

DELMÁRCIO GOMES DA SILVA

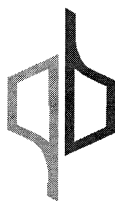
**Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de
Nanopartículas Magnéticas Hidrofílicas e Lipofílicas
para Aplicação em Nanotecnologia do Petróleo**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2014



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Desenvolvimento, síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas hidrofílicas e lipofílicas para aplicação em nanotecnologia do petróleo”

DELMÁRCIO GOMES DA SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ - USP

Profa. Dra. Elizabeth Pinheiro Gomes Arêas
IQ - USP

Profa. Dra. Rita de Cássia Comis Wagner
PETROBRAS - CENPES

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
22 de abril de 2014

Dedico essa tese em memória do meu mestre e avô, Delvaux Rodrigues da Silva e de minha amada e querida avó, Zeni Rodrigues da Silva, que construíram a base para esse sonho e hoje os seus nomes e o sobrenome de nossa família, ficam aqui gravados para sempre.

Saudades eternas.

Dedico ao meu orientador Prof. Dr. Henrique Eisi Toma por todos os momentos vividos durante esta acolhida e pelos ensinamentos, na certeza de que os levarei para sempre em minha caminhada, como fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por restaurar minha vida e por me dar a oportunidade de viver este momento e esta grande conquista. Foi uma caminhada de superação, de muita luta, mas de muita fé. Crer em Deus, é ter a certeza de que tudo é possível, é ter a certeza que Ele, somente Ele, é capaz de transformar, através de seu amor, um jovem em um grande homem. Obrigado Senhor, por sustentar a minha fé, por me ajudar nos momentos mais difíceis e por não deixar eu temer as dificuldades. Meu coração é morada do Senhor, portanto, nada temerei.

Não existe conquista ou vitória, sem um passado ou uma base por trás de tudo. E a base de tudo, se chama família. Nós sabemos de onde viemos e por isso, essa conquista é uma grande vitória. Obrigado por tudo, minha amada, Mãe/Tia Rosa. Você Tia Rosa, se doou para que eu alcançasse voos mais altos, você entregou sua saúde ao trabalho, em favor dessa conquista. Minha existência parte da sua sobrevivência e sou grato por tudo que a senhora fez por mim. Dedicar essa tese à minha Tia Rosa é mais do que dizer muito obrigado, é pra mim, um momento de coroação, pois uma grande guerreira e uma grande mulher que a senhora é, merece ser coroada por toda sua história de vida e superação. Te Amo e pra sempre te amarei, Tia Rosa. Muito obrigado. A origem de tudo isso, se dá por vocês meus Pais. Minha Mãe Marisa, meu Pai Delzene, o amor e a história entre vocês é o começo de toda essa caminhada. Vocês me deram amor, carinho, proteção e o maior de todos os presentes, meus irmãos. Você Mãe, é um exemplo de mulher, sua luta se reflete nesta conquista, sua força é a minha força, pois a sua história é pra ser admirada. Uma mulher que nunca perdeu a esperança em sua caminhada pela vida, uma mulher que lutou, muitas as vezes, sozinha, uma mulher de grande história, uma grande Mãe. A senhora, minha

mãe, é destaque e admiração dentro do meu coração. O seu amor me transforma, o seu amor me alimenta e lhe agradeço por me fazer enxergar que o amor de Deus é como amor de Mãe, é amor que protege, é amor que nos renova, é amor divino. Meu grande Pai Delzene, o homem que sempre me disse que carregar livros é mais fácil que carregar um saco de fubá na cabeça. O meu torcedor número um. Me lembro lá na Roça Grande, por volta dos meus onze, doze anos, que quando você Pai, me via estudando, sempre dizia, com um grande sorriso no rosto, “esse meu filho vai ser Doutor”. Muito bem, esse dia chegou, esse momento agora é presente e não mais um sonho. Agradeço o senhor, por todo o amor dado a mim, e principalmente, por toda educação, rígida, mas necessária, para que tudo isso hoje, seja uma conquista de toda a nossa família. Pai, Mãe tenho muito orgulho de ser filho de vocês, nossa família é linda e eu os amo muito e divido essa conquista com os meus três irmãos, Janer, Ednarth e Cynthia. Todos os momentos em que passamos juntos veem a mente agora e pra sempre estaremos ligados uns aos outros, mesmo que a vida nos coloque há alguns quilômetros de distância. Isso tudo só faz sentido, porquê sempre nos amamos muitos e a vitória de um, sempre foi e sempre será a felicidade de todos. Um muito obrigado aos meus dois irmãos mais velhos, Janer e Ednarth, que sempre cuidaram de mim e que foram, em respeito, uma referência e a minha maninha, Cynthia, a caçula, um presente de Deus para nós três, pois era o amor de irmã que nos faltava e é esse amor de irmã que nos completa. Nos quatro, pra sempre, juntos.

A família, que Deus nos permite escolher, se baseia na amizade. A amizade é um amor que nunca morre, então, pra sempre iremos nos amar Gy, porquê nossa amizade vai além daquela definida no dicionário. Nós coexistimos em São Paulo, por força do nosso amor, respeito, carinho e união que criamos um pelo o outro. Essa é uma conquista nossa, uma grande vitória, você sabe disso. De mãos dadas, sempre

fomos mais fortes, juntos superamos grandes desafios, e quando um desafio parecia intransponível, Deus, se fazia presente. Em pequenos detalhes, vemos a mão de Deus em nossa história e chegar até aqui não seria possível sem você do meu lado, ou melhor, sem vocês do meu lado. Primeiro nos tornamos irmãos para depois nos tornamos pais. A Amy, nossa chow chow, é a felicidade que completa essa nossa conquista. Pra gente, mais do que uma beleza canina que se veste em pelos caramelos, ela é nossa dose diária de alegria ao chegar em casa, nossa razão de sorrir nos dias mais difíceis, a “cãopanhia” de um, na ausência física do outro. Del, Gy e Amy, uma família unida por Deus. Minha história de vida também passa por aqui. Amo muito vocês duas e muito obrigado por tudo que você, Gy representa pra mim, assim como sua família, que me têm como filho e eu os tenho como pais. Mãe Elza, Pai Gilberto e Gisele, meu muito obrigado.

Os momentos vividos em meu local de aprendizado, que é por fim, meu local de trabalho, o Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, do IQ-USP, também se mistura a todos os outros e nele, existem pessoas que preciso agradecer. Ao meu orientador, Prof. Dr. Henrique Toma, pela oportunidade de estudo. Um cientista que vive a ciência, em toda sua essência. Ao seu lado, expandi minha visão, cresci cientificamente e profissionalmente e hoje, o agradeco por todos os momentos e ensinamentos que vivi sob a sua impecável orientação. Ao Prof. Dr. Koiti Araki, que sempre esteve aberto a me ensinar e que muito contribuiu para esse trabalho. Você acreditou em mim, me colocando junto aos projetos da Petrobrás. As inúmeras reuniões, viagens e discussões que tivemos. Muito Obrigado pela co-orientação. Ao Dr. Sergio Toma, meu amigo Sergio, a quem dedico este trabalho. A amizade foi crescendo junto com o trabalho, com os desafios, e em meio as conquistas, e por isso, fica aqui registrado é o meu muito obrigado por você fazer parte de todos os momentos

vividos durante este projeto, na certeza de que aprendi muito ao seu lado e de que levarei essa amizade comigo sempre. Ao Fernando Menegatti, que tive o prazer de trabalhar em conjunto, durante o seu projeto de IC. Seu esforço e dedicação ao projeto foi notório e crescemos cientificamente durante os anos de trabalho e hoje, fica registrado, os momentos, a amizade e o meu obrigado. Ao Manuel por dividir seu conhecimento em microscopia Raman comigo e por me dar muita força em todos os momentos e principalmente na reta final dos meus estudos, sua amizade levarei comigo sempre. Aos amigos e colegas do grupo LQSN, também dirijo os meus agradecimentos, Marcelo, Marcos, Sabrina, Thiago, Daniel, André Zuin, André Parussulo, Caterina, Izilda, Daiana, Robson, Jonnatam, Bernardo, Ulisses, Júlio, Rosana, Luiza que dividiram o dia-a-dia no laboratório. Em especial, agradeço Mayara e ao Alceu, grandes amigos que sempre me apoiaram e me deram muita força durante essa caminhada e também ao amigo que, já passou pelo grupo, e hoje recomeça sua história em Goiânia, Paulo Roberto Martins e sua querida esposa Dani. Quatro grandes amigos que levo no coração. A todos os amigos de pós-graduação do IQ-USP, meu muito obrigado.

Sempre colecionei amizades e grandes amigos, pois acredito que sozinho ninguém chega a lugar algum e minha vinda para São Paulo, passa antes por duas cidades mineiras. A minha de origem, São João Nepomuceno e a minha por formação profissional, Juiz de Fora. Pessoas importantes de São João fazem parte da minha história e por isso as agradeço e estendo a família de cada uma delas. A Barbinha e ao Coleiro, que me apoiaram lá atrás, a Euria, a Angêla, Marcinha, Dodora, e a Tia Márcia, por sempre estarem próximas e ao Eduardo Ayupe, pelo incentivo. Os meus amigos, Pedro Henrique Oliveira, Sávio Vieira, Horácio Gruppi, Thais Knop, Tatiane Siqueira e aos meus primos Leonardo Renna e Gustavo Renna, deixo aqui registrado

meus agradecimentos. Na caminhada por Juiz de Fora, agradeço a minha orientadora de Iniciação Científica, Dra Flávia Cavalieri Machado por iniciar e acompanhar os primeiros passos da minha vida científica, aos professores da UFJF pela valiosa contribuição na minha formação e aos amigos da turma de Química (2005) do ICE-UFJF. Durante a graduação, ganhei um grande irmão em amizade, hoje Dr. Raphael Alvim. Dividimos muitas histórias, um amigo que sempre me incentivou e sempre esteve pronto a me ajudar. Nos tornamos inseparáveis porquê sabemos o valor que cada um representa para o outro. Rapha, obrigado por tudo, que Deus abençoe nossa amizade e que conserve essa verdade e confiança que existe entre nós. A você e a toda sua família, muito obrigado. Amigos que se fazem presente até hoje e acreditaram em mim, quando eu vim pra São Paulo estudar, e a eles, Tarcísio, Rafael Rangel, Mozart, Krishna, Digoh, Daniel Marcatto, Felipe Quinaud, Diego Altino e a Polly, o meu muito obrigado por todos os momentos de alegria que dividimos durante todos esses anos. Agradeço em especial ao Will, Beto, meus primos Luciano e Washington (Tim), e ao Isaac Izzi, esses cinco sabem da importância que eles representam em minha vida e dos valores que nos unem como grandes amigos. Vocês me apoiaram em todos os momentos e essa história fica mais bonita, por que vocês cinco sempre estiveram ao meu lado e juntos dividimos momentos inesquecíveis.

São Paulo, posso dizer que essa cidade me acolheu de braços abertos porquê pessoas importantes estenderam seus braços a mim. Um grande amigo, cuja diferença de idade, torna mais especial o carinho que temos um pelo o outro. Sr, Dorival, muito obrigado. Saber que tenho um amigo que se preocupa com nós três e que mora a poucos andares abaixo do nosso, trouxe segurança durante esses anos e sua amizade é muito importante pra mim. Aos amigos Cássio e Andrea, a quem estendendo meus sinceros agradecimentos pela amizade que está em construção e

que levarei sempre comigo e a Ana e o Joaquim, por toda a força, amizade e companheirismo. Em São Paulo fiz amizades e amigos, que sempre torceram para que esse momento chegasse, ao meu amigo Luciano Castro, Flávio Lima, Bruno, Enock, Junior Isaías, Junior Junior, Yeda, Edel, Eduardo Pinto, Peter, Cláudia, Giliane e em especial, ao Thiago Guarnieri. Nos momentos mais difíceis, você era a lembrança que vinha na forma de incentivo, porque você sempre vibrou por eu fazer doutorado na USP e sempre deixou claro o quanto torcia por mim. Meu muito obrigado Thiago, sempre o levarei comigo.

Agradeço aos professores da pós-graduação do IQ-USP que contribuíram e muito para a minha formação, em especial a Professora Vera Constantino e a Professora Ana Maria Ferreira e ao pessoal da secretária de pós-graduação.

Agradeço pela colaboração, ao professor Toninho do IF-USP, ao Professor André Sawakuchi do IGC-USP, o Professor Antônio Carlos Seabra e o Dr. Adir José Moreira. Ao pessoal da UNICAMP, em especial, Larissa Carvalho, professor Edivaldo Sabadini e ao professor Alvicler Magalhães por toda a discussão e pelos resultados construídos nas análises por RMN. A eles os meus sinceros agradecimentos.

Ao CNPq pela bolsa concedida, a CAPES, FAPESP e a PETROBRÁS pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que fazem parte da minha história e sabem da importância desse trabalho na minha vida e para a minha família, o meu sincero muito obrigado. Desejo que este momento sirva de inspiração para as minhas três sobrinhas, Kailany, Sabrina, Karoliny e para o meu sobrinho, Miguel e por isso, deixo aqui registrado os seus nomes e o meu amor por eles, dedicando aos quatro esta conquista.

Obrigado Senhor Deus por iluminar meus passos e à São Bento por me guiar.

Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres,
porque eu sou teu Deus; eu te esforço e te ajudo, e te sustento
com a destra da minha justiça.

Eis que envergonhados e confundidos serão todos os
que se irritaram contra ti; tornar-se-ão nada e os que
contenderem contigo perecerão.

Buscá-lo-ás, mas não os acharás, e os que pelegarem
contigo tornar-se-ão nada, e como coisa é nada os que
guerrearem contigo.

Porque eu, o Senhor teu Deus, te tomo pela tua mão
direita, e te digo: Não temas, que eu te ajudo.

RESUMO

Silva, D. G. **Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Hidrofílicas e Lipofílicas para Aplicação em Nanotecnologia do Petróleo**. 2014. 249 páginas. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A tese de doutorado tem como foco o desenvolvimento de nanopartículas superparamagnéticas (Fe_3O_4 – magnetita) hidrofílicas e lipofílicas aplicadas à nanotecnologia do petróleo. Inicialmente, os objetivos foram voltados para a elaboração e transferência de tecnologia envolvendo uma rota de síntese de nanopartículas lipofílicas, em escala semi-industrial. Para isso, foram realizados ensaios piloto num reator com capacidade de uma tonelada, visando a produção de nanopartículas magnéticas recobertas com ácido esteárico. Mais tarde, esse trabalho foi otimizado, permitindo sua execução em laboratório, prosseguindo depois, com um escopo mais amplo, incluindo a síntese de nanopartículas recobertas com polímero hidrofílico. Nesse sentido, foram desenvolvidas duas rotas inéditas para produção desses nanomateriais. Em um segundo estágio, as investigações foram voltadas para a utilização das nanopartículas sintetizadas, em estudos de avaliação das condições dos reservatórios de petróleo. Para isso, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) foi explorada, monitorando o efeito da concentração dessas nanopartículas superparamagnéticas sobre o tempo de relaxação dos prótons, e o consequente efeito de contraste nas imagens em função da magnetização. A aplicação desse tipo de ferramenta (RMN) já vem sendo feita (sem nanopartículas magnéticas) pelas empresas prestadoras de serviço ao setor de petróleo e gás, na avaliação e perfilagem de reservatórios. Isso motivou o estudo dos nanomateriais magnéticos como sondas para melhorar o mapeamento de fluidos em meio poroso. Eles seriam aplicados como aditivos em fluidos de injeção em reservatórios, tanto para imageamento, como para a obtenção de parâmetros petrofísicos. Por fim, devido à presença de grupos carboxílicos na superfície das nanopartículas hidrofílicas, foram investigadas suas interações com microcristais de carbonato de cálcio, pensando no modelo de reservatório petrolífero do tipo carbonáceo. Explorando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microscopia Raman confocal, a presença das nanopartículas magnéticas sobre a superfície da matriz mineral foi constatada, confirmando sua interação efetiva com o CaCO_3 . Abordando a síntese, caracterização e aplicações das nanopartículas superparamagnéticas, esta tese proporciona uma base para estudos de aplicação de nanomateriais, assunto cada vez mais relevante, diante dos inúmeros problemas e desafios enfrentados pelo setor de petróleo e gás.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, nanotecnologia do petróleo, ressonância magnética nuclear (RMN), síntese de nanopartículas em escala industrial, aplicação de nanopartículas em recuperação de óleo.

ABSTRACT

Silva da, D.G. **Development, Synthesis and Characterization of Hydrophilic and Lipophilic Magnetic Nanoparticles Applied to Oil Nanotechnology.** 2014. 249 Pages. Ph.D Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The Ph.D thesis is focused on the preparation of hydrophilic and lipophilic superparamagnetic nanoparticles (Fe_3O_4 – magnetite) for application in oil nanotechnology. The initial efforts have been directed to the upscaling of a laboratory route of synthesis of lipophilic nanoparticles, aiming technology transfer to the industry. Accordingly, a pilot process, involving a one ton reactor, has been tested for the production of magnetic nanoparticles coated with stearic acid. After this, the research has evolved, allowing the production in the laboratory scale, and continued, pursuing the development of nanoparticles coated with a hydrophilic polymer. Two new routes for the production of these nanomaterials have been developed. In a second step, the investigations were directed to the application of these nanoparticles to the evaluation of oil reservoirs, by monitoring the proton relaxation times, using nuclear magnetic resonance (NMR), and the consequent contrasting effects observed on the images, as a function of the magnetization and the concentration of these particles. Currently, NMR tools are being employed in the oil and gas sector for the evaluation and profiling of reservoirs. This fact has stimulated the use of such nanomaterials for improving the mapping of the fluids in porous media. Introduced as additives for fluid injection into reservoirs, they can enhance the imaging and also perform the rating of petrophysical parameters. Finally, the presence of carboxylic groups on the surface of the hydrophilic nanoparticles has been explored in studies of interaction with calcium carbonate, simulating a carbonaceous type reservoir. Based on electron microscopy (SEM) and confocal Raman microscopy, the presence of magnetic nanoparticles on the surface of the mineral matrix has confirmed the interaction of these particles with the CaCO_3 surface. By developing the synthesis, characterization and application of superparamagnetic nanoparticles, this work provides a useful starting point for further research on the use nanoparticles, for solving problems and challenges in the oil and gas sector.

