200 mL). Filtrou-se a mistura. A amostra final foi seca em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h. A amostra obtida foi chamada CB-EDA e obteve-se 114 mg do material produzido (proposta de mecanismos em anexo).

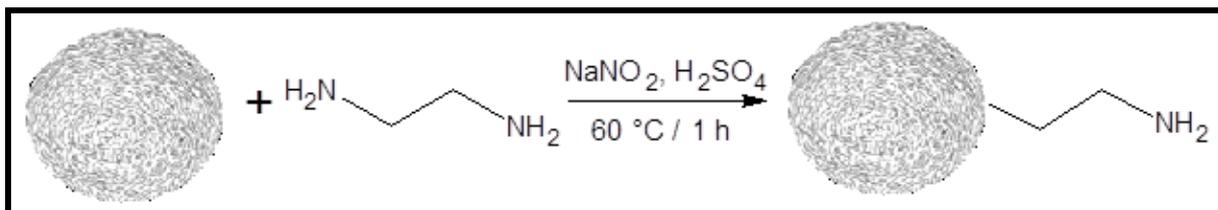


Figura 6: Equação de funcionalização do carbon black com etilenodiamina (EDA) via diazônio.

3.2.1.2 - Oxidação dos nanotubos de carbono

Transferiu-se 3 g de NTC de paredes múltiplas para um balão reacional de duas bocas de 250 mL que já continha 170 mL de uma mistura ácida de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ na proporção de 3:1 v/v. Em uma das bocas do balão foi conectado um agitador mecânico e na outra um condensador. O balão foi colocado dentro de um banho ultrassom. A reação foi conduzida sob sonicação, agitação a 290 rpm, a 45 °C por 4 h. Após agitação a mistura foi filtrada e lavada até pH 7 e seca em estufa produzindo 3,3 g do material que foi chamado de ONTC.

3.2.1.3 – Funcionalização do ONTC com TEPA – via reator micro-ondas

Reações utilizando radiação micro-ondas tem atraído bastante atenção devido: i) ao tempo reduzido de reação que aquele obtido através dos métodos térmicos convencionais [86], ii) diminuição no número de etapas, obtenção de maior grau de funcionalização, iii) tratamento menos agressivo levando a um menor dano a estrutura dos NTC e ainda iv) utilização de menos ou nenhum solvente colaborando para uma química verde [87]. No entanto o mecanismo reacional ainda não está claro. Quando os NTC estão expostos à radiação micro-ondas observam-se absorções fortes, produzindo forte aquecimento, saída de gás e emissão de luz [88]. O aquecimento pode ser causado por dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução (aquecimento Joule). Vale ressaltar ainda que há uma necessidade de investigar o mecanismo de interação, apesar das micro-ondas já serem utilizadas na purificação e funcionalização dos diferentes materiais de carbono [89] e terem se mostrado como um caminho simples para protocolos em grande escala e ambientalmente menos danoso [90].

Para a funcionalização, pesou-se 100 mg de NTC oxidado (ONTC) e adicionou-se 100 mL de tetraetilenopentamina (TEPA) em um balão reacional de 125 mL. A mistura foi então levada em um banho ultrassom por 20 min. Em seguida, o balão foi levado para um reator micro-ondas sob atmosfera de nitrogênio onde controlou-se a temperatura (120 °C), a potência (140 W) e o tempo reacional (30 min). Após o resfriamento, o balão foi retirado, sendo a amostra, então, filtrada e lavada com etanol. O sólido obtido foi colocado em um béquer com 300 mL de etanol que foi levado em um ultrassom de banho por 1 h. O material foi novamente

filtrado e seco por 24 h a 70 °C. Obteve-se 85 mg da amostra (Figura 7) que recebeu o código ONTC-TEPA.

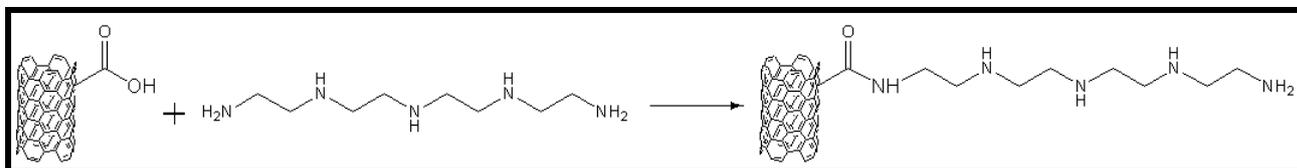


Figura 7: Esquema da funcionalização do ONTC de paredes múltiplas com tetraetilenopentamina via reator microondas.

3.2.1.4 – Síntese da PAM na superfície dos NMC

A polimerização da acrilamida (Figura 8) foi conduzida seguindo o método de Pei e colaboradores [62]. Dispersou-se 150 mg do CB-EDA ou ONTC-TEPA em 30 mL de água deionizada utilizando um banho ultrassom por 30 min. A essa dispersão adicionou-se 30 mL de uma solução aquosa de acrilamida 1,0 mol L⁻¹. Essa mistura reacional foi deaerada borbulhando-se gás nitrogênio por 30 min, então se adicionou lentamente, por gotejamento, 1,5 mL de uma solução de nitrato de amônio e cério IV 0,2 mol L⁻¹. A polimerização foi conduzida a 30 °C por 48 h. O sistema foi purgado com N₂ algumas vezes durante a reação. Ao final da reação a amostra foi centrifugada e lavada com água deionizada (aproximadamente 300 mL) e ao final com acetona (100 mL). A amostra foi seca em estufa a 110 °C por 2h. As amostras obtidas foram chamadas de CB-EDA-AM (151,5 mg) e ONTC-TEPA-AM (115,5 mg).

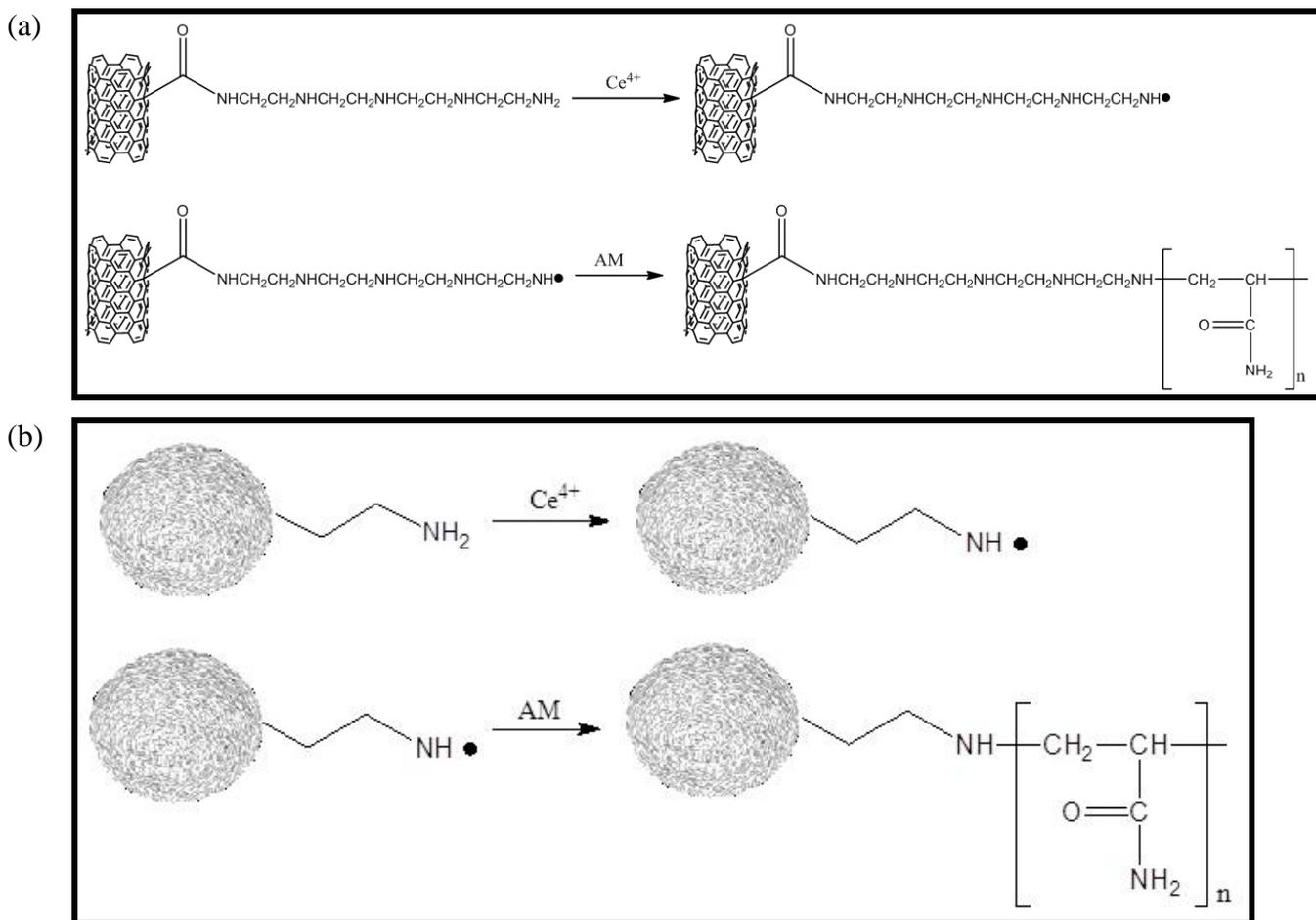


Figura 8: Esquema da polimerização da acrilamida (AM) sobre (a) NTC e (b) CB por redução iniciada em superfície.

3.2.1.5 - Oxidação do *carbon black*

A oxidação do CB foi conduzida segundo o método descrito por Li e colaboradores [56]. Preparou-se 20 mL de uma solução de persulfato de amônio (APS) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando uma solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como solvente. O processo de oxidação foi conduzido adicionando-se 1,0 g de CB no balão reacional contendo 50 mL da solução de APS. A solução foi mantida sob agitação constante durante 3 h a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida o CB oxidado foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada. A amostra foi seca em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Coletou-se 0,98 g da mesma. Essa amostra foi identificada como OCB (*carbon black oxidado*).

3.2.1.6 – Funcionalização dos *carbon black* com dodecilamina - via DCC

A síntese conforme representação esquemática da Figura 9 foi conduzida segundo o método descrito por Tour e colaboradores [85]. Pesou-se 1,0 g de OCB, 150 g de dodecilamina (DDA) e 25,0 g de diciclohexilcarboxidiimida (DCC) que foram adicionados em um balão reacional de 500 mL. A mistura foi aquecida a 120 °C, em um banho de óleo, e mantida nessa temperatura por 24 h. O material preto insolúvel obtido foi então centrifugado e lavado por duas vezes com etanol. O material obtido foi seco em estufa a 85 °C por 30 min e foi chamado de OCB-DDA (proposta de mecanismos em anexo).

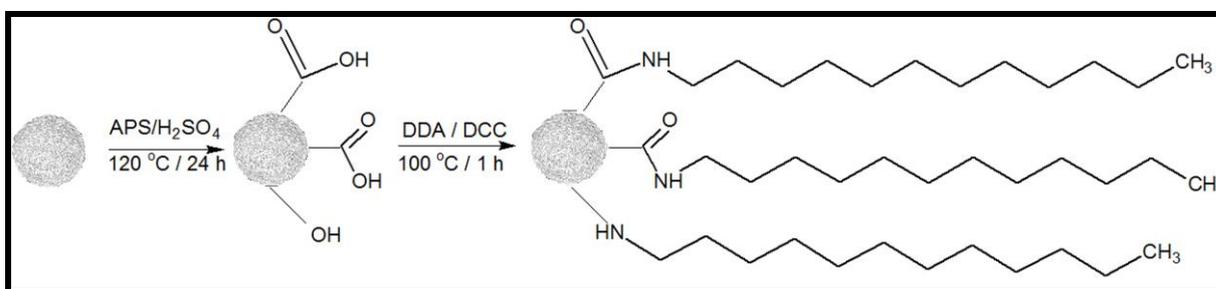
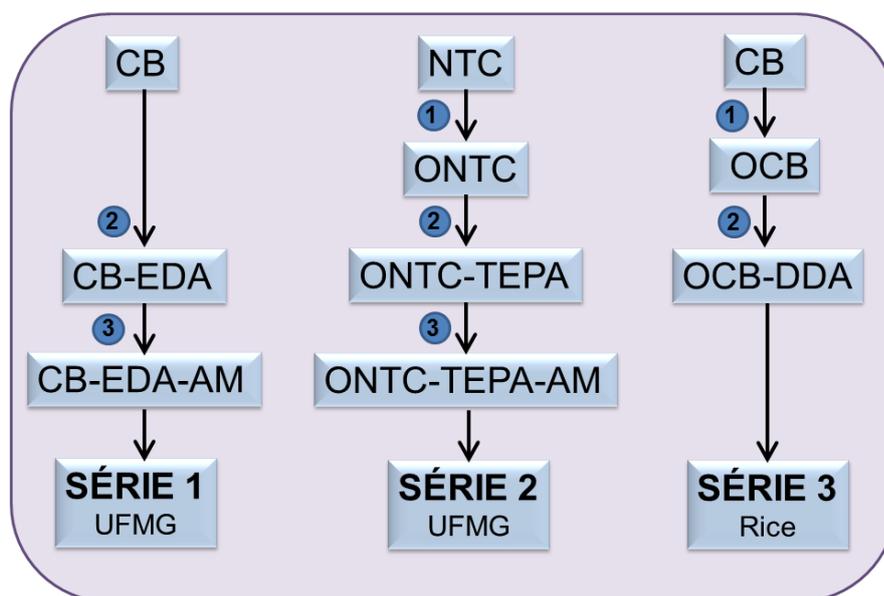


Figura 9: Esquema do procedimento geral da modificação superficial do CB realizada na Rice.

A fim de esclarecer a natureza da ligação DDA em OCB, um ensaio em branco foi realizado para produzir uma amostra de DDA interagindo com CB não oxidado. 100 mg de CB, 15,0 g de DDA, e 2,5 g de DCC foram adicionados a um balão de fundo redondo de 3 bocas de 100 mL. A mistura foi aquecida a 120 °C num banho de óleo e mantida a esta temperatura durante 24 h. O material preto insolúvel foi então centrifugado e lavado duas vezes com etanol. O material considerado como o branco (avaliar a necessidade da oxidação prévia do CB nessa rota) foi seco num forno a 85 °C durante 30 min e foi rotulada CB-DDA.

As sínteses apresentadas até aqui, e discutidas a seguir nesse trabalho, estão resumidas no Esquema 2. Foram realizadas três rotas sintéticas: i) série 1 – partiu-se do *carbon black* (CB) sem modificação prévia. Essa série envolveu uma primeira funcionalização do CB com etilenodiamina via diazônio (número 2 no Esquema 2) formando CB-EDA e, posteriormente a polimerização da acrilamida (número 3 no Esquema 2) gerando finalmente a nanocarga CB-EDA-AM. ii) série 2 - partiu-se dos nanotubos de carbono (NTC) também sem modificação prévia. Essa série envolveu inicialmente a oxidação dos nanotubos de carbono (número 1 no

Esquema 2) gerando os nanotubos de carbono oxidados (ONTC) seguida de uma funcionalização do ONTC com tetraetilenopentamina (TEPA) via reator micro-ondas (número 2 no Esquema 2), formando ONTC-TEPA e, posteriormente a polimerização da acrilamida (número 3 no Esquema 2) gerando finalmente a nanocarga ONTC-TEPA-AM. As sínteses tanto da série 1 como da série 2 foram realizadas na UFMG. iii) série 3 – partiu-se do CB sem modificação prévia. Essa série envolveu uma oxidação do *carbon black* formando OCB (número 1 no Esquema 2) e posteriormente uma funcionalização com dodecilamina (número 2 no Esquema 2) via reação de acoplamento gerando OCB-DDA. As sínteses da série 3 foram realizadas na Rice University. O preparo dos nanomateriais das séries 1 e 2 visa sua utilização em fluidos de poliacrilamida para obter nanofluidos com propriedades reológicas melhoradas em relação à poliacrilamida tradicionalmente utilizada em recuperação avançada de petróleo. Já a produção do nanomaterial da série 3 visa sua utilização no preparo de dispersões estáveis do mesmo, tanto em meio apolar como em meio aquoso, que permita sua aplicação como nanoreportador.



Esquema 2: Rotas sintéticas realizadas.

3.2.1.4 – Preparo dos nanofluidos

I- Fluidos de PAM preparados e testados na UFMG

A) Preparo da dispersão das nanocargas

Preparou-se 25 mL de uma dispersão-mãe pesando-se 10 mg da nanocarga e dispersando-a, com o auxílio de um ultrassom de ponta por 10 min, em um béquer contendo 20 mL de água deionizada. A dispersão foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL o volume foi completado e homogeneizado.

B) Preparo da solução de PAM

Preparou-se uma solução-mãe na concentração de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, para isso, pesou-se 2,0 g de PAM-AA30% que foi dissolvida, com o auxílio de um agitador mecânico (600 rpm), em um béquer contendo 800 mL de água deionizada. Após agitação durante 18 h verteu-se a solução do béquer em um balão volumétrico de 1 L e aferiu-se o menisco.

Como já apresentado anteriormente, as poliacrilamidas hidrolisadas aumentam a viscosidade de soluções aquosas à medida que a massa molecular média do polímero aumenta, e sua solubilidade à medida que o grau de hidrólise aumenta. No entanto, apresentam como limitações serem degradadas irreversivelmente a altas taxas de cisalhamento e serem altamente sensíveis à presença de sais tendo como consequência a diminuição de sua capacidade espessante. Sendo assim, escolheu-se trabalhar com a PAM-AA30% por pertencer a esse grupo de poliacrilamidas e apresentar uma boa conjugação de propriedades, que permita avaliar a influência das cargas nos fluidos.

C) Preparo da solução salina

Preparou-se 1 L de solução salina com força iônica $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Trata-se de uma composição de água de formação. Para isso pesou-se 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 Na_2SO_4 e 74,03 g de NaCl que foram dissolvidos em 900 mL de água. Após a agitação verteu-se em um balão de 1 L e aferiu-se o menisco. A solução foi reservada para uso posterior.

D) Preparo dos nanofluidos

Identificaram-se três béqueres com as seguintes porcentagens: 0,0 % m/m; 0,5 % m/m; 1,0 % m/m. Cada béquer recebeu 250 mL de PAM $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e uma quantidade pipetada da dispersão-mãe da nanocarga, especificada pela tabela 1. Estes três béqueres contendo PAM e a nanocarga foram agitados por cerca de 10 min, com auxílio de agitador magnético. Depois de transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL, cada uma teve seu volume completado com água deionizada e vertido novamente para o béquer. Esse béquer foi levado para uma câmara sob atmosfera inerte e purgado com nitrogênio por 10 min. O nanofluido preparado foi então transferido para 22 frascos devidamente identificados. Vale ressaltar que é utilizado um frasco para cada dia de medida e que após sua utilização a amostra é descartada. Os frascos foram lacrados ainda dentro da câmara, em seguida metade deles foi armazenada, a temperatura ambiente, e a outra metade em uma estufa a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 1: Preparo dos Fluidos de PAM-AA30% $1,0 \text{ g L}^{-1}$ não salina

Amostras (% m/m) [†]	Massa da nanocarga utilizada (mg)	Volume pipetado da dispersão de nanocarga (mL)
0,0	0,0	0,00
0,5	2,5	6,25
1,0	5,0	12,5

E) Preparo do nanofluido salino

Repetiu-se o procedimento descrito em D, porém, acrescentando em cada amostra 200 mL de solução salina (descrita em C) antes de completar o volume para 500 mL com água deionizada.

[†] % m/m é equivalente a massa da nanocarga em relação a massa de PAM utilizada.

II- Método de transferência de fase realizado na Rice

No processo de emulsificação por inversão de fase, a emulsão água em óleo (W/O) inverte em uma emulsão óleo em água (O/W) e vice versa. Nesse método, os emulsionantes são adicionados na fase aquosa e a fase óleo é, então, adicionada gradualmente à fase aquosa. Este método começa com a morfologia O/W que, após atingir o ponto crítico, inverte formando uma emulsão W/O [91].

Existem dois tipos de inversão de fase, transicional e catastrófica. Para a inversão de fase transicional ocorrer, a afinidade do surfactante deve ser alterada ou pela variação de temperatura ou pela variação da composição da mistura dos surfactantes em uma temperatura constante. A afinidade de um surfactante com a fase é, convencionalmente, determinada pelo seu balanço hidrofílico/lipofílico (HLB). Alterando o HLB do surfactante, este será mais atraído pela fase óleo ou fase água, dependendo da direção da mudança. Já na emulsificação por inversão de fase catastrófica, o surfactante tem maior afinidade com a fase dispersa. Agitação vigorosa é necessária para manter a estabilidade dinâmica onde, durante o processo, a instabilidade aumenta continuamente até inverter para uma morfologia oposta tornando-se uma emulsão normal [91].

Vantagens observadas pela rota de inversão de fase frente à emulsificação direta são: obtenção de dispersões com uma faixa mais estreita de tamanho de partícula e polidispersão e uma maior estabilidade, visto que a reologia das dispersões não é alterada ao longo do tempo. Além disso, as dispersões preparadas pela técnica de inversão de fase apresentam uma viscosidade significativamente mais baixa e menor tamanho de partícula [92].

Nesse trabalho utilizou-se a de inversão de fase transicional, para isso, foi preparado 50 mL de uma solução de Avanel na concentração de $0,75 \text{ g L}^{-1}$ em salmoura (API brine 8% m/m CaCl_2 e 2% m/m NaCl , força iônica $1,77 \text{ mol L}^{-1}$) para simular as condições dos reservatórios, onde a concentração de íons divalentes é alta [71]. Adicionou-se a solução de Avanel, 4 mL da dispersão OCB-DDA em clorofórmio (62,5 ppm). A mistura foi aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min para remover o clorofórmio. Os sais aumentaram a temperatura de ebulição da água e ajudaram a estabilizar o OCB-DDA (Figura 10).

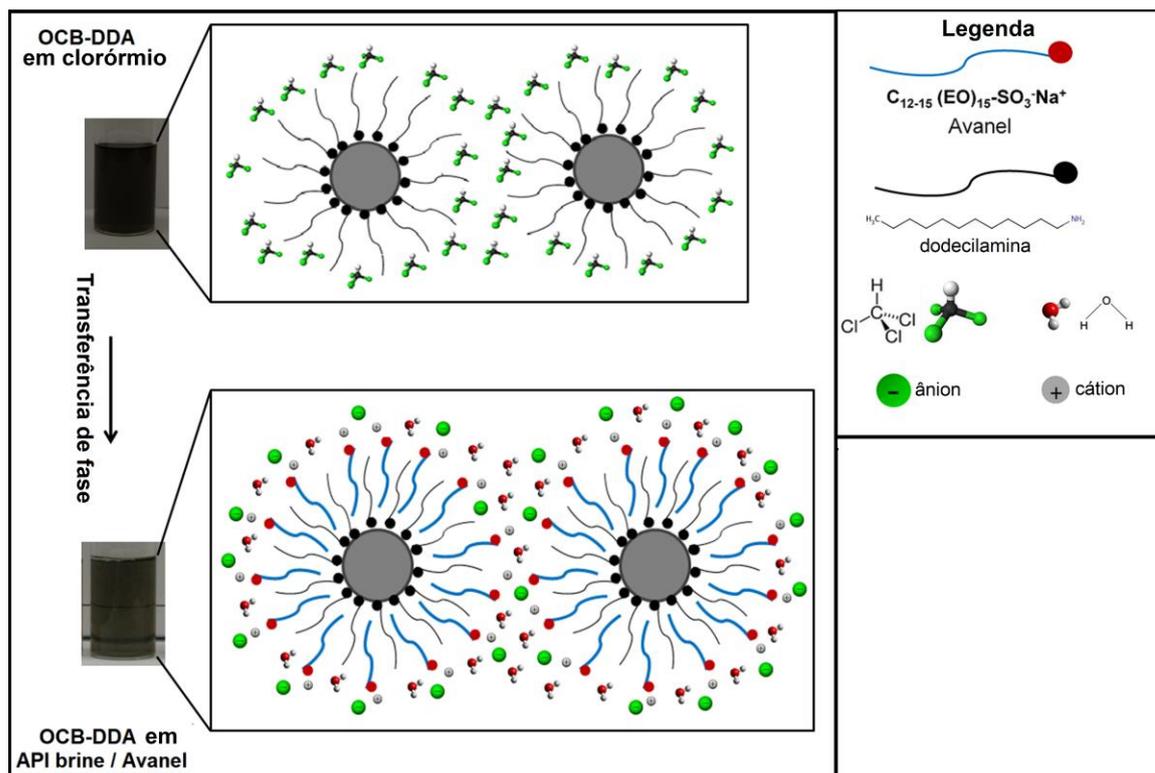


Figura 10: Processo de transferência de fase das nanopartículas de OCB-DDA (concentração 12,5 ppm) em uma dupla camada de Avanel/salmoura e legenda das espécies químicas.

3.2.2 – Caracterização

Neste tópico serão apresentados os equipamentos, materiais, e condições de medidas utilizadas, será também discriminado onde o equipamento foi utilizado. Além disso, alguns conceitos básicos sobre algumas técnicas de caracterização serão introduzidos.

3.2.2.1 – Análise térmica

A – Termogravimetria (TG)

Para as medidas de TG utilizou-se o analisador TGA Q5000 da TA Instruments simultâneo, com o aquecimento de temperatura ambiente até 800 °C, com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e sob atmosfera de ar, com fluxo de gás de 100 mL min⁻¹. Cerca de 5 mg de amostra foram pesados em cadinho de platina para cada medida.

B – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram feitas no analisador DSC Q2000 da TA Instruments. Aqueceu-se as amostras a partir da temperatura ambiente até 180 °C, resfriou-se até 0 °C, fez-se uma isoterma de 3 min e posteriormente um aquecimento até 180°C. A razão de aquecimento foi de 20 °C min⁻¹, sob atmosfera de gás Hélio, com fluxo de gás de 70 mL min⁻¹. Nestas medidas foram utilizados cerca de 15 mg das amostras. Essas foram armazenadas em cadinhos de alumínio herméticos, a fim de facilitar o armazenamento. Os cadinhos foram pesados e lacrados.