Keywords: magnetic nanoparticles, nanotechnology, petroleum, nuclear magnetic resonance (NMR), synthesis of nanoparticles in industrial scale application of nanoparticles in oil recovery.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Esquema de injeção em malhas para um reservatório horizontal (plano) [10]</i>	40
<i>Figura 2. Esquema típico de injeção na base (imagem acima) e no topo (imagem abaixo) [10]</i>	41
<i>Figura 3. Gráfico que correlaciona o número de publicações entre os anos de 2000 – 2014.</i>	49
<i>Figura 4. Gráfico que correlaciona o número de publicações entre os anos de 2000 – 2014.</i>	49
<i>Figura 5. Esquema ilustrativo (sem escala) que mostra a alteração na molhabilidade da rocha sob a influência de nanopartículas que atua na interface rocha/óleo [21].</i>	51
<i>Figura 6. Medida de ângulo de contato entre petróleo bruto e superfície de sílica sintética com várias concentrações de nanofluidos de nanopartículas de SiO₂ em temperatura ambiente [21].</i>	53
<i>Figura 7. Ilustração que mostra em destaque os pontos de questionamento dessa pesquisa – Imagem ilustrativa.</i>	56
<i>Figura 8. Estrutura Cristalina da hematita - Fe₂O₃ [42].</i>	64
<i>Figura 9. Estrutura cristalina da maghemita - γ-Fe₂O₃ [42].</i>	65
<i>Figura 10. Estrutura cristalina da magnetita - Fe₃O₄ [42].</i>	65
<i>Figura 11. Representação geral das estruturas tipo espinélio</i>	66
<i>Figura 12. Cor característica de cada óxido e condições para transferência de fase [41]</i>	67
<i>Figura 13. Representação ilustrativa de uma nanopartícula do tipo Core-Shell</i>	68
<i>Figura 14. Configuração de dipolos em um material diamagnético e paramagnético a) na ausência de campo externo aplicado b) na presença de campo externo aplicado [47].</i>	69
<i>Figura 15. a) Configuração de dipolos em um material ferromagnético na ausência de campo externo aplicado. b) Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos no MnO (antiferromagnético) [47]</i>	70
<i>Figura 16. Diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos na ferrita (Fe₃O₄) [47]</i>	71
<i>Figura 17. a) Esquema de orbitais p do oxigênio e d do metal envolvidos na interação de supertroca, observado na magnetita. b) Distribuição dos momentos magnético – Fe₃O₄[47]</i>	72
<i>Figura 18. Orientação dos domínios magnéticos em um material macroscópico [47].</i>	74
<i>Figura 19. Relação entre diâmetro de uma nanopartículas e possível configuração de domínios magnéticos</i>	75

<i>Figura 20. Representação esquemática de uma partícula em regime superparamagnético. De acordo com a relação entre momento magnético e eixo fácil de magnetização, obtém-se a equação de energia do sistema e por ela define as regiões de mínimo de acordo com os valores θ.</i>	76
<i>Figura 21. Curva de histerese observada para partículas de multidomínios (1) e monodomínio (2)</i>	77
<i>Figura 22. Esquema que descreve a funcionalização na superfície de uma nanopartícula em diferentes condições [62].</i>	81
<i>Figura 23. Dificuldades apresentadas na etapa de preparação do precursor – Método Park e Zuin</i>	90
<i>Figura 24. Fórmula estrutural do ácido oleico e do ácido esteárico.</i>	91
<i>Figura 25. Estados físicos dos precursores de ferro III, ao final do processo de purificação.</i>	92
<i>Figura 26. Decantação magnética das nanopartículas – processo de purificação.</i>	94
<i>Figura 27. Imagens do reator industrial de 1000 Kg – em detalhes os componentes e o início da etapa de preparação do precursor de ferro.</i>	95
<i>Figura 28. Adição dos reagentes e a formação do precursor de ferro.</i>	96
<i>Figura 29. Visão geral do sistema de filtração disponível na empresa.</i>	97
<i>Figura 30. Dificuldades enfrentadas na etapa de filtração. Rápida saturação do filtro e laborioso processo de desmontagem e montagem do sistema de filtração.</i>	98
<i>Figura 31. Retirada de placa por placa para remoção do precursor, acomodação e secagem do precursor de ferro.</i>	98
<i>Figura 32. Detalhes da etapa de termodecomposição para geração das nanopartículas e posterior filtração</i>	99
<i>Figura 33. Novo processo de preparação do precursor de ferro III, que promove a separação de fases, eliminando a etapa de filtração – possibilidade de retirada do resíduo por debaixo do reator</i>	101
<i>Figura 34. Histograma de tamanho médio das NPMag@STA obtido por DLS.</i>	104
<i>Figura 35. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da NPMag@STA</i>	105
<i>Figura 36. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da NPMag@STA</i>	105
<i>Figura 37. Curva de histerese observada para a NPMag@STA</i>	106
<i>Figura 38. Espectro de Infravermelho do ácido esteárico (superior) e da NPMag@STA (inferior)</i>	106
<i>Figura 39. Difratoograma de raios-X de pó obtido para a NPMag@STA</i>	107
<i>Figura 40. (Esquerda) Reator de 10 litros em uso no LQSN para produção de amostras. (Direita) Amostra contendo aproximadamente 500 g de nanopartículas enviada à Petrobrás</i>	108

Figura 41. Diagrama de Lamer e Dinigar – Nucleação e crescimento de nanopartículas _____	110
Figura 42. Dissolução e crescimento dos nanocristais. _____	110
Figura 43. Representação esquemática da Carboximetilcelulose (CMC). _____	114
Figura 44. Arranjo experimental usado na síntese da NPMag@CMC _____	116
Figura 45. Gráficos obtidos por DLS representando a distribuição média dos tamanhos das nanopartículas magnéticas. (a) Método usando a CMC (1); Diâmetro médio = 81nm. (b) Método usando a CMC (2); Diâmetro médio = 72,1. (c) Método usando a CMC (3); Diâmetro médio = 63nm. (d) Método usando a CMC (4); Diâmetro médio = 130,3nm. _____	121
Figura 46 Espectros na região do infravermelho para os quatro tipos de NPmag@CMC _____	122
Figura 47 Gráfico de perda de massa (TGA) das NPmag@CMC em função da temperatura. _____	124
Figura 48. Gráfico DTA para todas NPmag@CMCs sintetizadas. _____	126
Figura 49. Imagens obtidas por SEM da NPmag@CMC(1). _____	128
Figura 50 Imagens obtidas por SEM da NPmag@CMC(2). _____	128
Figura 51. – Imagens obtidas por SEM das NPmag@CMC(3). _____	129
Figura 52. (a) Curva de histerese para a Npmag@CMC(3). (b) Curva de histerese para a Npmag@CMC(2). (c) Curva de histerese para a Npmag@CMC (1). _____	130
Figura 53. Comportamento aleatório dos núcleos dos átomos de hidrogênio na ausência de campo magnético externo [112]. _____	138
Figura 54. Movimento de precessão de um núcleo em resposta a aplicação de um campo magnético externo [112]. _____	139
Figura 55. a) O alinhamento do eixo de precessão do núcleo em relação ao campo magnético externo, determina o estado energético dos núcleos (prótons), conhecido como Desdobramento/Efeito Zeeman b) As diferentes populações entre os estados de energia determina a magnetização líquida [112] _____	140
Figura 56. Obedecida a condição de ressonância ($\omega = f$) o prótons precessam em fase entre si, e podem absorver energia às custas da RF e mudar do estado α (baixa energia) para o estado β (alta energia) – chamada ressonância magnética nuclear [112]. _____	141
Figura 57. Sinal FID (esquerda) e a aplicação da transformada de Fourier para interpretação do sinal (direita) _____	143
Figura 58. Representação vetorial do retorno da magnetização (eixo z). _____	143

<i>Figura 59. (a) Representação esquemática da sequência de pulsos do método de inversão-recuperação;</i>	144
<i>Figura 60. (a) Representação esquemática do método CPMG (eco-spin) (b) Gráfico que mostra o decaimento exponencial observado em medidas de T_2.</i>	145
<i>Figura 61. Mecanismo de relaxação para um fluido em um poro de uma rocha [112]</i>	147
<i>Figura 62. Decaimento multiexponencial observado para um próton confinado em poros com tamanhos diferentes.</i>	148
<i>Figura 63. a) Distribuição de T_2 correlacionado com a porosidade. b) Comparação da estimativa de porosidade em rocha areníticas e carbonáticas por RMN com medidas em porosímetro de mercúrio [112].</i>	148
<i>Figura 64. Distribuição de T_2 observada para um volume de fluidos saturantes em um poro</i>	150
<i>Figura 65. Meio poroso molhado com fluidos saturantes [119].</i>	151
<i>Figura 66. Estimativa da permeabilidade obtido por distribuição de T_2 [119].</i>	152
<i>Figura 67. Distribuição de T_2 em função da viscosidade para três tipos de amostra de óleo cru [112].</i>	153
<i>Figura 68. Ferramenta MRIL-Prime da Halliburton Co – design geral [112].</i>	154
<i>Figura 69. a) Modo de aquisição de dados da ferramenta MRIL ao ser posicionada em uma região do poço – Início da polarização do prótons, seguido se um aumento na amplitude do sinal até a saturação. b) Aplicando a técnica de trem de pulsos – CPMG para obtenção dos sinais provenientes da formação rochosa [112].</i>	155
<i>Figura 70. Ferramenta MRIL – componentes da sonda, seguida de uma ilustração que retrata a sonda em funcionamento num poço, gerando registros ao descer pela formação[112].</i>	157
<i>Figura 71. Ideias acerca do uso de nanomateriais em nanotecnologia do petróleo explorando a técnica de RMN.</i>	161
<i>Figura 72. Foto da sonda de RMN - Bruker Minispec mq20 e localização de alguns componentes.</i>	163
<i>Figura 73. Diluições acondicionadas nos tubos de RMN (volume 1cm^3) em diferentes concentrações</i>	164
<i>Figura 74. Gráfico das distribuições de intensidade de T_2 em função do tempo.</i>	167
<i>Figura 75. Gráficos de relaxatividade vs a concentração de Fe_3O_4 para as amostras NPMag@CMC e NPMag@STA</i>	169
<i>Figura 76. Relaxatividade da NPMag@CMC à $24,1^\circ\text{C} = 80 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ (curva em preto) e a $70^\circ\text{C} = 40 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ (curva em vermelho) – o valor é obtido no “slope” que refere ao coeficiente angular.</i>	170
<i>Figura 77. Relaxatividade da NPMag@STA à $24,1^\circ\text{C} = 173 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ e a $70^\circ\text{C} = 90 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$</i>	171
<i>Figura 78. Arranjo experimental para medidas na sonda de IMR.</i>	175

<i>Figura 79. Seções de cortes obtidos nas análises por IMR.</i>	176
<i>Figura 80. Compreensão da imagem axial de acordo com o arranjo experimental</i>	176
<i>Figura 81. Efeito de contraste correlacionado com a concentração de NPMag@CMC. Nota-se que a diferença entre as duas imagens está no contraste da região central interna. Experimento 1 – cinza claro; Experimento 2 – cinza escuro, enquanto a região externa (tubo 1 – água) se mantém inalterada por se tratar do branco.</i>	177
<i>Figura 82. T_2 – Map para a NPMag@CMC de 10 ppm - $T_2 = 107,33$ ms – Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 100 – 110 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois a água possui um $T_2 = 2278$ ms.</i>	180
<i>Figura 83. T_2 – Map para a NPMag@CMC de 20 ppm - $T_2 = 64,2$ ms - ms – Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 60 – 70 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois a água possui um $T_2 = 2278$ ms.</i>	183
<i>Figura 84. Map para a NPMag@CMC de 50 ppm - $T_2 = 28,15$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 20 – 30 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois a água possui um $T_2 = 2278$ ms.</i>	184
<i>Figura 85. T_2-Map para a NPMag@STA de 20 ppm - $T_2 = 66,3$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 60 – 70 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois o tolueno puro possui um $T_2 = 2850$ ms.</i>	185
<i>Figura 86. T_2-Map para a NPMag@STA de 50 ppm - $T_2 = 37,52$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 30 – 40 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois o tolueno puro possui um $T_2 = 2850$ ms.</i>	186
<i>Figura 87. T_2-Map para a NPMag@STA de 100 ppm - $T_2 = 12,627$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 10 – 20 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois o tolueno puro possui um $T_2 = 2850$ ms.</i>	186
<i>Figura 88. Comparação do contraste simulando fase aquosa e orgânica. Imagem externa provém do tubo 1 que contém NPMag@STA 20 ppm e nela nota-se um contraste mais escuro, ao comparar com região central interna, cujo sinal provém do tubo 2 que contém a suspensão de NPMag@CMC 10 ppm. Com concentração e maior magnetização, o contraste mais intenso acompanha a NPMag@STA.</i>	187
<i>Figura 89. T_2-Map na comparação de fases - NPMag@STA $T_2 = 66,3$ ms e a NPMag@CMC $T_2 = 107,3$ ms. No intervalo 60 – 70 ms, extingue o sinal da região externa (tubo 2) que contém a NPMag@STA (vermelho) e no</i>	

<i>intervalo 100 - 110 ms o sinal da região central interna (tubo 2) que contém a NPMag@CMC deixa de ser observado.</i>	188
<i>Figura 90. Meio poroso não consolidado (areia) saturado com suspensão de nanopartículas magnéticas dispersas em tolueno (NPMag@STA - 20 ppm)</i>	190
<i>Figura 91. Corte sargital do sistema – imagem pesada por T₂. Interpretação da imagem de acordo com o sistema.</i>	191
<i>Figura 92. 48 cortes - imagens pesadas por T₂ do meio poroso saturado com NPMag@STA.</i>	192
<i>Figura 93. Representação esquemática na NPMag@CMC correlacionando com a estrutura da CMC.</i>	196
<i>Figura 94. Estrutura cristalina do carbonato de cálcio (Calcita)</i>	197
<i>Figura 95. Espectro de EDX da suspensão de NPMag@CMC purificada.</i>	200
<i>Figura 96. Sequências de imagens do experimento de interação da NPMag@CMC com cálcio. (1) a suspensão NPMag@CMC e a solução de íons cálcio. (2) início da adição de cálcio à suspensão de nanopartículas. (3) Início da precipitação. (4) arraste magnético para separação do precipitado do meio</i>	201
<i>Figura 97. Análise por EDX do precipitado decantado magneticamente (NPMag@CMC – Cálcio)</i>	202
<i>Figura 98. Espectro de IR. Em verde, NPMag@CMC – Cálcio e em azul, NPMag@CMC livre.</i>	203
<i>Figura 99. MEV do precipitado decantado magneticamente – NPMag@CMC com Cálcio. Nota-se a morfologia esféricas das nanopartículas em meio ao precipitado formado pelo polímero.</i>	204
<i>Figura 100. Espectro de EDS de três regiões distintas do precipitado NPMag@CMC – Cálcio, mostrando que são regiões quimicamente iguais, em sua composição.</i>	205
<i>Figura 101. Esquema ilustrativo do fenômeno de precipitação devido a interação com cálcio, que anula as cargas superficiais da NPMag@CMC tornando-a instável em suspensão aquosa.</i>	205
<i>Figura 102. Pastilha de carbonato de cálcio imersa em suspensão de NPMag@CMC interagindo por 20 horas à 70°C, simulando temperatura de reservatório.</i>	207
<i>Figura 103. Espectro Raman, em vermelho – padrão magnetita, em azul - NPMag@CMC e em verde - CMC livre</i>	208
<i>Figura 104. Espectro Raman de duas regiões distintas da pastilha de carbonado de cálcio. Espectro em vermelho representa a região mais clara, menor concentração local de NPMag@CMC, enquanto a região mais escura indica maior concentração de nanopartículas, pelas intensidades observadas no espectro em azul.</i>	209

<i>Figura 105. Região de interface. a) região analisada (marcação verde) b) imagem hiperespectral da região demarcada em verde c) espectros Raman pontuais da região</i>	210
<i>Figura 106. Sequência experimental da interação da NPMag@CMC com uma suspensão de CaCO₃ e as seis suspensões de sobrenadantes obtidos após a centrifugação.</i>	211
<i>Figura 107. Gráfico de EDX para os seis sobrenadantes obtidos após lavagens.</i>	211
<i>Figura 108. Espectro Raman de uma região pontual do compósito – CaCO₃ + NPMag@CMC</i>	212
<i>Figura 109. Nova região do compósito analisada – O espectro em vermelho representa a região escura da amostra e ele mostra a banda referente ao sinal de magnetita, enquanto o espectro em azul, da região clara, mostra a ausência de nanopartículas e apresenta somente a banda do carbonato. Desse modo, há no compósito regiões onde a maior concentração dessas nanopartículas, formando esses domínios escuros.</i>	213
<i>Figura 110. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbonato de cálcio puro. A esquerda, as ilhas de agregados formados pelos grãos e a direita, a morfologia do tipo agulha do carbonato de cálcio.</i>	214
<i>Figura 111. MEV do compósito formado pelas nanopartículas magnéticas e o carbonato de cálcio.</i>	214
<i>Figura 112. MEV de uma região do compósito (acima na figura 111). Nota-se a presença de NPMag@CMC distribuídas pela superfície do carbonato de cálcio.</i>	215
<i>Figura 113. MEV de uma região do compósito (central da figura 111). Nessa outra região é possível notas que as NPMag@CMC formam regiões com grande concentração de nanopartículas.</i>	215
<i>Figura 114 MEV de uma região do compósito (direita da figura 111). Nesta terceira região, novamente, é possível observar que elas estão distribuídas pela superfície do CaCO₃.</i>	216
<i>Figura 115. Espectro EDS do compósito (NPMag@CMC e carbonato de cálcio).</i>	217
<i>Figura 116. Avaliação por EDS de duas regiões distintas na área de varredura por MEV.</i>	218
<i>Figura 117. Mapa elementar obtido por EDS fixando a linha de emissão Kα do ferro.</i>	218
<i>Figura 118. Esquema ilustrativo para explicar a distribuição não homogênea sobre a superfície do carbonato de cálcio</i>	220
<i>Figura 119. Microscopia eletrônica de varredura do compósito obtido na reprodução do experimento</i>	222
<i>Figura 120. Perspectiva futura de estudos explorando as propriedades das nanopartículas magnéticas funcionalizadas.</i>	227

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1</i> Descrição geral das características dos métodos de síntese de nanopartículas magnéticas mais comuns [61]	78
<i>Tabela 2.</i> Quantidade de precursor $[Fe(est)_3]$ sintetizados para ensaios de pré-piloto	93
<i>Tabela 3.</i> Características físico-químicas dos polímeros (CMC's) utilizados nas sínteses	118
<i>Tabela 4.</i> Características das amostras usadas nos ensaios e medidas em RMN de baixo campo.	162
<i>Tabela 5.</i> Valores de T_2 obtidos nas análises por RMN em função da temperatura e dos gradientes de concentração das amostras preparadas com NPMag@CMC (água) e NPMag@STA (tolueno)	165
<i>Tabela 6.</i> Valores de relaxatividade das nanopartículas de óxidos de ferro medidas neste ensaio, comparadas com alguns sistemas (agentes de contraste) de referência.	170

LISTA DE ABREVIATURAS

EOR - *Enhanced Oil Recovery* - recuperação melhorada ou avançada de óleo

RMN – Ressonancia Magnética Nuclear

IMR – Imageamento por Ressonancia Magnética Nuclear

NPMag – Nanopartículas Magnéticas

Dc – Diâmetro crítico

BDS – Biodiesel de Soja

BDB – Biodiesel de Sebo de boi

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDX – Fluorescência de raios X

TGA – *Thermal gravimetric analysis* – Análise Termogravimétrica

DTA – *Differential thermal analysis* – Análise Térmica Diferencial

IR – Espectroscopia na região do Infravermelho

TERMOATIVADOR – Reagente usado como agente redutor.