3.2.2.2 – Análise elementar (CHN)

As percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras foram determinadas utilizando-se o aparelho Perkin Elmer – series II CHNS/O Analyzer 2400 do Departamento de Química da UFMG. Gás Oxigênio foi utilizado para combustão das amostras e gás Nitrogênio para o arraste dos gases gerados na combustão.

3.2.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV para as amostras produzidas na UFMG foram obtidos usando um espectrômetro na região do infravermelho da Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR por refletância total atenuada (ATR – cristal de ZnSe) sob condições ambientais. As amostras foram depositadas sob o suporte. Os espectros foram obtidos no intervalo de números de onda entre 3500 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹. Para cada espectro foram acumuladas 64 varreduras em uma resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros de IV para as amostras produzidas na Rice foram obtidos usando um espectrômetro Perkin Elmer GX sob condições ambientais. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos no intervalo de números de onda entre 4000 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹. Para cada espectro foram acumuladas 64 varreduras em uma resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.2.4 – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

As medidas de espectroscopia na região UV-vis foram feitas em um espectrômetro UV-vis da Shimadzu UV-24601 PC. Utilizou-se a absorvância como parâmetro, numa faixa de 190 a 900 nm e uma resolução de 0,5 nm. As análises de absorção na região do UV-vis foram realizadas a uma concentração de 5,2 ppm das nanopartículas em salmora (8% m/m NaCl e 2% m/m CaCl₂) e em surfactante Avel.

3.2.2.5 – Técnicas de microscopia

Todas as imagens foram feitas no centro de microscopia da UFMG.

A – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizou-se um microscópio FEI TECNAI G2, com canhão termiônico de filamento de tungstênio de 200 kV. A amostra foi preparada dispersando os nanomateriais de carbono em acetona, com auxílio de ultrassom por 20 min. Após a dispersão uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de carbono (Holey Carbon 400 Mesh Cu).

B - Microscopia de varredura por sonda (MVS)

Utilizou-se um microscópio da Asylum Research, modelo MFP-3D-SA. As medidas por força atômica (AFM) foram feitas em modo "tapping" (AC Mode), com sonda Olympus, modelo AC240TS [sonda de Si; k ~ 2 N/m (constante de mola); f₀ ~70 kHz (frequência de ressonância); raio de curvatura de ~ 9 nm].

3.2.2.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros de XPS para as amostras produzidas na UFMG foram adquiridos em temperatura ambiente em um sistema *VG Scientific Escalab 220-IXL*. A pressão base na câmara de vácuo foi de $2,0 \times 10^{-10}$ mbar e foi usado um ânodo de Mg gerando raios-X na

linha K_{α} ($E = 1487$ eV). Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1000 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV nas regiões de fotoemissão do *C1s*, *N1s* e *O1s*. Os espectros foram ajustados utilizando-se a versão 4.0 do programa *PEAKFIT* por uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas. Estas medidas foram possíveis através da colaboração do Dr. Roberto Paniago do Departamento de Física da UFMG.

Os espectros de XPS para as amostras produzidas na Rice foram adquiridos em temperatura ambiente em um espectrômetro PHI Quantera com uma fonte monocromática de alumínio. As medidas foram realizadas a 5×10^{-9} torr usando um ângulo de 45° e uma energia de 13,00 eV. Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1000 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV nas regiões de fotoemissão do *C1s*, *N1s* e *O1s*. Os espectros foram ajustados utilizando-se a versão 4.0 do programa *PEAKFIT* por uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas.

3.2.2.7 – Espalhamento de luz

As medidas de espalhamento de luz dinâmico para as amostras obtidas na UFMG foram realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do Departamento de Física da UFMG em colaboração com o Professor Dr Pedro Licínio. Para tal utilizou-se um correlacionador Brookhaven BI9000.

O volume hidrodinâmico das partículas obtidas na Rice foi medido usando um Brookhaven Instruments ZetaPals com a temperatura na faixa de 25-75 °C; uma fibra ótica de espalhamento de luz quasi-elástica (FOQELS) foi usada para as medidas de diâmetros em temperaturas maiores que 75 °C.

3.2.2.8 – Viscosidade

A viscosidade (APÊNDICE I) foi medida utilizando-se um viscosímetro da marca Brookfield modelo LV-DVII (Figura 11) com o acessório ULA (do inglês *ultra low adapter*) para as medidas de viscosidade e um banho termostatizado para controle da temperatura da análise,

que foram realizadas a 70 °C. Os dados foram coletados com uma taxa de cisalhamento de $7,34 \text{ s}^{-1}$ e uma velocidade de 6 rpm.



Figura 11: Fotografia do viscosímetro utilizado nas medidas de viscosidade.

3.2.2.9 – Teste de cisalhamento

Com o objetivo de testar a estabilidade mecânica dos nanofluidos, testes de cisalhamento foram realizados com amostras de PAM-AA30% em meio salino. Estes testes foram realizados em um dos laboratórios do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), Petrobras. Quatro amostras contendo cargas diferentes (CB-EDA, CB-EDA-AM, ONTC-TEPA, ONTC-TEPA-AM) foram testadas além do teste em branco, onde não havia a presença de nenhuma carga. Sendo assim as 5 amostras testadas foram:

- a. Solução aquosa contendo $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de PAM-AA30%.
- b. Solução aquosa contendo $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de PAM -AA30%+ 0,5% CB-EDA.
- c. Solução aquosa contendo $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de PAM -AA30%+ 0,5% CB-EDA-AM.
- d. Solução aquosa contendo $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de PAM-AA30% + 0,5% ONTC-TEPA.
- e. Solução aquosa contendo $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de PAM-AA30% + 0,5% ONTC-TEPA-AM.

Cada amostra foi colocada em uma garrafa inox que continha em sua extremidade inferior uma agulha (Figura 12). As amostras foram submetidas a taxas de cisalhamentos variadas aplicando-se para isso diferentes pressões na parte superior (10, 20, 30, 60, 100 e 160 psi). A taxa de cisalhamento foi calculada através da equação 6. A viscosidade das amostras coletadas, após sofrer o cisalhamento, foi analisada em um reômetro numa taxa de cisalhamento de 7, 34 s⁻¹ e a 25 °C. Os resultados estão expressos em gráficos de viscosidade final/viscosidade inicial (η_f / η_i) em função da taxa de cisalhamento. A viscosidade inicial é aquela da amostra que não foi submetida à pressão.

$$\dot{\gamma} = \frac{4.Q}{\pi.R_c^3} \text{ (equação 6)}$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, Q é a vazão capilar e R_c é o raio do capilar.



Figura 12: Garrafa inox utilizada no teste de cisalhamento mecânico.

3.2.2.10 – Teste de avanço – “Breakthrough”

As propriedades fundamentais de transporte e retenção do OCB-DDA sob condições de salinidade foram investigadas por meio de testes de avanço (Figura 13) em areia, que é um tipo de rocha do campo petrolífero [71]. Uma coluna de vidro (coluna Omnifit Labware SOLVENTPLUS, 1 cm de diâmetro interno x 10 cm de comprimento) foi preenchida com o arenito Berea esmagado. Uma seringa (modelo New Era 300) foi utilizada para controlar a taxa de fluxo do líquido que entra na coluna. A coluna foi primeiramente lavada com salmoura (API brine) durante 18 h, a uma taxa de fluxo constante de 2 mL h^{-1} , seguido de uma solução de salmoura em Avanel API ($0,75 \text{ g L}^{-1}$ Avanel em API brine) durante 2 h a 8 mL h^{-1} . Depois que o material da coluna foi saturado com Avanel, foi passado através da coluna OCB-DDA/Avanel em salmoura a 8 mL h^{-1} . Amostras de OCB-DDA foram recolhidas a partir do fluxo de saída da coluna a cada 6 minutos, e a concentração de CB na corrente de saída foi medida por espectroscopia de UV-vis. As amostras foram recolhidas até que a concentração na saída se mantivesse inalterada durante 2-3 minutos, então salmoura (API brine) foi injetada na coluna a 8 mL h^{-1} para lavar o restante OCB-DDA da coluna. O volume das amostras recolhidas foi convertido em termos do volume de poros da coluna, isto é, o volume total ocupado pelos poros da coluna cheia de arenito. O volume de poro foi calculado separadamente usando um experimento de fluxo com o marcador trítio ^3H [66]. O experimento foi repetido mais quatro vezes com areia fresca.

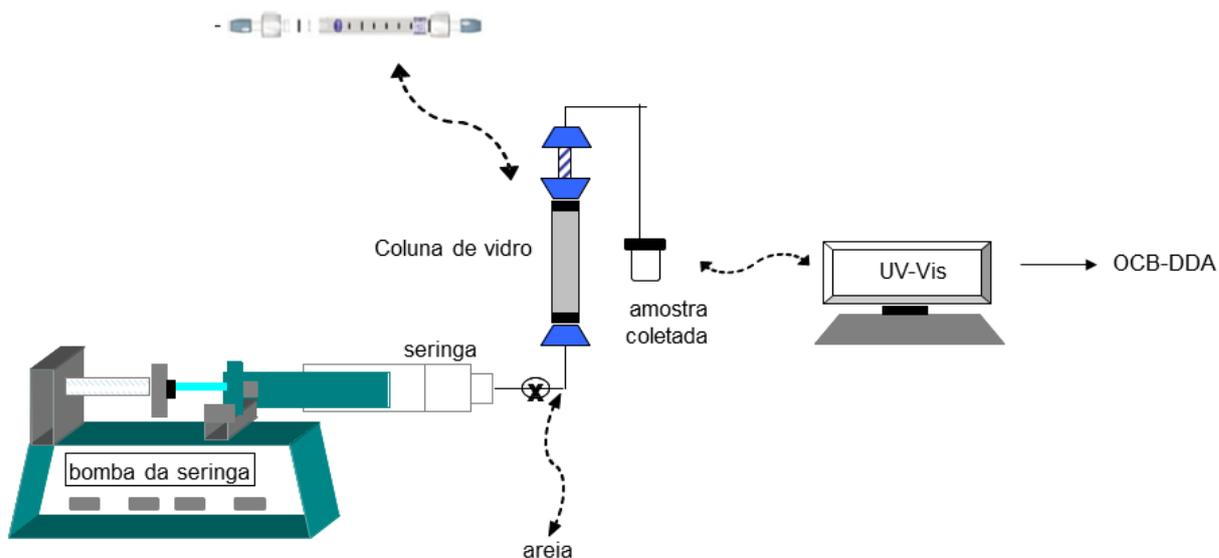


Figura 13: Ilustração do teste de avanço adaptado de Hwang.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em três partes. Na primeira parte serão apresentados a caracterização da série envolvendo CB obtidos na UFMG e os testes de estabilidade de nanofluidos preparados com CB modificados. Na segunda parte serão apresentados os resultados de caracterização bem como os testes de estabilidade dos fluidos preparados a partir dos NTC modificados também preparados na UFMG e na terceira parte serão apresentados os resultados de caracterização e os testes de avanço envolvendo o CB, produzido na Rice.

4.1 – Resultados para a série 1

4.1.1 – Caracterização da série 1

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização para a série identificada como 1. Essa série envolve uma primeira funcionalização do *carbon black* com etilenodiamina via diazônio formando CB-EDA e, posteriormente a polimerização da acrilamida gerando finalmente a nanocarga CB-EDA-AM. Sempre que necessário também serão apresentados resultados de caracterização para o reagente de partida a etilenodiamina (EDA) e a poliacrilamida livre (PAM).

A Figura 14a mostra as curvas correspondentes à perda de massa em função da temperatura (TG), a Figura 14b mostra as derivadas da curva TG (DTG) para as amostras de CB, CB-EDA, CB-EDA-AM, bem como da EDA utilizada na síntese e PAM preparada nas mesmas condições que aquela com CB e a Figura 14c ampliação da curva DTG na região de funcionalização (120 °C a 400 °C) para esses mesmos materiais.

Materiais carbonosos geralmente apresentam três eventos de perda de massa, sendo o primeiro, abaixo de 120 °C, referente à perda de umidade e gases adsorvidos, o segundo ocorre geralmente entre 120 e 400 °C e é referente à perda de funcionalização, já o terceiro evento refere-se a degradação térmica do mesmo [93]. Analisando-se a região atribuída às funcionalizações (120 °C a 400 °C) através de tratamento gráfico (Figura 14), percebe-se que há somente uma pequena porcentagem de perda de massa para o CB (1%). A amostra CB-

EDA apresentou uma perda de massa de 16 % na mesma região devido a funcionalização sofrida, portanto, obteve-se 15% de ganho de massa em grupos funcionais com a reação via diazônio em relação ao CB. A amostra CB-EDA-AM, a mais funcionalizada dessa série, apresentou uma perda de massa de 20%, ou seja, houve um aumento de 4% em massa em relação ao CB-EDA. Além disso, na região de decomposição da fração carbonosa, acima de 400 °C, o perfil das curvas TG para os nanomateriais mostrou mudanças significativas com decréscimos do pico de taxa máxima de perda de massa na série com o aumento de funcionalização que faz com que haja uma diminuição na temperatura de oxidação dos materiais [94]. Também é importante destacar que a amostra de EDA degrada-se a uma temperatura bem inferior se comparada à amostra CB-EDA, indicando que a mudança de perfil observada não está associada a apenas EDA adsorvida. Uma análise similar pode ser feita entre as curvas CB-EDA-AM e PAM.

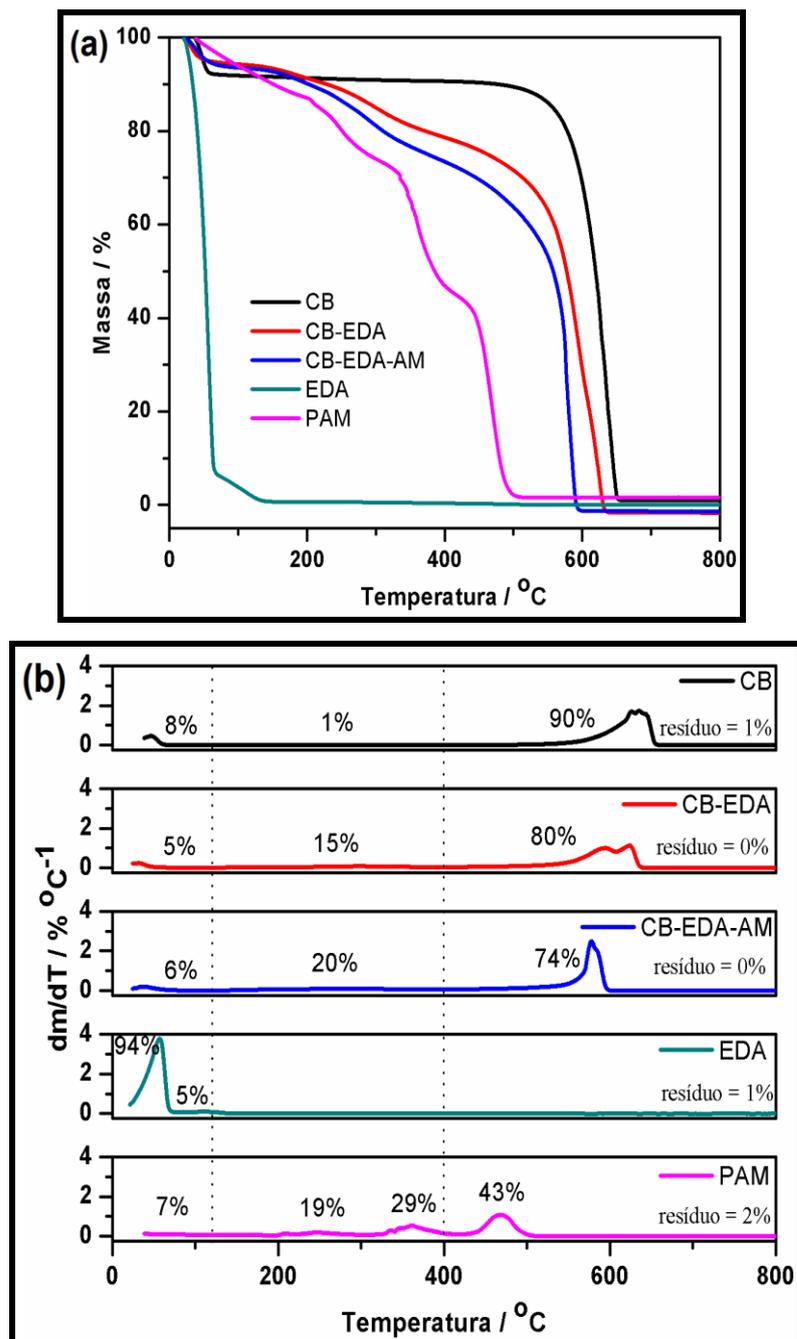


Figura 14: Curvas (a) TG e (b) DTG para CB, CB-EDA, CB-EDA-AM, EDA e PAM sintetizada sob as mesmas condições.

A Figura 15 mostra a curva obtida pela DSC para a amostra de CB-EDA-AM. Analisando-se essa figura observa-se a ocorrência de um evento (indicado pela seta) em aproximadamente 114 °C referente à transição vítrea (T_g) do material, a derivada da curva de DSC permite identificar com mais precisão este ponto. É importante enfatizar que esta curva foi obtida na segunda varredura de aquecimento da amostra após um primeiro aquecimento até 180 °C de forma a eliminar resíduos de umidade. A literatura [95] reporta o valor de 153-188 °C para a

T_g da poliacrilamida de massa molar acima de 10^4 g mol^{-1} . O valor encontrado relativamente baixo para o compósito pode ser justificado pela baixa massa molar do polímero formado (aumento de 5% de funcionalização do CB-EDA-AM referente à adição da acrilamida ao CB-EDA, vide Figura 14) no NMC produzido.

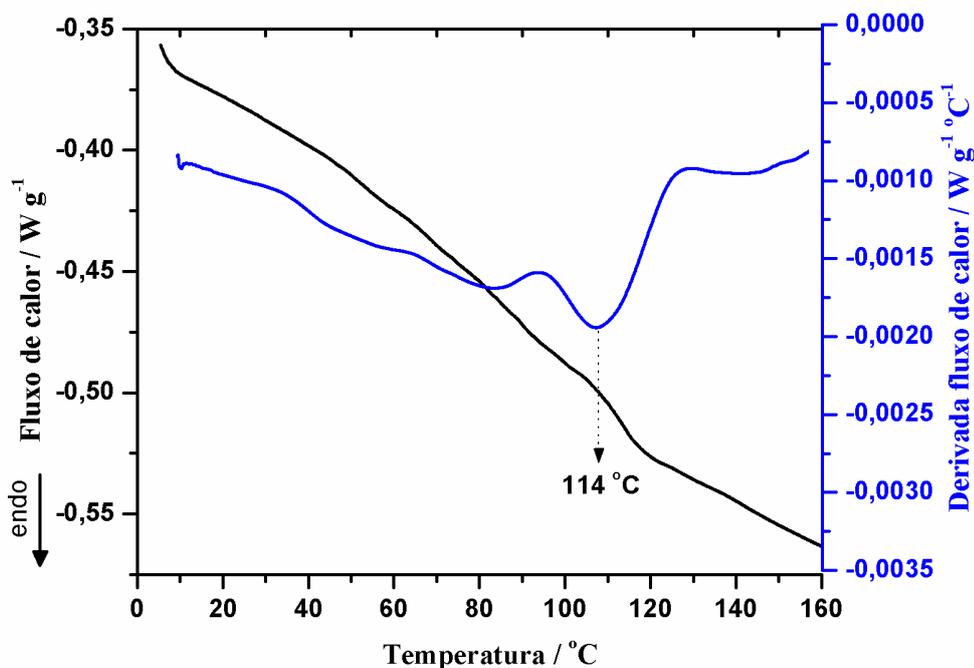


Figura 15: Curva de DSC para a segunda varredura de aquecimento para a amostra CB-EDA-AM.

As análises elementares para a série 1 foram feitas em duplicata. As médias dos valores obtidos bem como os desvios padrões estão apresentadas na Tabela 2. Inicialmente pode-se perceber uma diminuição percentual na quantidade de carbono bem como um aumento percentual na quantidade de nitrogênio e hidrogênio conforme funcionalizações vão ocorrendo na sequência $\text{CB} \rightarrow \text{CB-EDA} \rightarrow \text{CB-EDA-AM}$, indicando uma modificação química em cada uma das etapas. O *carbon black* que possui 0% de nitrogênio, após ser funcionalizado com etilenodiamina (CB-EDA) passa a apresentar aproximadamente 5% e após ser polimerizado com acrilamida mostra um aumento de mais 2% no teor de nitrogênio. Portanto, o aumento percentual de funcionalização apresentado pela curva TG (Figura 14) é devido à inserção de grupos que contem nitrogênio como indicado pelos resultados da análise elementar.

Tabela 2: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) para o CB, CB-EDA, CB-EDA-AM, EDA e PAM.

Amostra	%C	%H	%N
CB	88,81 ± 0,14	0,79 ± 0,05	0,00 ± 0,00
CB-EDA	79,47 ± 1,77	2,08 ± 0,01	5,09 ± 0,02
CB-EDA-AM	75,57 ± 0,08	3,09 ± 0,09	7,19 ± 0,04
EDA	35,25 ± 0,50	11,40 ± 0,17	38,33 ± 0,07
PAM	41,23 ± 0,01	7,17 ± 0,53	15,23 ± 0,21

A Figura 16 mostra os espectros na região do infravermelho para a série 1. Comparando-se os espectros de CB e CB-EDA podem-se fazer as seguintes observações: o espectro do CB-EDA apresenta uma banda larga por volta de 3300 cm^{-1} referente à deformação axial N-H já o CB apresenta uma absorção em 3400 cm^{-1} devido à deformação O-H (como mostrado na Figura 14 o CB original apresenta 1% de funcionalização). O espectro de CB-EDA apresenta uma absorção em 1250 cm^{-1} referente a deformação da ligação C-N, a mesma não aparece no espectro CB, assim com a absorção em 830 cm^{-1} que também corresponde ao grupo C-N [96]. Essas diferenças indicam a funcionalização do CB com grupos nitrogenados. As diferenças marcantes, entre os espectros de CB-EDA e CB-EDA-AM são duas absorções que só aparecem no espectro de CB-EDA-AM, uma em 1656 cm^{-1} referente a deformação axial da carbonila de amida primária e outra em 1573 cm^{-1} referente à deformação angular N-H de amida [97], mostrando agora a presença de grupamentos amida que não estavam presentes na amostra de CB-EDA. Analisado os espectros, de maneira geral é possível perceber que todos apresentam uma absorção por volta de 3300 cm^{-1} devida a deformação axial N-H, exceto o espectro do CB que apresenta um banda em 3400 cm^{-1} devido a deformação O-H. Todos os espectros também apresentam uma banda na região 2900 cm^{-1} devido ao estiramento axial C-H. Os espectros de CB, CB-EDA e CB-EDA-AM ainda apresentam uma absorção por volta de 1180 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} referente à deformação axial C-O de álcoois, éteres e ésteres.

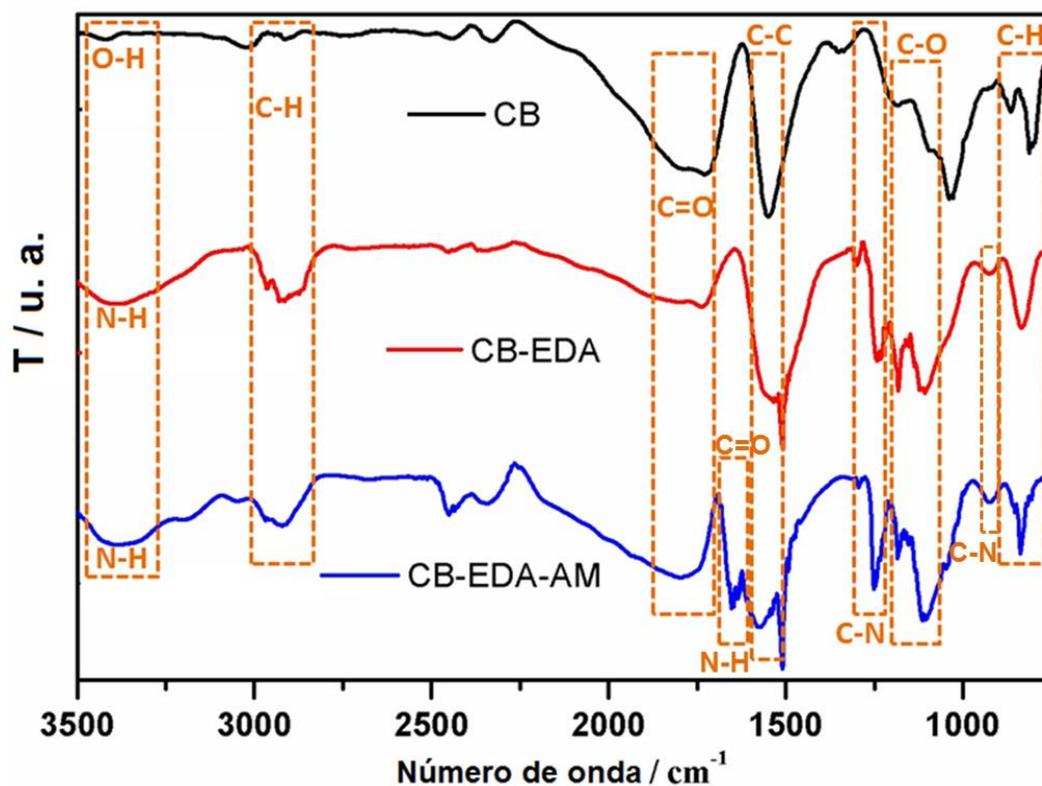


Figura 16: Espectro na região do infravermelho de CB, CB-EDA e CB-EDA-AM.

A Figura 17 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o CB, CB-EDA, CB-EDA-AM. É possível ver claramente na Figura 17a o nódulo primário bem como os agregados de CB. A Figura 17b também mostra os nódulos primários e os agregados, porém os nódulos mostram-se mais sobrepostos e maiores indicando uma interação maior. Pode-se perceber também que esses nódulos primários começam a perder o seu formato indicando que houve uma modificação mais severa à estrutura do mesmo. A Figura 17c mostra uma perda ainda maior na definição do formato do nódulo primário indicando que houve uma funcionalização ainda mais acentuada, além disso, é possível perceber uma estrutura amorfa (indicado pela seta) que pode ser atribuída a formação do polímero ou a desorganização do cristalito do *carbon black*. Sendo assim, as imagens de MET permitem acompanhar a morfologia dos nanomateriais à medida em que as funcionalizações vão ocorrendo na superfície do CB.