CMC – Carboximetilcelulose

NPMag@STA – Nanopartícula Superparamagnética funcionalizada com ácido esteárico

NPMag@CMC - Nanopartículas Superparamagnética funcionalizada com carboximetilcelulose

FID – *Free Induction Decay* – Decaimento Livre de Indução

CPMG – Sequencias de Pulsos (eco de spin) - Carr-Purcell-Meibom-Gill

T₂ – Map – Mapa de T₂ – Distribuição de T₂ – Método usado em análise por RMN.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO DA TESE	27
CAPÍTULO 1 – NANOTECNOLOGIA DO PETRÓLEO	29
1.1 INTRODUÇÃO.....	30
1.1.1 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE ÓLEO	33
1.1.1.1 Aspectos Teóricos.....	33
1.1.1.2 Mecanismo de Produção de Reservatórios	34
1.1.2 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE ÓLEO	37
1.1.2.1 Métodos Convencionais de Recuperação	38
1.1.2.2 Eficiência de Recuperação	41
1.1.2.3 Estimativa de Produção das Reservas de Petróleo	42
1.1.2.4 Métodos Especiais de Recuperação	43
1.1.3 O USO DE NANOMATERIAIS EM EOR – UMA ANÁLISE DA PESQUISA EM DESENVOLVIMENTO.....	48
MOTIVAÇÃO & OBJETIVOS	56
CAPÍTULO 2 – NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS.....	61
2.1 INTRODUÇÃO	62
2.1.1 ASPECTOS TEÓRICOS.....	63
2.1.1.1 Estrutura e Propriedades das Nanopartículas Magnéticas (Fe_3O_4)	63
2.1.1.2 A Origem do Magnetismo em Nanopartículas Magnéticas.....	68
2.1.1.3 Domínios Magnéticos	73
2.1.1.4 Superparamagnetismo	74
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	78
2.2.1 FUNCIONALIZAÇÃO E ESTABILIDADE DAS NANOPARTÍCULAS	79
2.3 A PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	82
2.3.1 MÉTODO DE TERMODECOMPOSIÇÃO	83

2.3.1.1	<i>Uma análise do método proposto por Park [67]</i>	85
2.3.1.2	<i>Variação do método proposto por Park [67] feita por André Zuin [75]</i>	86
2.4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
2.4.1	DESENVOLVIMENTO DE NANOFUIDOS LIPOFÍLICOS E SUA TRANSFERÊNCIA PARA ESCALA INDUSTRIAL	88
2.4.1.1	<i>Testando o efeito do Biodiesel sobre a síntese</i>	88
2.4.1.2	<i>Modificando a etapa de preparação do precursor de ferro III</i>	90
2.4.1.3	<i>Desenvolvendo a etapa de purificação</i>	93
2.4.1.4	<i>Piloto Industrial para síntese de nanopartículas magnéticas.</i>	94
2.4.1.5	<i>Avaliação do ensaio piloto</i>	100
2.4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS RECOBERTAS COM ÁCIDO ESTEÁRICO (NPMAG@STA)	103
2.4.3	DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA METODOLOGIA DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS HIDROFÍLICAS, VIA REAÇÃO DE CO-PRECIPITAÇÃO	109
2.4.3.1	<i>Aspectos Teórico sobre os Métodos de Co-precipitação</i>	109
2.4.4	DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO RECOBERTAS COM CAPA POLIMÉRICA COMPLEXANTE.....	113
2.4.4.1	<i>Carboximetilcelulose (CMC) – A motivação</i>	114
2.4.4.2	<i>Parte Experimental</i>	115
2.4.4.3	<i>Metodologia de síntese das Nanopartículas Magnéticas</i>	116
2.4.4.4	<i>Histórico do desenvolvimento e uma revisão da literatura</i>	117
2.4.4.5	<i>Caracterização e discussão dos resultados</i>	120
CAPÍTULO 3 –	MAPEAMENTO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS	132
3.1	INTRODUÇÃO	133
3.1.1	A MOTIVAÇÃO	134
3.1.2	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR [113-117]	137
3.1.3	RMN APLICADA A ESTUDO EM MEIO POROSO.....	146
3.1.4	PROPOSTA DE ESTUDO EXPLORANDO A TÉCNICA DE RMN	158

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	162
3.2.1 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO SOBRE O TEMPO DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL (T ₂)	162
3.2.1.1 <i>Materiais e métodos</i>	162
3.2.1.2 <i>Discussão dos resultados</i>	164
3.2.2 APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM IMAGEAMENTO (IMR)	173
3.2.2.1 <i>Materiais e Métodos</i>	174
3.2.2.2 <i>Discussão dos Resultados</i>	176
CAPÍTULO 4 – INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM CARBONATO DE CÁLCIO	194
4.1 INTRODUÇÃO	195
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	200
4.2.1 AVALIAÇÃO PRÉVIA DA INTERAÇÃO DA NPMAG@CMC COM ÍONS CA ²⁺	200
4.2.1.1 <i>Parte Experimental</i>	200
4.2.2 INTERAÇÃO DA NPMAG@CMC COM CARBONATO DE CÁLCIO	206
4.2.2.1 <i>Interação com a superfície de uma pastilha de carbonato de cálcio</i>	207
4.2.2.2 <i>Interação da NPMag@CMC com uma suspensão de carbonato de cálcio</i>	210
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	228
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	232
7 APÊNDICES.....	241
APÊNDICE 1 – LISTA DE EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	241
APÊNDICE 2 - DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES, ÍNDICE DE ACIDEZ (IA) E ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (IS)	243

APRESENTAÇÃO DA TESE

Esta tese de doutorado está dividida em quatro capítulos, tendo como base o desenvolvimento de nanopartículas superparamagnéticas hidrofílicas e lipofílicas para aplicação em estudos direcionados à nanotecnologia do petróleo.

No primeiro capítulo são abordados, na introdução, os aspectos teóricos relacionados a nanotecnologia do petróleo e os desafios no setor de recuperação avançada de óleo (EOR) que buscam ser resolvidos com a inserção da nanotecnologia, como promissora ferramenta para o setor de petróleo e gás. Abrindo a discussão, são apresentados a configuração geral dos reservatórios de petróleo e os mecanismos de produção que os governam, sendo esses responsáveis pela baixa eficiência do volume de óleo recuperável. Seguindo essa linha, é feita uma abordagem sobre os métodos de recuperação de óleo, que se subdividem em convencionais e especiais, e os desafios por detrás do baixo fator de recuperação de óleo alcançado com as tecnologias atuais. Ao fim desse capítulo, uma revisão da literatura mostra os avanços da pesquisa que buscam aplicar os nanomateriais no setor de EOR, mostrando quais os pontos alvos em que esses materiais estão sendo construídos e pensados para aplicação.

De posse da motivação e objetivos desta tese, o capítulo 2, apresenta uma abordagem teórica sobre nanopartículas magnéticas e as propriedades inerentes a esses tipos de materiais, bem como a importância da funcionalização para construção de nanoestruturas aplicáveis. Uma revisão sobre os métodos de síntese é abordada, mostrando o estado da arte para produção de nanopartículas superparamagnéticas. Por fim, resultados envolvendo síntese e caracterização, mostram o desenvolvimento de duas rotas inéditas de síntese de nanopartículas magnéticas hidrofílicas e lipofílicas.

No capítulo 3, é apresentada a ferramenta de ressonância magnética nuclear (RMN) como motivação, uma vez que tal técnica é explorada fortemente pelas empresas do setor de petróleo e gás na perfilagem de reservatórios. Nesse sentido, as nanopartículas sintetizadas são aplicadas em estudos para compreensão do comportamento do tempo de relaxação transversal (T_2) em função da concentração. Medidas de relaxação e imagens obtidas por imageamento por ressonância magnética (IMR) apresenta novos resultados, explorando o efeito de contraste dessas nanopartículas. Em parte, nesses estudos foram simuladas as condições térmicas dos reservatórios, o que permitiu compreender o efeito da temperatura sobre as propriedades magnéticas das partículas.

No último capítulo, uma proposta de estudo é apresentada, seguida de uma motivação, que se baseia na aplicação de nanopartículas para interagirem com a superfície das rochas ou na interface rocha-óleo. Neste estudo, o carbonato de cálcio foi usado como um modelo de superfície e as nanopartículas funcionalizadas com grupos carboxílicos foram estudadas, para verificar se tal material seria capaz de interagir com a matriz mineral, colocando este desenvolvimento como base para futuras investigações, variando o grupo funcional fixado sobre a superfície das nanopartículas. Ao final, uma conclusão baseada nos resultados e nas propostas de aplicação faz o fechamento das ideias e questionamentos usados na construção dessa tese, que buscou desenvolver a pesquisa em bancada de laboratório, mas cercando condições e possíveis aplicações em campos de petróleo, onde no futuro, tais nanomateriais poderão ser injetados em reservatórios, atendendo aos desafios impostos atualmente pela baixa recuperação de óleo.

Capítulo 1 – NANOTECNOLOGIA DO PETRÓLEO

Desafios no Setor de Recuperação Avançada de Óleo

1.1 INTRODUÇÃO

A demanda de energia em todo o mundo é um dos problemas mais desafiadores no século XXI. Desse ponto, novas descobertas da ciência nesse setor são fundamentais, devido as tecnologias atuais não atenderem às perspectivas de consumo. É necessário aumentarmos os limites de nossas fontes atuais e a nanotecnologia oferece a possibilidade de ultrapassarmos as alternativas convencionais de fornecimento de energia [1].

A nanotecnologia tem potencial para revolucionar a indústria de petróleo e gás, afetando drasticamente todos os setores, tais como exploração, perfuração, produção, refino e distribuição, gerando imensos benefícios com o desenvolvimento de soluções inovadoras, através de processos mais eficientes e menos dispendiosos [2, 3]. Por envolver diversas áreas da ciência, a nanotecnologia já contribuiu significativamente nos avanços tecnológicos em uma série de indústrias, dentre elas, eletrônica, farmacêutica, materiais e mais recente, a indústria de energia.

As propriedades dos materiais variam em função da dimensão física dos mesmos e a nanotecnologia se aproveita disso para modificar alguma propriedade, sejam elas magnéticas, elétricas, mecânica ou química e essas propriedades são surpreendentemente diferentes do material de origem, mostrando que nosso senso macroscópico pode não se aplicar aos fenômenos em nanoescala. Dentro das dimensões nanométricas, forças eletrostáticas, magnéticas e forças de van der Waals são mais importantes que as ditas forças convencionais, tais como gravidade e inércia.

Na indústria de petróleo e gás há diversos pontos e problemas que, com a tecnologia atual não podem ser contornados. Logo abaixo serão apresentados os atuais desafios enfrentados pela indústria e o potencial da nanotecnologia na solução dos problemas.

No setor de exploração e produção de reservatórios sabe-se que muitas reservas de petróleo são consideradas inviáveis economicamente com o estado da tecnologia atual. A busca por materiais mais leves e resistentes [4] são requisitos para a redução de peso das plataformas *offshore*. A construção de peças de perfuração, revestimentos de tubulações e a criação de materiais resistentes à corrosão se tornam essenciais ao se pensar no ambiente hostil em que são expostos [4-6]. A área de sensoriamento recebe destaque, já que a busca por melhores informações a respeito do reservatório representa uma parte de grande investimento financeiro, por isso, a construção de nanosensores é fundamental para este setor. Os sensores elétricos e as outras ferramentas de medições convencionais, muitas vezes não são tão confiáveis devido às condições de alta temperatura e pressão em que são submetidos. Desse modo, no futuro, o uso de nanosensores pode permitir uma sondagem minuciosa do reservatório, trazendo informações mais precisas a respeito do escoamento multifásico e poderá desvendar a natureza complexa de interação entre os fluidos e a rocha reservatório. Essas informações poderão contribuir para o desenvolvimento de um projeto ou plano de exploração mais adequado.

Outra aplicação emergente está na área de recuperação avançada de óleo e de perfuração. A distribuição e a dimensão dos poros em uma rocha reservatório estão, em maior parte, na escala nanométrica, portanto, o fluxo de fluidos é de certo modo, afetado por nanoestruturas e o comportamento desse fluxo em nanoporos é completamente diferente daqueles observados em macroporos [1].

Desse modo, compreender plenamente os mecanismos de escoamento de fluidos nos reservatórios, agrega conhecimentos fundamentais ao setor de recuperação avançada de óleo. Estudos na fase de perfuração mostram que o uso de nanofluidos pode melhorar significativamente a velocidade de perfuração [1, 7, 8] minimizando os danos causados na rocha reservatório e reduzindo o tempo de perfuração, o que é uma vantagem econômica considerável [9]. Outro ponto de forte pesquisa, está na melhor separação da água e do óleo gerado em campo, compreender a nível molecular os efeitos gerados nessas emulsões são fatores cruciais para aumentar a eficiência de separação.

No setor de transporte e refino, o desenvolvimento de nanocatalisadores pode beneficiar e alterar os processos de refino atuais, que usam muitos materiais tóxicos, gerando uma preocupação ambiental. O uso de nanoestruturas pode fornecer melhores ideias para os processos de refino, reduzindo ou eliminando o uso de materiais ou substâncias tóxicas. A adequação de nanosensores em navios para transporte eficiente de massa, pode evitar vazamentos de óleo, provendo maior proteção ambiental [3].

Neste presente trabalho será dado destaque aos estudos que envolve o setor de recuperação avançada de óleo. A evolução dos estudos que serão apresentados nessa tese, tiveram um histórico de desenvolvimento baseado em um convênio inicial entre a Petrobras e a Universidade de São Paulo intitulado *Pesquisa e Desenvolvimento de Interfaces Moleculares Aplicada à Nanotecnologia do Petróleo (2008-2011)*, que evoluiu para um novo projeto sobre *Nanofluidos e Nanoadsorventes Magnéticos e Indutores de Reconstrução de Superfície na Recuperação de Óleo (2010-2014)*. Os resultados obtidos estão diretamente relacionados com o uso de

nanopartículas magnéticas na área de exploração do óleo, desse modo, fará parte dessa introdução, uma abordagem mais detalhada a respeito desse setor.

1.1.1 Recuperação Avançada de Óleo

1.1.1.1 Aspectos Teóricos

Os métodos de recuperação são conhecidos também como métodos de EOR (*Enhanced Oil Recovery*) que podem ser compreendidos como “recuperação melhorada ou avançada de óleo”. Em geral, a injeção de água ou de gás são considerados métodos convencionais de recuperação, pois para esses processos as tecnologias são bem conhecidas e o grau de confiança é elevado. Já os métodos químicos, métodos térmicos e os métodos miscíveis são chamados de métodos especiais de recuperação, devido as suas tecnologias não estarem totalmente desenvolvidas [10].

Na prática, apenas uma pequena fração do óleo contido no reservatório pode ser retirada, fazendo que a maior parte do óleo encontrado permaneça no interior de jazidas. Na natureza, o petróleo depois de formado não se acumula na rocha em que foi gerado (rocha matriz ou rocha geradora) mas sob ação da pressão no subsolo, ele migra até encontrar uma rocha porosa que esteja cercada por uma rocha impermeável (rocha selante) fazendo com que o petróleo seja aprisionado em seu interior. O óleo é encontrado nessas rochas reservatórios ou melhor, nos poros dessas rochas e é composto por uma série de hidrocarbonetos e a predominância de uma determinada fração desses compostos é o que define as características do óleo, além da densidade e do teor de enxofre [11].

As rochas sedimentares exibem alta permeabilidade e porosidade, parâmetros essenciais para o surgimento de reservatórios. A combinação desses dois aspectos é ideal para que haja a formação de um reservatório de petróleo economicamente explorável. A porosidade pode ser expressa em fração ou porcentagem e para as rochas reservatórios, os valores de porosidade variam na faixa de 5% a 35%, sendo mais comum de 15% a 30%. A permeabilidade é a capacidade de uma rocha permitir o fluxo de fluidos em seu interior. Os fluidos percorrem os chamados “canais porosos” e mesmo que uma rocha possua uma quantidade apreciável de poros e que eles armazenem hidrocarbonetos, não se tem uma garantia de que eles possam ser extraídos. Poros maiores e mais conectados oferecem menor resistência ao fluxo de fluidos ao passo que poros mais estreitos, tortuosos e com menor conexões são capazes de gerar maior dificuldade de percolação por esses canais [10].

1.1.1.2 Mecanismo de Produção de Reservatórios

Devido ao arranjo de um reservatório (formação acumuladora), dizemos que este possui energia suficiente para expulsar os fluidos até a superfície devido a processos de compressão das rochas e/ou expansão de fluidos presentes no interior do reservatório. Esses fluidos contidos na rocha acumuladora de petróleo, devem dispor de uma certa quantidade de energia que permita a sua produção, a essa energia dá-se o nome de energia natural ou primária. De um modo geral, para que haja produção de fluidos é necessário que ocorra dois fatores ou efeitos importantes: (1) a expansão de fluidos contidos no reservatório e a contração do volume poroso, a esse processo dá-se o nome de descompressão, que ocorre quando o reservatório é perfurado e ele tem a sua estabilidade alterada e (2) o

deslocamento de um fluido por um outro, como por exemplo a invasão de uma zona de óleo pela água oriunda de um aquífero [10]. A soma de fatores que faz desencadear esses efeitos é chamada de *Mecanismo de Produção de Reservatórios*. Conhecendo o tipo de mecanismo atuante em um reservatório, se torna possível elaborar um projeto de produção, onde se possa buscar o máximo de volume de hidrocarbonetos recuperável.

Antes de abordarmos as características de cada mecanismo de produção, vale guardar algumas definições e conceitos a respeito da uma reserva de petróleo. Na época da descoberta de um reservatório a quantidade de fluido existente, sejam eles gasosos ou líquidos, recebe o nome de volume original de gás e volume original de óleo, respectivamente. No momento da descoberta de um reservatório é estimado o volume de óleo ou gás que se pretende produzir ou recuperar e esse volume é conhecido como volume recuperável. Fator de recuperação é a razão entre o volume de óleo recuperável e o volume original, trata-se do volume de óleo que se pretende produzir de um reservatório [10].

A partir do mecanismo atuante em um reservatório é que se desenvolve todo o projeto de exploração, assim como a previsão de produção de um determinado campo. São quatro os principais mecanismos de produção de reservatórios: (1) mecanismo de gás em solução; (2) mecanismo de capa de gás; (3) mecanismo de influxo de água e (4) mecanismo de segregação gravitacional. Existem situações em que um mecanismo predomina sobre o outro, no caso de dois mecanismos atuarem ao mesmo tempo, dá-se o nome de (5) mecanismo combinado [10].

No *mecanismo de gás em solução* a produção é resultado da expansão do gás que no início estava dissolvido e que vai saindo da solução ao iniciar a exploração. À medida que a pressão cai, maior é a expansão do gás e conseqüentemente o

líquido é deslocado. Devido à diferença de densidade e viscosidade entre o gás e o líquido, o gás flui mais rápido pelo meio poroso, fazendo com que a pressão do reservatório caia rapidamente. Isso significa que a energia do reservatório se esgota rapidamente e a vazão de produção pode chegar a valores antieconômicos muito cedo. As taxas de recuperação de óleo são tipicamente inferiores a 20% [11]. A grande quantidade de óleo ainda existente nesses reservatórios, devido ao precoce abandono, torna essas reservas fortes candidatas a projetos de recuperação melhorada de óleo.

No caso do *mecanismo de capa de gás* a ação da temperatura e da pressão, em determinadas condições, pode promover um equilíbrio entre a fase vapor e líquido da mistura de hidrocarbonetos presente, fazendo com que a fase de vapor ocupe as partes mais altas do reservatório devido a sua menor densidade, por isso o nome capa de gás. Esse mecanismo passa a atuar quando a zona de óleo é colocada em produção e isso faz com que a pressão diminua com a retirada de fluido do reservatório. A redução da pressão é sentida pela capa de gás que se expande, ocupando gradativamente os espaços que antes eram ocupados pelo óleo e esse efeito faz com que a pressão caia continuamente, porém de forma mais lenta, mantendo a produção por mais tempo. Tipicamente observa-se valores de recuperação entre 20% a 30% do óleo originalmente encontrado nessa formação [12].

Para o *mecanismo de influxo de água* é observado que, abaixo e em contato com a zona de óleo há uma zona de água, a que chamamos de aquífero, estas fases estão separadas devido à imiscibilidade e diferença de densidade entre elas. Novamente a produção de óleo acarreta uma redução da pressão e esse efeito é transmitido para o aquífero que por consequência, gera uma expansão do volume

de água e uma redução do volume poroso, de tal modo que o espaço poroso do aquífero não consegue reter toda a água contida inicialmente. Portanto, a zona de óleo é invadida pelo volume de água excedente, daí o termo influxo de água. Esse efeito desloca a zona de óleo em direção ao poço de produção e mantém a pressão elevada. A pressão permanecendo alta, as vazões também serão elevadas, por isso, para este tipo de reservatório o fator de recuperação é normalmente alto, chegando a valores de 30% a 40% [13].

A segregação dos fluidos dentro de um reservatório sofre efeito da gravidade, tendendo a se arranjar de acordo com suas densidades. O efeito da gravidade não é propriamente dito um mecanismo de produção de reservatórios, mas é responsável pela melhora do desempenho de outros mecanismos. A manifestação do efeito da gravidade sobre a separação das fases, depende da vazão de produção, por isso, não há valores ou faixas de recuperação específicas para este tipo de mecanismo.

1.1.2 Métodos de Recuperação de Óleo

Observa-se que alguns mecanismos de produção pode gerar baixa eficiência de recuperação, retendo grande quantidade de óleo no reservatório, após a queda de sua energia natural. Essa queda de energia é causada pela retirada de massa presente nos poros da rocha e pelas perdas oriundas das resistências viscosas que são fatores que se opõem ao deslocamento de fluidos pelo meio poroso. Esses reservatórios são candidatos a sofrerem intervenção para retirada dessa exagerada

retenção de óleo, e esses processos que serão adotados, chamamos de *Métodos de Recuperação*.

Esses métodos foram desenvolvidos há muito tempo pela indústria de petróleo e gás e tem a função de aumentar o volume de óleo extraído de um reservatório. A ideia inicial por de trás dessa técnica era manter e/ou fornecer pressão ao reservatório, por meio da injeção de fluidos em seu interior, buscando deslocar a massa de óleo residual, mas a análise dos comportamentos observados ao injetar esses fluidos no meio poroso, levou ao desenvolvimento de diversas técnicas que são conhecidas atualmente.

Ao aplicar um método de recuperação o que se busca é a sua atuação em todo o reservatório, seja esse método simples (métodos convencionais) ou complexo (métodos especiais). É comum, dentro do setor de EOR, que ocorra a injeção de fluidos no reservatório antes que ocorra um declínio na pressão, essa prática, chamada de *manutenção de pressão*, visa manter a pressão em elevados níveis, garantindo maior tempo de produção do poço. Como já mencionado anteriormente, a seguir serão detalhados os ditos métodos convencionais de recuperação, que tratam-se de processos com tecnologia bem consolidada (ex: injeção de água ou de gás) e também sobre os métodos especiais de recuperação, que são processos mais complexos e cujas tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas [10].

1.1.2.1 Métodos Convencionais de Recuperação

A proposta de uso de um método de recuperação convencional se baseia em um comportamento mecânico ao se injetar um fluido em um reservatório, ou seja, sua

função é meramente deslocar o óleo em direção ao poço produtor, sem que haja qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha. Devido ao efeito de capilaridade, nem todo o óleo será deslocado dos poros das rochas, a esse óleo dá-se o nome de óleo residual. Basicamente, nesses métodos convencionais, somente água e gás são usados como fluidos de injeção. E no caso do gás, sua função também é puramente mecânica [10].

Há diversos modos de se injetar um fluido no interior de um reservatório, o que irá definir qual projeto será executado, depende da viabilidade técnica e econômica. Tecnicamente, a maneira como os poços de injeção e de produção serão distribuídos no campo de petróleo é uma etapa de grande importância, a considerar também as características físicas dos fluidos e do meio poroso. O modelo de injeção busca sempre: (1) gerar maior produção de óleo e menor volume de fluido injetado em um intervalo de tempo viável economicamente; (2) ter boa condição de injetividade; (3) obter boas vazões de produção economicamente atrativas; (4) escolher o melhor esquema de distribuição dos poços injetores e produtores priorizando que a quantidade de poços a serem perfurados seja a menor possível.

A existência de poços injetores e produtores é comum em todos os projetos, o que os diferencia é a distribuição e a quantidade desses, que devem ser somadas a outros dados levantados (parâmetros de pressão e vazão de injeção; estimativa de vazão de produção; volume de injeção). O levantamento desses parâmetros é fundamental para a viabilidade técnica do projeto.

Nesses processos convencionais a origem da água de injeção pode ser de:

- (1) Águas subterrâneas, coletadas de poços perfurados em mananciais de subsuperfície; (2) Água de superfície, coletadas de rios e lagos; (3) Água do Mar; (4) Água produzida, que é a água oriunda da produção de petróleo.

A injeção dessas águas somente é feita após passarem por um tratamento que as tornam mais adequadas ao reservatório e ao tipo de fluido nele existente.

Definindo o tipo de fluido que será injetado, é escolhido o esquema de injeção, que pode ser: (1) injeção em malhas; (2) injeção na base; (3) injeção no topo.

Injeção em malhas: é utilizado quando o reservatório é plano (horizontal) e de pouca espessura, nesse caso, não há um ponto preferencial de injeção, por isso, há uma distribuição homogênea entre os poços injetores e produtores e eles respeitam um padrão (arranjo) de repetição (Figura 1)

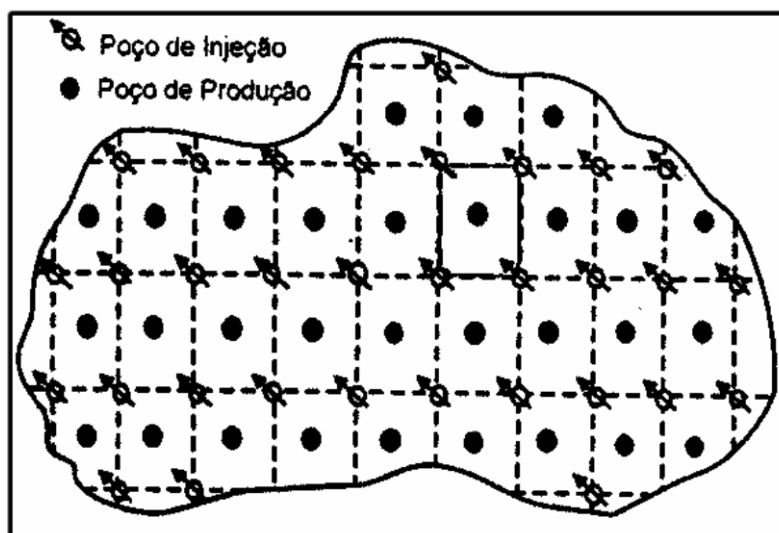


Figura 1. Esquema de injeção em malhas para um reservatório horizontal (plano) [10]

Injeção na base: caso o reservatório tenha uma certa inclinação e o fluido a ser injetado é água, os poços localizados na parte mais baixa do reservatório são transformados em poços de injeção para que, à medida que a água injetada penetre no meio poroso, o óleo será deslocado de baixo para cima, seguindo em direção aos poços produtores que estão localizados na parte de cima do reservatório.

Injeção no topo: caso deseja-se injetar gás, os poços de injeção devem ser construídos no topo da formação e os de produção devem ficar localizados na base

do reservatório (Figura 2). Novamente o papel do gás é atuar somente como agente mecânico de deslocamento, por isso, pode ser chamado de processo não-miscível de injeção de gás. Nesses projetos de injeção de gás natural, o gás pode ser injetado com a mesma composição com o qual é produzido ou após ser processado.

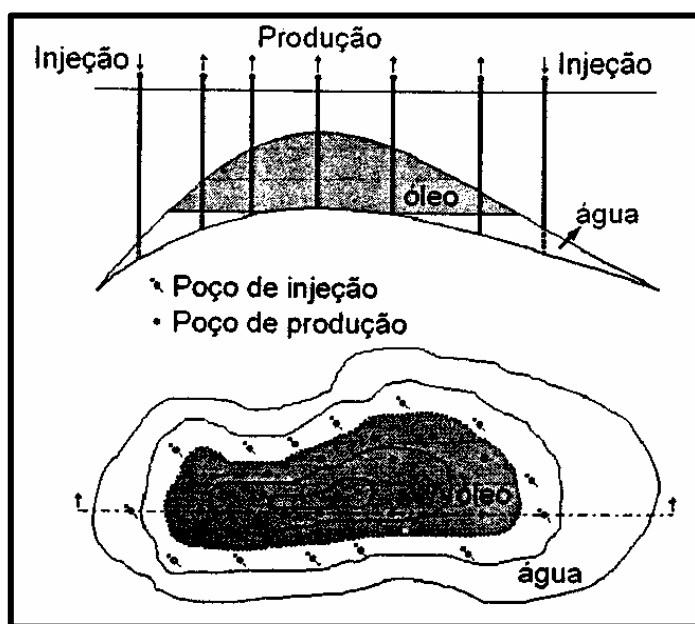


Figura 2. Esquema típico de injeção na base (imagem acima) e no topo (imagem abaixo) [10]

1.1.2.2 Eficiência de Recuperação

Ao se propor um esquema de injeção de fluidos em um reservatório, a produção de hidrocarbonetos é avaliada numericamente, em qualquer percurso do projeto, através dos parâmetros: (1) *eficiência de varrido horizontal*; (2) *eficiência de varrido vertical*; (3) *eficiência de deslocamento*

A eficiência de varrido horizontal e vertical representam a área (seção) invadida pelo fluido injetado, tanto na horizontal, como na vertical, considerando a planta do reservatório. A relação entre esses dois parâmetros, define o que se chama de eficiência volumétrica, que representa o volume de reservatório invadido pelo volume

de fluido injetado. Nem sempre a eficiência volumétrica é suficiente para determinar o volume de óleo deslocado, pois o fluido injetado pode penetrar em uma extensão muito grande do reservatório, porém sua capacidade de deslocar o óleo pelos poros é pequena. Além disso, o fluido injetado pode percolar por caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para o poço produtor, deixando grandes seções do reservatório intactas [10, 12].

Define-se eficiência de deslocamento, a capacidade do fluido injetado em deslocar o óleo para fora dos poros, ou seja, o percentual de óleo que existia inicialmente dentro dos poros, que efetivamente foi deslocado pelo fluido injetado. Tensões interfaciais governam essa eficiência de deslocamento e para que haja uma boa recuperação, todas as eficiências acima citadas devem ser altas [14].

1.1.2.3 Estimativa de Produção das Reservas de Petróleo

As estimativas de produção que são feitas para as reservas de um determinado reservatório de petróleo, já incluem a utilização de métodos convencionais de recuperação em seu cálculo final. E observa-se que, estimativas feitas em diversos campos de produção, têm conduzido a um fator médio de recuperação de cerca de 30% (considerando os métodos convencionais de recuperação). ***Esse dado sugere que, todo o óleo descoberto em um campo de petróleo e que esteja acessível, apenas 30% dele é extraído ou recuperado [10].*** Isso é um dado alarmante, ao se ver um declínio na descoberta de novos campos de petróleo com grandes extensões nesses últimos anos.

*Portanto, é possível concluir que o aumento da produtividade das reservas depende diretamente do desenvolvimento de tecnologias, que visam aumentar o fator de recuperação nos campos já descobertos, ou seja, desenvolver uma pesquisa mais ampla dos métodos especiais de recuperação se apresenta como uma resposta para a necessidade de suprimento de energia ao se pensar no esgotamento das reservas. O alvo desses métodos especiais de recuperação é exatamente **essa parcela de 70% de óleo original que encontram-se intocados no reservatórios.***

1.1.2.4 Métodos Especiais de Recuperação

Devido às baixas recuperações alcançadas pelos métodos convencionais, o que pode ser atribuído às altas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo, além da alta viscosidade do óleo contido no reservatório, os métodos especiais de recuperação são usados quando o processo convencional falhou ou falharia caso fosse empregado.

As altas tensões interfaciais reduzem a capacidade do fluido injetado em deslocar o óleo para fora dos poros, deixando uma grande quantidade de óleo residual nas regiões por onde o mesmo passou. A viscosidade interfere na propagação adequada do fluido injetado, pois, se a viscosidade do fluido injetado for muito menor que a do óleo a ser deslocado, o primeiro desloca-se mais facilmente pelo meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente aos poços de produção, deixando para trás grande volume de rocha em que o fluido não teve acesso. Essas definições contribuem para a escolha do

método especial de recuperação a ser empregado e eles podem ser distribuídos em: (1) Métodos Térmicos; (2) Métodos Miscíveis; (3) Métodos Químicos [10, 11, 14].

(1) Métodos Térmicos: se baseiam na redução da viscosidade do óleo com o aquecimento. Em um dos métodos, o calor pode ser gerado na superfície e transportado para o interior da formação, usando água na forma de vapor (*injeção de vapor*) ou no estado líquido, mas em alta temperatura (*injeção de água quente*). Esse método é conhecido como *Injeção de Fluidos Aquecidos*. Em outro método, é realizada a combustão dentro do próprio reservatório, através da queima de uma parte do óleo existente no local, esse método é chamado de *Combustão "in Situ"*. A combustão ocorre com a injeção de ar aquecido que gera um processo de oxidação que por sua vez, gera calor e esse intensifica ainda mais o processo de oxidação até atingir a temperatura de ignição, ponto onde se estabelece a combustão, que é mantida com a injeção de ar frio. O calor gerado no interior do reservatório, devido a oxidação de uma parte do petróleo, desencadeia uma serie de mecanismos: (1) reduz a viscosidade do restante do óleo; (2) promove a quebra de hidrocarbonetos de alto peso molecular em moléculas menores; (3) vaporiza alguns hidrocarbonetos mais leves, o que contribui no deslocamento miscível de uma parte do óleo; (4) gera vapor dentro do reservatório, promovendo a "destilação do óleo preso", essas condições promovem um aumento na recuperação de óleo.

(2) Métodos Miscíveis: A tensão interfacial se estabelece quando dois fluidos estão em contato e eles são imiscíveis, essas tensões são de natureza físico-química e desempenham um papel importante no que diz respeito às interações entre a rocha e o fluido. Essas tensões interfaciais podem ser minimizadas caso o fluido injetado seja miscível com óleo presente no reservatório. Portanto, esse

método se baseia na injeção de fluido miscível ou que irá se tornar miscível ao entrar em contato com o óleo existente no reservatório, de tal modo que não haja tensões interfaciais, permitindo que todo o óleo seja deslocado. Os fluidos usados no deslocamento miscível são gás natural, dióxido de carbono, nitrogênio, gás de combustão, entre outros. Por exemplo, em caso de reservatórios contendo óleos leves, a injeção de CO₂ supercrítico tem se mostrado eficiente na recuperação de óleo. Esse estado é observado quando a temperatura e a pressão estão acima do ponto crítico desse gás, onde ele irá manter as propriedades de um gás, enquanto possui a densidade de um líquido, fazendo com que o CO₂ se misture completamente com o óleo e a tensão interfacial entre as substâncias (fluidos) desapareça.

(3) Métodos Químicos: Esse processo pressupõe que haja uma certa transformação química do fluido a ser injetado, ou seja, prevê uma interação entre o mesmo e o fluido do reservatório [15]. Basicamente, a *injeção de polímeros* solúveis em água é requerida quando se deseja aumentar a viscosidade do fluido injetado (correção da mobilidade), de tal modo que este se desloque com a mesma facilidade que o óleo do reservatório aumentando a eficiência de varrido, quando comparados com as inundações convencionais que utilizam água. Os polímeros mais usados para injeção são os derivados da poliacrilamida (poliacrilamida parcialmente hidrolisada) e bio-polímeros (goma xantana) [14].

A *adição de tensoativos* ao fluido injetado tem por finalidade reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, contribuindo para um aumento na eficiência de deslocamento. Uma variação desse processo é a *adição de solução alcalina* ao fluido injetado (em geral, soda cáustica), de modo a converter dentro do reservatório, alguns ácidos orgânicos presentes no petróleo em surfactantes, diminuindo a tensão

interfacial e em alguns casos, invertendo a molhabilidade dos reservatórios. Esses efeitos contribuem para um ganho na produção de óleo, mas em geral, para esses dois últimos processos de inundação química, é comum a injeção de polímeros como agente de viscosidade, para melhorar a eficiência de varrido no reservatório [10]. A *injeção de microemulsão* (solução micelar) também é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido, buscando controlar a miscibilidade e a viscosidade do fluido injetado.