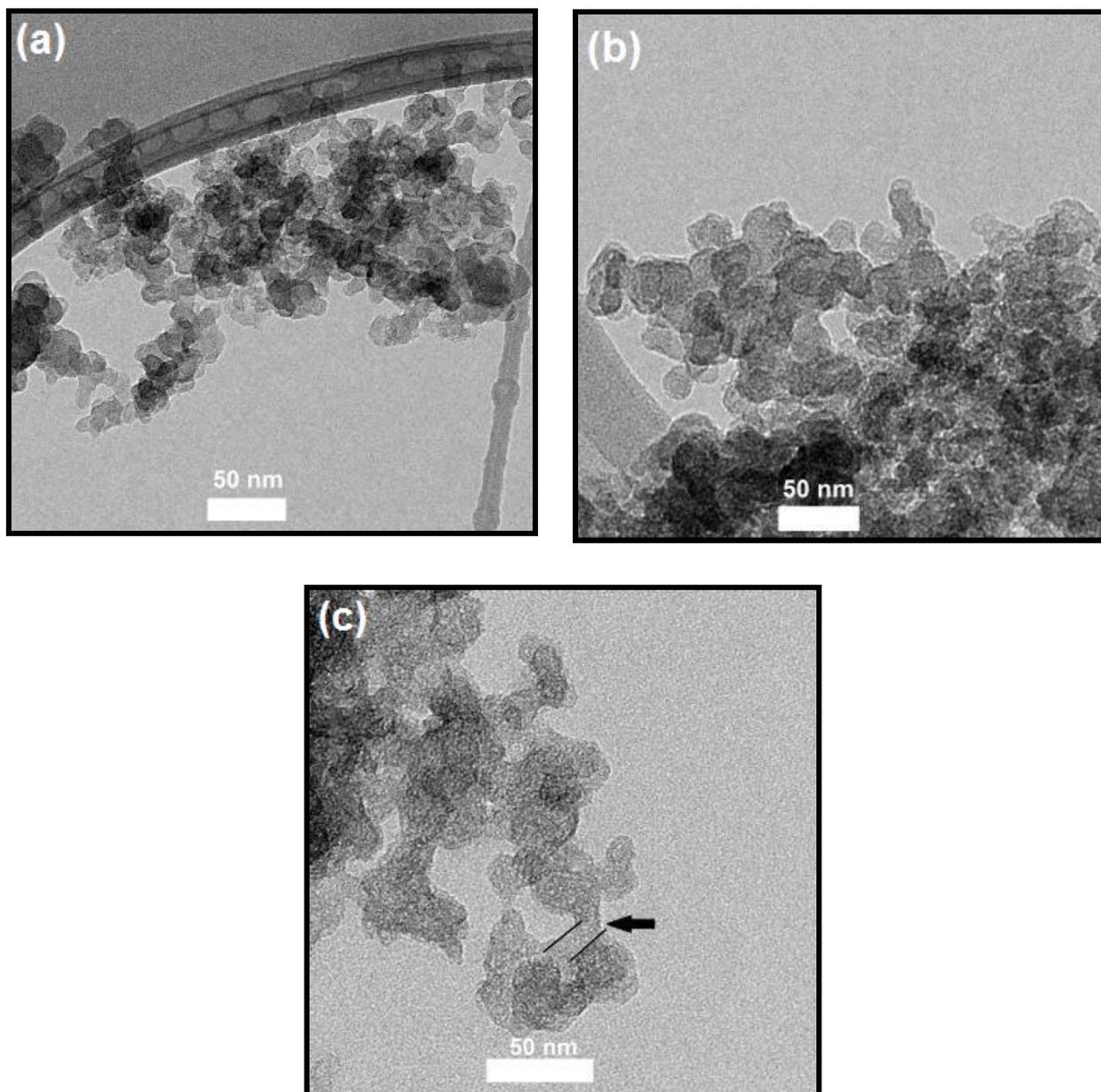


Figura 17: Imagens de MET (a) CB, (b) CB-EDA e (c) CB-EDA-AM.

A Figura 18 mostra imagens de microscopia de varredura por sonda para o CB, CB-EDA, CB-EDA-AM. Todas as amostras foram preparadas dispersando o nanomaterial em água e posterior deposição por gotejamento sobre uma placa de silício. Podem-se notar em todas as imagens os nódulos primários e agregados de CB (os mesmos foram observados também através da MET). No entanto, é possível perceber que as partículas de CB-EDA-AM (Figura 18c) apresentam uma topografia diferenciada quando secas sobre a placa de silício, ou seja, as mesmas formam arranjos estendidos, provavelmente devido ao material polimérico na

superfície. Isso fica evidenciado na Figura 18d, que apresenta uma imagem de CB-EDA-AM em 3D, uma estrutura bem diferente do CB (Figura 18a) é visualizada.

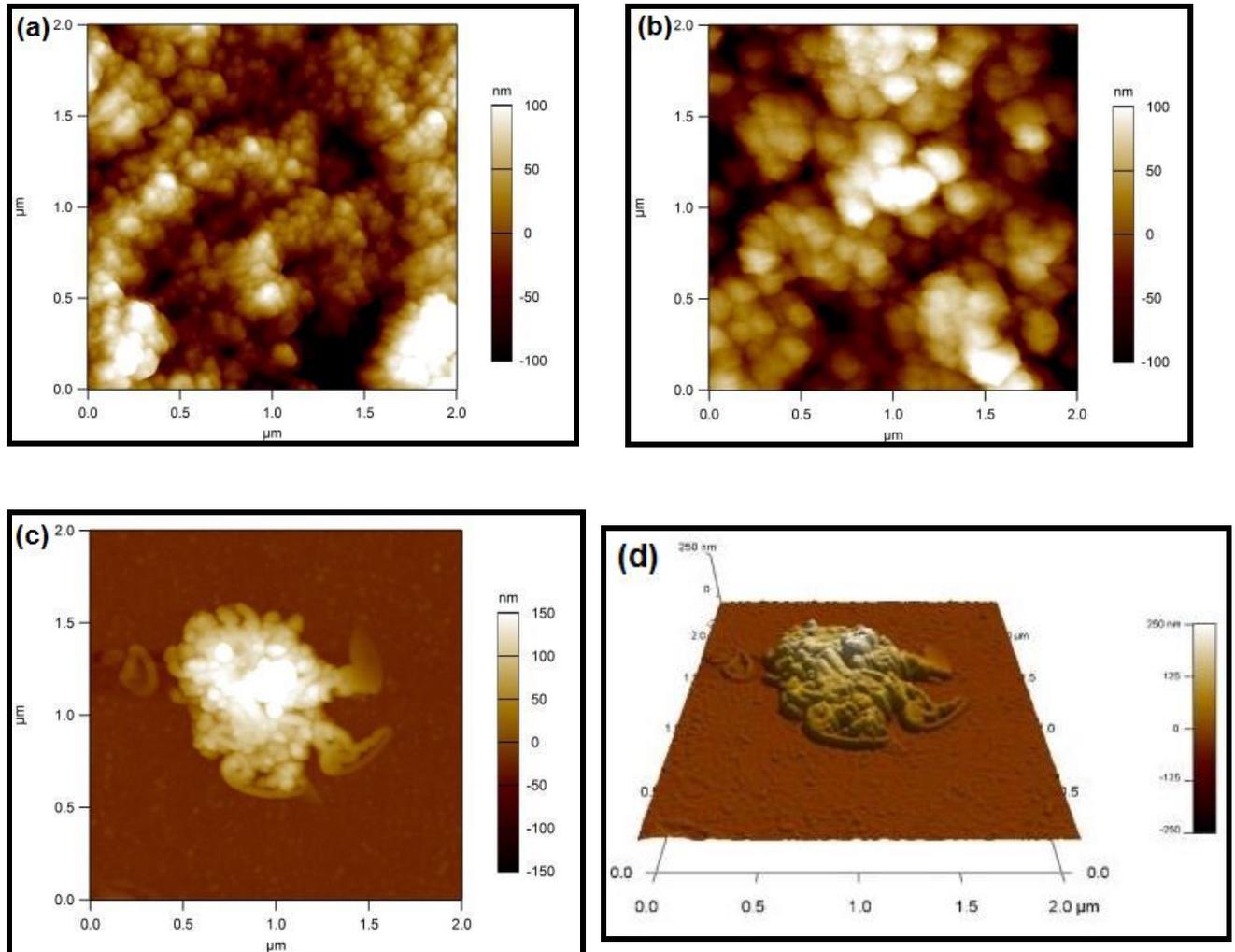


Figura 18: Imagens de AFM (a) CB, (b) CB-EDA, (c) CB-EDA-AM e (d) CB-EDA-AM em 3D para os sistemas secos sob placa de silício a partir de suspensão aquosa.

A Tabela 3 mostra o diâmetro efetivo, bem como o índice de polidispersão de cada partícula da série 1, medida em suspensão aquosa. Pode-se perceber que o CB-EDA apresenta um volume hidrodinâmico maior que as demais amostras, mostrando que suas partículas encontram-se mais agregadas, ou seja, apresentam tamanho médio de agregado maior.

Tabela 3: Tamanho das partículas da série 1 medido por espalhamento de luz em suspensão aquosa

Amostra	Diâmetro efetivo / nm	Índice de polidispersão
CB	352,0	0,256
CB-EDA	912,4	0,137
CB-EDA-AM	441,4	0,256

Analisando-se a Figura 19, que mostra os espectros obtidos por XPS, pode-se perceber a presença de carbono e oxigênio predominantemente nos três nanomateriais e ainda o aparecimento de nitrogênio no CB-EDA e no CB-EDA-AM, mais uma vez, indicando que as funcionalizações realizadas contêm grupos nitrogenados.

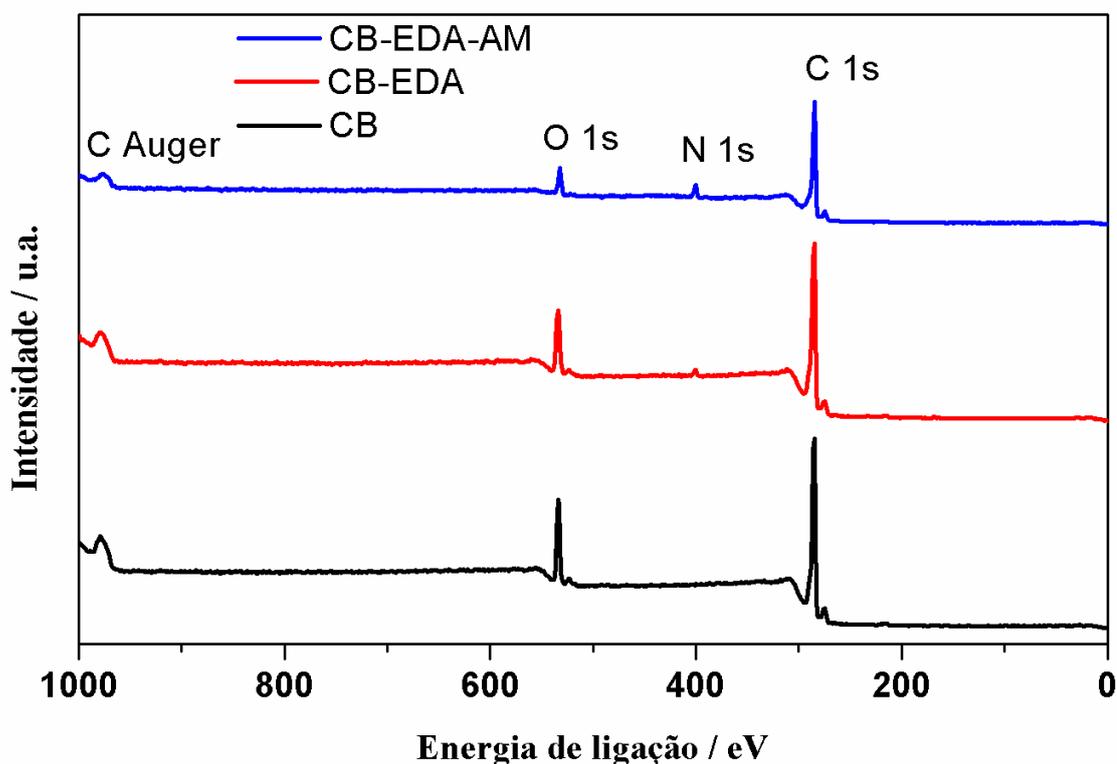


Figura 19: Espectros XPS das amostras CB, CB-EDA e CB-EDA-AM.

A Figura 20 mostra os espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação *C1s* e *N1s* para as amostras de CB, CB-EDA e CB-EDA-AM e a que se refere cada um dos picos bem como sua porcentagem relativa. Observando os espectros obtidos na região de energia de ligação do *C1s* (Figura 20a) é possível perceber que quando o CB reage com EDA há uma diminuição na porcentagem referente a ligação C-O e o aparecimento de quase 8% referente a ligação C-N indicando que a funcionalização ocorreu principalmente através de ligação com o oxigênio, mas uma parte também pode ter ocorrido através da ligação C=C. Os espectros na região de *N1s* (Figura 20d-e), ainda para esse material, indicam que a ligação levou a formação de amins primárias, amidas e amins secundária, sendo as duas ultimas em maior quantidade. Quando há a reação do CB-EDA com acrilamida há o aumento percentual do grupo C-N bem como das ligações C-C no material obtido, indicando que houve também uma reação na superfície do CB, fato esse confirmado pelo aumento de grupos amidas na superfície do nanomaterial.

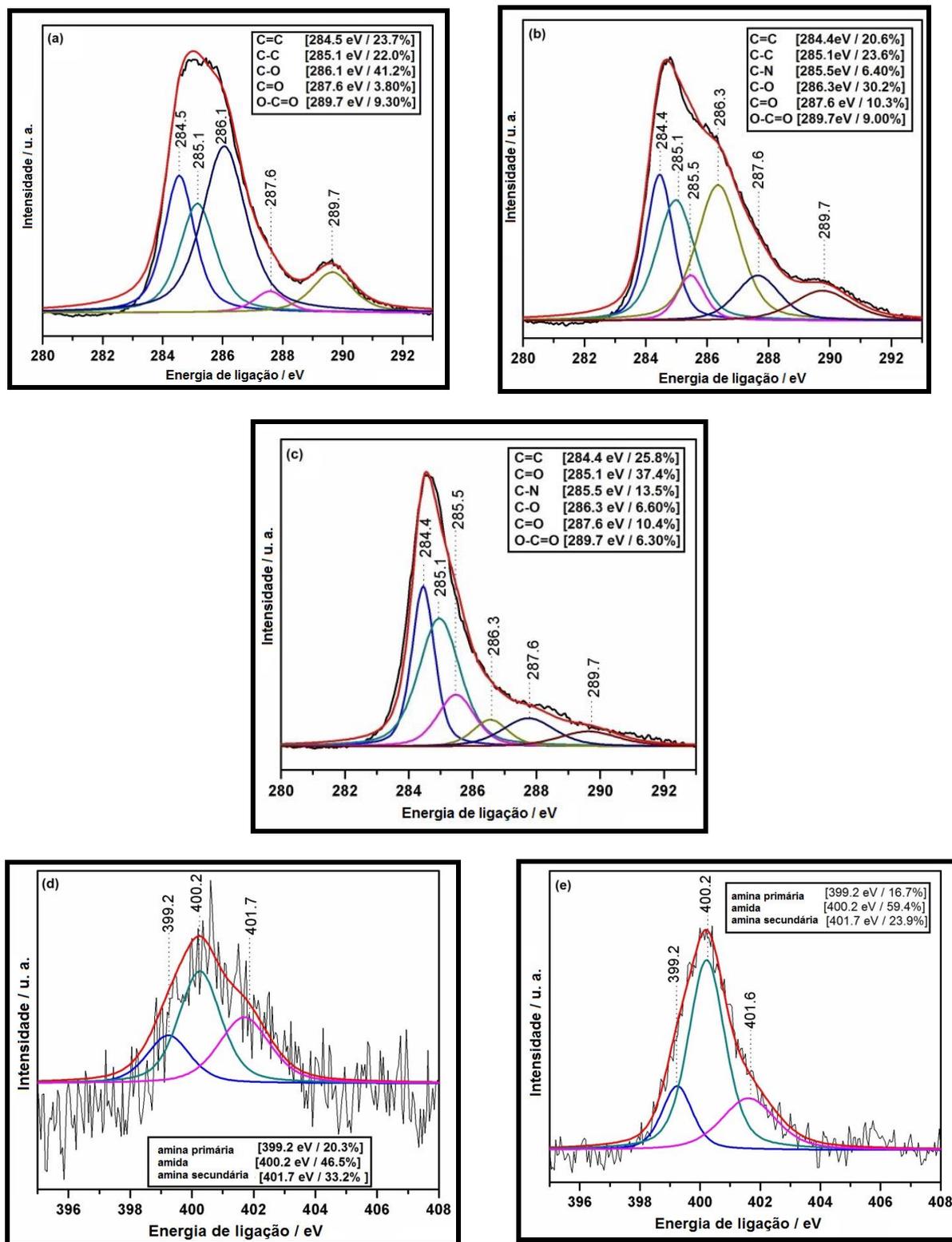


Figura 20: Espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação $C1s$ para amostras de (a) CB, (b) CB-EDA e (c) CB-EDA-AM e energia de ligação $N1s$ para as amostras de (d) CB-EDA e (d) CB-EDA-AM.

A Figura 21a apresenta uma fotografia das dispersões aquosas contendo as 3 amostras da série 1: 1 - CB, 2 - CB-EDA e 3 - CB-EDA-AM. O preparo das amostras não foi feito de maneira quantitativa, ou seja, adicionou-se uma pequena quantidade dos nanomateriais em 4 mL de água deionizada. As amostras foram então levadas ao ultrassom de banho por 20 min. Pode-se perceber que a funcionalização tanto com EDA como com acrilamida aumenta a dispersão do CB em água e essa se mantém estável mesmo após sete dias de preparo, mostrando sua capacidade de suspender em água o que viabiliza o preparo dos fluidos poliméricos utilizando-as. Acredita-se que as nanopartículas de CB-EDA se mantêm suspensas devido ao efeito estérico da cadeia de EDA somado ao efeito de carga que pode surgir devido a ionização dos grupos amino. Já as nanopartículas de CB-EDA-AM se mantêm suspensas devido ao efeito eletroestérico das cadeias de PAM crescidas na superfície do CB (APÊNDICE II). A Figura 21b exemplifica um dos conjuntos de fluidos preparados, pois mostra os frascos estoques dos fluidos aquosos salinos preparados com PAM-AA30% na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e com as nanopartículas de CB-EDA e CB-EDA-AM na concentração de 0,5% após 30 dias de preparo. É possível perceber que as partículas se mantêm suspensas após esse período. É possível ainda notar que o fluido contendo CB-EDA apresenta uma coloração mais escura que aquele contendo CB-EDA-AM. Isso acontece porque utilizam-se os nanomateriais em uma relação massa nanomaterial/massa poliacrilamida, e apesar de ter sido utilizada uma mesma massa de ambas as amostras, aquela de CB-EDA tem mais *carbon black* que a amostra de CB-EDA-AM.

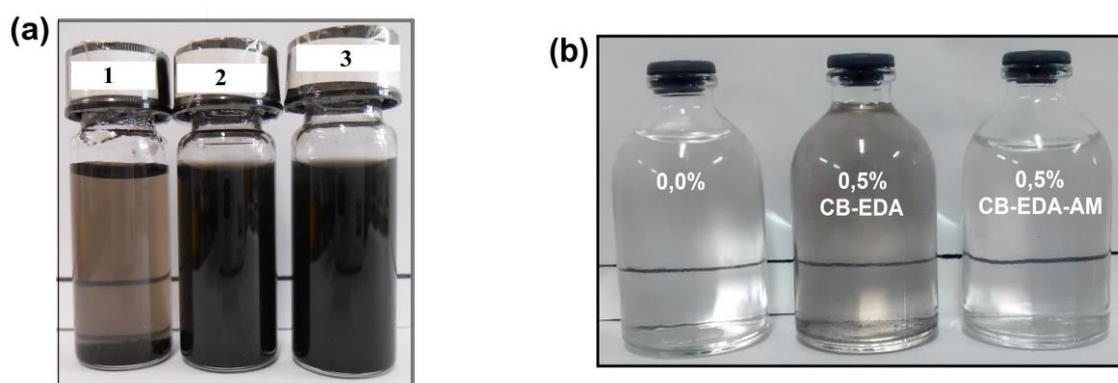


Figura 21: (a) Imagem das dispersões de 1 – CB, 2 - CB-EDA, 3 - CB-EDA-AM após 7 dias de preparo e (b) Imagem dos fluidos aquosos salinos de PAM-AA30% na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ sem as nanopartículas (0,0% m/m) com CB-EDA e CB-EDA-AM na concentração 0,5% m/m.

4.1.2 – Estudo do comportamento dos nanofluidos contendo CB-EDA e CB-EDA-AM

Um dos objetivos centrais desse trabalho é usar os NMC em suspensões aquosas contendo polímeros de acrilamida, visando produzir assim um aumento de viscosidade e estabilidade dessas suspensões em função do tempo. A seguir serão apresentados os resultados do comportamento da viscosidade obtidos para fluidos contendo CB-EDA e CB-EDA-AM. O estudo foi realizado em soluções do copolímero de PAM contendo 30% de ácido acrílico (PAM-AA30%) na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em soluções aquosas (Figura 22a e Figura 22c) e salinas (Figura 22b e Figura 22d). Os testes foram realizados a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, tanto para estocagem como para medidas de viscosidade.

Observando-se a Figura 22a, que mostra a curva de viscosidade em função do tempo para suspensões aquosas de CB-EDA em PAM-AA30%, pode-se perceber a diminuição da viscosidade acentuada para todos os fluidos em função do tempo até o décimo quinto dia, seguida de uma tendência à estabilização. A presença de O_2 em pequenas quantidades é capaz de causar esse feito [98]. Mesmo os fluidos tendo sido purgados com N_2 antes de serem lacrados para os testes, traços de O_2 (ppb) são suficientes para a degradação do polímero. O tempo de deaeração pode não ter sido suficiente devido ao fato desses fluidos serem muito viscosos. Mesmo assim, ainda é possível observar que os fluidos que contêm CB-EDA apresentaram uma viscosificação do meio durante todo o período de estudo. Percebe-se ainda que o fluido contendo 0,50% de CB-EDA apresentou uma viscosidade 18% maior que o fluido sem a nanocarga após três dias de preparo e essa diferença aumentou para 45% após 90 dias de preparo.

A Figura 22b apresenta a curva de viscosidade em função do tempo para suspensões CB-EDA em PAM-AA 30%, agora em meio salino. Pode-se perceber que um aumento na força iônica fez com que houvesse uma diminuição na viscosidade comparativamente ao meio aquoso. Assim como em meio aquoso, pode-se perceber que há um comportamento similar para os fluidos que contem as nanopartículas na concentração estudada, ou seja, apresentam uma viscosidade superior àquele sem a nanocarga. A viscosidade do fluido contendo 0,50% de CB-EDA foi 30% superior em relação ao fluido sem a nanocarga após 90 dias de preparo. Além disso, o fluido sem a nanocarga apresentou uma perda de 25% em sua viscosidade após 30 dias de preparo, enquanto o que contém 1,0% de CB-EDA apresentou uma perda de apenas 11%. Sendo assim a inserção de CB-EDA foi capaz de viscosificar o meio e manter esse incremento mesmo em meio salino e a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 22c observa-se o mesmo comportamento daquele apresentado na Figura 22a, ou seja, há uma diminuição da viscosidade em função do tempo de estudo e isso provavelmente se deve a presença de traços de oxigênio [98]. Nota-se uma queda acentuada até o décimo quinto dia seguida de uma tendência à estabilização. Outra semelhança é a viscosificação do fluido ao se utilizar CB-EDA-AM em PAM-AA30%. O fluido que contém 1,0% de CB-EDA-AM mostra uma viscosidade 12% maior que o fluido sem o nanomaterial tanto após 1 dia de preparo como após 90 dias, ou seja, o incremento na viscosidade obtido inicialmente com a adição de CB-EDA-AM praticamente é mantido durante o tempo do experimento. Em meio salino (Figura 22d), também é possível perceber que os fluidos contendo CB-EDA-AM apresentam uma viscosidade maior que o fluido sem a nanopartícula. Após 90 dias, a viscosidade é 50% maior para o nanofluido polimérico contendo 0,5% de CB-EDA-AM e 37% para o nanofluido contendo 1,0% de CB-EDA-AM. Portanto, o uso de CB-EDA-AM na recuperação\ melhorada de petróleo na concentração de 0,5% em meio salino mostra-se bastante promissora, uma vez que a introdução de CB-EDA-AM apresentou bons resultados mesmo em condições mais severas de força iônica ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) e temperatura ($70 \text{ }^\circ\text{C}$).

Zhu e colaboradores [99] fizeram um estudo temporal similar ao apresentado na Figura 22. Utilizaram um fluido de poliacrilamida (poliacrilamida hidrofobicamente modificada), a temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, em meio salino (força iônica diferente) e nanopartículas de sílica. Eles também observaram uma viscosificação do meio ao se utilizar as nanopartículas. Contudo, eles fizeram esse estudo com apenas uma concentração de sílica (0,5%). Seus resultados mostraram que o fluido preparado somente com a poliacrilamida apresentou uma perda de 4,22% de viscosidade após 70 dias (tempo máximo apresentado), e aquele que continha 0,5% de sílica perdeu 32% em viscosidade, apesar apresentar uma viscosidade superior.

Nesse trabalho observou-se que todos os fluidos preparados com os nanomateriais de carbono da série 1 em meio salino e a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ foram capazes de viscosificar o meio. Assim como Zhu e colaboradores observaram com as nanopartículas de sílica. O fluido preparado apenas com PAM-AA30% apresentou uma perda de 25% de viscosidade após 90 dias. Nesse mesmo período, o fluido preparado 1,0% de CB-EDA apresentou perda de 11%, já aquele com 0,5% de CB-EDA apresentou um ganho de 1% de viscosidade. E ainda o que continha 0,5% de CB-EDA-AM apresentou ganho de 22% e o que continha 1,0% de CB-EDA-AM ganho de 18% na viscosidade (todos após 90 dias). Portanto, os fluidos produzidos com os nanomateriais, obtidos a partir da modificação superficial de CB, apresentaram comportamento superior

comparativamente ao fluido de PAM 0% e ainda produziram resultados melhores que aqueles obtidos com as nanopartículas de sílica.