O uso desses agentes acima descritos está cercado de algumas limitações, como a adsorção desses produtos químicos ao reservatório, a degradação dos mesmos à altas temperaturas e a alta heterogeneidade dos reservatórios que podem conduzir a falhas no processo. No caso dos polímeros, a temperatura ideal de injeção é um critério de seleção fundamental, se não, podem promover altas adsorções na rocha, matando o processo. Além disso, fatores como salinidade, taxa de cisalhamento e a presença de íons divalentes promovem a degradação dos mesmos e já os biopolímeros podem sofrer degradação bacteriana e gerar entupimento do poço [10, 14]. Vale ressaltar que problemas de logística em ambientes *offshore* (transporte de insumos) e os custos associados ao uso desses agentes são obstáculos existentes no uso desses métodos químicos para recuperação de petróleo.

Um outro método que também está sendo usado em EOR não se enquadra em nenhuma das categorias acima, como é o caso da *recuperação microbiológica*, que prevê a utilização de microrganismos, adequadamente escolhidos, que são responsáveis por fermentar os hidrocarbonetos, gerando produtos (surfactantes e dióxido de carbono) [15] que são úteis para recuperação do óleo. A injeção de nutrientes tais como açúcares, fosfatos e nitratos devem ser feitas simultaneamente, para auxiliar no desempenho. O crescimento microbiano pode ser dentro do

reservatório (*in situ*) ou na superfície onde os subprodutos de micróbios gerados são injetados posteriormente. No caso do processo *in situ* os microrganismos não devem apenas sobreviver ao ambiente do reservatório, mas também devem gerar os produtos químicos favoráveis a recuperação do óleo [14].

Ao longo dos anos uma série de processos inovadores em EOR foram desenvolvidos e eles mostram vários graus de promessa, mas ainda exigem maior desenvolvimento para se tornarem comuns e utilizáveis. O que se observa é a necessidade de desenvolver novas tecnologias para recuperação de óleo, em função da diminuição das reservas, criando novas maneiras e materiais para atacar esses problemas que afetam a produção dos reservatórios.

1.1.3 O Uso de Nanomateriais em EOR – Uma análise da pesquisa em desenvolvimento.

A área “nano” é um nicho da pesquisa em grande expansão e seu crescimento é visto em taxa exponencial, com avanços significativos no desenvolvimento de produtos. Como acontece em qualquer novo campo de aplicação, há certos pontos em discussão que precisam ser solucionados, antes do verdadeiro sucesso de qualquer tecnologia [16]. Mas o fato é que, no setor de petróleo e gás o uso de nanomateriais é visto com otimismo para a solução de problemas na engenharia do petróleo, onde estudos buscam descobrir o efeito das nanopartículas na recuperação de óleo [17]. Essa é a maior especulação e o principal objetivo da indústria do petróleo, especialmente agora com o aumento da demanda global de energia, tendo como alvo, a parcela de 70% de óleo original que pode permanecer intacta nos reservatórios.

Portanto, isso implica em um estudo sobre as interações dessas nanopartículas com as formações rochosas, o desenvolvimento de uma pesquisa que busca mapear e localizar esses nanomateriais no reservatório e por fim, os seus efeitos sobre a recuperação de óleo.

É notório o crescente avanço da pesquisa no setor de recuperação de óleo e isso pode ser visualizado na Figura 3 onde o termo “*enhanced oil recovery*” foi usado na busca por publicações científicas. Ao refinar os dados usando o termo “nano” que correlaciona, por exemplo, nanofluidos, nanopartículas, nanomateriais, podemos notar na Figura 4, que nos últimos 3 anos (2001-2013) houve uma expansão da pesquisa que explora o uso de nanomateriais no setor de EOR.

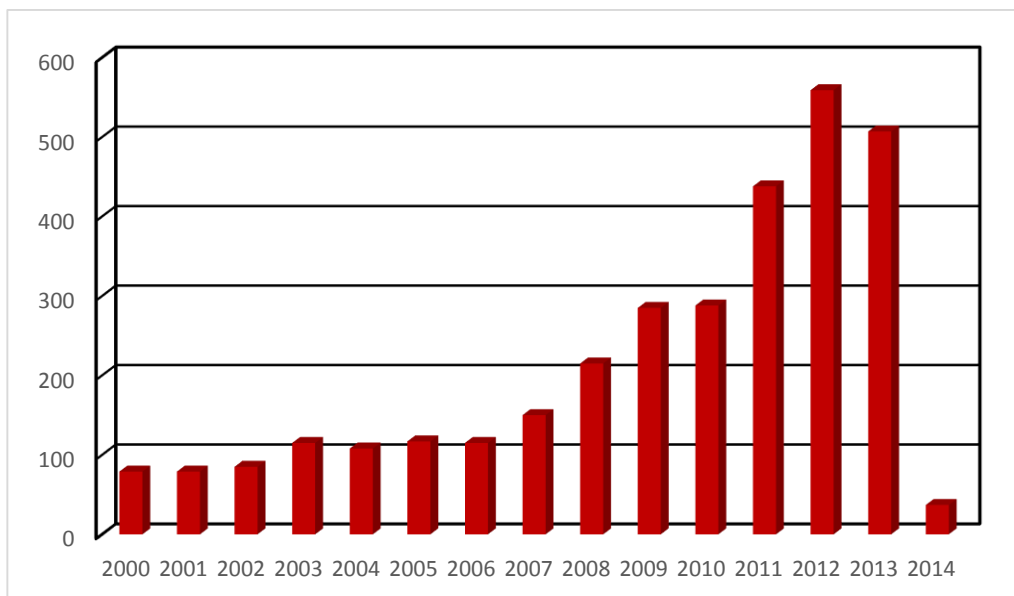


Figura 3. Gráfico que correlaciona o número de publicações entre os anos de 2000 – 2014.

Base de dados: Scifinder – tópico usado na busca: “Enhanced Oil Recovery”

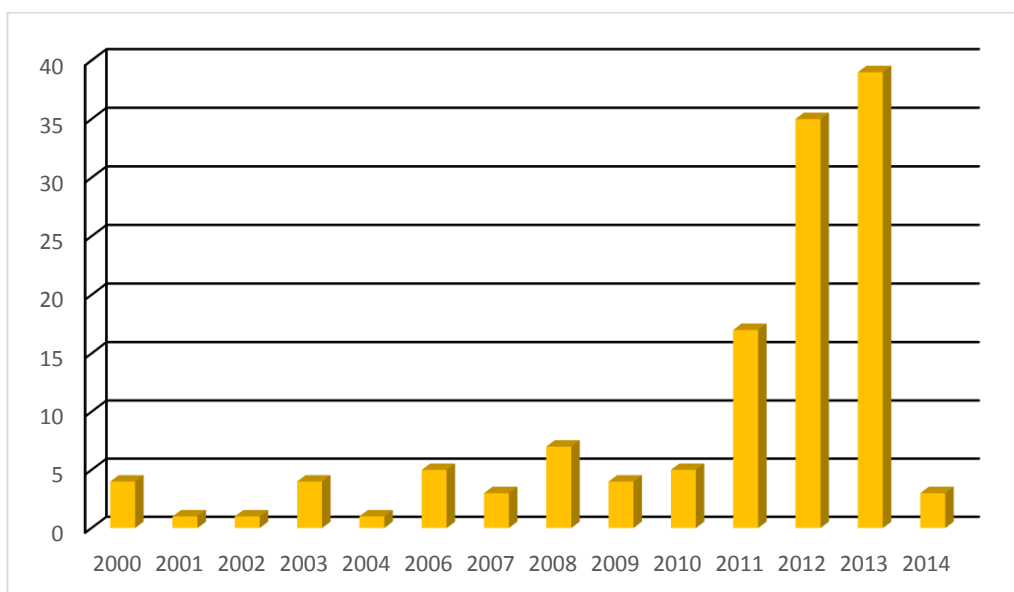


Figura 4. Gráfico que correlaciona o número de publicações entre os anos de 2000 – 2014.

Base de dados: Scifinder – tópico usado na busca: Enhanced Oil Recovery

Expressão usada para refinamento de dados: “nano”

Portanto, esse tópico visa abordar uma discussão sobre uma coletânea de trabalhos que estão sendo desenvolvidos com o uso de nanopartículas no setor

de petróleo e gás, tendo como objetivo, mostrar a crescente pesquisa sobre a aplicação desses nanomateriais.

Ogolo, N.; Olafuyi, O.; Onyekonwu, M. In Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles, [17] relatam o uso de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) na redução da viscosidade do óleo. Este efeito também foi observado em condições fora da formação por *Nares, H. R.; Schachat, P.; Ramirez-Garnica, M.; Cabrera, M.; Noe-Valencia, L. In Heavy-crude-oil upgrading with transition metals, [18]* onde o Al_2O_3 teve a capacidade de diminuir a viscosidade especialmente de óleo pesado, que são os mais difíceis de serem recuperados. Os estudos sobre o efeito da redução da viscosidade são essenciais para o setor de recuperação de óleo [19].

A eficiência de varrido depende da mobilidade do fluido, que por sua vez depende da viscosidade do mesmo. O uso de polímeros é bem conhecido como agentes para aumentar a viscosidade, buscando melhorar a razão de mobilidade e conseqüentemente a eficiência de varrido, porém suas desvantagens associadas as altas temperaturas em que são submetidos, custo e a quantidade necessária para realizar tal tarefa é um grande problema. Por outro lado, devido à grande área superficial apresentada pelas nanopartículas, o seu uso requer apenas uma pequena quantidade de material para realizar tal tarefa e estudos feitos por *Kothari, N.; Raina, B.; Chandak, K.; Iyer, V.; Mahajan, H. In Application of ferrofluids for enhanced surfactant flooding in IOR, [20]* relatam a capacidade de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) em aumentar a viscosidade do fluido de deslocamento, gerando efeitos positivos na sua mobilidade.

A molhabilidade é o principal fator que influencia na recuperação de óleo. Geralmente, rochas molhadas por água tem melhor eficiência de recuperação do

que as rochas molhadas por óleo e estudos tem mostrado que as formações com molhabilidade intermediária produzem mais petróleo do que as molhadas por água. Portanto, alterar a molhabilidade das formações pode contribuir na recuperação de óleo e isto está sendo visto como um ponto de importantes estudos. *Hendraningrat, L.; Li, S.; Torsæter, O., A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery* [21] descreveram que um nanofluido, disperso em um fluido base, pode promover uma alteração na molhabilidade, através da adsorção das nanopartículas sobre a superfície das rochas. Estudos em laboratório, mostram que as nanopartículas funcionalizadas especificamente para essa proposta, podem entrar em contato com a interface rocha-óleo (diminuindo o ângulo de contato) formando uma película fina por automontagem (*self assemble*) conhecida como “camada de cunha” (*wedge layer*), conforme observado na Figura 5. Esse filme exerce um gradiente de pressão (*disjoining pressure*) sobre a interface que irá trabalhar efetivamente para separar o óleo da superfície da rocha [21].

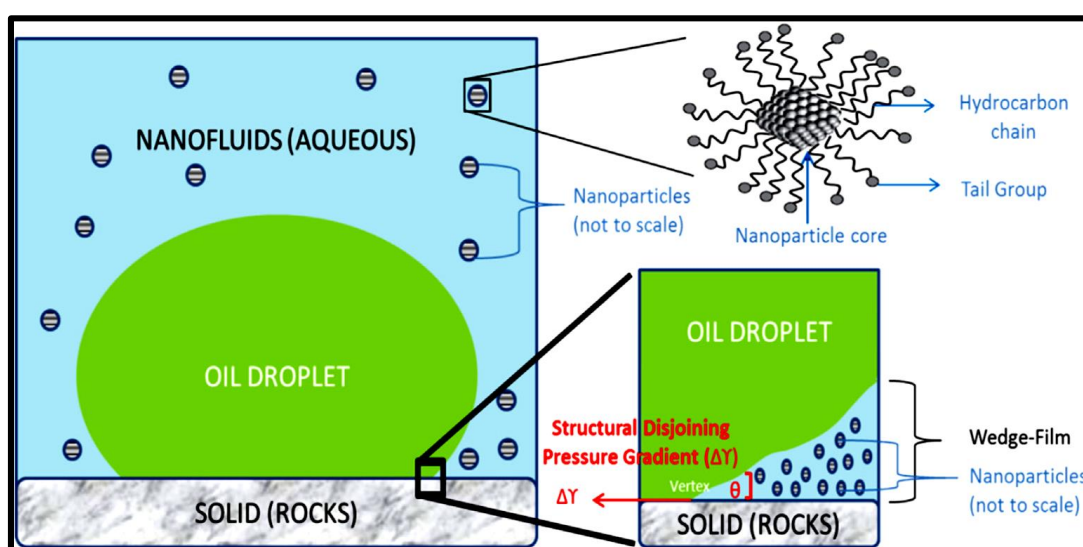


Figura 5. Esquema ilustrativo (sem escala) que mostra a alteração na molhabilidade da rocha sob a influência de nanopartículas que atua na interface rocha/óleo [21].

Essa separação estrutural está correlacionada com a capacidade dos nanofluidos de se espalharem ao longo da superfície de um substrato, devido ao desequilíbrio das forças interfaciais (fase rocha/óleo/água) e essas forças interfaciais causam uma redução do ângulo de contato da fase aquosa (nanofluido), resultado da formação dessa “camada de cunha” [22].

Onyekonwu, M.; Ogolo, N. In Investigating the use of nanoparticles in enhancing oil recovery, [23] descrevem o uso de nanopartículas de sílica (SiO_2) como agentes para alterar a molhabilidade da superfície de uma rocha. Três tipos de nanofluidos contendo as nanopartículas de sílica também foram testados (hidrofílica, lipofílica e neutra) como agentes para recuperação de óleo. Resultados interessantes foram alcançados após o tratamento com silanos nas nanopartículas, para modificação da cadeia orgânica. Os testes foram conduzidos em plugs saturados com dois tipos de óleos (leves e intermediários) e nesse experimento foi obtido, boa eficiência de recuperação, melhora na molhabilidade da rocha e redução da tensão interfacial.

Hendraningrat, L.; Li, S.; Torsæter, O., A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery, [21] realizaram estudos de molhabilidade, sob influência de nanofluidos, contendo nanopartículas hidrofílicas de sílica (SiO_2) de tamanho médio de 7 nm. Em seus estudos feitos à temperatura ambiente, observaram que essas nanopartículas hidrofílicas foram capazes de reduzir o ângulo de contato do petróleo bruto com a superfície de sílica sintética, mostrando ainda que, um aumento na concentração de nanofluido de sílica levou a um aumento da molhabilidade [21], conforme Figura 6.

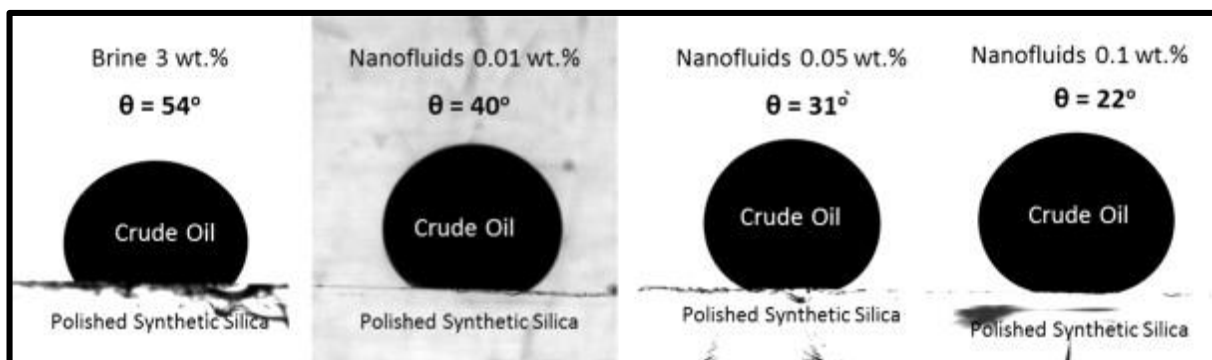


Figura 6. Medida de ângulo de contato entre petróleo bruto e superfície de sílica sintética com várias concentrações de nanofluidos de nanopartículas de SiO_2 em temperatura ambiente [21].

Yahya, N.; Akhtar, M. N.; Kashif, M.; Nasir, N.; Yusof, N. M., *Cobalt Ferrite Nanoparticles: An Innovative Approach for Enhanced Oil Recovery Application*, [24] estudou o uso de nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) como agentes para recuperação de óleo. Uma antena com ondas eletromagnéticas foi utilizada e as ferritas foram usadas como alimentadores magnéticos para aumentar a recuperação de óleo. Em seus estudos o uso de nanopartículas de ferritas de cobalto como um nanofluido usando ondas eletromagnéticas, levou a recuperações de óleo maiores do que quando elas foram usadas sozinhas. Segundo os autores, esse resultado pode ser devido a absorção de ondas eletromagnéticas por parte das ferritas o que levou a uma redução da viscosidade do óleo.

Nanopartículas de SiO_2 foram estabilizadas em emulsão óleo/água e também foram testadas como agentes de recuperação de óleo, segundo estudos feitos por Son, H.; Kim, H.; Lee, G.; Kim, J.; Sung, W., *Enhanced oil recovery using nanoparticle-stabilized oil/water emulsions*, [25].

Observa-se que diversos estudos estão sendo realizados com nanomateriais, principalmente o uso de nanofluidos para recuperação avançada de óleo [26], onde a

adição de pequenas concentrações de nanopartículas, pode melhorar algumas propriedades, sejam elas, térmicas, elétricas, reológicas ou magnéticas.

Perfuração em água profundas também impõe a necessidade de desenvolver tecnologia para o setor de perfuração, devido à natureza do subsolo e a complexidade dessas operações. O desenvolvimento de nanomateriais com alta cristalinidade pode melhorar as taxas de perfuração e reduzir significativamente os desgastes dos equipamentos, além da possibilidade de criar nanoaditivos que possam melhorar a condutividade térmica, fator crucial para o resfriamento das brocas durante seus ciclos de perfuração [27]. Desse modo, o uso de nanopartículas como aditivo para fluido de perfuração está sendo investigado, visando medir a performance desses fluidos como agentes auxiliares ao perfurar as formações rochosas [27]. Em situações de pesquisa mais avançada, patentes tem sido depositadas para proteger ideias, tais como as apresentadas por *Baran Jr, J. R.; Cabrera, O. J., Use of surface-modified nanoparticles for oil recovery*, [28] que prevê o uso de nanopartículas de sílica, funcionalizadas com organosilanos, para aplicação como agentes de recuperação de óleo e como aditivos de fluidos de perfuração.

Em suma, o desenvolvimento da nanotecnologia em diversas áreas dentro da indústria de petróleo e gás é uma realidade, mesmo que os experimentos ainda estejam confinados em laboratório. Não há um consenso sobre o impacto da nanotecnologia, em valores, no fator de recuperação de óleo, mas os avanços apresentados nessa análise da pesquisa em desenvolvimento, aumenta o otimismo e reafirma a importância dessas pesquisas.