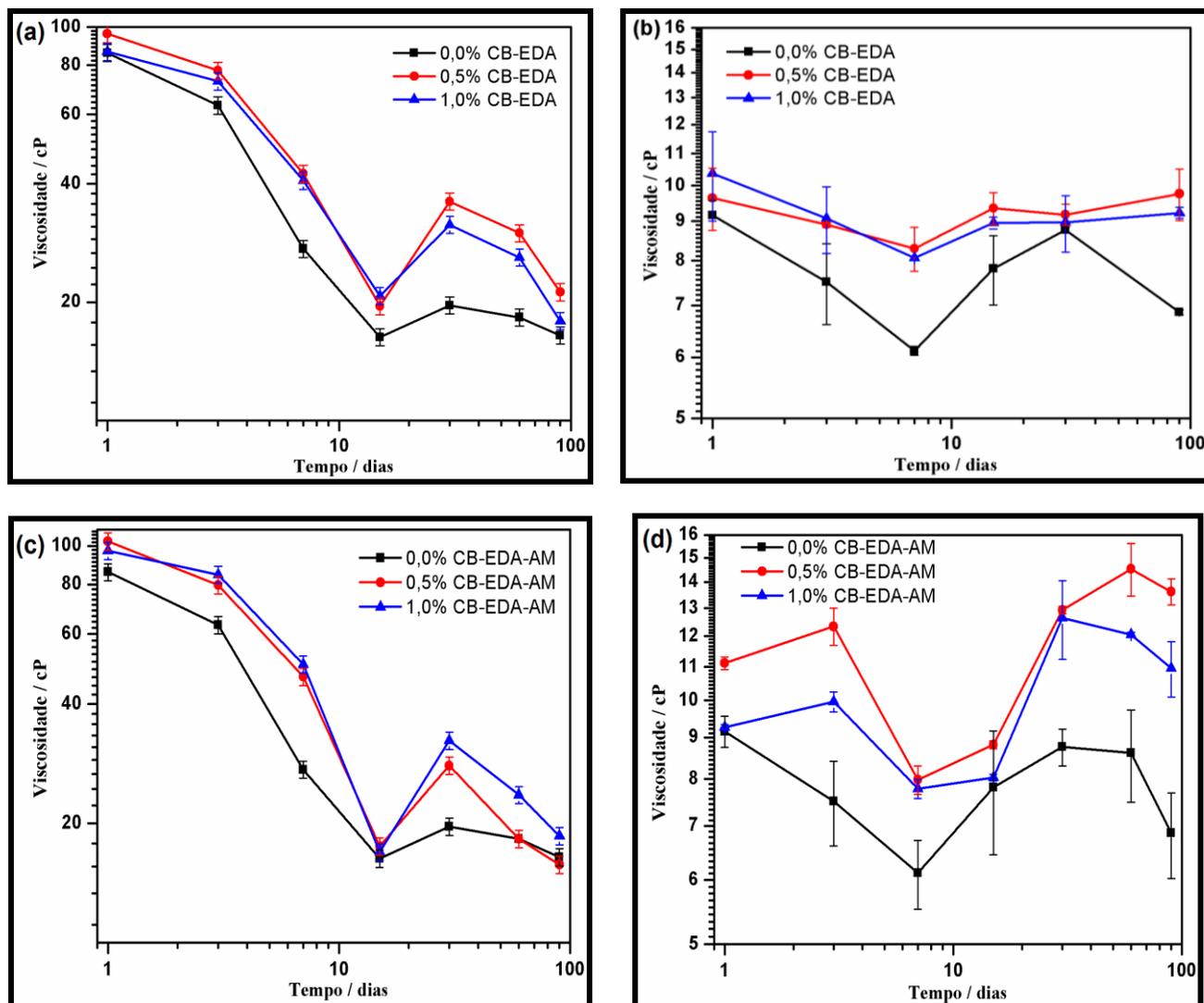


Figura 22: Gráficos de viscosidade em função do tempo para dispersões em $1,0 \text{ g L}^{-1}$ PAM-AA30% de CB-EDA em meio (a) aquoso e (b) salino, e dispersões de CB-EDA-AM em meio (c) aquoso e (d) salino. (O dado do 60° dia para o nanofluido salino com CB-EDA (Figura 22 b) foi perdido devido a dificuldades experimentais).

A Figura 23 mostra o resultado do teste de estabilidade mecânica para duas amostras contendo cargas diferentes (0,5% de CB-EDA e 0,5% de CB-EDA-AM) em PAM-AA30% $1,0 \text{ gL}^{-1}$ em meio salino, bem como o branco, em que não havia a presença de carga. Nesse teste as amostras foram submetidas a diferentes cisalhamentos e em seguida tiveram suas viscosidades medidas em um reômetro a uma taxa de $7,34 \text{ s}^{-1}$. Na Figura 21 estão os resultados da relação entre a viscosidade da amostra após o cisalhamento e sem ser submetida

a tal (η_f/η_i) em função das diferentes taxas de cisalhamento a qual a amostra foi submetida. Observa-se que os fluidos que contem a nanocarga apresentam maior estabilidade com destaque para aquele que contém 0,5% de CB-EDA, que inclusive, inicialmente, tem um comportamento elástico. Os valores de η_f/η_i após o cisalhamento máximo a 160 psi mostra que no fluido de PAM pura apenas 69,3% de viscosidade foi mantida, enquanto que para a amostra contendo CB-EDA-AM esta manutenção de viscosidade foi 72,9% e para os nanofluidos com CB-EDA foi 86,7%.

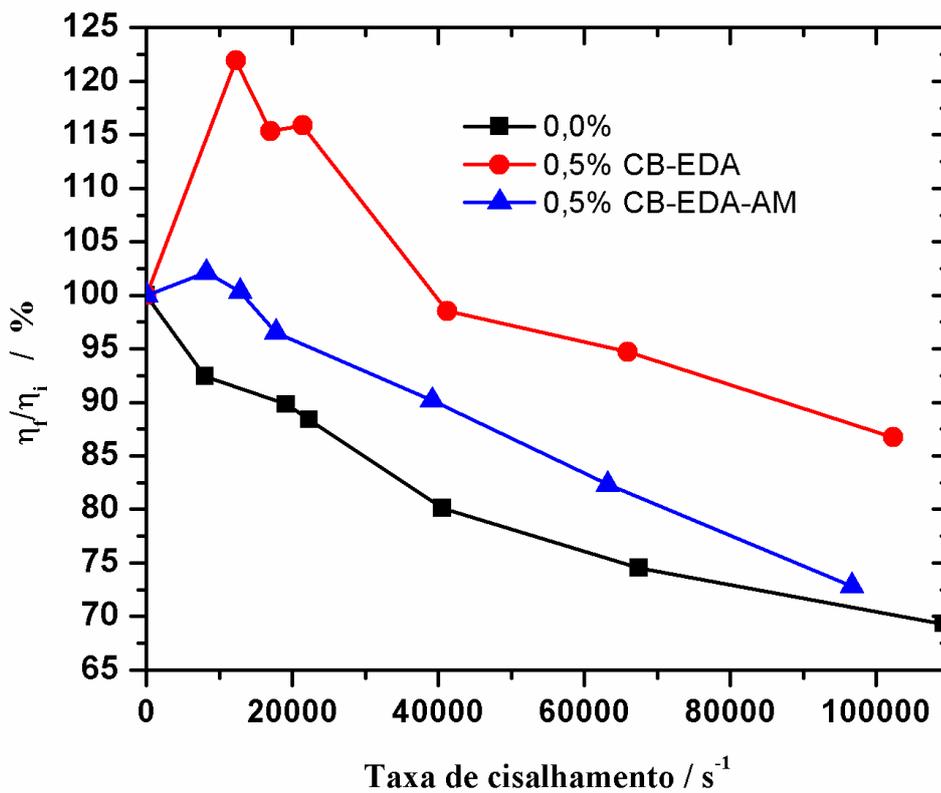


Figura 23: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões aquosas de CB-EDA e CB-EDA-AM em meio salino e também na ausência desses nanomateriais.

4.2 – Resultados para a série 2

4.2.1 – Caracterização da série 2

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização para a série 2. Essa série envolve inicialmente a oxidação do nanotubo de carbono (NTC), gerando o nanotubo de carbono oxidado (ONTC) seguida de uma funcionalização do ONTC com tetraetilenopentamina (TEPA) via reator micro-ondas, formando ONTC-TEPA e, posteriormente a polimerização da acrilamida gerando finalmente a nanocarga ONTC-TEPA-AM. Sempre que necessário também serão apresentados resultados de caracterização para os reagentes de partida, o NTC e a TEPA e também para a poliacrilamida livre (PAM) sintetizada nas mesmas condições que aquela sobre o NTC.

A Figura 24a mostra as curvas correspondentes à perda de massa em função da temperatura (TG), a Figura 24b mostra as derivadas das curvas TG (DTG) para as amostras de NTC, ONTC, ONTC-TEPA, ONTC-TEPA-AM e também para a TEPA e PAM e a Figura 24c mostra a ampliação da curva DTG na região de funcionalização (120 °C a 400 °C) para os mesmos materiais. A discussão dos resultados mostrados na Figura 24 é muito semelhante àquela apresentada para a Figura 14.

Pode-se perceber pelas curvas TG e DTG apresentadas na Figura 24 que o NTC original apresentou 0% de perda de massa na região atribuída as funcionalizações (120 – 400 °C). ONTC apresentou uma perda de massa de 7% na mesma região de temperatura devido à funcionalização sofrida. O ONTC-TEPA apresentou uma perda de 9%, sendo assim, obteve-se 2% de ganho de massa em relação ao ONTC com a reação via reator micro-ondas. A Figura 24 mostra uma perda de massa de 11% para o ONTC-TEPA-AM, ou seja, houve um aumento de mais 2% em massa em relação ao ONTC-TEPA. Além disso, acima de 400 °C, o perfil das curvas TG mostrou mudanças na região de decomposição da fração carbonosa, com diminuição da temperatura de máxima taxa de decomposição em função do teor de modificação dos nanotubos, ou seja, a modificação superficial dos NTC faz com que sua temperatura de oxidação diminua [94]. Vale ressaltar que tanto a TEPA como a PAM livre apresentam degradação a uma temperatura bem inferior se comparada aos compostos carbonosos, indicando que a mudança de perfil observada não está associada apenas a esses materiais adsorvidos.

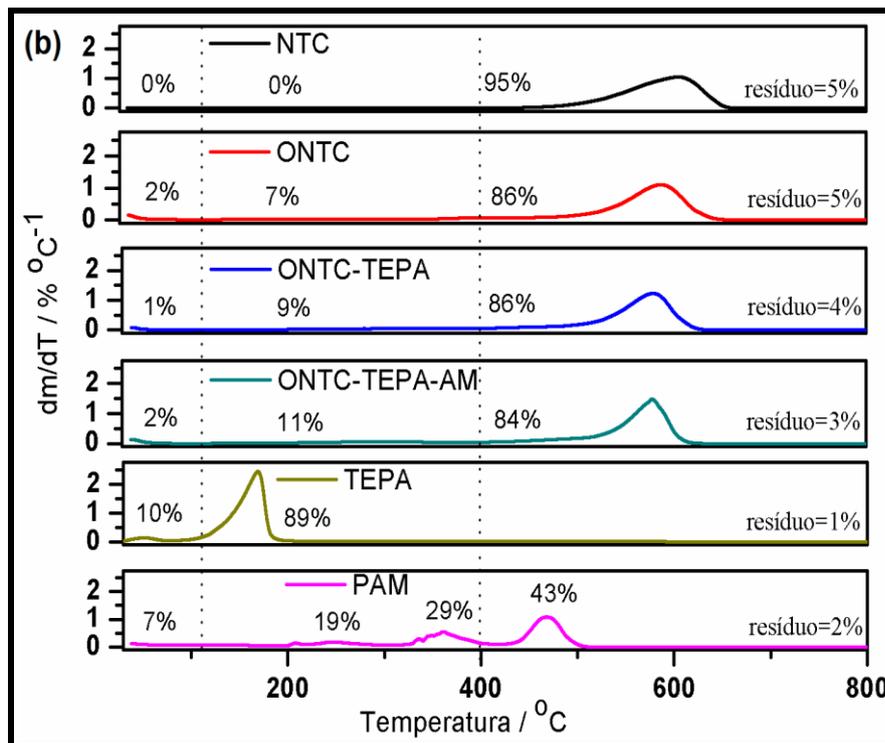
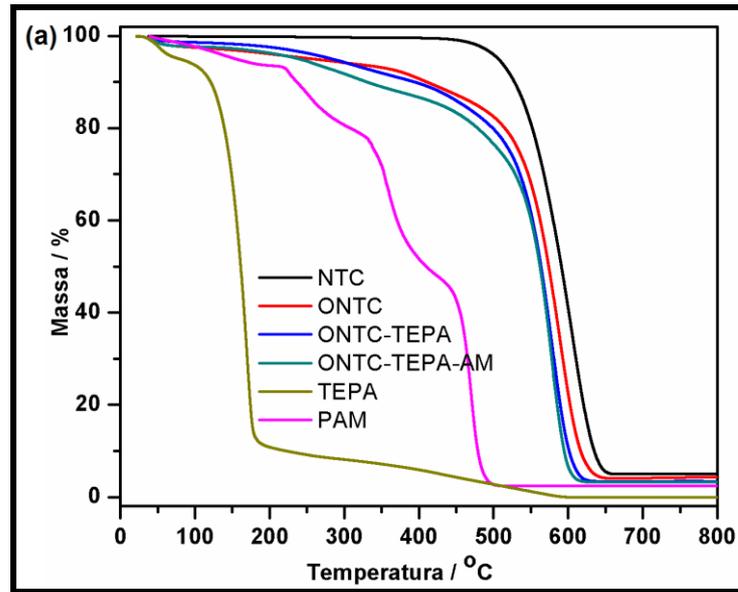


Figura 24: Curvas (a) TG e (b) DTG para NTC, ONTC, ONTC-TEPA, ONTC-TEPA-AM, TEPA e PAM.

Analisando-se a Figura 25 que apresenta uma curva DSC para o produto final dessa série, ONTC-TEPA-AM, observa-se a ocorrência de um evento (indicado pela seta) a aproximadamente 108 °C referente à transição vítrea (T_g) do material. Esse evento pode ser melhor identificado pela derivada da curva. Vale ressaltar que esta curva foi obtida na

segunda varredura de aquecimento da amostra após um primeiro aquecimento até 180 °C de forma a eliminar resíduos de umidade. Esse valor está abaixo daquele descrito na literatura para as poli(acrilamidas) de massa molar acima de 10^4 g mol⁻¹ (153-188 °C) mas pode ser justificado pela possibilidade de formação de um polímero de baixa massa molar (oligômero).

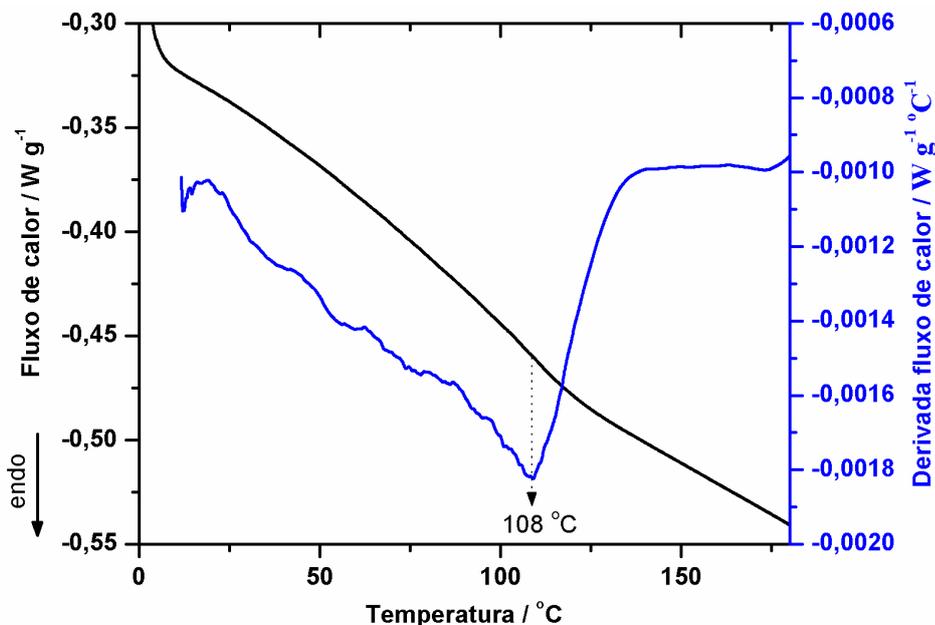


Figura 25: Curva de DSC para a segunda varredura de aquecimento para o ONTC-TEPA-AM.

Assim como anteriormente relatado, os resultados das análises elementares apresentadas na Tabela 4 foram feitas em duplicata. As médias dos dados obtidos bem como os desvios padrão também estão apresentados. Pode-se perceber uma diminuição percentual na quantidade de carbono bem como um aumento percentual na quantidade de nitrogênio na sequência do NTC, ONTC, ONTC-TEPA ao ONTC-TEPA-AM, indicando que houve diferentes funcionalizações em cada uma das etapas. O ONTC após ser funcionalizado via reator micro-ondas, gerando ONTC-TEPA, apresentou aproximadamente 2% de aumento no teor de nitrogênio, e posteriormente apresentou um aumento de apenas 0,8% no teor de nitrogênio quando a etapa de polimerização foi conduzida. A Tabela 4 confirma os dados da TG (Figura 24), ou seja, há um aumento de massa e esse aumento percentual é acompanhado de um aumento no percentual de nitrogênio presente, sendo assim, há indícios de que uma modificação superficial tenha sido alcançada.

Tabela 4: Resultado da composição elementar percentual (C, H, N) para o NTC, ONTC, ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM

Amostra	%C	%H	%N
NTC	92,91 ± 4,06	0,24 ± 0,02	0,00 ± 0,00
ONTC	85,34 ± 0,20	0,20 ± 0,07	0,00 ± 0,00
ONTC-TEPA	85,76 ± 0,33	0,58 ± 0,20	1,81 ± 0,20
ONTC-TEPA-AM	81,50 ± 0,28	0,94 ± 0,30	2,56 ± 0,89
TEPA	51,20 ± 1,64	11,99 ± 0,85	34,63 ± 1,02
PAM	41,23 ± 0,01	7,17 ± 0,53	15,23 ± 0,21

A Figura 26 mostra os espectros na região do IV para as nanopartículas da série 2. O espectro do ONTC apresenta uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} devido ao estiramento O-H. Já os espectros ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM apresentam uma banda larga na região de 3200 cm^{-1} devido ao estiramento axial N-H, apresentam também uma banda em 1630 cm^{-1} referente a deformação axial da carbonila de amida primária ainda uma outra em 1070 cm^{-1} referente a deformação axial de C-N de amina. Todos os espectros apresentam um banda em 2900 cm^{-1} devido a deformação axial de C-H, uma outra em 2400 cm^{-1} devido a presença de CO_2 durante a análise. Todos tem um banda em 1505 cm^{-1} referente a deformação axial das ligações C=C do anel, uma banda em 1250 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O de álcoois e uma banda em 830 cm^{-1} referente a deformação angular fora do plano de C-H. Os espectros de NTC e ONTC apresentam duas bandas uma em 1187 cm^{-1} e outra em 1087 cm^{-1} referente a deformação axial assimétrica e simétrica respectivamente de C-O-C de éster. As bandas referentes aos grupos oxigenados que aparecem no espectro do NTC pode estar associados as impurezas presentes, uma vez que essa amostra apresentou 5% de resíduo na análise termogravimétrica. Os espectros de ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM são muito parecidos, pois por haver grupos oxigenados no precursor (ONTC), há a formação de amida já no ONTC-TEPA e ainda há também a manutenção dos grupos amins no ONTC-TEPA-AM, ou seja, há a presença dos mesmos grupos em ambos os nanomateriais.

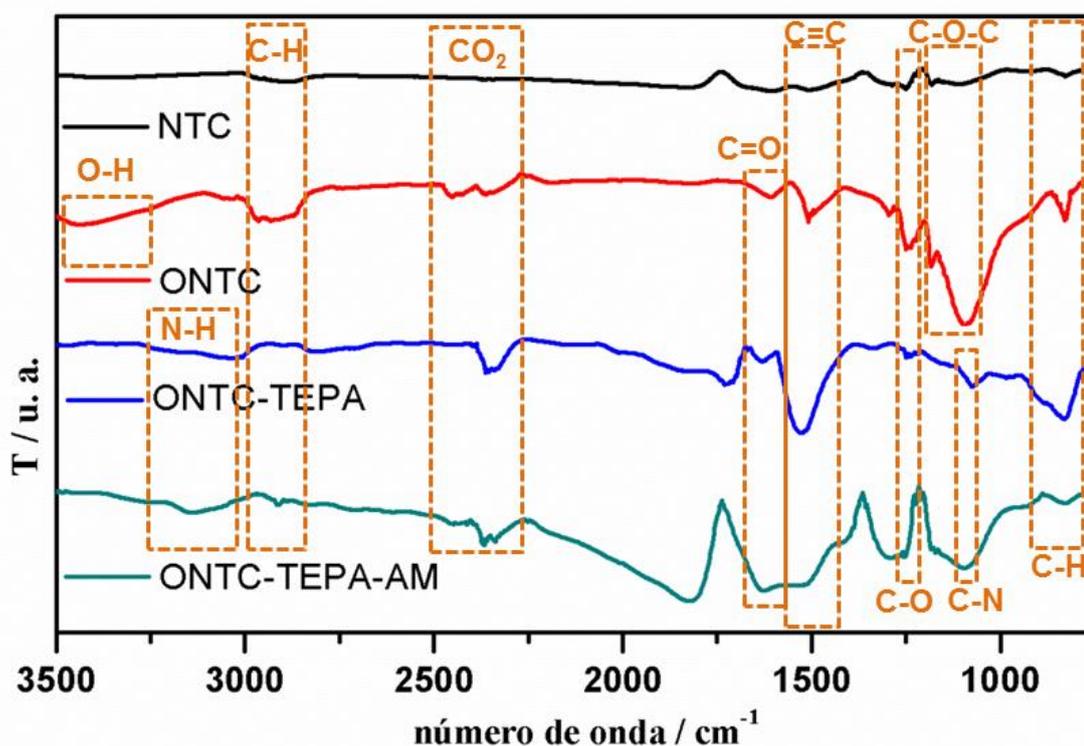


Figura 26: Espectros na região do infravermelho do NTC, ONTC, ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM.

A Figura 27 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o NTC, ONTC, ONTC-TEPA, ONTC-TEPA-AM. A Figura 27a permite observar que se trata de um NTC de paredes múltiplas. Na Figura 27b é possível ver imperfeições (indicado pela seta) nos ONTC provavelmente devido ao processo de oxidação realizado. Na figura 27c é possível ver a presença de material amorfo sobre as paredes devido a presença da tetraetilenopentamina e/ou até mesmo a destruição das paredes na amostra ONTC-TEPA mostrando a modificação superficial ocorrida. Já a Figura 27d mostra claramente uma região de estruturas amorfas entre os NTC (indicado pela seta) assim como a Figura 27e. Provavelmente trata-se de uma camada polimérica, indicando o crescimento da PAM e consequente obtenção do ONTC-TEPA-AM.

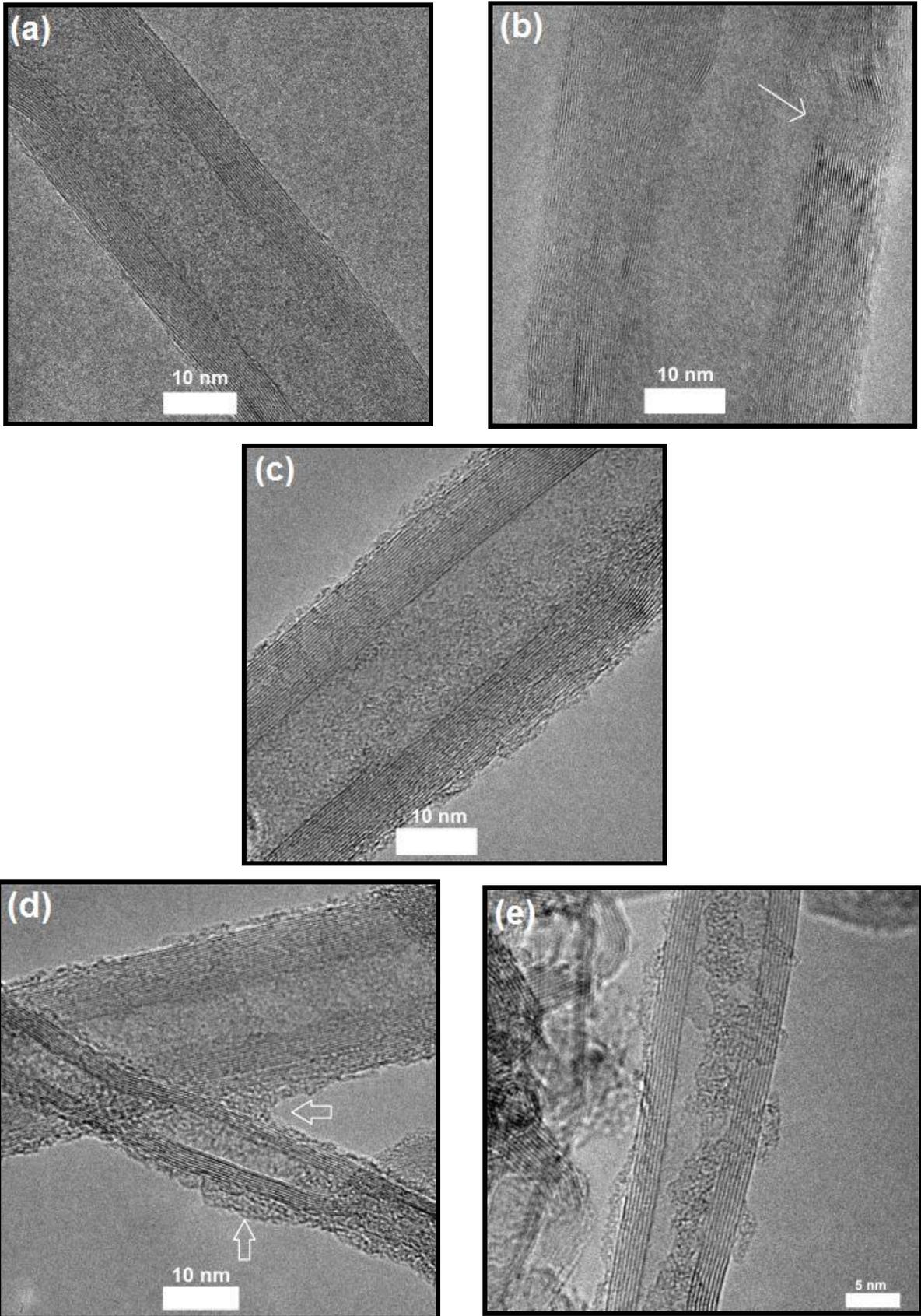


Figura 27: Imagens de MET (a) NTC, (b) ONTC (c) ONTC-TEPA e (d) (e) ONTC-TEPA-AM.