Ao meu ver, a continuação da pesquisa é o ponto mais importante sobre todos esses apresentados, manter as discussões, apresentar soluções e desenvolver ideias inovadoras são partes fundamentais de qualquer trabalho. Essa tese de doutorado

busca deixar a sua contribuição dentro desse, ainda pouco explorado, mundo da nanotecnologia do petróleo, trazendo resultados sobre o desenvolvimento de nanopartículas magnéticas e apresentando os estudos que exploram suas propriedades e conceitos.

MOTIVAÇÃO & OBJETIVOS

Ao se pensar na possibilidade de usar as nanopartículas como aditivos para os fluidos de injeção surge, a partir desse ponto, uma série de desafios. A motivação nasce ao pensar nesse cenário e se reforça ao estabelecer um convênio com a Petrobras, que busca desenvolver pesquisas e estudos na área da nanotecnologia do petróleo, mais especificamente, na aplicação de nanofluidos magnéticos para recuperação de óleo.

Os estudos que aqui serão apresentados buscaram desenvolver uma pesquisa dentro da proposta desse convênio e a Figura 7 foi criada para ilustrar os pontos que foram atacados e ela serve de apoio para os questionamentos que nos levaram aos objetivos propostos. As marcações (1) – (2) – (3) feitas na figura representam esses questionamentos, dando suporte para restringir nosso trabalho e direcionar nossos estudos, diante desse amplo cenário de aplicação dos nanomateriais no setor de EOR.

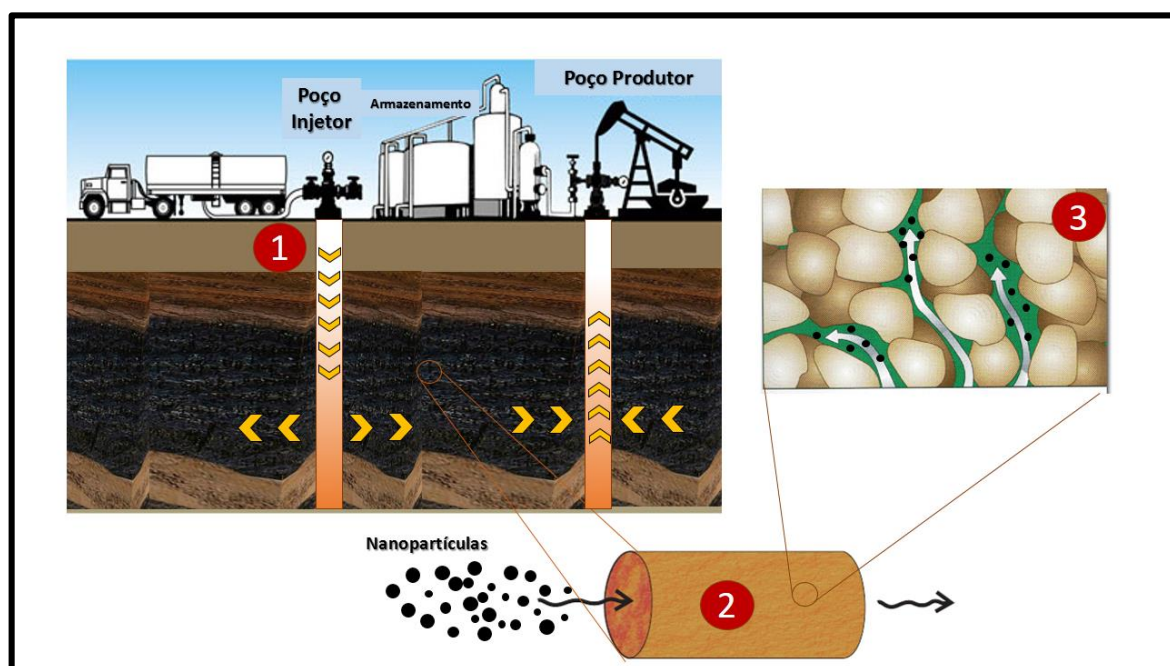


Figura 7. Ilustração que mostra em destaque os pontos de questionamento dessa pesquisa – Imagem ilustrativa.

A construção de um plano de trabalho surge a partir dos seguintes questionamentos:

1 *A quantidade, em massa, de nanopartículas a serem usadas?*

A necessidade de ser desenvolver um método de síntese de nanopartículas magnéticas que seja viável, técnico e economicamente, a sua transferência para uma escala industrial.

2 *Como mapear as nanopartículas magnéticas no meio poroso?*

Explorar alguma propriedade das nanopartículas magnéticas para que seja possível, diferenciá-las do meio em que estão dispersas e para isso, fazer uso de alguma técnica que faça parte do portfólio das empresas do setor de petróleo e gás.

3 *Como estudar a interação das nanopartículas com a matriz rochosa?*

Desenvolver uma metodologia de estudo, que simule o comportamento das nanopartículas ao interagirem com um modelo de matriz rochosa e através de técnicas de caracterização, compreender os efeitos e comportamentos.

E ao analisar os questionamentos, foram propostos os **objetivos** para os estudos que serão apresentados nessa tese.

Com relação a síntese de nanopartículas.

Geral: Desenvolver uma metodologia de síntese de nanopartículas superparamagnéticas lipofílicas e hidrofílicas.

- (1) Buscar nesse desenvolvimento, reprodutibilidade, viabilidade econômica e, se possível, uma rota de síntese aplicável à escalas maiores.
- (2) Desenvolver métodos de funcionalização, garantindo dispersabilidade e estabilidade das nanopartículas em meio aquoso e orgânico para geração de nanofluidos magnéticos.
- (3) Explorar os métodos de caracterização para compreensão das propriedades desses nanofluidos

Com relação ao mapeamento das nanopartículas.

Geral: Avaliar as propriedades das nanopartículas magnéticas e desenvolver estudos onde seja possível, explorar determinadas propriedades em benefício à necessidade de mapeamento desses nanomateriais em meio poroso.

- (1) No caso das nanopartículas magnéticas, compreender o comportamento das propriedades magnéticas na escala “nano”.
- (2) Caracterização das propriedades magnéticas.

- (3) Explorar o comportamento superparamagnético das nanopartículas e desenvolver estudos que permitam compreender os efeitos desse nanomaterial no meio em que estão dispersos.
- (4) Estudar as técnicas que são usadas pelas empresas para mapeamento e caracterização de fluidos em poço de petróleo e abordá-las em nossos estudos, já tendo como motivação, a ferramenta de ressonância magnética nuclear (RMN) para tais investigações.
- (5) Propor e desenvolver estudos para mapeamento das nanopartículas magnéticas em meio poroso.

Com relação aos estudos que simule interação com matriz rochosa.

Geral: Estudar o comportamento de nanopartículas funcionalizadas com grupos carboxílicos ao interagirem com um modelo de matriz rochosa.

- (1) Explorar em estudos iniciais a capacidade de complexação das nanopartículas funcionalizadas com grupos carboxílicos.
- (2) Criar modelos de superfícies que permitam simular a interação dessas nanopartículas.
- (3) Fazer uso de técnicas de caracterização para interpretação desses fenômenos de interação e explorar as ferramentas de microscopia para compreensão dos estudos.

Os objetivos acima apresentados tem como elemento central de estudo, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (*Core* – Fe₃O₄ – Magnetita) onde o revestimento (*Shell*) colocado sobre sua superfície agrega funcionalidade, proteção e

estabilidade às mesmas. Essas nanopartículas aqui serão chamadas de NPMag@Shell, onde interpreta-se NPMag como sendo o núcleo magnético (*Core*) constituído pelo óxido misto de ferro II e III e *Shell*, a casca que reveste tal nanopartícula, onde esse termo será substituído pelo nome ou abreviação da molécula ou ligante que estiverem na superfície. [Exemplo: NPMag@CMC – Nanopartícula magnética funcionalizada com carboximetilcelulose (CMC)].

Capítulo 2 – NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS

Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de Nanopartículas Hidrofílicas e
Lipofílicas

2.1 INTRODUÇÃO

Dentro da escala nanométrica (0,1 – 100 nm) as propriedades físico-químicas dos materiais são completamente dependentes do seu tamanho e a compreensão dos fenômenos por detrás dessas dimensões permite o desenvolvimento de produtos e dispositivos tecnológicos com finalidades específicas, sendo essa a base da nanotecnologia. Esses fenômenos intrínsecos à nanoescala, são descritos como fenômenos quânticos e eles podem descrever alterações térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas nos materiais, somado a isso, efeitos de superfície, alta relação entre área superficial e volume e dependência entre estrutura eletrônica e o tamanho explica o crescente interesse nos nanomateriais.

As nanopartículas, de um modo geral, estão entre as nanoestruturas mais estudadas e elas são definidas como agregados de átomos com raio entre 1 e 100 nm [29]. Um destaque especial têm sido dado às nanopartículas magnéticas (NPMag) por terem suas propriedades magnéticas drasticamente alteradas devido a esses efeitos de confinamento quântico. Esse efeito é descrito como superparamagnetismo, que ocorre quando as mesmas, devido ao tamanho, apresentam monodomínios magnéticos. Ao atribuir funcionalidade a essas nanopartículas através de modificações químicas em sua superfície, as NPMag tem oferecido grande potencial de aplicações nas áreas de processos catalíticos [30, 31], descontaminação ambiental [32, 33], ressonância magnética [34, 35], fluidos magnéticos [36, 37], biomedicina [38-40] e também no setor de petróleo e gás.

Este trabalho apresenta estudos que envolvem o desenvolvimento, a síntese e a caracterização de nanopartículas superparamagnéticas – Fe_3O_4 , funcionalizadas com

ácido graxos para estudos em meio orgânico e, para estudos em meio aquoso, fez uso de polímeros hidrofílicos em seu revestimento. A todo momento, buscou-se ter homogeneidade ao controlar o tamanho, cristalinidade e qualidade magnética através de sínteses por rotas inéditas e distintas, estabilidade das suspensões para geração de nanofluidos magnéticos, desenvolvimento de rotas viáveis economicamente e metodologias de funcionalização que garantem proteção, estabilidade e funcionalidade para as aplicações de interesse.

Antes de apresentarmos os estudos realizados, abordaremos algumas definições teóricas acerca das nanopartículas magnéticas de óxido misto de ferro II e III (Fe_3O_4), conhecidas como magnetita e também das principais rotas de síntese e de funcionalização empregados nos estudos com esses nanomateriais.

2.1.1 Aspectos Teóricos

2.1.1.1 Estrutura e Propriedades das Nanopartículas Magnéticas (Fe_3O_4)

A classe de nanopartículas magnéticas constituídas de óxidos de ferro têm atraído forte interesse na pesquisa, por permitir explorar as suas propriedades magnéticas nas aplicações de interesse. Dentre os óxidos de ferro usados para a construção de nanoestruturas, destacam-se a Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a Magnetita (Fe_3O_4) [41].

A hematita é um óxido de ferro de cor avermelhada, de fórmula Fe_2O_3 , altamente estável e sendo muitas as vezes a última etapa de transformação dos outros óxidos de ferro. Sua estrutura cristalina é constituída de lâminas de octaedros, onde dois

terços dos sítios são ocupados por íons Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros, conforme Figura 8.

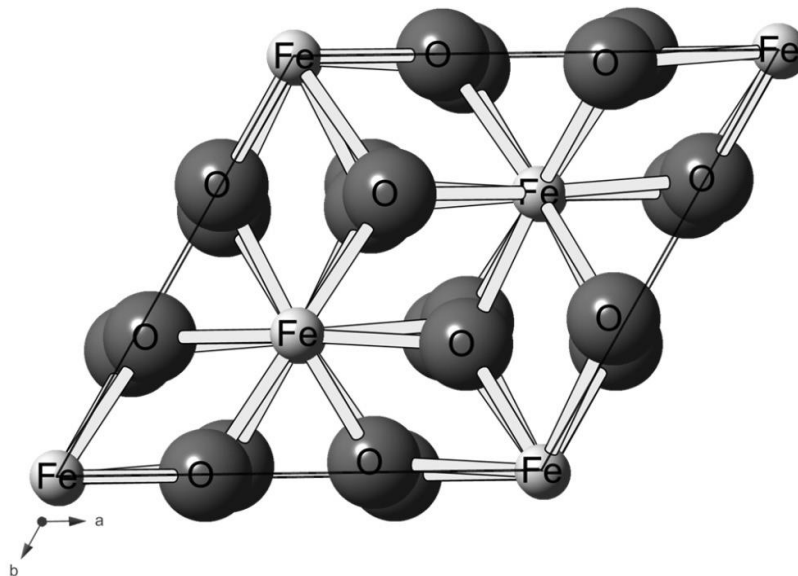


Figura 8. Estrutura Cristalina da hematita - Fe_2O_3 [42].

A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e sua estrutura cristalina é muito similar à da magnetita (estrutura cubica do tipo espinélio), sendo a principal diferença, a presença de íons Fe^{3+} como o único cátion da estrutura. Em sua célula unitária (cúbica) estão presentes em média 32 íons O^{2-} onde os cátions trivalentes (21,3 íons férrico) ocupam 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos e também possuindo vacâncias localizadas apenas nos sítios octaédricos, conforme observado na Figura 9.

Por fim, a magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferrimagnético, que possui em sua composição íons de ferro nos estados de oxidação II e III. Sendo a principal fonte de minério de ferro, esse óxido misto ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) possui estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, onde íons O^{2-} estão coordenados tanto a íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , nos interstícios octaédricos, quanto a íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (Figura 10). A igualdade de distribuição dos íons Fe^{3+} tanto em posições tetraédricas, quanto nas

octaédricas, faz com que não exista momento magnético resultante devido a esses íons trivalentes. Porém, todos os íons Fe^{2+} ocupam sítios octaédricos, sendo esses responsáveis pela magnetização de saturação e pelo comportamento magnético do material. Vale ressaltar que os sítios octaédricos da magnetita podem acomodar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e por isso, podem ser facilmente oxidados [42].

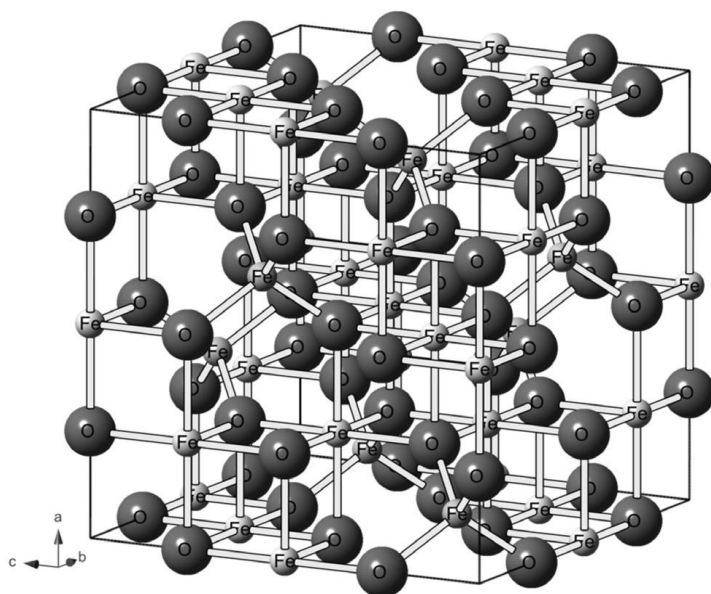


Figura 9. Estrutura cristalina da maghemita - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [42].

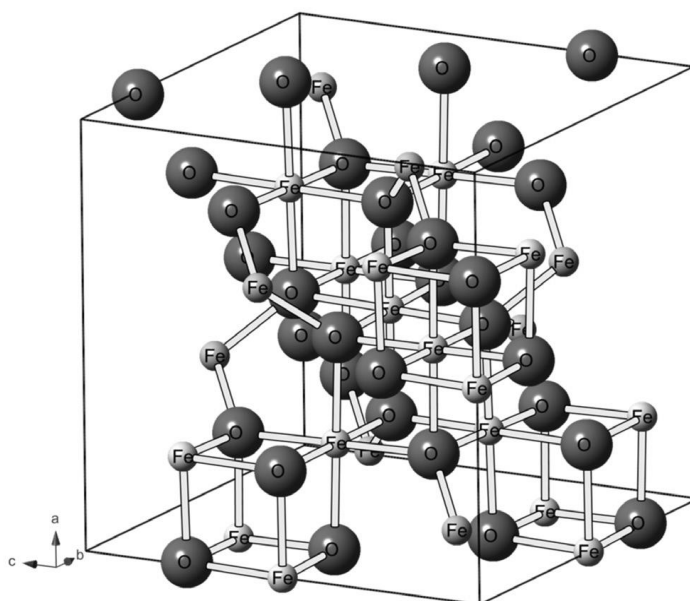


Figura 10. Estrutura cristalina da magnetita - Fe_3O_4 [42].

A classificação das estruturas do tipo espinélio depende da disposição dos cátions nos interstícios, sendo elas classificadas como, normais, invertidas ou parcialmente invertidas [43]. A Figura 11 ilustra essa representação.

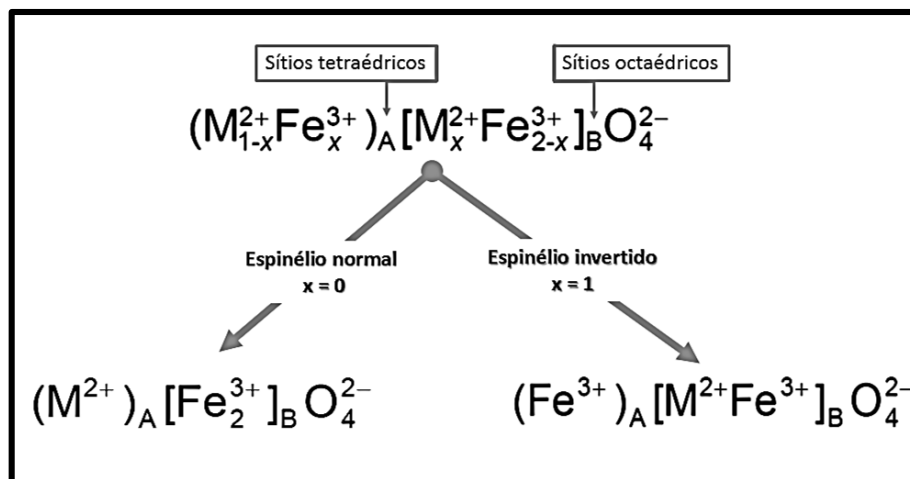


Figura 11. Representação geral das estruturas tipo espinélio

O parâmetro “x” (Figura 11) indica a fração de íons divalentes nos sítios octaédricos e quando $x = 0$, teremos somente íons divalentes M^{2+} ocupando sítios tetraédricos. Quando os íons ferro trivalentes ocupam os sítios tetraédricos e metade dos octaédricos, os íons divalentes irão ocupar a outra metade dos sítios B, nesse caso, o parâmetro $x = 1$. Para as estruturas do tipo espinélio parcialmente invertidas, o valor de x estará compreendido entre 0 e 1, representando o número de sítios A ocupados pelos íons M^{2+} . A ocupação desses interstícios A e B depende, basicamente, do raio iônico desses íons M^{2+} .