A Figura 28 mostra os espectros obtidos por XPS para os nanomateriais da série 2. Pode-se perceber que a presença de carbono é predominante em todas as amostras e inclusive que só há carbono na amostra de NTC. Vale a pena destacar o aparecimento de oxigênio na amostra de ONTC, ou seja, após o nanotubo ser submetido ao processo de oxidação. Já as amostras ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM apresentam além de carbono e oxigênio, o elemento nitrogênio, indicando que modificações foram realizadas na superfície do material de partida com grupos nitrogenados, conforme já indicado pela análise elementar.

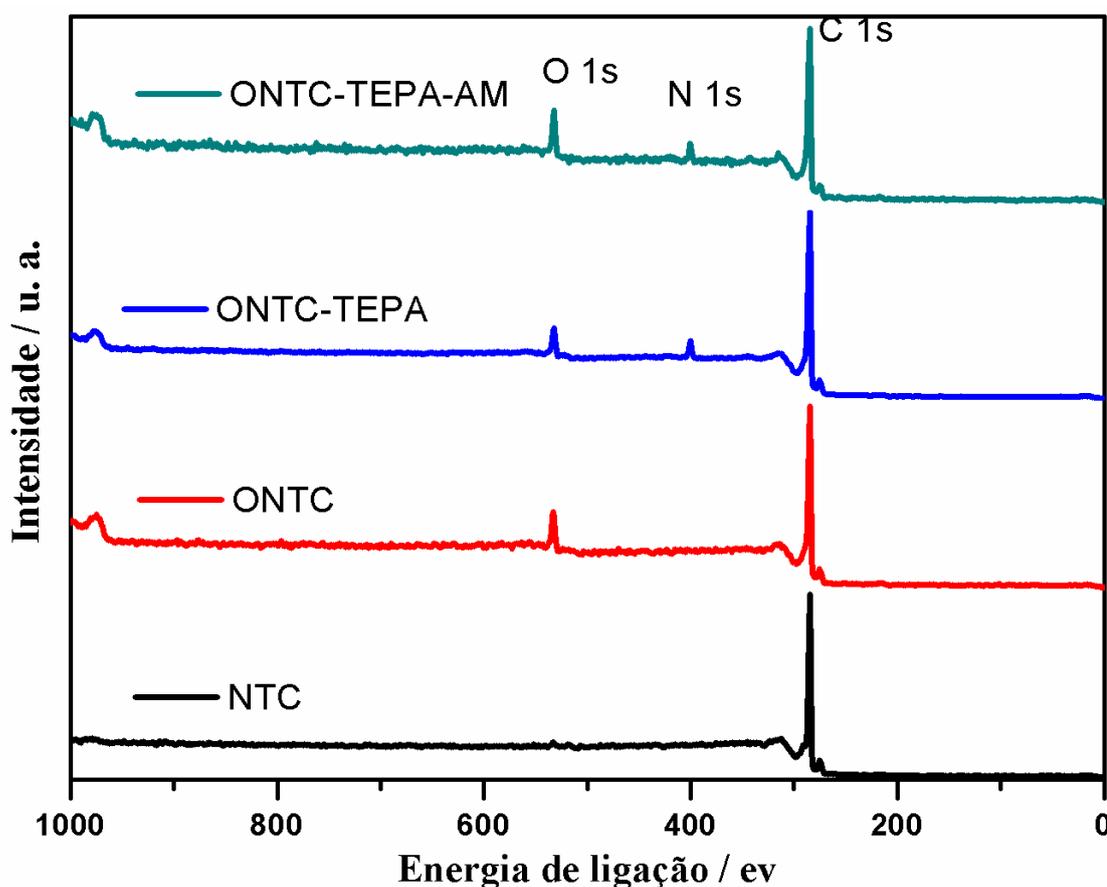


Figura 28: Espectro XPS das amostras NTC, ONTC, ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM.

As Figuras 29a-d mostram os espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação *C1s* para as amostras da série 2. Uma análise desses espectros mostra no NTC há carbono sp^3 e sp^2 e que há o aparecimento de funções oxigenadas quando o NTC é oxidado, assim como ocorre a diminuição de carbonos com hibridização sp^2 . Após a realização da reação com TEPA há o aparecimento de carbono ligado a nitrogênio (C-N) além de um aumento em porcentagem de carbono C-O e uma diminuição em carbonos de carboxila,

indicando que a ligação com TEPA ocorreu através desse grupo funcional [84, 100]. Os espectros na região de energia do $N1s$ (Figura 29e-f) mostra que a funcionalização com TEPA gerou em maior quantidade grupos amidas [101] o que ratifica a informação de que TEPA se ligou através dos grupos carboxílicos. Os espectros para o ONTC-TEPA (Figura 29e) e ONTC-TEPA-AM (Figura 29f) na região $N1s$ são muito parecidos e as quantidades relativas das ligações muito próximas, indicando que a reação com acrilamida causou pouca modificação direta nas paredes dos tubos dando indícios de que o aumento no teor de nitrogênio, obtido por análise elementar CHN (Tabela 5), e o aumento na porcentagem de grupos funcionais, obtido por análise térmica (Figura 24), se deu pelo crescimento de polímero através de tetraetilenopentamina.

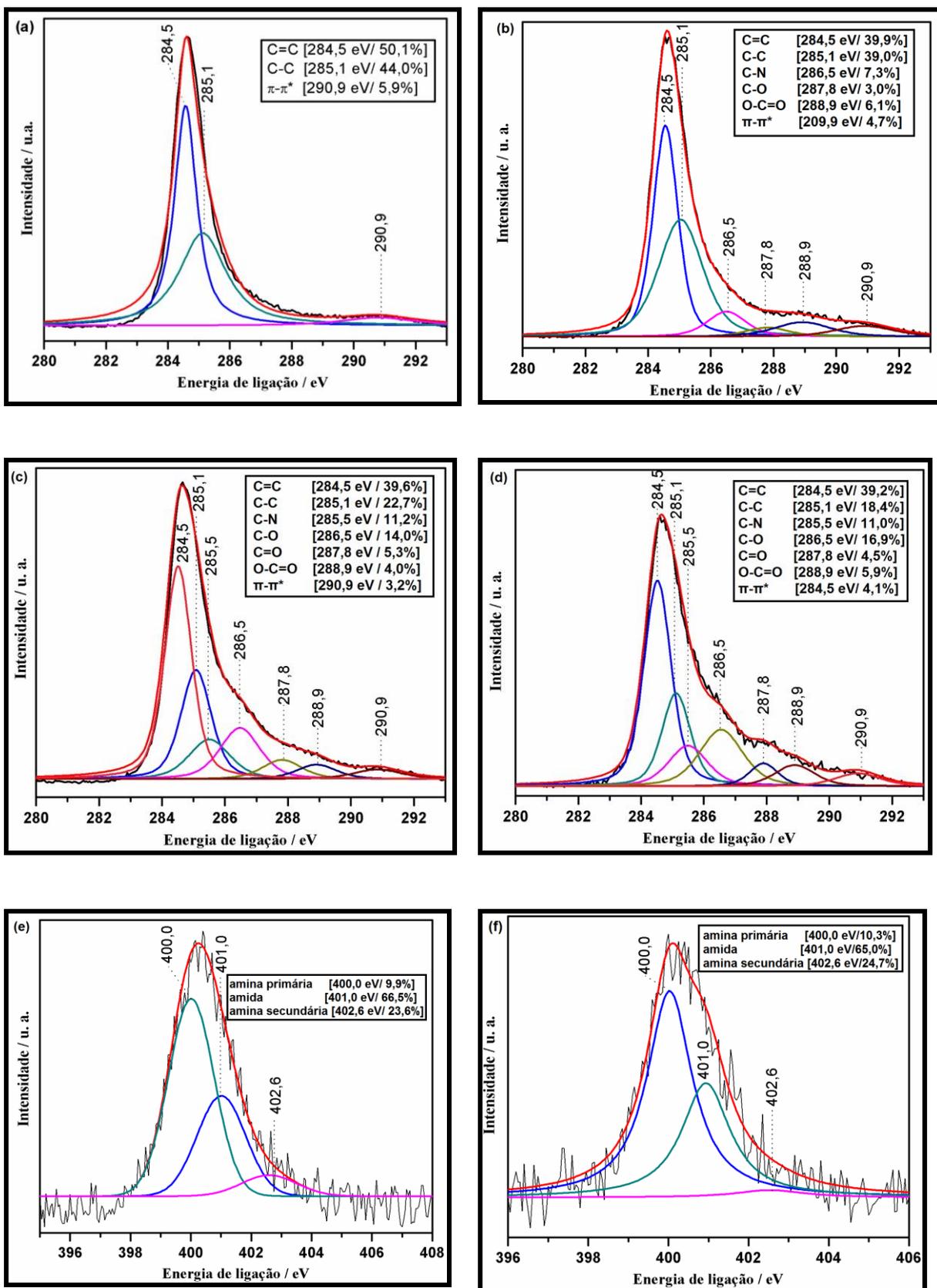


Figura 29: Espectros XPS de alta resolução obtidos na região de energia de ligação C 1s para as amostras de (a) NTC, (b) ONTC, (c) ONTC-TEPA e (d) ONTC-TEPA-AM e na região de energia de ligação N 1s para as amostras de (e) ONTC-TEPA e (f) ONTC-TEPA-AM.

A Figura 30a apresenta uma fotografia de quatro dispersões aquosas cada uma preparada com um nanomaterial da série 2: (1) NTC, (2) ONTC, (3) ONTC-TEPA e (4) ONTC-TEPA-AM. O preparo das amostras foi feito adicionando-se uma pequena quantidade dos nanomateriais em 4 mL de água deionizada, as amostras foram então levadas ao ultrassom de banho por 30 min. A foto foi tirada após 7 dias de preparo das dispersões. Pode-se perceber pela Figura 30a que o ONTC se dispersa melhor e que aquele funcionalizado com amina (ONTC-TEPA) e modificado com acrilamida (ONTC-TEPA-AM) apresentou precipitação de parte do material, mas mesmo assim parte desses nanomateriais ainda ficou suspensa em água. Acredita-se que as nanopartículas de ONTC tenham se mantido suspensas devido ao efeito das cargas que surgiram da dissociação nos grupos oxigenados. Esperava-se que a nanopartícula de ONTC-TEPA se mantivesse suspensa devido ao efeito estérico da cadeia de TEPA, no entanto a distância criada entre as nanopartículas pela cadeia de TEPA não foram suficientes para evitar a agregação que ocorre devida atração provocada pelas forças de van der Waals. Já as nanopartículas de ONTC-TEPA-AM se mantêm suspensas devido ao efeito eletroestérico das cadeias de PAM crescidas na superfície dos NTC. A PAM mantém os NTC afastados devido ao tamanho da cadeia (efeito estérico) somado às cargas que surgem devido à ionização dos grupos amino (efeito eletrônico) (APÊNDICE II). A Figura 30b exemplifica um dos conjuntos de fluidos preparados, pois mostra os frascos estoques dos fluidos aquosos salinos preparados com PAM-AA30% na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e com as nanopartículas de ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM em diferentes concentrações após 30 dias de preparo. É possível perceber que as partículas ONTC-TEPA-AM se mantêm suspensas após esse período, no entanto é possível visualizar depósito de algumas partículas de ONTC-TEPA.

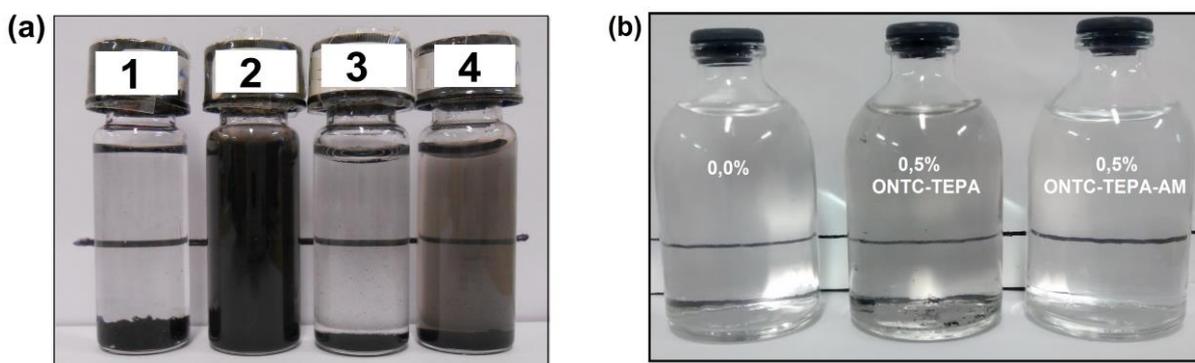


Figura 30: (a) Imagem das dispersões de 1 – NTC, 2 - ONTC, 3 - ONTC-TEPA, 4 -ONTC-TEPA-AM após 7 dias de preparo e (b) Imagem dos fluidos aquosos salinos de PAM-AA30% na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ sem as nanopartículas (0,0% m/m) com ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM na concentração 0,5% m/m.

4.2.2 – Estudo do comportamento dos nanofluidos com ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM

Como já mencionado, um dos objetivos centrais desta pesquisa é usar os NMC em suspensões aquosas com polímeros de acrilamida para produzir aumento de viscosidade e estabilidade em função do tempo. A seguir serão apresentados os resultados do comportamento da viscosidade em função do tempo obtidos com suspensões de ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM com diferentes concentrações em PAM-AA30% ($1,0 \text{ gL}^{-1}$) em meio aquoso e salino (força iônica de $0,6 \text{ mol. L}^{-1}$) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera inerte.

O comportamento dos fluidos em meio aquoso (Figura 31a e Figura 31c) são bem semelhantes. Ambos apresentam uma diminuição da viscosidade com o tempo de estudo decorrido devido, provavelmente, a presença de oxigênio que leva à degradação da PAM. Não houve um controle da quantidade de oxigênio presente quando o material foi deaerado antes de ser lacrado, além disso, trata-se de uma amostra bastante viscosa, o que pode ter dificultado tal procedimento ou ainda o tempo de purga (padronizado para todas as amostras) também pode não ter sido suficiente, uma vez que traços de O_2 (ppb) é suficiente para que ocorra a degradação. Outra observação importante é que as amostras que continham os nanomateriais apresentaram uma viscosidade menor que aquela somente de PAM, uma explicação é que o nanomaterial não ficou bem disperso no fluido (se manteve agregado) não conseguindo causar uma melhora nas propriedades do fluido caso ou ainda devido à alta viscosidade do fluido de PAM-AA 30% aquoso que favorece a depleção (APENDICE II).

Observando a Figura 31b, que difere das anteriores por ser um sistema salino, podemos perceber que os fluidos que contem as nanopartículas apresentam uma viscosidade superior àquele sem as mesmas. O fluido que contem 0,5% de ONTC-TEPA apresenta uma viscosidade 18% maior que o fluido sem a nanocarga após 1 dia de preparo. Essa diferença aumenta para 27% após 90 dias do preparo. Comparando a viscosidade dos fluidos após 1 dia de preparo e após 90 dias de preparo, tem-se que aquele sem ONTC-TEPA apresenta uma perda de 25% na viscosidade, enquanto que o contem 0,5% apresentou apenas 15% de perda.

Os resultados da Figura 31d, também para um sistema salino, apresentam comportamento similar aquele apresentado na Figura 31b. Nesse caso também a presença das nanopartículas causa um incremento na viscosidade. Além disso, após 1 dia de preparo o fluido que contem 0,5% de ONTC-TEPA-AM apresenta uma viscosidade 44% maior que o fluido sem a

nanocarga. Esse valor diminuiu para 15% após 90 dias de preparo, mas ainda se mantém superior.

Tendo em vista o exposto anteriormente, as nanocargas testadas não foram capazes de viscosificar quando em meio aquoso (na ausência de sais). No entanto, pode-se dizer que pequenas quantidades de ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM promoveram um aumento na viscosidade e ajudaram na manutenção da mesma na presença de sais e à temperatura de 70 °C, condições essas que permitiram ressaltar a superioridade das características viscosimétricas das dispersões contendo as nanocargas comparativamente às soluções contendo apenas poliacrilamidas, ao longo do tempo estudado, indicando a viabilidade de aplicação desse material.

Na literatura [99] encontrou-se um estudo similar, mas que utiliza nanopartículas de sílica. Os autores também observaram uma viscosificação do meio ao se utilizar as nanopartículas que foi atribuída à formação de ligação de hidrogênio entre os grupos amida das moléculas de PAM e os grupos silanol da sílica. Explicação análoga pode ser dada ao comportamento dos fluidos produzidos com os nanomateriais obtidos a partir de NTC. Os resultados deles também mostraram que o fluido preparado somente com a poliacrilamida apresentou uma perda de viscosidade menor que aquele com a nanopartícula. Assim como os resultados encontrados para os fluidos preparados com os nanotubos modificados.

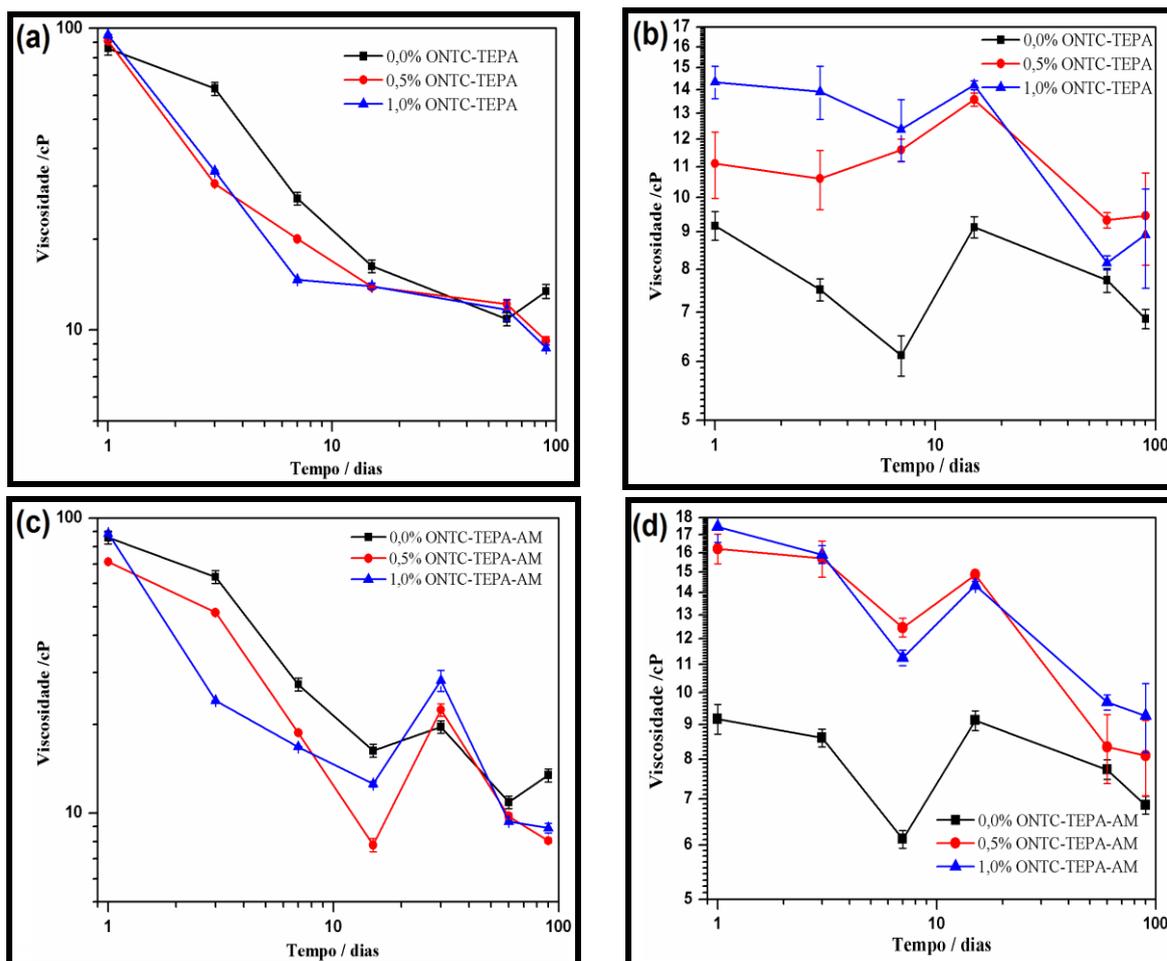


Figura 31: Gráficos de viscosidade em função do tempo para dispersões em PAM-AA30% 1,0 g L⁻¹ e de ONTC-TEPA em meio (a) aquoso e (b) salino, e dispersões de ONTC-TEPA-AM em meio (c) aquoso e (d) salino.

A Figura 32 mostra o teste de estabilidade mecânica para duas amostras contendo nanocargas diferentes (0,5% de ONTC-TEPA e 0,5% de ONTC-TEPA-AM) em PAM-AA30% 1,0 g L⁻¹ em meio salino, bem como o branco, em que não havia a presença de carga. Observa-se que os fluidos que contém nanopartículas apresentaram maior resistência ao cisalhamento, com destaque para o fluido contendo ONTC-TEPA. Os valores de η/η_i após o cisalhamento máximo a 160 psi mostra que na amostra de PAM pura apenas 69,3% de viscosidade foi mantida enquanto que para a amostra contendo ONTC-TEPA-AM esta manutenção de viscosidade foi 74,4%, e para os nanofluidos de ONTC-TEPA foi de 84,1%, ressaltando a superioridade dos nanofluidos.

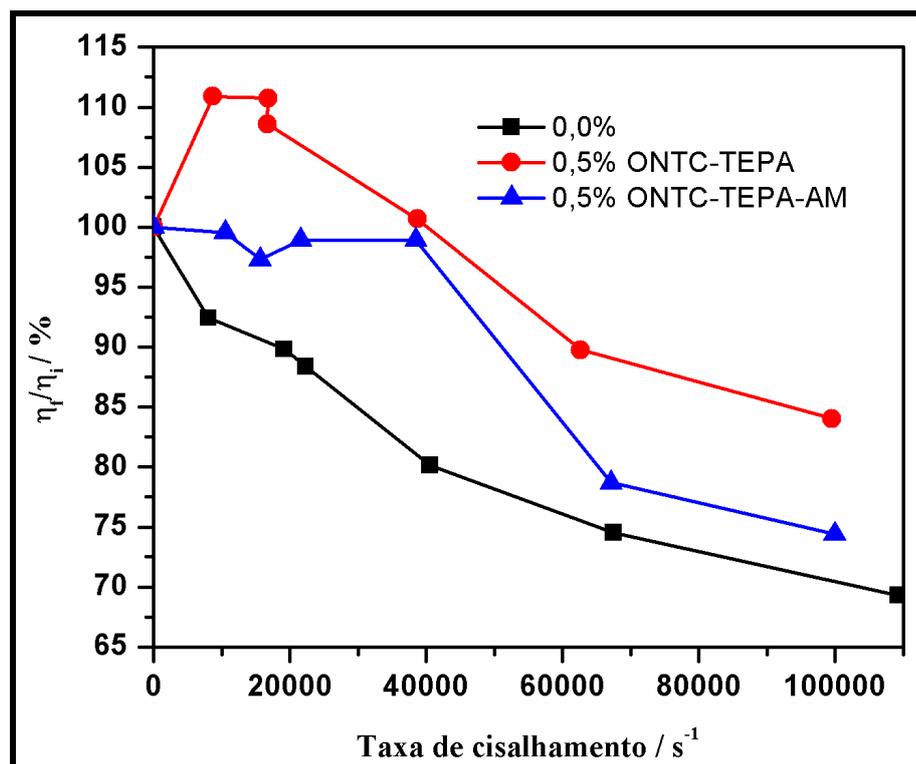


Figura 32: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para dispersões aquosas de ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM e na ausência de nanomateriais em meio salino.

4.3 – Resultados para a série 3

4.3.1 – Caracterização da série 3

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização para a série identificada como 3. Essa série envolve uma oxidação do *carbon black* formando OCB e posteriormente uma funcionalização com dodecilamina via reação de acoplamento gerando OCB-DDA. Fez também a síntese do branco (CB-DDA), ou seja, realizou-se a reação do CB, sem oxidação prévia, com dodecilamina utilizando o mesmo reagente de acoplamento. Sempre que necessário também serão apresentados resultados de caracterização para o reagente de partida a dodecilamina (DDA).

Vale ressaltar as diferenças entre as sínteses realizadas na série 1 e na série 3. Na série 1 realizou-se a reação com a etilenodiamina via reação de diazônio e sem oxidação prévia do CB, o objetivo era a obtenção de uma nanopartícula que tivesse grupos nitrogenados que

permitisse a polimerização da acrilamida. Já na série 3 a reação foi com dodecilamina via reação de acoplamento e com CB oxidado objetivando a obtenção de uma nanopartícula com estrutura hidrofóbica e que interagisse com surfactante.