Uma maneira simples de diferenciar a magnetita dos demais tipos de óxidos é pela cor [43]. A Figura 12 mostra essas diferenças, sendo característico da magnetita a coloração preta, da maghemita a cor castanho-avermelhado e a hematita, o vermelho.

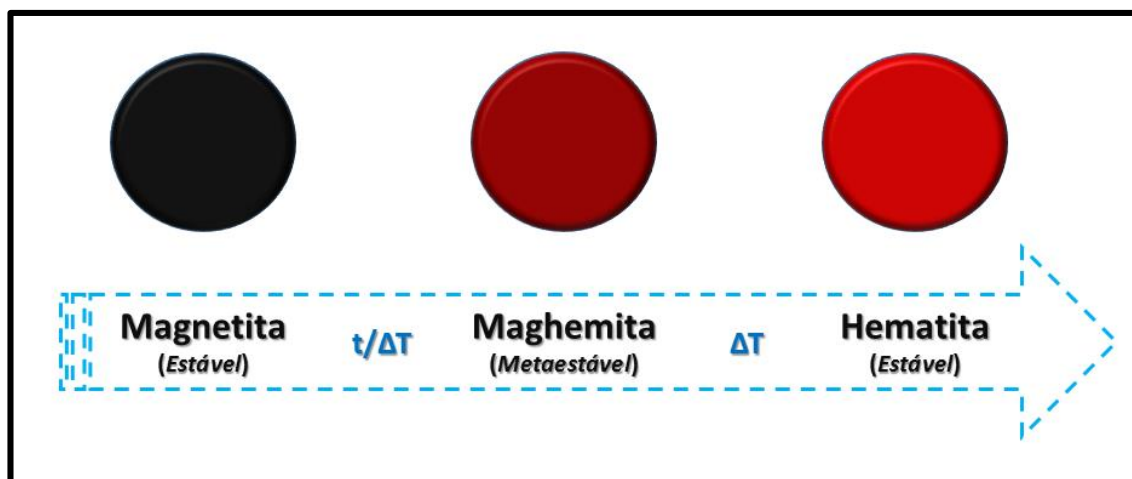


Figura 12. Cor característica de cada óxido e condições para transferência de fase [41]

Com relação à estabilidade (Figura 12), a magnetita é muito vulnerável às condições ambientais, sofrendo facilmente oxidação para a fase maghemita – metaestável ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Conforme já dito, a maghemita apresenta uma estrutura muito semelhante à da magnetita, só que no caso, todos (ou quase todos) os íons de Fe^{2+} foram oxidados a Fe^{3+} e a transição de maghemita para a hematita ocorre na faixa de temperaturas de $370^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ [43].

Portanto, ao trabalhar com nanopartículas magnéticas contendo em seu núcleo a estrutura da magnetita, deve-se buscar proteger esse núcleo do fenômeno de oxidação, para que as propriedades das mesmas sejam garantidas. Essa proteção é feita através de métodos de funcionalização (que serão mais à frente apresentados) que buscam isolar o núcleo (*core*) do ambiente, aderindo à superfície das partículas, ligantes, moléculas ou polímeros que formam uma camada (*shell*), que confere proteção e estabilidade as nanopartículas. Essa estrutura *core-shell* é ilustrada na Figura 13.

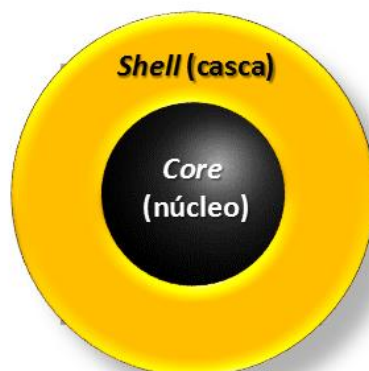


Figura 13. Representação ilustrativa de uma nanopartícula do tipo Core-Shell

2.1.1.2 A Origem do Magnetismo em Nanopartículas Magnéticas

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais. Os momentos magnéticos surgem devido a dois fatores, o movimento do elétrons em volta do núcleo (orbital) e o movimento de rotação em torno do seu eixo (spin). Em átomos cujas camadas eletrônicas estão preenchidas, ocorre o cancelamento desses momentos e por isso, não são capazes de serem magnetizados permanentemente.

Sabe-se que os materiais diferem bastante na sua resposta, quando expostos a um campo magnético. Os efeitos magnéticos nos materiais originam-se desses momentos magnéticos associados aos elétrons, o que permite classificá-los, quanto ao comportamento magnético em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [44].

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, que só é observado na presença de um campo magnético externo. A magnitude do momento magnético induzida por esse campo é muito pequena e a sua direção é oposta ao campo aplicado, onde a susceptibilidade magnética (χ_m) desses materiais é negativa. Por via

de regra, todos os materiais apresentam diamagnetismo, porém ele é muito fraco e somente será observado, se outros tipos de magnetismo não estiverem presentes no material.

Paramagnetismo é observado em materiais cujos átomos apresentam momentos magnéticos, porém sua orientação caótica resulta em uma magnetização nula. Nesse caso, os dipolos magnéticos se alinham na direção do campo, mas também é uma forma muito fraca de magnetismo. Materiais paramagnéticos apresentam susceptibilidade magnética (χ_m) positivas e dependência com a temperatura (diferente dos materiais diamagnéticos) onde χ_m diminui com o aumento da temperatura (*Lei de Curie*) [45].

$$\text{Lei de Curie} \quad \chi_m = \frac{C}{T}$$

$C = \text{constante};$
 $T = \text{temperatura}$

A Figura 14 ilustra o comportamento dos materiais citados na ausência e na presença do campo externo.

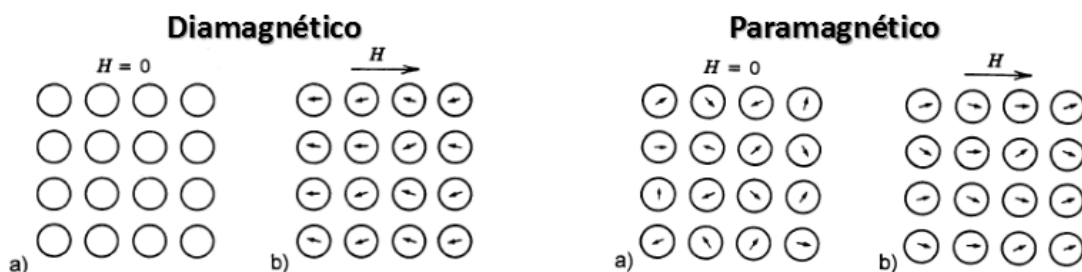


Figura 14. Configuração de dipolos em um material diamagnético e paramagnético a) na ausência de campo externo aplicado b) na presença de campo externo aplicado [47].

Alguns materiais metálicos podem apresentar momento magnético mesmo na ausência de campo externo e eles são classificados como materiais ferromagnéticos [Figura 15 (a)]. Eles possuem elevados valores de χ_m (ordem 10^6) e também apresentam uma temperatura crítica, chamada de *temperatura de Curie* (θ_c), acima da qual perdem o ferromagnetismo e passam a se comportar como materiais paramagnéticos. Cada material apresenta uma temperatura de Curie e sua susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura (T) segundo a lei de Curie – Weiss [46].

$$\text{Lei de Curie - Weiss} \quad \chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

$C = \text{constante};$
 $\theta \text{ é aproximadamente igual a } \theta_c$

O comportamento antiferromagnético é apresentado por alguns materiais, como por exemplo o óxido de manganês (MnO) [Figura 15 (b)]. Nesse caso, ocorre um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnético do íon manganês (Mn^{2+}) conferindo ao material, um momento magnético nulo. Os materiais antiferromagnéticos também apresentam uma temperatura crítica, chamada *temperatura de Néel* e a sua susceptibilidade também diminui com o aumento da temperatura [47].

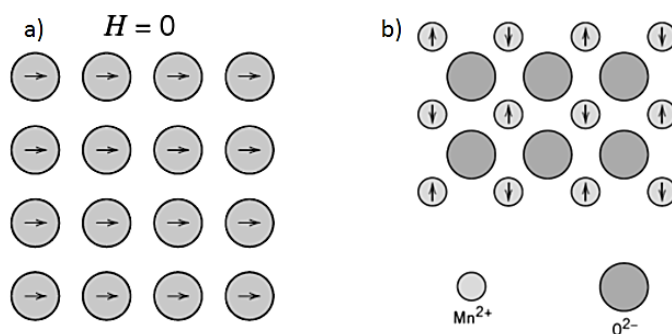


Figura 15. a) Configuração de dipolos em um material ferromagnético na ausência de campo externo aplicado. b) Diagrama esquemático mostrando a configuração de momentos magnéticos no MnO (antiferromagnético) [47]

Por fim, alguns materiais podem apresentar forte magnetização permanente, denominada *ferrimagnetismo*. Estes materiais são conhecidos como ferritas e possuem características macroscópicas similares aos materiais ferromagnéticos, porém a diferença se estabelece na origem do seu magnetismo [46]. Os materiais ferrimagnéticos também apresentam temperatura crítica (*temperatura de Curie*) e sua χ_m diminui com o aumento da temperatura, seguindo a *lei de Curie-Weiss*.

A magnetita (exemplo de ferrita) apresenta comportamento ferrimagnético, abaixo da temperatura crítica. Sob ação de um campo magnético externo, ocorre a formação de duas sub-redes, sendo uma, resultante dos cátions que ocupam sítios tetraédricos, onde os spins dos elétrons desemparelhados se alinham inversamente ao campo, enquanto a outra, refere-se aos cátions que ocupam interstícios octaédricos, onde o alinhamento dos spins de seus elétrons desemparelhados, ocorre na direção do campo. Como o número de elétrons desemparelhados na sub-rede tetraédrica é diferente do número de elétrons desemparelhados da rede octaédrica, a soma dos momentos magnéticos das sub-redes é diferente de zero (Figura 16), conferindo o caráter ferrimagnético da magnetita [47].

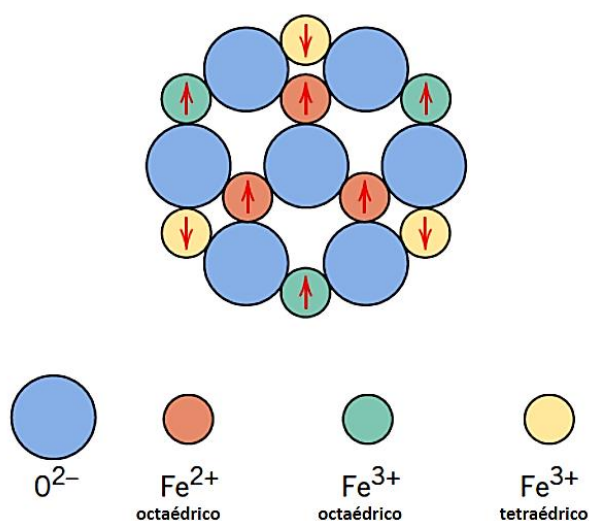


Figura 16. Diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos na ferrita (Fe_3O_4) [47]

Nos metais, as interações de troca ocorrem entre átomos situados em sítios adjacentes, porém nas ferritas, os cátions estão separados por átomos de oxigênio vizinhos. Nesse caso, as interações de troca nas ferritas ocorrem através dos átomos de oxigênio e são chamadas de interações de supertroca. Esse tipo de interação é observado quando os orbitais p do oxigênio se sobrepõem aos orbitais d do metal (cátions). Os dois elétrons desemparelhados do oxigênio polarizam os íons Fe^{3+} adjacentes e eles se acoplam antiparalelamente, conforme Figura 17 (a).

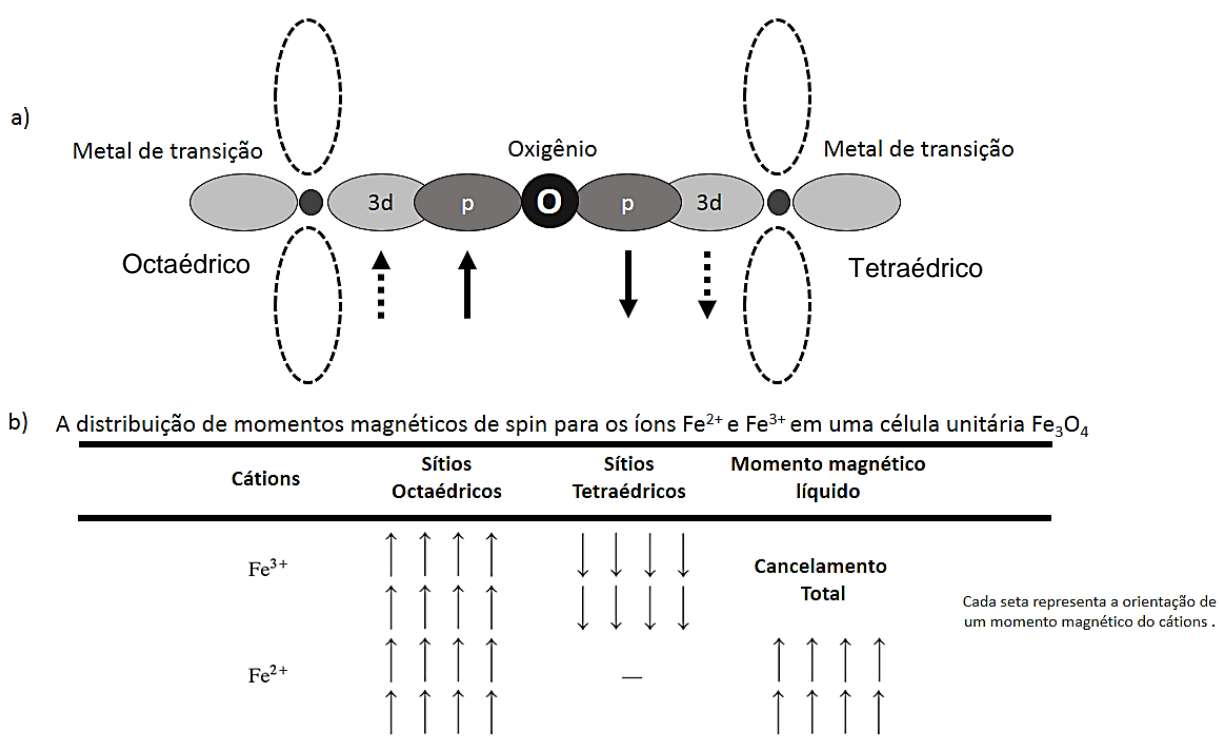


Figura 17. a) Esquema de orbitais p do oxigênio e d do metal envolvidos na interação de supertroca, observado na magnetita. b) Distribuição dos momentos magnético – Fe_3O_4 [47]

O momento magnético de todos os íons Fe^{3+} em posições octaédricas são alinhados paralelamente um aos outros, no entanto, eles estão alinhados opostamente no sítios tetraédricos. Este é o resultado do acoplamento antiparalelo dos íons de Fe^{3+} adjacentes. Portanto, os momentos magnéticos do íons Fe^{3+} se cancelam e não geram contribuição para a magnetização final do sólido. Todos os

íons Fe^{2+} tem os seus momentos alinhados na mesma direção e o total de momentos desse cátion é responsável pela magnetização líquida do material [47]. Assim, a magnetização de saturação, desse sólido ferrimagnético, pode ser calculada a partir do produto do momento magnético final de todos os íons Fe^{2+} da amostra, conforme ilustrado na Figura 17 (b).

A temperatura afeta os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, pois ela causa o desalinhamento dos momentos dipolo, mesmo na ausência de campo externo, provocando uma redução na magnetização dos materiais. A magnetização de saturação (M_s) vai diminuindo com o aumento da temperatura até que ela caia bruscamente para zero quando a *temperatura de Curie* (ferro e ferrimagnéticos) ou *temperatura de Néel* (antiferromagnéticos) é ultrapassada, fazendo que os materiais passem a ter comportamento paramagnético [47].

2.1.1.3 Domínios Magnéticos

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético (abaixo da Temperatura crítica) é composto de regiões de pequeno volume em que há um alinhamento mútuo e na mesma direção de todos os momentos dipolo magnéticos, essa região é chamada de domínio magnético. Domínios adjacentes são separados por limites ou paredes, através do qual a direção de magnetização muda gradualmente. Esses domínios são de dimensões microscópicas e cada grão da amostra pode ter mais de um domínio, logo, em um material macroscópico pode haver um grande número de domínios magnéticos e todos eles podem ter orientações diferentes [48], conforme observado na Figura 18.

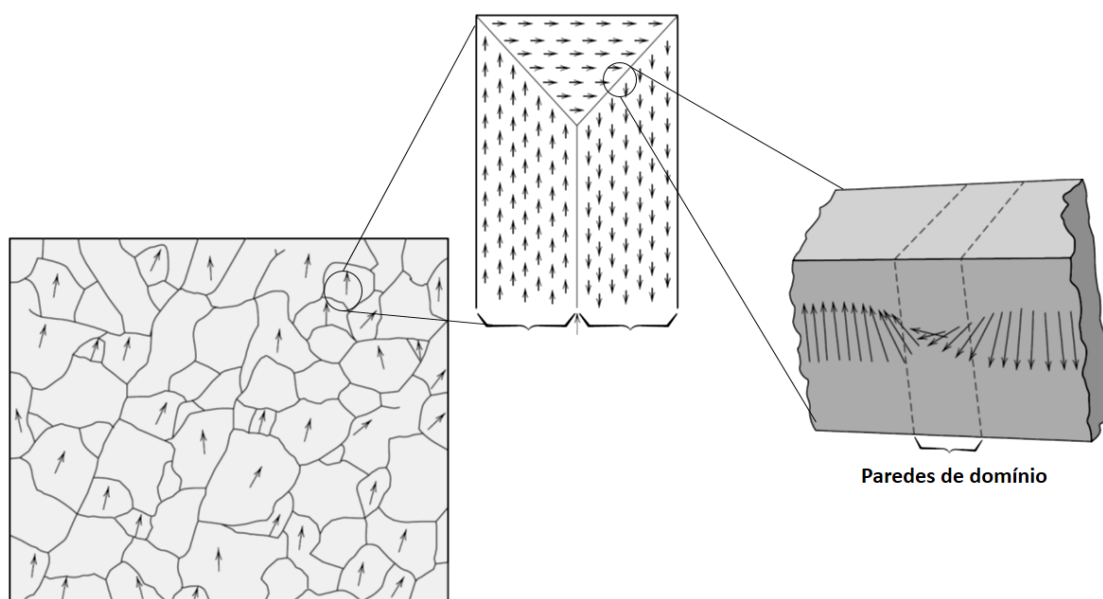


Figura 18. Orientação dos domínios magnéticos em um material macroscópico [47].