A Figura 33a mostra as curvas correspondentes a perda de massa em função da temperatura (TG) em ar, a Figura 33b as derivadas das curvas TG (DTG) e a Figura 33c a ampliação da curva DTG na região de funcionalização (120 °C a 400 °C) para os materiais dessa série. A perda de massa observada abaixo de 120 °C corresponde a perda de umidade ou gases adsorvidos. Os nanomateriais carbonosos perdem os grupos funcionais introduzidos em temperaturas menores que 400 °C [93]. A Figura 33a mostra uma perda de massa pequena para o CB sem modificação prévia entre 120 °C e 400 °C (1% em massa) relacionada a grupos oxigenados provenientes do processo de síntese. O OCB apresentou um amplo evento de perda de massa (5%) entre 120 °C e 400 °C relacionada a decomposição dos diferentes grupos oxigenados [61]. Para o OCB-DDA, a decomposição dos grupos funcionais (33%) ocorreu em dois estágios, na mesma faixa de temperatura mencionada anteriormente, e está associada a decomposição da DDA e de grupos oxigenados residuais que não reagiram com a DDA. Esses dois eventos não ficam evidentes na DTG por ocorrerem em temperaturas muito próximas. A DDA livre decompõe a uma temperatura menor (140 °C) que aquela da DDA ligada ao OCB, indicando a formação de ligações covalentes no OCB-DDA [102]. A curva TG para o branco (CB-DDA) mostra algumas similaridades com a amostra OCB, taxa máxima de decomposição do carbono a 623 °C, provavelmente devido a modificação superficial durante a reação com DDA a 120 °C. Aproximadamente 5 % de perda de massa ocorreu em um grande intervalo de temperatura em torno de 300 °C e isto pode ser atribuído a DDA ligada à superfície de CB através do 1% em massa dos grupos oxigenados do CB original ou por meio de novos defeitos produzidos durante a reação. No entanto, é evidente a partir da Figura 33, como a amostra OCB-DDA tem um comportamento térmico muito diferente em comparação com o branco, o qual está associado com a funcionalização em superfície com DDA (33%).

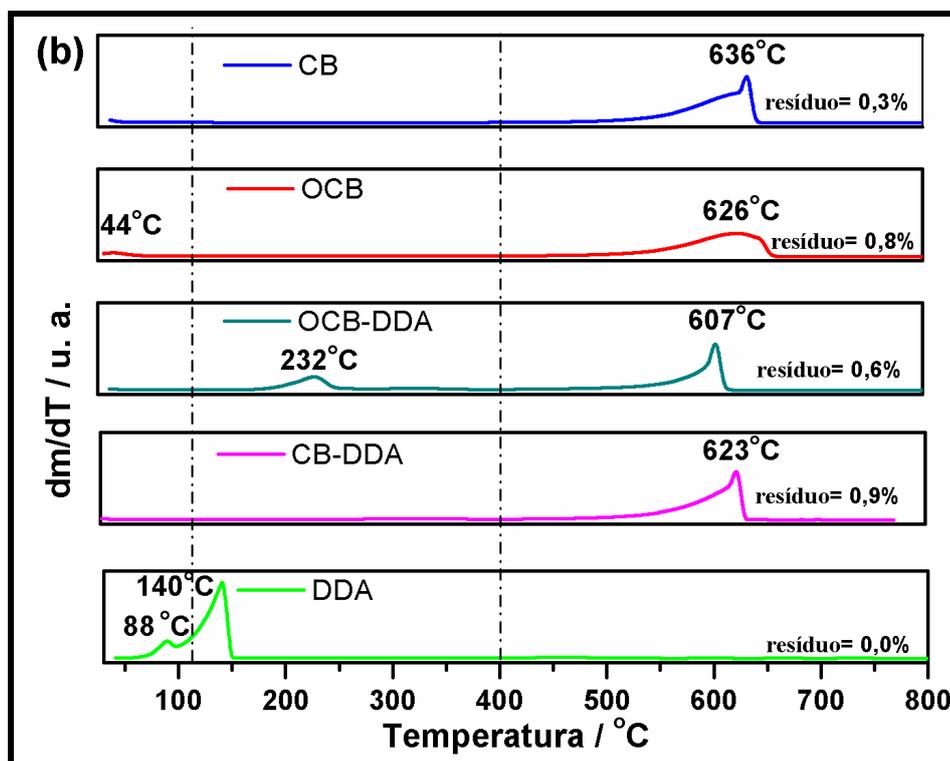
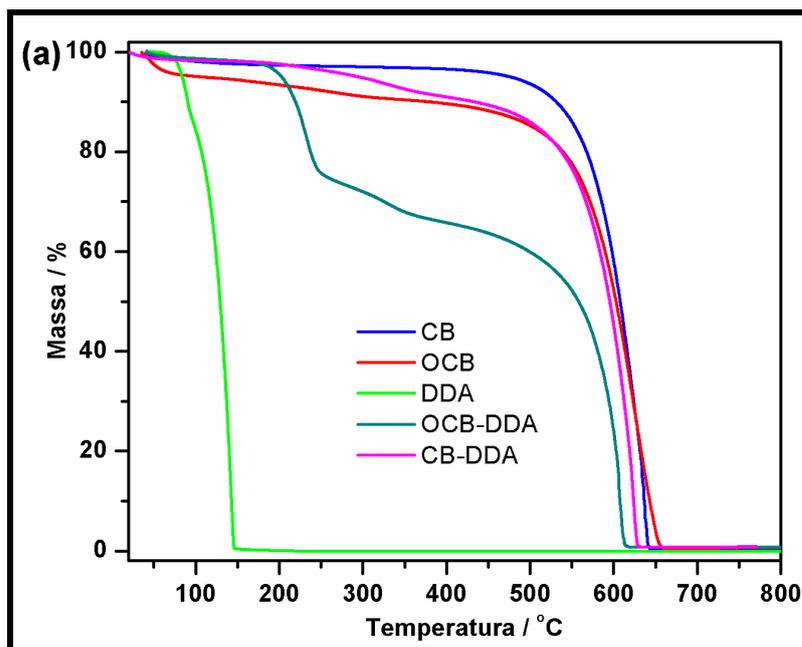


Figura 33: Curva (a) TG e (b) DTG para CB, OCB, OCB-DDA, CB-DDA e DDA.

A Figura 34 mostra os espectros XPS $C1s$ e $N1s$ para as amostras de OCB e OCB-DDA. O pico de $C1s$ para o OCB (Figura 34a) revela um pico principal em 284,1 eV que pode ser atribuído aos átomos de carbono com hibridização sp^2 presentes na estrutura do CB [103]. O pico centrado em 285,1 eV corresponde a ligação C–C (carbono com hibridização sp^3) relacionado a defeitos nos anéis conjugados [104]. Os picos em 286,2 eV, 287,8 eV e 288,9

eV estão relacionados aos grupos epoxi, carbonila e carboxila respectivamente [105]. A maioria dos grupos oxigenados presentes no OCB contem ligações C-O (5,87%), o que pode representar, por exemplo, éter ou álcoois. Apesar do tratamento ácido realizado, a amostra de OCB manteve o componente em 291,4 eV relacionado a $\pi-\pi^*$. A Figura 34b mostra o espectro XPS $C1s$ para OCB depois da funcionalização com DDA, ou seja, para o OCB-DDA. A intensidade do pico em 285,1 eV que representa os carbonos com hibridização sp^3 aumentou. Além disso, apareceu um novo pico em 285,5 eV, que corresponde a ligação C-N [106]. O componente $\pi-\pi^*$ desapareceu no espectro XPS da amostra de OCB-DDA. A Figura 34c mostra o espectro XPS $N1s$ para o OCB-DDA o qual foi deconvoluído em três componentes em 398,6 eV, 400,1 eV, e 401,7 eV, confirmando, assim, a formação de grupos amina e amida na superfície da OCB [107]. Estes resultados estão em boa concordância com as reações que ocorrem quando DDA é ligado covalentemente ao OCB, como mostrado na Figura 9.

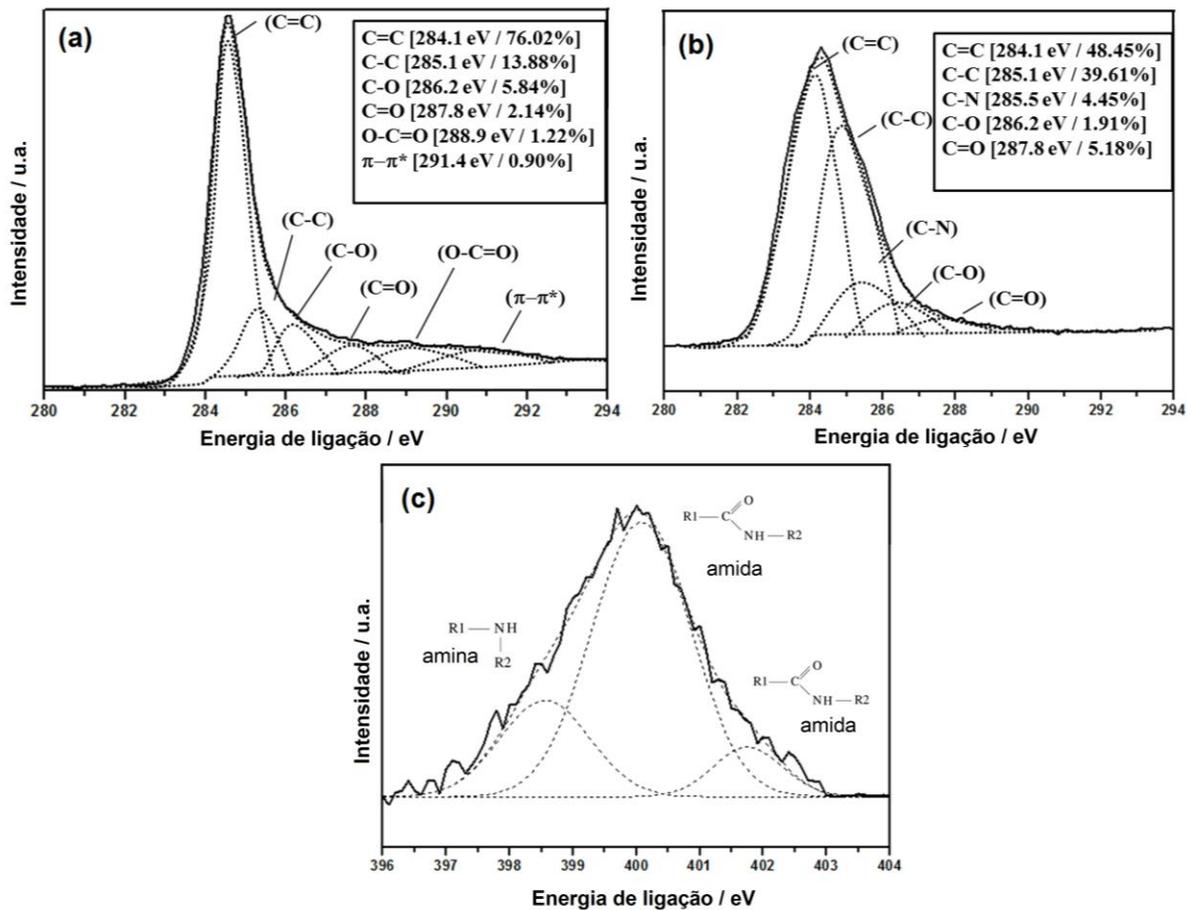


Figura 34: Pico XPS $C1s$ deconvoluído do (a) OCB e (b) OCB-DDA e pico XPS $N1s$ do (c) OCB-DDA.

Os resultados da análise elementar CHN encontram-se na Tabela 5 que mostra que a porcentagem de carbono nas amostras diminui enquanto a porcentagem de nitrogênio e hidrogênio aumenta à medida que o CB é modificado. A quantidade de carbono, hidrogênio e o nitrogênio são relativas e pode-se notar que, como esperado, a porcentagem de carbono diminui depois da oxidação enquanto os grupos oxigenados aumentam na amostra. Quando a DDA é ligada ao OCB, a quantidade de carbono não diminui significativamente devido a longa cadeia carbônica da dodecilamina. A quantidade de nitrogênio relacionada a amina no OCB-DDA é de 3,38%. Os resultados do CB-DDA, ou seja, o branco, mostram uma diminuição na quantidade de carbono e o aparecimento de nitrogênio quando comparado aos resultados do CB. Como discutido previamente à respeito da Figura 33, o CB original contém alguns grupos oxigenados em sua estrutura que podem permitir a ligação da DDA. A porcentagem elementar relativa são similares aos resultados obtidos por XPS para *C1s*.

Tabela 5: Resultados de análise elementar das nanopartículas da série 3

Amostra	% C	% H	% N
CB	95,66 ± 0,01	0,35 ± 0,03	0,00 ± 0,00
OCB	86,75 ± 0,45	0,69 ± 0,05	0,00 ± 0,00
OCB-DDA	84,99 ± 1,01	4,82 ± 0,02	3,38 ± 0,04
CB-DDA	92,45 ± 0,01	1,56 ± 0,06	1,18 ± 0,14

A espectrometria na região do UV-vis tem sido usada para avaliar a dispersabilidade instantânea das nanopartículas [108]. Nesse trabalho, ela também foi utilizada para caracterizar a influência dos grupos oxigenados e DDA na dispersão das nanopartículas de CB. A Figura 35 mostra os espectros UV-vis das dispersões das nanopartículas em diferentes estágios da modificação superficial. O espectro do CB original apresenta uma banda em 248 nm que é referente a absorção $\pi-\pi^*$ [109]. Essa banda foi deslocada para a região do azul, bandas em 225 nm e 245 nm referentes as bandas dos espectros de OCB e OCB-DDA, respectivamente, devido à estrutura e o tamanho de cada nanopartícula que influencia na posição da transição $\pi-\pi^*$. A modificação superficial do CB produziu um aumento na

hibridização sp^3 e uma redução no número de clusters gráfiticos, os quais estão relacionados a um aumento na energia de band-gap (E_g) ou uma redução no comprimento de onda de absorção do material [110]. A amostra de OCB-DDA apresentou uma absorção alargada que está relacionada ao efeito combinado de mais carbonos sp^3 e um ligeiro aumento na dimensão das nanopartículas em comparação com CB, o que resultou num desvio para a região do vermelho.

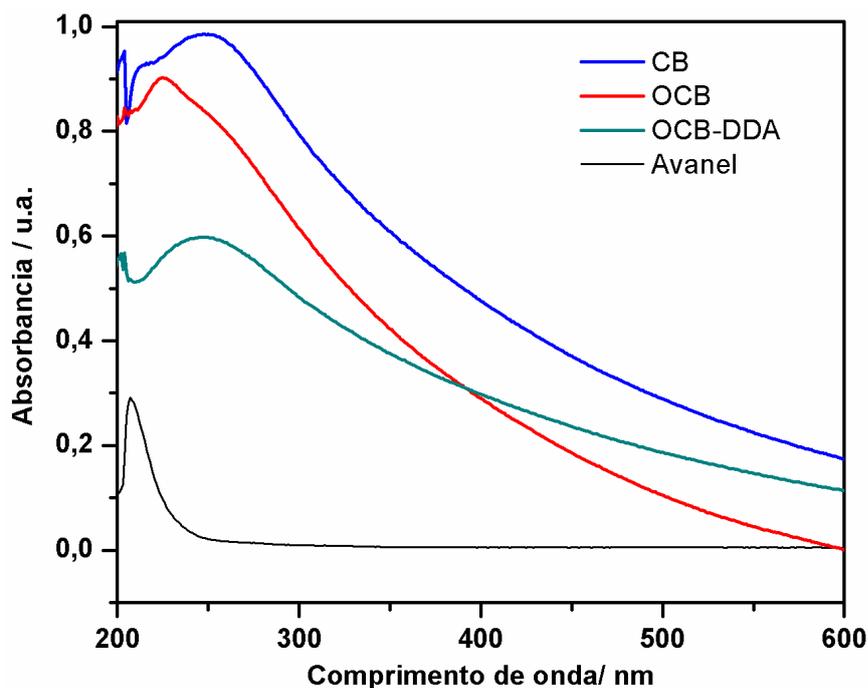


Figura 35: Espectro UV-vis para CB, OCB, OCB-DDA, e Avel em salmoura.

Os espectros na região do infravermelho para o CB e suas partículas modificadas (Figura 36) diferem significativamente. As bandas de absorção não são muito intensas porque os nanomateriais de carbono agem como um efetivo corpo negro absorvente [111]. No entanto, o espectro fornece informações úteis sobre as características das superfícies produzidas por diferentes métodos de modificação. Todas as amostras apresentaram uma banda característica a aproximadamente 3440 cm^{-1} que é referente a deformação O-H [102]. A banda em aproximadamente 1580 cm^{-1} é referente a deformação C-C e aquela em 1439 cm^{-1} a C=C da cadeia carbônica [112]. O espectro do CB apresenta uma banda em 1705 cm^{-1} que é referente a deformação C=O, já o OCB apresenta essa mesma banda em 1739 cm^{-1} . A banda referente à deformação C=O tipicamente aparece em altos números de onda quando a ligação C=O em anidridos, lactonas e grupos carboxílicos está conjugada com outra ligação dupla e/ou anéis

aromáticos [111]. Todos os espectros apresentam uma banda em 2350 cm^{-1} que está associada a presença de CO_2 . A oxidação induz uma perda de aromaticidade no material carbonoso, como deduzido do espectro devido ao aparecimento de duas bandas um em 2919 cm^{-1} e outro em 2851 cm^{-1} que são atribuídos a $\sigma(\text{C-H})$ [113]. Esse resultado está em concordância com a análise de XPS. A intensidade relativa dessa banda aumentou no espectro OCB-DDA devido a presença do grupo alquil da DDA. Essas bandas no espectro CB-DDA apresentaram pouca intensidade sugerindo que uma pequena quantidade de DDA está ligada ao CB. O espectro de CB apresentou um ombro em 2917 cm^{-1} que também foi associado com o estiramento C-H, o que está em concordância com os resultados da análise elementar (Tabela 5) que mostra uma pequena quantidade de H no CB original.

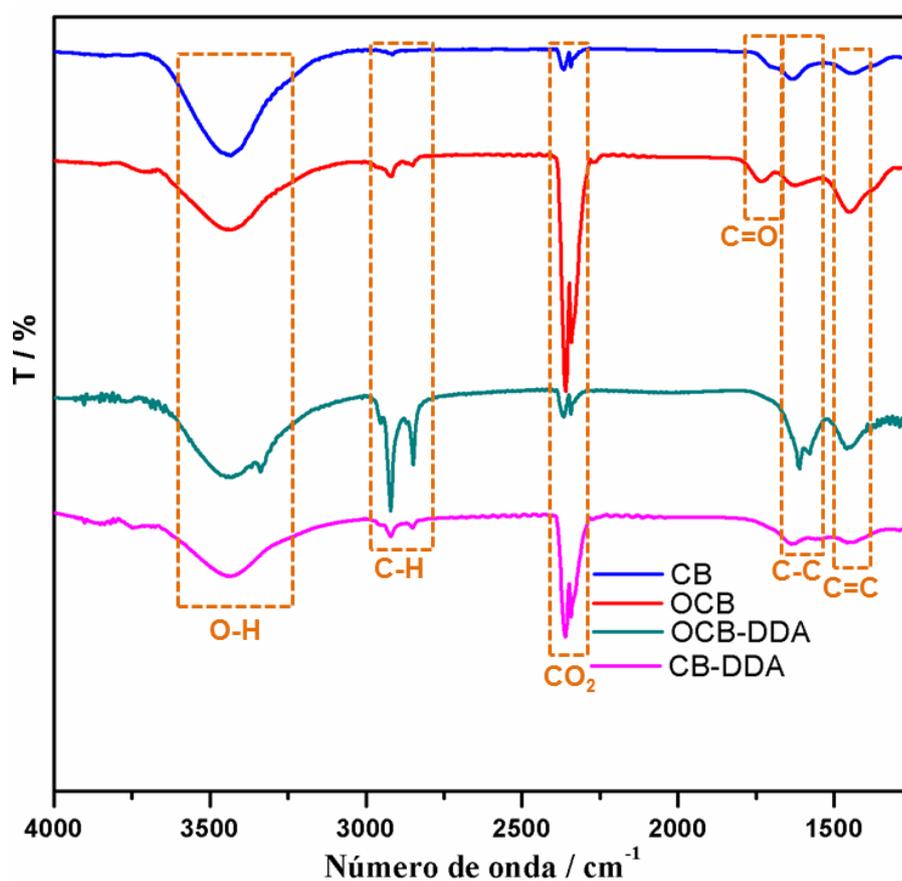


Figura 36: Espectro na região do infravermelho para o CB, OCB, OCB-DDA, e CB-DDA.

Todas as técnicas previamente descritas confirmaram a modificação covalente ocorrida na superfície do CB. A morfologia e tamanho das partículas estão apresentadas nas Figuras 37 e 38.

A Figura 37 compara a morfologia do CB, OCB, OCB-DDA e CB-DDA. Evidências de modificação superficial não são claras nas figuras de microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 37a, 37b, 37c, 37d); no entanto, o tamanho médio da partícula inicial aumenta, como mostrado nos histogramas nas Figuras 37e, 37f e 37g, obtido por uma contagem estatística de 20 micrografias (aproximadamente 60 nanopartículas foram medidas em cada caso). O diâmetro médio foi de 15 nm, o qual aumentou para 16 nm no OCB e para 20 nm no OCB-DDA. O diâmetro médio para o CB-DDA (Figura 37h) é menor comparado ao OCB-DDA. No entanto, ele apresenta um pequeno aumento comparando-se ao CB devido ao 1% funcionalização do CB de partida bem como aos defeitos introduzidos pela reação a 120 °C que permite a ligação do DDA.

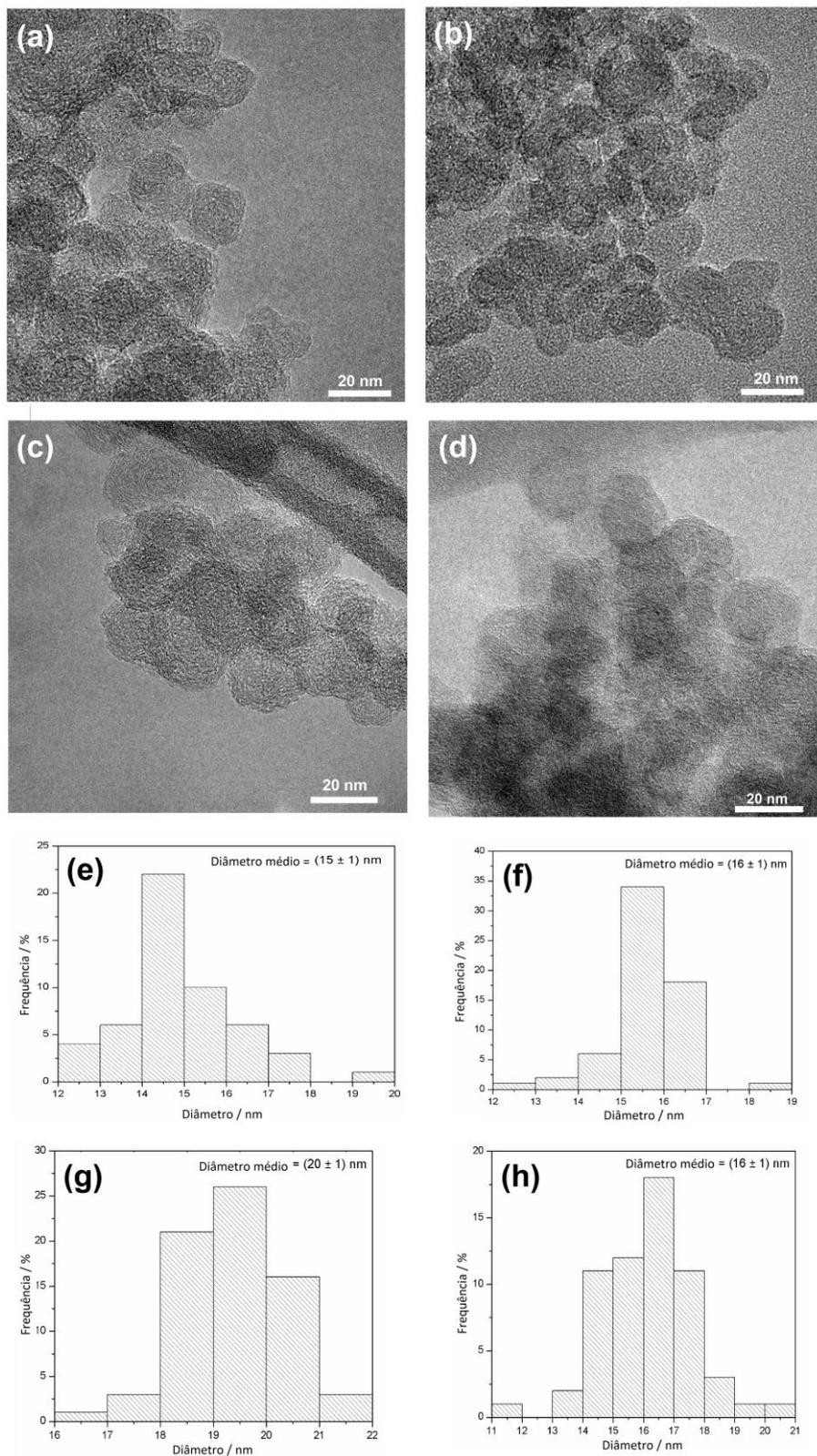


Figura 37: Imagens obtidas por MET para o (a) CB, (b) OCB, (c) OCB-DDA e (d) CB-DDA; e histograma dos diâmetros medidos por MET do (e) CB, (f) OCB, (g) OCB-DDA e (h) CB-DDA.

As amostras para as medidas por espalhamento dinâmico de luz foram preparadas em salmoura e Avanel ($0,75 \text{ g L}^{-1}$). A sedimentação de OCB-DDA ocorre em água e em meio salino devido às interações de van der Waals existentes entre as superfícies das nanopartículas. O método de transferência de fase usando Avanel permitiu superar o desafio com a estabilidade das nanopartículas OCB-DDA em salmoura. Após fervura o clorofórmio evaporou-se e a presença do surfactante híbrido aniônico/não iônico assegurou a formação de interações eletrostáticas repulsivas entre as nanopartículas, tal como ilustrado na Figura 11.

A Figura 38 mostra as variações nos diâmetros hidrodinâmicas de OCB-DDA/Avanel na concentração de $1,77 \text{ mol L}^{-1}$ em salmoura. Os diâmetros hidrodinâmicos permaneceram menores que 100 nm , em toda a faixa de temperatura analisada e as dispersões coloidais se mantiveram estáveis em salmoura mesmo a temperaturas elevadas como $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Este tamanho é menor que o das nanopartículas de PVA-OCB relatados por Berlin et al.[66].

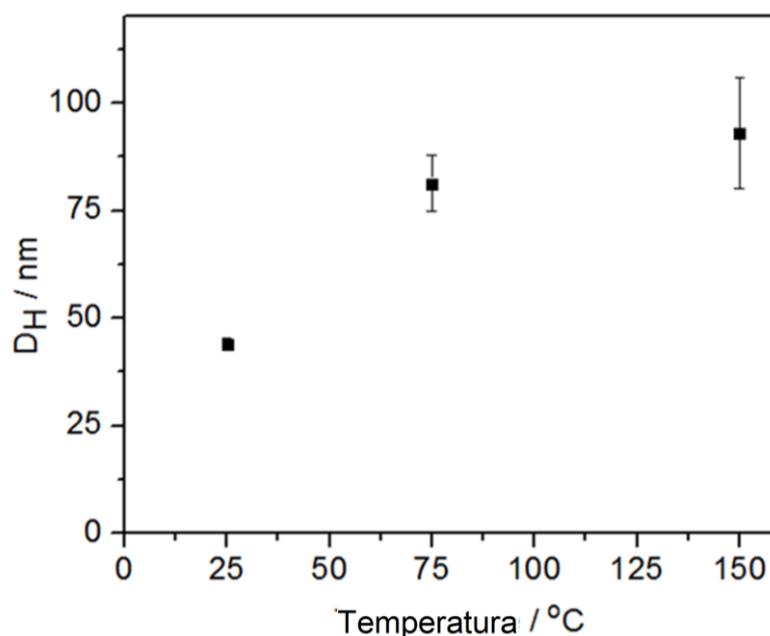


Figura 38: Diâmetro hidrodinâmico OCB-DDA em Avanel/salmoura em função da temperatura.

A nanopartícula de OCB-DDA foi submetida a um ensaio em meio poroso. Nesse ensaio a nanopartícula é injeta em uma coluna de vidro contendo arenito (Figura 13). Seu fator de recuperação é avaliado através de uma relação entre a concentração da nanopartícula no fluido injetado e a na saída. A Figura 39 mostra um gráfico dessa relação da concentração do OCB-

DDA em função do volume de poros da coluna. A dispersão estável de OCB-DDA/Avanel em salmoura apresentou considerável avanço no arenito. Aproximadamente 96% das nanopartículas de OCB-DDA fluíram através da coluna de arenito, confirmando o potencial dessas nanopartículas como nanosportes para moléculas traçadoras capazes de detectar hidrocarbonetos em reservatórios de campos petrolíferos [66].

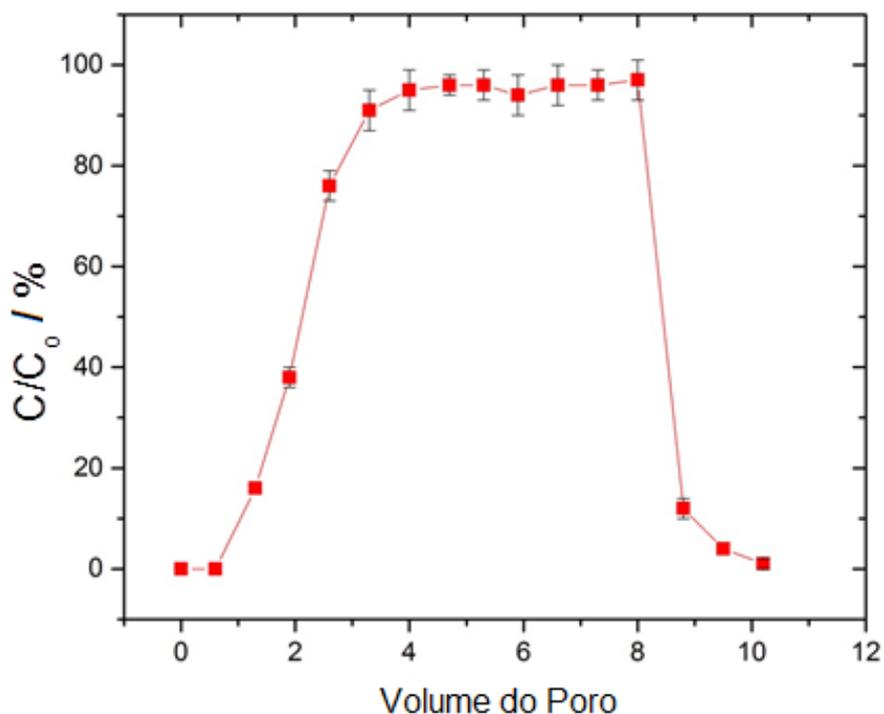


Figura 39: Perfil do avanço do OCB-DDA/Avanel/salmoura fluindo através do arenito. O perfil é uma média de 5 experimentos.

5 - SUMÁRIO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS

Foram realizadas três séries de modificação superficial de nanomateriais de carbono, sendo que essas se distinguem pelo material de partida (CB ou NTC) e pelo caminho da reação realizada com amina.

A série identificada como 1, envolve uma primeira funcionalização do *carbon black* com etilenodiamina via diazônio formando CB-EDA e, posteriormente a polimerização da acrilamida gerando finalmente a nanopartícula CB-EDA-AM. A série 1 (CB → CB-EDA → CB-EDA-AM) apresentou um aumento na porcentagem de funcionalização com adição da etilenodiamina e posterior polimerização da acrilamida (CB = 1%, CB-EDA = 15% e CB-

EDA-AM =20 % em massa), assim como um aumento no teor de nitrogênio (CB = 0 % de N, CB-EDA = 5,09 % de N e CB-EDA-AM = 7,17% de N em % atômica). Os espectros de infravermelho mostraram as bandas características para formação da ligação C-N na amostra CB-EDA e CB-EDA-AM, confirmando a funcionalização desejada. Através dos espectros de XPS é possível inferir que quando o CB reage com EDA essa se liga através de ligação com o oxigênio e de carbonos sp^2 e há formação de amins primárias, amidas e amins secundárias, sendo as duas últimas em maior quantidade. Quando CB-EDA reage com acrilamida há ainda reação na superfície do CB, pois há um aumento de grupos amidas na superfície do nanomaterial. As imagens feitas por MET mostraram que a primeira etapa (reação EDA) não introduziu muitos defeitos na estrutura do CB. Ainda foi possível observar uma estrutura amorfa ao redor do CB, dando indícios da presença de uma possível estrutura polimérica (após reação com AM). Essa estrutura pode ser comprovada por DSC, uma vez que a mesma apresentou uma transição vítrea em 114 °C e também através das imagens feitas por MVS. Fotos da dispersão mostraram que a modificação do material, tanto com etilenodiamina como com acrilamida levaram a nanopartículas de CB bem dispersas e estáveis em água. Os testes de estabilidade temporal realizados com CB-EDA e CB-EDA-AM em PAM-AA30% mostraram que a inserção dessas nanopartículas foram capazes de viscosificar os fluidos e manter o incremento ao longo do tempo estudado mesmo a altas temperaturas (70 °C) em meio salino. Já os testes de resistência mecânica mostraram que os fluidos que continham a nanocarga apresentaram maior estabilidade. Sendo assim, os testes realizados com essas nanopartículas mostraram bons resultados indicando a viabilidade de aplicação desse material como aditivo no preparo de nanofluidos.

A série 2 envolveu inicialmente a oxidação do nanotubo de carbono de parede múltipla (NTC), gerando o nanotubo de carbono oxidado (ONTC) seguida de uma funcionalização do ONTC com tetraetilenopentamina (TEPA) via reator micro-ondas, formando ONTC-TEPA e, posteriormente a polimerização da acrilamida gerando finalmente a nanocarga ONTC-TEPA-AM. A série 2 (NTC → ONTC→ONTC-TEPA → ONTC-TEPA-AM) apresentou um aumento na porcentagem de funcionalização com a oxidação, seguida da inserção de TEPA e finalmente polimerização da acrilamida (NTC = 0%, ONTC = 7%, ONTC-TEPA = 9% e ONTC-TEPA-AM = 11% em massa), assim como um aumento no teor de nitrogênio (NTC = 0,00% de N, ONTC = 0,00% de N, ONTC-TEPA = 1,81% de N e ONTC-TEPA-AM = 2,56% de N em % atômica). Os espectros na região do IV apresentaram algumas diferenças marcantes entre as amostras. O espectro de ONTC apresentou bandas referente ao estiramento

O-H, já os espectros ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM apresentaram uma banda relativa ao estiramento axial N-H na mesma região. Através dos espectros de XPS pode-se perceber que há o aparecimento de outras funções oxigenadas quando o NTC é oxidado assim como a diminuição de carbonos com hibridização sp^2 . Após a realização da reação como TEPA, há o aparecimento de carbono ligado a nitrogênio (C-N) além de um aumento em porcentagem de carbono C-O e uma diminuição em carbonos de carboxila, indicando que a ligação com TEPA ocorreu através desse grupo funcional, levando a formação de amida. As imagens feitas por MET mostraram o aparecimento de defeitos quando o NTC é oxidado. Esses defeitos nas paredes aumentaram no ONTC-TEPA. Já no ONTC-TEPA-AM há uma região amorfa dando indícios de uma estrutura polimérica que pode ser comprovada por DSC, uma vez que a mesma apresentou uma transição vítrea em 111 °C. Uma foto da dispersão mostrou que as modificações realizadas no NTC foram capazes de promover a dispersão do material em água. Após obtenção e caracterização das nanopartículas ONTC-TEPA e ONTC-TEPA-AM, essas foram utilizadas para preparar fluidos em copolímero de PAM-AA 30%. Fez-se então uma avaliação da viscosidade dos fluidos produzidos. Observou-se que a inserção de ambas as nanocargas em meio aquoso não foi capaz de promover uma viscosificação da poliacrilamida devido a uma má dispersão do material. Já em meio salino, ambas as cargas foram capazes de promover um incremento na viscosidade e de manter esse incremento ao longo do tempo estudado, dando indícios de um potencial aplicado para esse material. Os testes de resistência mecânica mostraram que os fluidos que continham as nanopartículas apresentaram maior estabilidade, com destaque para o ONTC-TEPA, que aquele contendo apenas poliacrilamida. Sendo assim, os testes realizados com essas nanopartículas mostraram bons resultados indicando também a viabilidade de aplicação desse material como aditivo no preparo de nanofluidos.

Comparando os fluidos das séries 1 e 2 pode-se dizer que aqueles preparados com as nanopartículas da série 1 apresentaram uma viscosidade maior que o branco (0,0% de nanomaterial) tanto em meio aquoso como em meio salino e esse incremento foi mantido ao longo do tempo estudado. Já as nanopartículas da série 2 só apresentaram aumento de viscosidade em meio salino. No entanto o incremento foi maior que aquele apresentado para as nanopartículas da série 1. Sendo assim todas as nanopartículas estudadas de ambas as séries se mostraram promissoras para uso em meio salino e temperatura elevada (70 °C). Vale ressaltar que a concentração 0,5 % de todos os nanomateriais apresentou viscosidade superior ou similar aos fluidos de concentração 1,0%. Os fluidos preparados a partir de NTC

modificados inicialmente conseguiram, inicialmente, promover um maior aumento de viscosidade. No entanto aqueles produzidos a partir de CB modificados foram capazes de manter o incremento. Sendo assim, a longo tempo, fluidos preparados com CB-EDA e CB-EDA-AM se mostram mais promissores. Já nos testes de resistência ao cisalhamento observou-se que os fluidos preparados com as nanopartículas aminadas (CB-EDA e ONTC-TEPA) apresentaram maior estabilidade na concentração estudada.

O estudo da série 3 (CB → OCB → OCB-DDA), que visou outro tipo de aplicação e, portanto, outra estratégia de modificação química, demonstrou que a superfície de CB foi modificada pelo DDA. O CB perdeu grupos orgânicos introduzidos pela funcionalização em temperaturas entre 120 °C a 400 °C; estes grupos eram carboxilícos, epoxi, e carbonilícos, como indicado pelos resultados de FTIR e XPS. O tamanho médio, conforme determinado por MET, aumentou de 14 nm do CB para 16 nm, no OCB e 20 nm no OCB-DDA. Simultâneo ao crescimento das nanopartículas, estruturas grafiticas foram quebradas (redução de carbono com hibridização – sp^2) devido à inserção de grupos oxigenados e moléculas DDA, como verificado por UV-vis e XPS. A modificação da superfície permitiu a dispersão das nanopartículas de CB em solventes orgânicos tais como o clorofórmio. A funcionalização e a transferência de fase usando Avanel como surfactante aumentou consideravelmente a estabilidade do nanomaterial em alta temperatura e salinidade, aumentando assim a capacidade de processamento do material. As nanopartículas de CB apresentaram um excelente fluxo através de uma coluna de arenito, com retenção de 4%. Esses resultados confirmaram que essas nanopartículas têm potencial para aplicação como nanoreportadora em reservatórios de petróleo.

6- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram apresentados resultados de modificação química de *carbon black* e nanotubo de carbono, bem como a caracterização dos materiais de partida e os obtidos. Prepararam-se também suspensões aquosas com todos esses materiais.

A partir dos resultados apresentados, pode-se dizer que a rota para modificação superficial de *carbon black* com acrilamida já está bem estabelecida, ou seja, o resultado mais promissor foi aquele em que fez-se inicialmente uma modificação com etilenodiamina via diazônio, seguida

de polimerização com acrilamida. A rota para a modificação de nanotubos também está bem estabelecida, ou seja, faz-se uma oxidação, seguida de uma aminação em reator micro-ondas e por último a polimerização como acrilamida. Seria desejável ainda fazer novos testes de polimerização com intuito de aumentar a quantidade e o tamanho da cadeia polimérica produzida na última etapa da síntese. Ainda em relação a todas as sínteses, incluindo aquela com dodecilamina via agente de acoplamento, conseguiu-se um bom grau de modificação com alto rendimento e reprodutibilidade, sendo assim, as condições para as modificações já estão bem definidas.

Em relação aos fluidos de PAM, tem-se como perspectiva o preparo de novos fluidos com controle quantitativo do teor de oxigênio, e com quantidades menores dos nanomateriais (sugere-se 0,05% e 0,10%). Sugere-se ainda mais testes de resistência mecânica com diferentes quantidades desses e dos já testados.

As partículas de OCB-DDA obtidas apresentaram tamanho nanométrico e boa estabilidade térmica em meio salino. Foi possível o desenvolvimento de uma bicamada nas nanopartículas por transferência de fase usando Avanel, um surfactante híbrido, que permite a formulação de micelas mistas, evitando à auto-agregação e possibilitando a fluidez das nanopartículas em fluidos aquosos.

De um ponto de vista geral, este trabalho desenvolveu estratégias inovadoras para a produção de nanopartículas capazes de formar suspensões estáveis em água com polímero ou surfactante. A contribuição teve vários aspectos originais, considerando a abordagem de um problema tecnológico complexo através da busca de soluções em modificação da química de superfícies de nanomateriais de carbono.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K.B. Girma, V. Lorenz, S. Blaurock, F.T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (2005) 1283-1293.
- [2] R.E. Sojka, D.L. Bjorneberg, J.A. Entry, R.D. Lentz, W.J. Orts, Polyacrylamide in agriculture and environmental land management, in: D.L. Sparks (Ed.) *Advances in Agronomy*, Vol 92, 2007, pp. 75-+.
- [3] Y.-j. Guo, J.-x. Liu, X.-m. Zhang, R.-s. Feng, H.-b. Li, J. Zhang, X. Lv, P.-y. Luo, *Energy & Fuels*, 26 (2012) 2116-2123.
- [4] W.Y. Yang, J.W. Qian, Z.Q. Shen, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 (2004) 400-405.
- [5] K.C. Taylor, H.A. Nasr-El-Din, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19 (1998) 265-280.
- [6] M. Rashidi, A.M. Blokhus, A. Skauge, *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2011) 3623-3629.
- [7] M. Rashidi, A.M. Blokhus, A. Skauge, *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (2010) 1551-1557.
- [8] Y.-I. Chang, K.-H. Liu, *Colloid and Polymer Science*, 288 (2010) 223-231.
- [9] T. Rho, J. Park, C. Kim, H.K. Yoon, H.S. Suh, *Polymer Degradation and Stability*, 51 (1996) 287-293.
- [10] D.S. Mottram, M. Friedman, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 5983-5983.
- [11] M. Friedman, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003) 4504-4526.
- [12] Q. Chen, Y. Wang, Z. Lu, Y. Feng, *POLYMER BULLETIN*, 70 (2013) 391-401.
- [13] R. Pich, P. Jeronimo, Method of continuous dissolution of polyacrylamide emulsions for enhanced oil recovery, in, 2011.
- [14] Luetzelschwab, W. E., Production of a polyacrylamide solution used in an oil recovery process, in: M.O. Company (Ed.), 1985.
- [15] D.A.Z. Wever, F. Picchioni, A.A. Broekhuis, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 1558-1628.
- [16] L.-T. Shi, C. Li, S.-S. Zhu, J. Xu, B.-Z. Sun, Z.-B. Ye, *Journal of Chemistry*, (2013).
- [17] Y. Zhao, J. Zhou, X. Xu, W. Liu, J. Zhang, M. Fan, J. Wang, *Colloid and Polymer Science*, 287 (2009) 237-241.
- [18] P. Fu, K. Xu, H. Song, G. Chen, J. Yang, Y. Niu, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 3869-3876.

- [19] A. Sabhapondit, A. Borthakur, I. Haque, *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (2003) 1869-1878.
- [20] A. Sabhapondit, A. Borthakur, I. Haque, *Energy & Fuels*, 17 (2003) 683-688.
- [21] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004.
- [22] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [23] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [24] X.Y. Xu, R. Ray, Y.L. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 12736-12737.
- [25] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- [26] H.R. Göran Lövestam, Gert Roebben, Birgit Sokull Klüttgen, Neil Gibson, Jean-Philippe Putaud and Hermann Stamm, *Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes*, in, Joint Research Centre of the European Commission, 2010.
- [27] N. Roy, R. Sengupta, A.K. Bhowmick, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 781-819.
- [28] H.Y. Li, H.Z. Chen, W.J. Xu, F. Yuan, J.R. Wang, M. Wang, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 254 (2005) 173-178.
- [29] W.M.A.W. Daud, A.H. Houshamnd, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (2010) 267-279.
- [30] R.J.J. Jansen, H. Vanbakkum, *Carbon*, 32 (1994) 1507-1516.
- [31] C. Stoquart, P. Servais, P.R. Berube, B. Barbeau, *Journal of Membrane Science*, 411 (2012) 1-12.
- [32] A. Houshamnd, W.M.A.W. Daud, M.-G. Lee, M.S. Shafeeyan, *Water Air and Soil Pollution*, 223 (2012) 827-835.
- [33] N. Hauptman, A. Vesel, V. Ivanovski, M.K. Gunde, *Dyes and Pigments*, 95 (2012) 1-7.
- [34] M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 1563-1578.
- [35] D. De, P.K. Panda, M. Roy, S. Bhunia, *Materials & Design*, 46 (2013) 142-150.
- [36] M.H.R. Ghoreishy, M. Alimardani, R.Z. Mehrabian, S.T. Gangali, *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (2013) 1725-1731.
- [37] P. Xue, J. Wang, Y. Bao, Q. Li, C. Wu, *Chinese Journal of Polymer Science*, 30 (2012) 652-663.
- [38] S.R. Thimmaiah, Siddaramaiah, *Journal of Elastomers and Plastics*, 45 (2013) 187-198.
- [39] J. Gu, L. Lin, Y.-f. Luo, D.-m. Jia, *Acta Polymerica Sinica*, (2012) 852-860.

- [40] J. Sumfleth, S.T. Buschhorn, K. Schulte, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 659-669.
- [41] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon*, 44 (2006) 1624-1652.
- [42] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, *Macromolecules*, 39 (2006) 5194-5205.
- [43] J.N. Coleman, U. Khan, Y.K. Gun'ko, *Advanced Materials*, 18 (2006) 689-706.
- [44] E.T. Thostenson, Z.F. Ren, T.W. Chou, *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 1899-1912.
- [45] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, *Nano Letters*, 7 (2007) 3394-3398.
- [46] J. Zhao, K. Dai, C. Liu, G. Zheng, B. Wang, C. Liu, J. Chen, C. Shen, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 48 (2013) 129-136.
- [47] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, *Science*, 265 (1994) 1212-1214.
- [48] P.M. Ajayan, J.M. Tour, *Nature*, 447 (2007) 1066-1068.
- [49] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 357-401.
- [50] C.G. Ma, D.Y. Xi, M. Liu, *Journal of Composite Materials*, 47 (2013) 1153-1160.
- [51] H. Nabil, H. Ismail, A.R. Azura, *Polymer Testing*, 32 (2013) 385-393.
- [52] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 1105-1136.
- [53] R.Q. Long, R.T. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 2058-2059.
- [54] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, X. Fan, *Applied Surface Science*, 276 (2013) 476-481.
- [55] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother, *Carbon*, 49 (2011) 24-36.
- [56] N. Li, X. Ma, Q. Zha, K. Kim, Y. Chen, C. Song, *Carbon*, 49 (2011) 5002-5013.
- [57] Y. Zhu, D.K. James, J.M. Tour, *Advanced Materials*, 24 (2012) 4924-4955.
- [58] Z. Qu, G. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (2012) 403-411.
- [59] A. Jimeno, S. Goyanes, A. Eceiza, G. Kortaberria, I. Mondragon, M.A. Corcuera, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 6222-6227.
- [60] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Functionalization of carbon nanotubes*, in: A.D. Schluter (Ed.) *Functional Molecular Nanostructures*, 2005, pp. 193-237.
- [61] W.M. Silva, H. Ribeiro, L.M. Seara, H.D.R. Calado, A.S. Ferlauto, R.M. Paniago, C.F. Leite, G.G. Silva, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 1078-+.
- [62] X. Pei, L. Hu, W. Liu, J. Hao, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 2458-2464.

- [63] G.-J. Wang, S.-Z. Huang, Y. Wang, L. Liu, J. Qiu, Y. Li, *Polymer*, 48 (2007) 728-733.
- [64] D. Tasis, K. Papagelis, M. Prato, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (2007) 1553-1558.
- [65] H. Li, J. Long, Z. Xu, J.H. Masliyah, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86 (2008) 168-176.
- [66] J.M. Berlin, J. Yu, W. Lu, E.E. Walsh, L. Zhang, P. Zhang, W. Chen, A.T. Kan, M.S. Wong, M.B. Tomson, J.M. Tour, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 505-509.
- [67] S. Yasin, P.F. Luckham, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 404 (2012) 25-35.
- [68] J.A. Belmont, C.E. Adams, Modification carbon product used in inks and coatings having at least one organic group attached to the carbon, in: C. Corp (Ed.) U S Patent, U.S.A, 1999.
- [69] N. Romyen, S. Thongyai, P. Prasertdam, *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2010) 1622-1629.
- [70] H. Han, J. Lee, D.W. Park, S.E. Shim, *Macromolecular Research*, 18 (2010) 435-441.
- [71] C.-C. Hwang, L. Wang, W. Lu, G. Ruan, G.C. Kini, C. Xiang, E.L.G. Samuel, W. Shi, A.T. Kan, M.S. Wong, M.B. Tomson, J.M. Tour, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8304-8309.
- [72] R. De Palma, S. Peeters, M.J. Van Bael, H. Van den Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 1821-1831.
- [73] T. Pradeep, Anshup, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 6441-6478.
- [74] H. Hildebrand, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 3254-3259.
- [75] W.W. Yu, J.C. Falkner, C.T. Yavuz, V.L. Colvin, *Chemical Communications*, (2004) 2306-2307.
- [76] S.H. Sun, H. Zeng, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 8204-8205.
- [77] J. Park, K.J. An, Y.S. Hwang, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kim, J.H. Park, N.M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Materials*, 3 (2004) 891-895.
- [78] J. Yang, J.Y. Lee, J.Y. Ying, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 1672-1696.
- [79] H.Y. Fan, K. Yang, D.M. Boye, T. Sigmon, K.J. Malloy, H.F. Xu, G.P. Lopez, C.J. Brinker, *Science*, 304 (2004) 567-571.
- [80] H. Fan, *Chemical Communications*, (2008) 1383-1394.
- [81] G.C. Kini, S.L. Biswal, M.S. Wong, C.A. Miller, *Journal of Colloid and Interface Science*, 385 (2012) 111-121.
- [82] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, in, Wiley-Interscience, New York, 2004.

- [83] M. Puerto, G.J. Hirasaki, C.A. Miller, J.R. Barnes, *Spe Journal*, 17 (2012) 11-19.
- [84] M.C.F. Soares, M.M. Viana, Z.L. Schaefer, V.S. Gangoli, Y. Cheng, V. Caliman, M.S. Wong, G.G. Silva, *Carbon*, 72 (2014) 287-295.
- [85] C.A. Dyke, J.M. Tour, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 1156-1157.
- [86] P. Ciambelli, D. Sannino, M. Sarno, C. Leone, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2121-2131.
- [87] F.G. Brunetti, M.A. Herrero, J.d.M. Munoz, S. Giordani, A. Diaz-Ortiz, S. Filippone, G. Ruaro, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vazquez, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 14580.
- [88] T.J. Imholt, C.A. Dyke, B. Hasslacher, J.M. Perez, D.W. Price, J.A. Roberts, J.B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye, J.M. Tour, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3969-3970.
- [89] M.M. Viana, M.C.F.S. Lima, J.C. Forsythe, V.S. Gangoli, M. Cho, Y. Cheng, G.G. Silva, M.S. Wong, V. Caliman, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 26 (2015) 978-984.
- [90] E. Vazquez, M. Prato, *Acs Nano*, 3 (2009) 3819-3824.
- [91] D. Hartmann, Resinas alquídicas base água emulsionadas por inversão de fase, in: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [92] D.J. Watson, M.R. Mackley, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 196 (2002).
- [93] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon*, 46 (2008) 833-840.
- [94] H. Dogan, E. Yildiz, M. Kaya, T.Y. Inan, *Bulletin of Materials Science*, 36 (2013) 563-573.
- [95] J.J. Maurer, D.N. Schulz, D.B. Siano, J. Bock, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 185 (1983) 35.
- [96] S. Trostova, I. Stibor, J. Karpiskova, Z. Kolska, V. Svorcik, *Materials Letters*, 102 (2013) 83-86.
- [97] S.S. Rich, J.J. Burk, C.S. Kong, C.D. Cooper, D.E. Morse, S.K. Buratto, *Carbon*, 81 (2015) 115-123.
- [98] A. Thomas, N. Gaillard, C. Favero, *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*, 67 (2012) 887-902.
- [99] D. Zhu, L. Wei, B. Wang, Y. Feng, *Energies*, 7 (2014) 3858-3871.
- [100] B. Strzemiescka, A. Voelkel, J. Donate-Robles, J.M. Martin-Martinez, *Applied Surface Science*, 316 (2014) 315-323.
- [101] P.C. Ma, S.Y. Mo, B.Z. Tang, J.K. Kim, *Carbon*, 48 (2010) 1824-1834.
- [102] H. Liu, S. Wen, J. Wang, Y. Zhu, *Journal of Applied Polymer Science*, 123 (2012) 3255-3260.

- [103] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, *Carbon*, 35 (1997) 1799-1810.
- [104] S.T. Jackson, R.G. Nuzzo, *Applied Surface Science*, 90 (1995) 195-203.
- [105] A.P. Terzyk, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 177 (2001) 23-45.
- [106] L. Zhu, Y. Lu, Y. Wang, L. Zhang, W. Wang, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5387-5393.
- [107] K.-S. Kim, S.-J. Park, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 3021-3027.
- [108] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos, *Carbon*, 45 (2007) 618-623.
- [109] K.R. Reddy, K.-P. Lee, J.Y. Kim, Y. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (2008) 5632-5639.
- [110] C. Jager, T. Henning, R. Schlogl, O. Spillecke, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 258 (1999) 161-179.
- [111] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, C. De, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon*, 45 (2007) 785-796.
- [112] M.S.P. Shaffer, X. Fan, A.H. Windle, *Carbon*, 36 (1998) 1603-1612.
- [113] V. Gomez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Duran-Valle, J. Pastor-Villegas, *Carbon*, 37 (1999) 1517-1528.
- [114] J. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*, Wiley, Oregon, USA, 2004.
- [115] M.J. Junior, L.C. Varanda, *Quimica Nova na Escola*, (1999).
- [116] C. Ribeiro, *Obtenção e caracterização de biocerâmicas porosas à base de fosfatos de cálcio processadas com a utilização de albumina in: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo*, 2008.
- [117] I.R. Oliveria, A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, *Dispersão e empacotamento de partículas*, Fazendo Arte Editorial, 2000.
- [118] D.J. Shaw, *Introdução à Química dos coloides e de superfícies*, Edgard BlücherLtda, SP, 2003.
- [119] J.A. Lewis, *Am. Ceram. Soc*, 10 (2000) 2341-2359.
- [120] Y. Bao, A.M.R. Senos, M. Almeida, L.J. Gauckler, *J. of Mat. Sc.: Mat. in Med*, 13 (2002) 639-643.

8 – APÊNDICES

Apêndice I: Viscosidade

A viscosidade de um fluido pode inicialmente ser definida como sua resistência para cisalhar. Chamamos de viscosidade a força de atrito interna que existe no próprio fluido, entre lâminas adjacentes que se deslocam com velocidades diferentes, ou seja, a força que exerce uma resistência ao movimento do material.

A tensão de cisalhamento (τ) entre duas finas lâminas de fluido é dada pela equação 1

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{força}}{\text{área}} \text{ (equação 1)}$$

tem-se também que o gradiente de velocidade de um fluido laminar, com uma pequena distância entre as folhas, é linear para muitos fluidos e pode ser expresso pela equação 2

$$F \propto \frac{A \cdot v}{r} \text{ (equação 2)}$$

onde r é a distância entre as superfícies e v é a velocidade. Sendo assim, tem-se que:

$$\tau = \frac{F}{A} \therefore F = \frac{Av}{r} \Rightarrow \tau \propto \left(\frac{dv}{dr} \right) \text{ (equação 3)}$$

onde $\left(\frac{dv}{dr} \right)$ é a razão de deformação de um fluido o qual, nesse caso, é o mesmo que a taxa de cisalhamento.

Para muitos fluidos, a proporcionalidade entre τ e $\left(\frac{dv}{dr} \right)$ é constante para uma larga faixa e isso pode ser expresso pela equação 4

$$\tau = -\mu \left(\frac{dv}{dr} \right) = \mu \dot{\gamma} \text{ (equação 4)}$$

onde μ é a constante (viscosidade) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Existe uma classe de fluido para os quais a viscosidade não é constante para diferentes taxas de cisalhamento (equação 5).

$$\tau = -\eta \left(\frac{dv}{dr} \right) = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \text{ (equação 5)}$$

onde η é agora função viscosidade e depende de $\dot{\gamma}$. Líquidos que apresentam esse comportamento são ditos não-Newtonianos. Isso acontece para a maioria dos fluidos poliméricos.

Existem vários métodos para se determinar a viscosidade, seja através do escoamento de um líquido, utilizando-se viscosímetro de Ostwald ou viscosímetro de Ubbelohde, através da queda de um corpo, utilizando o viscosímetro de queda de bola ou ainda por cisalhamento laminar utilizando-se um reômetro.

Vale ressaltar que a unidade de viscosidade no sistema CGS é o Poise (P), em homenagem a Poiseuille, já no SI a unidade é o Pascal-segundo (Pa.s). Sendo assim:

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa s}$$

Apêndice II: Colóides

Colóides consistem de pelo menos duas fases. A dimensão da fase dispersa tem sido tradicionalmente considerada como estando na região submicroscópica, mas, maior do que o intervalo de tamanho atômico, ou seja, a fase dispersa apresenta tamanho entre 1 nm a 1 μm [114].

Os fatores que mais contribuem para a natureza geral de um sistema coloidal são:

- tamanho de partícula
- forma e flexibilidade das partículas
- propriedades da superfície (inclusive elétricas)
- interações partícula-partícula
- interações partícula-solvente

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer através da dissociação/ionização de grupos ionizáveis na superfície da partícula ou devido à adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

Na superfície carregada as cargas estão distribuídas uniformemente. Os contra-íons adsorvem sobre a superfície carregada, formando a camada de Stern. Uma segunda camada, chamada de camada difusa, é formada por íons distribuídos segundo o modelo de Boltzmann, como pode ser visto na Figura I. A constante dielétrica do solvente influencia a organização da dupla camada elétrica.

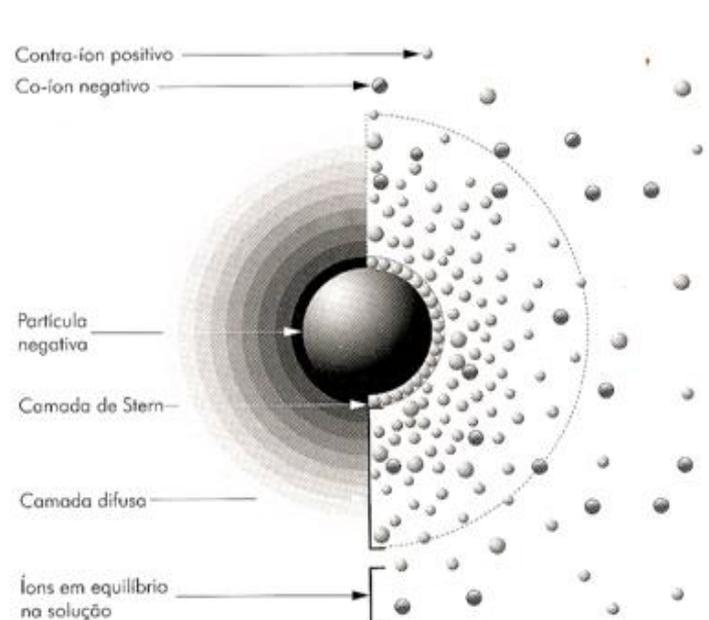


Figura I: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada: dupla camada elétrica [115].

A geração de cargas de intensidade suficiente sobre a superfície de partículas suspensas em meio aquoso é uma das causas da estabilidade das mesmas no sistema. A estabilidade, neste caso, deve-se ao efeito repulsivo eletrostático, que depende também da distância, cuja força de repulsão está relacionada ao potencial de superfície induzido na interação de partículas coloidais e às propriedades dielétricas decorrente do meio.

A teoria DLVO (Derjafuin, Landau, Verwey e Overbeek), que trata da estabilidade de partículas coloidais suspensas em líquidos polares tem de mostrado muito adequada, se não houverem outros fatores importantes de interação entre partículas, além da atração de van der Waals e a repulsão Coulombiana. A idéia da teoria é simples: o sistema estará no limiar de se desestabilizar, com as partículas se coagulando, se a força de repulsão eletrostática for de alguma forma insuficiente diante da atração de van der Waals [115]. A estabilidade coloidal depende da energia potencial total das partículas, podendo ser expressa como:

$$V_T = V_A + V_R$$

onde V_T designa a energia total de interação, V_A a energia devida às forças de van der Waals e V_R a energia devido às forças elétricas de repulsão.

Existe uma grande tendência de partículas coloidais se unirem, resultando em um sistema coagulado. Este fenômeno só ocorre no momento em que a distância entre elas se torna muito pequena, da ordem de raios moleculares, conforme está representada no Figura II.

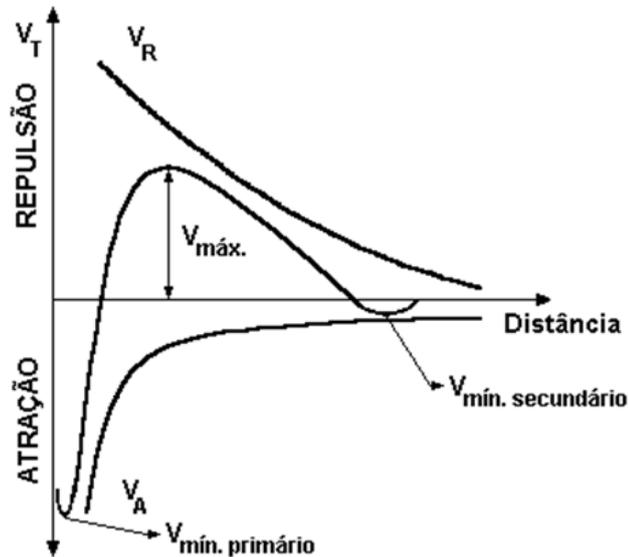


Figura II: Energia potencial (V) de interação partícula-partícula em função da distância (d) de separação entre as duas partículas coloidais [116].

Na Figura II o mínimo secundário diz respeito a distância em que ocorre a floculação, característico de fraca adesão reversível entre as partículas. Estes flocos fracamente aderidos não se desfazem sob movimento Browniano, mas podem se dissociar se houver agitação vigorosa. Já o mínimo primário: diz respeito à coagulação, agregação irreversível, os flocos não se dissociam sob agitação vigorosa. $V_A + V_R = 0$

A teoria DLVO e o modelo da dupla camada elétrica foram desenvolvidos inicialmente para partículas de dimensões coloidais, mas são também aplicáveis a partículas de quaisquer tamanhos. A observação de vários tipos de desvio de comportamento previstos pela teoria DLVO levou ao reconhecimento de outros fatores importantes para a estabilidade coloidal, ou seja, repulsão estérica, hidratação da superfície, depleção e interações hidrodinâmicas, que introduzem um fator de retardamento para a aproximação de partículas [117, 118].

A depleção consiste em um mecanismo de estabilidade, ou instabilidade, de partículas coloidais, causada por: polieletrólitos, outras partículas coloidais, ou em geral, por materiais orgânicos não adsorventes às partículas. A desestabilização ocorre quando estas espécies são

excluídas da região interparticular, resultando em uma pressão osmótica diferente, promovendo a floculação.

A concentração de espécies, próxima à superfície das partículas, diminui a superfície descoberta e aumenta o volume da solução, ocupando uma distância além das superfícies das partículas. Estas distâncias são conhecidas como espessura da camada de depleção e dependem do diâmetro da espécie depletante [119].

A intensidade das forças de atração e repulsão entre as partículas pode ser modificada pela adição de dispersantes orgânicos ou inorgânicos que são adsorvidos na interface sólido/líquido, podendo gerar uma repulsão entre as cadeias poliméricas, e conseqüentemente, entre as partículas [118]. Repulsões desta natureza tendem a estabilizar um sistema, por efeito estérico. Quando os polímeros são polieletrólitos, a repulsão se toma extremamente efetiva, e neste caso é chamada eletroestérica [118]. Na Figura IV está exemplificada a atuação de diferentes mecanismos capazes de promover a estabilização para diferentes suspensões [116].

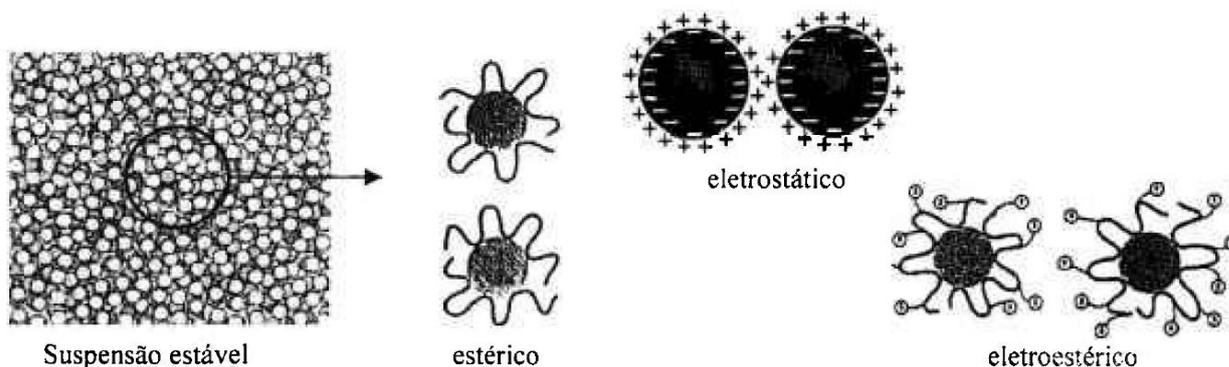


Figura IV: Mecanismos de estabilizações para suspensões [116].

Vale destacar que polímeros à base de acrilatos, são dissociados para formar polieletrólitos carregados negativamente, e promovem a estabilidade via forças eletrostáticas para muitos sistemas.

A característica de adsorção destes polieletrólitos depende da carga superficial das partículas, do eletrólito e de seus tamanhos em solução [120]. Em alguns casos, os polímeros adsorvidos não atuam como estabilizantes, podendo desestabilizar uma dispersão coloidal da seguinte maneira [118, 119]:

- As partículas e o polímero apresentam cargas opostas; neste caso, a adsorção pode resultar na neutralização das cargas da partícula, anulando a repulsão coulombiana. Nesta situação,

uma pequena adição de polímero à dispersão pode provocar a sua coagulação, e a adição em excesso, provoca a redispersão.

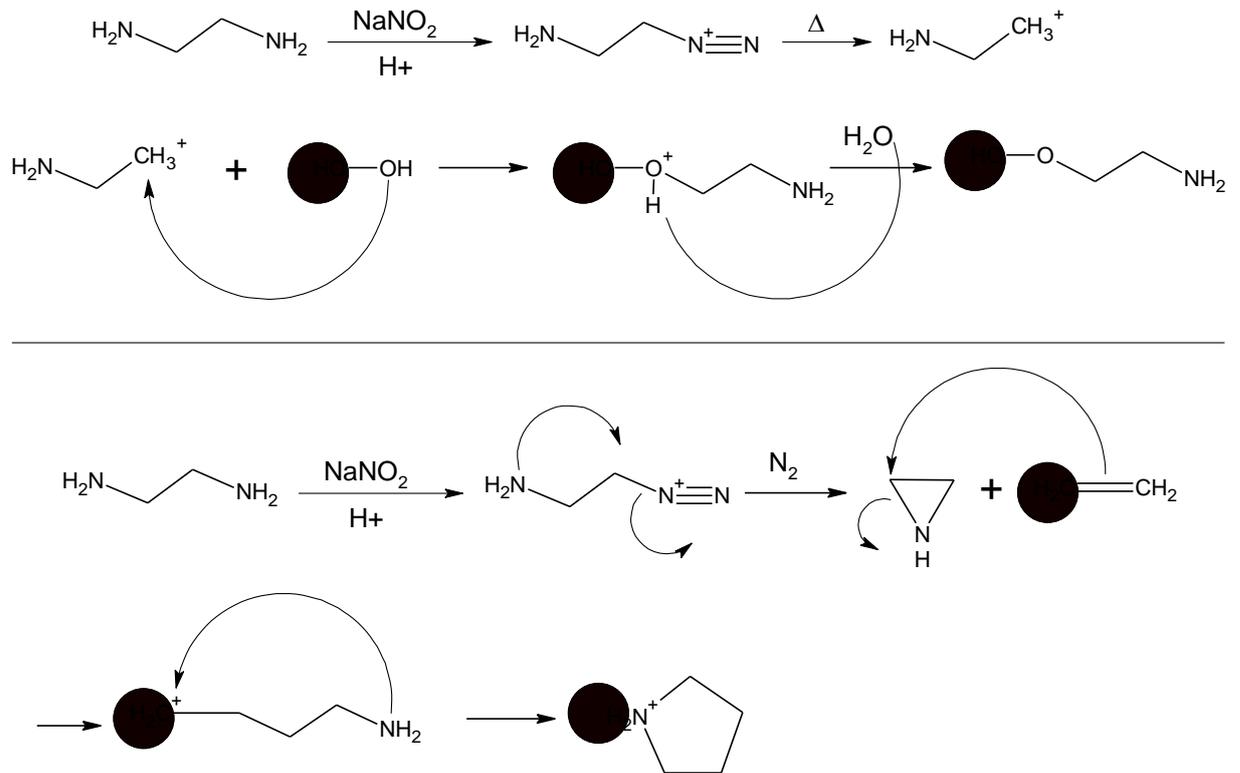
- Polímero de grande peso molecular e grau de cobertura das partículas pequeno. Neste caso, uma mesma cadeia polimérica pode unir-se a duas ou mais partículas simultaneamente, formando flocos e desestabilizando a dispersão.

A viscosidade de muitos sistemas pode estar associada à existência de estruturas, como cadeias entrelaçadas, partículas ordenadas por repulsão eletrostática, cadeias adsorvidas ou ligadas covalentemente em partículas ou micelas de dimensões avantajadas. Estas estruturas são sensíveis ao cisalhamento, de maneira que podem ser destruídas sob tensão ou escoamento [117, 119]. Por outro lado, a recomposição destas estruturas é dependente do tempo, podendo ocorrer de maneira mais rápida ou lenta [118].

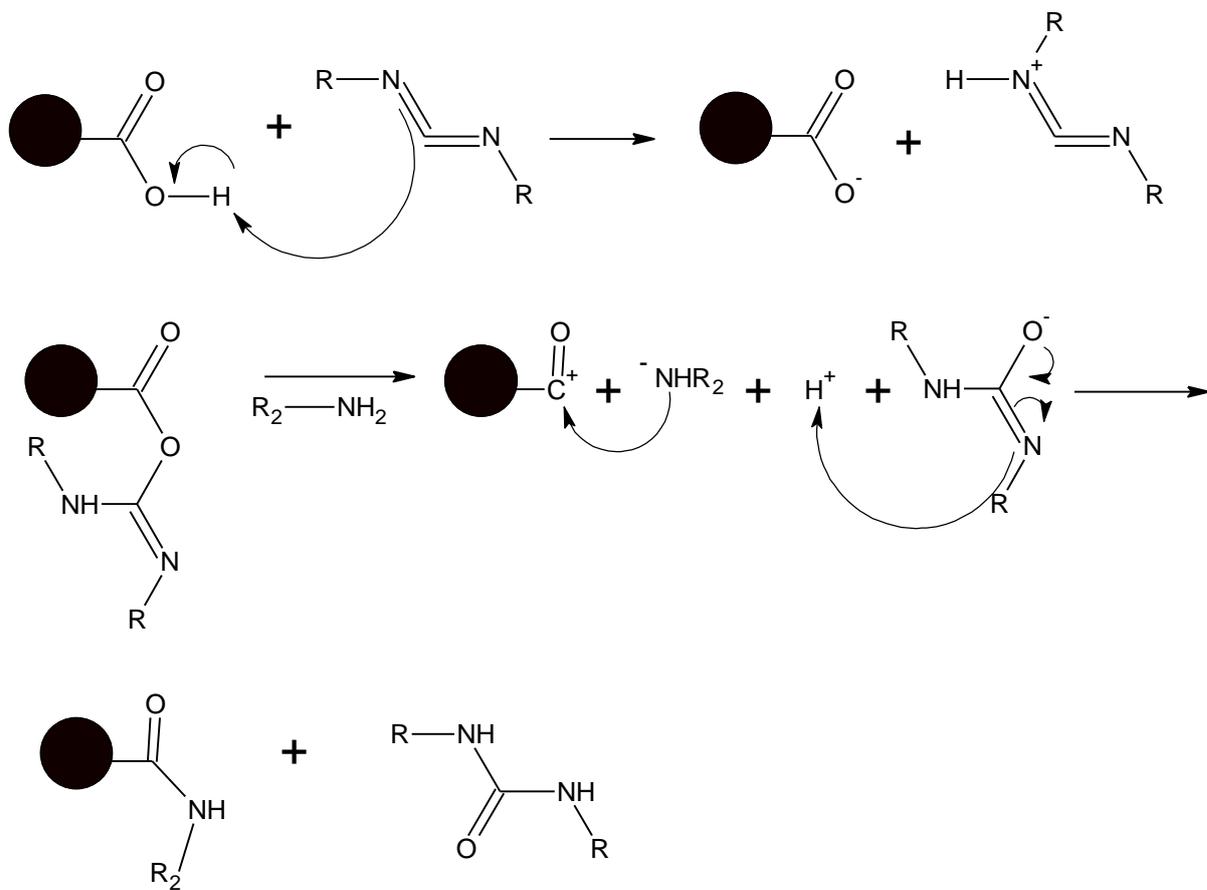
9 – ANEXOS

Anexo I: Mecanismos proposto para as reações realizadas

Carbon black com etilenodiamina via diazônio



Carbon black com dodecilamina via agente de acoplamento (DCC)



Anexo II: Trabalhos produzidos durante o doutorado

Artigos Publicados:

1. MARCELO M. VIANA, **MEIRIANE C. F. S. LIMA**, JERIMIAH C. FORSYTHE, VARUN S. GANGOLI, MINJUNG CHO, YINHONG CHENG, GLAURA G. SILVA, MICHAEL S. WONG, VINICIUS CALIMAN. Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 26, n. 5, p. 978-984, 2015.

2. **SOARES, MEIRIANE C.F.**; VIANA, MARCELO M. ; SCHAEFER, ZACHARY L. ; GANGOLI, VARUN S. ; CHENG, YINHONG ; CALIMAN, VINICIUS ; WONG, MICHAEL S. ; SILVA, GLAURA G. . Surface modification of carbon black nanoparticles by dodecylamine: Thermal stability and phase transfer in brine medium. Carbon, v. 72, p. 287-295, 2014.

3. **SOARES, MEIRIANE C. F.** ; LICINIO, PEDRO ; CALIMAN, VINICIUS ; VIANA, MARCELO M. ; SILVA, GLAURA G. . Rheological studies of semidilute polyacrylamide/carbon nanotube nanofluids. Journal of Polymer Research, v. 20, p. 261, 2013.

Patente Depositada:

LIMA, M.C. F. S.; SILVA, G. G.; CALIMAN, V.; DE CASTRO V. G.; VIANA, M. M.; DO AMPARO, S. Z. S.; CASSIOLA, F. M.; WAGNER, R. C. C.. Processo de preparação de suspensões/dispersões de nanomateriais de carbono, produtos e usos. 2015, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1320150056418, data de depósito: 13/03/2015, título: "Processo de preparação de suspensões/dispersões de nanomateriais de carbono, produtos e usos" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Instituição(ões) financiadora(s): Petróleo Brasileiro S. A..

Trabalhos Apresentados em Eventos:

- 5º Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono (novembro/2014).
LIMA, MEIRIANE C. F. S.; AMPARO, STHÉFANY Z.; CALIMAN, VINICIUS; SILVA, GLAURA G. Nanotubos de carbono modificados com poliacrilamida - preparo, caracterização e avaliação de seus nanofluidos aquosos. 2014 (apresentação Painel).
- 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (maio/2014).
- **VALTER JOSÉ ALVES DA ROCHA, MEIRIANE CRISTINA FARIA SOARES, VINICIUS CALIMAN, GLAURA GOULART SILVA.** Modificação superficial e caracterização de nanotubos de carbono para preparação de dispersões aquosas estáveis (apresentação Painel).

- STHÉFANY ZAIDA SILVA DO AMPARO, **MEIRIANE CRISTINA FARIA SOARES**, MARCELO MACHADO VIANA, VINICIUS CALIMAN, GLAURA GOULART SILVA. Estudo viscosimétrico de suspensões de óxido de grafeno (GO) em copolímero de acrilamida (apresentação Painel).

- 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit (abril/2014).

MEIRIANE C. F. SOARES, MARCELO M. VIANA, STHEFANY Z. S DO AMPARO, VALTER J A DA ROCHA, VINICIUS CALIMAN, GLAURA G. SILVA. Synthesis and characterization of modified carbon nanotubes used to improve the viscosity and stability of polyacrylamide aqueous solution (apresentação Painel).

- XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. (novembro/2013).

S. Z. S. do Amparo, **M. C. F. Soares**, M. M. Viana, V. Caliman, G. G. Silva. Modificação superficial e caracterização de grafite para preparação de dispersões aquosas estáveis (apresentação oral). *Esse trabalho recebeu menção honrosa.*

- 17º Encontro Nacional de Química Analítica (outubro/2013).

SILVÉRIA N. P. SOUZA, **MEIRIANE C. F. SOARES**, CLÉSIA C. NASCENTES, GLAURA G. SILVA, LETÍCIA M. COSTA. Determinação Sequencial de Cd e Pb em amostras de patês por TS-FF após etapa de pré-concentração com nanotubos de carbono (apresentação painel).

- XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (novembro/2012).

MEIRIANE C. F. SOARES, TÚLIO DE SÃO JOSÉ MORAIS, ANA LUÍZA DE OLIVEIRA, MARCELO M. VIANA, GLAURA G. SILVA, VINICIUS CALIMAN. Estudo viscosimétrico de suspensões de nanotubos de carbono (NTC) em copolímeros de acrilamida (apresentação oral)

- XXI Semana de Iniciação Científica da UFMG (outubro/2012).

ANA LUIZA DE OLIVEIRA, **MEIRIANE C. F. SOARES**, MARCELO M. VIANA, VINICIUS CALIMAN, GLAURA G. SILVA. Suspensões de nanotubos de carbono (NTC) em copolímeros de acrilamida: nanofluidos para recuperação melhorada de petróleo (apresentação oral). *Esse trabalho recebeu menção honrosa.*