2.1.1.4 Superparamagnetismo

A motivação para a preparação de nanopartículas magnéticas se deve ao surgimento de propriedades físicas e químicas, que não são observadas nos materiais macroscópicos, por serem essas agora, dependentes do tamanho [49, 50].

Consideremos a situação onde as dimensões de um material são reduzidas drasticamente, até a escala nanométrica, de tal modo que os domínios magnéticos sejam forçados a se concentrarem em um volume reduzido. Quando o volume de um cristal magnético se encontra abaixo de um volume crítico, a redução da energia magnetostática devido à subdivisão em domínios não compensa o aumento da energia de troca e de anisotropia provocado pela criação de paredes, fazendo que a configuração mais favorável seja a de monodomínio. Esse tamanho crítico, citado acima, é o limite que define um nanomaterial ser multidomínio ou monodomínio

(Figura 19), mas no caso das nanopartículas esféricas, torna-se mais correto chamar de diâmetro crítico (D_c) [48].

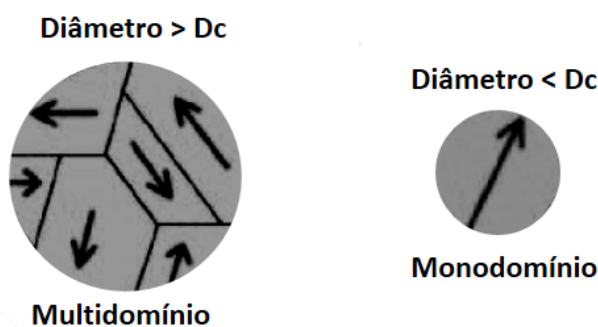


Figura 19. Relação entre diâmetro de uma nanopartículas e possível configuração de domínios magnéticos

A energia térmica tende a desordenar os momentos magnéticos, fazendo com que eles oscilem em todas as direções (flutuação térmica) e isso é ainda mais influenciado em partículas que possuem diâmetro menor que o diâmetro crítico.

A direção do momento magnético de uma partícula está determinado pela minimização da energia de anisotropia do sistema (amostra), que no caso de ser uniaxial, pode ser representada pela equação mostrada na Figura 20, a considerar K_a como a constante de anisotropia, V o volume da partícula e θ , o ângulo entre o momento magnético da partícula e seu eixo fácil de magnetização. Nesse caso, percebemos que o momento magnético da partícula possui dois mínimos de energia, localizados em $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ e esses estados de mínima energia são separados por uma barreira energética (energia de bloqueio) que é igual a $K_a V$.

Considerando que a temperatura do sistema aumente, de tal forma que a energia térmica ($k_B T$) seja comparável ou maior que barreira de energia ($K_a V$), nesse caso, a magnetização da partícula não estará mais bloqueada em uma direção e

apresentará flutuações, entre os dois estados de mínima energia, de forma muito rápida. Esse comportamento, descreve o regime superparamagnético das nanopartículas e poderá ser descrito como um modelo paramagnético efetivo, onde a soma dos momentos magnéticos de cada partícula, gera um “super” momento magnético resultante, daí o termo superparamagnético [51].

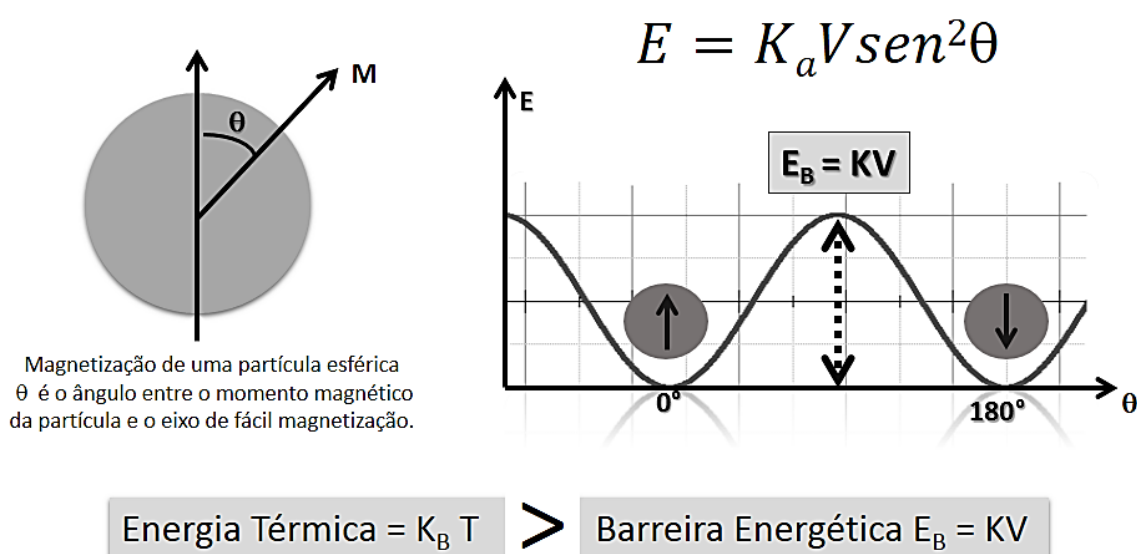


Figura 20. Representação esquemática de uma partícula em regime superparamagnético. De acordo com a relação entre momento magnético e eixo fácil de magnetização, obtém-se a equação de energia do sistema e por ela define as regiões de mínimo de acordo com os valores θ .

Portanto, há uma competição entre energia térmica e magnética o que irá determinar se o material estará no estado superparamagnético ou bloqueado. Vale ressaltar que a observação desses regimes, depende do tempo gasto por uma determinada técnica para realizar tal medida. Considerando $K_B T > K_a V$ e se o tempo de relaxação (τ) da partícula for inferior ao tempo de medida, o estado superparamagnético será observado, caso essa condição não se faça presente, a partícula estará no estado bloqueado.

Medidas simples para obtenção da curva de histerese permite observar o regime superparamagnético das partículas, pois nesse caso as duas curvas estarão sobrepostas, indicando uma histerese fechada, tendo coercitividade nula (Figura 21 – curva 2). No caso de partículas com multidomínios, observa-se uma coercitividade, sendo necessário um campo magnético (campo coercitivo) para desmagnetizar a amostra (Figura 21 – curva 1). Outras técnicas também podem ser usadas para fornecer informações sobre o estado superparamagnético das nanopartículas, tais como Espectroscopia Mösbauer e *zero-field-cooling* (ZFC) e *field-cooling* (FC), sendo essa também aplicada a estudos para determinação da temperatura de bloqueio dos materiais [52].

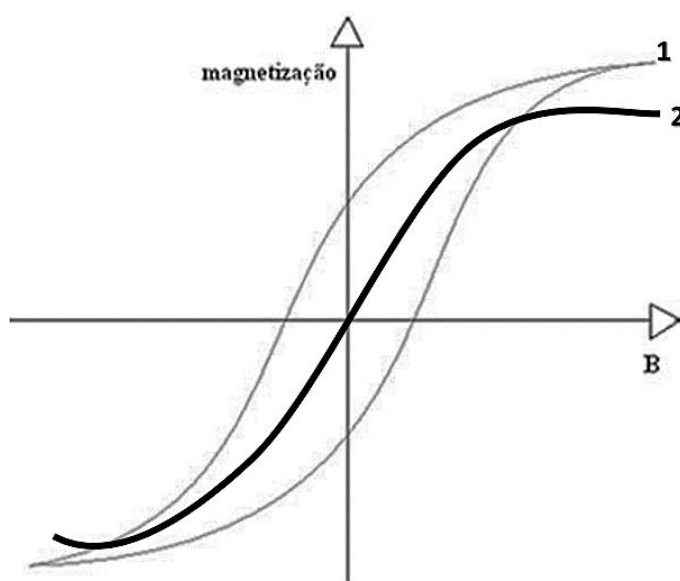


Figura 21. Curva de histerese observada para partículas de multidomínios (1) e monodomínio (2)

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

O desenvolvimento da pesquisa na busca por métodos de síntese de nanopartículas magnéticas é notório, onde variações de um determinado método “tradicional” são relatadas em grande quantidade, visando sempre o controle do tamanho, morfologia, simplicidade e qualidade magnética. Basicamente, os métodos mais comuns de preparação das NPMag são: co-precipitação, decomposição térmica, microemulsão e síntese hidrotérmica [53-60].

Buscando simplicidade ao comparar os métodos de síntese e enfatizar as suas diferenças, a Tabela 1 permite observar as características e particularidades para cada um dos métodos [61].

Tabela 1 Descrição geral das características dos métodos de síntese de nanopartículas magnéticas mais comuns [61]

Método Síntese	Síntese	Temperatura Reação (°C)	Tempo Síntese	Solvente	Distribuição tamanho	Controle forma e tamanho	Rendimento
Co precipitação	Muito simples Cond. Ambientais	50 - 90	Minutos	Água	Relativamente estreita	Ruim	Variável
Micro emulsão	Complexa Cond. ambientais	20 - 50	Horas	Orgânico	Relativamente estreita	Bom	Baixo
Decomposição Térmica	Complexa	100 - 320	Minutos-Horas	Orgânico Alto Ponto ebulição	Muito estreita	Muito bom	Variável
Síntese Hidrotérmica	Simples Alta pressão	180 - 220	Horas	Água Etanol	Muito estreita	Muito bom	Médiol

O método de decomposição térmica é o mais adequado para obtenção de nanopartículas magnéticas com controle de morfologia e tamanho, apesar de fazer uso de solventes orgânicos e de altas temperaturas para a decomposição dos complexos de ferro. Oposto a esse método, o de co-precipitação é o método mais

convencional, por trabalhar em meio aquoso, requer baixas temperaturas e permite a produção em grande quantidade, de forma mais simples. Os métodos de microemulsão baseiam-se na formação de nanopartículas em ambientes confinados através de estruturas nanométricas auto-organizadas como micelas, vesículas e lipossomas, que se comportam como nanoreatores. Esse confinamento limita os processos de nucleação e crescimento das partículas, além de contribuir para a estabilização das emulsões. O método hidrotérmico é realizado em autoclaves a altas temperaturas e pressões e o controle das condições experimentais tais como temperatura, solvente, tempo e composição do meio, são extremamente importantes na determinação das propriedades das nanopartículas.

Decomposição térmica e co-precipitação foram os dois métodos usados neste trabalho para a preparação de nanopartículas magnéticas, portanto, uma descrição mais aprofundada a respeito das etapas e controle dos parâmetros serão apresentados na discussão dos resultados.

2.2.1 Funcionalização e Estabilidade das Nanopartículas

A estabilidade coloidal é uma exigência crucial para praticamente qualquer aplicação das nanopartículas, de forma a mantê-las dispersas em seu meio por um longo período de tempo, impedindo fenômenos de agregação. Essa estabilidade também está relacionada com a necessidade de proteger os núcleos susceptíveis a oxidação, como é o caso da magnetita e das nanopartículas puramente metálicas.

A busca por essa estabilidade nasce no desenvolvimento de estratégias químicas, que criam uma camada impenetrável na superfície da partícula, não permitindo que o oxigênio acesse o núcleo, sensível a oxidação. Por isso, muitas as vezes, proteção e estabilidade estão intimamente ligadas, sendo comum construir uma estrutura do tipo *core-shell* para o isolamento do núcleo. Basicamente, essa estratégia de revestimento se divide em dois grandes grupos: revestimento com capa orgânica, que faz uso de polímeros, surfactantes/ácidos graxos e o revestimento inorgânico que pode ser, sílica ou metais como ouro e prata [61].

Ao funcionalizar uma nanopartícula é atribuído a mesma uma especificidade, onde é possível direcionar o meio e a aplicação desse material. A Figura 22-(a) mostra que essa funcionalização pode ser feita por adsorção química e no caso, a cadeia alquil indica uma dispersabilidade em meio orgânico, mas o recobrimento por sílica, permitiria o seu uso em meio aquoso e/ou alcoólico. Sais de tetraalquil amônio podem ser usados para promover uma adsorção física Figura 22-(b), podendo ser dispersáveis em solventes orgânicos polares (THF) ou até mesmo em água, dependendo da cadeia alquil. Nesses dois casos, o uso da estabilização estérica, evita fisicamente o contato entre as partículas, por carregarem em sua superfície um material espaçador, que pode se encontrar adsorvido fisicamente ou covalentemente a superfície. Por fim, as partículas com superfícies simplesmente carregadas Figura 22-(c), são destinadas a aplicações em meio aquoso e essa estabilização eletrostática promove a repulsão entre as superfícies eletricamente carregadas [62].

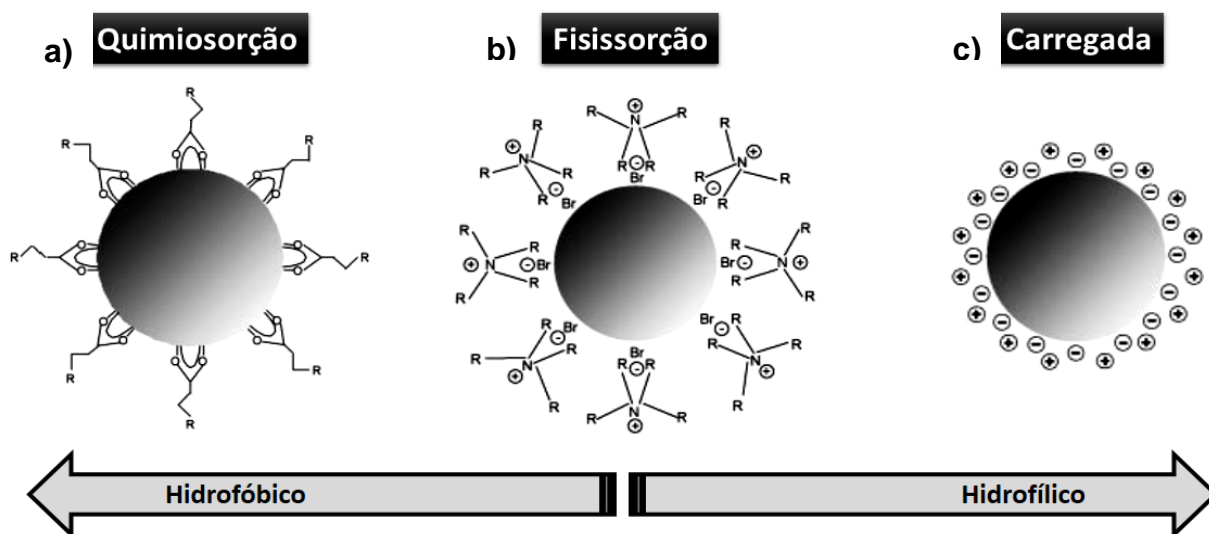


Figura 22. Esquema que descreve a funcionalização na superfície de uma nanopartícula em diferentes condições [62].

Teoricamente, a estabilidade de uma suspensão de nanopartículas pode ser explicada pela teoria DVLO (Derjaguin, Verway, Landau e Overbeek) e ela descreve que as interações entre as partículas são governadas por forças atrativas (interação de van der Waals) e por forças repulsivas (repulsão estérica e eletrostática), estando sob a condição de haver uma distância entre elas [63]. Entende-se que a teoria DVLO propõe a existência de uma barreira de energia resultante da soma dessas interações atrativas e repulsivas, que impede que as partículas se aproximem e se juntem, gerando agregados que são instáveis em suspensão.

Mais do que a construção de um escudo de proteção e estabilidade, o revestimento feito nas nanopartículas magnéticas permite ancorar em sua superfície, espécies cataliticamente ativas, fármacos, sítios de ligação específicos, além de poder manipulá-las com um campo magnético externo, portanto, essas características fazem desse nanomaterial um dos mais promissores para aplicações em nanotecnologia.

2.3 A PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Esse tópico se desvincula da introdução, no sentido de ser apresentado como uma revisão bibliográfica sobre métodos de produção de nanopartículas magnéticas, tendo como proposta analisar tais métodos e colocá-los em paralelo com os resultados que serão apresentados.

O grande desafio hoje no setor de exploração de petróleo está na coleta de informações sobre o reservatório, pelo fato das rochas acumuladoras de petróleo se encontrarem a centenas e milhares de metros no subsolo. Qualquer tentativa de estudo de sua localização, composição e estruturas de poros são tarefas de alta complexidade e custosas.

Desse ponto, estudos que envolvam o uso de nanomateriais (nanopartículas/nanofluidos) para tais tarefas, passam a ser vistos com grande otimismo e particularmente, nanopartículas de magnetita são adequáveis a tal finalidade, explorando suas propriedades superparamagnéticas, além de permitirem a sua dispersão em meio hidrofílico e hidrofóbico. Do ponto de vista ambiental, suas vantagens são somadas ao fato de serem materiais não-tóxicos e poucos agressivos ao meio. Esses nanomateriais podem ser dispersados em fluidos bases e serem usados como nanosondas, onde o seu monitorando pode ser acompanhado desde a sua injeção até a sua coleta no poço produtor, gerando dados valiosos para o desenvolvimento do poço.

Um ponto de motivação surge no desenvolvimento da pesquisa na área de biomedicina, que usa nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro para imageamento por ressonância magnética (MRI). Empregando conceitos similares, as NPMag podem ser usadas para mapeamento das fases água/óleo e/ou direcionar as

mesmas para essa interface, onde a sua resposta a um campo magnético oscilante pode gerar ondas acústicas, detectáveis por geofones suficientemente sensíveis e também promovendo alterações no mecanismo de relaxação de spins do meio em que estão dispersas [64].

Diante desse cenário, se faz necessário **o desenvolvimento de nanofluidos superparamagnéticos estáveis (hidrofílicos e lipofílicos) em grande escala, com baixo custo e eficiência de produção**, já que atualmente eles são produzidos em laboratório, através de métodos complexos e laboriosos.

2.3.1 Método de Termodecomposição

O método de termodecomposição permite o controle do tamanho e da forma dos nanomateriais gerados, através da decomposição térmica dos complexos metal-orgânicos, na presença de surfactantes como estabilizantes e em solventes com altas temperaturas de ebulição [65-68]. Nesse processo podem ser usados como precursores, complexos metal-acetilacetonatos $[M(\text{acac})_n]$, ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Cr; } n = 2 \text{ ou } 3$); metal-cupferronatos $[M^x\text{Cup}_x]$, ($M = \text{íon metálico; Cup} = \text{N-nitrosofenilhidroxilamina } [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O-}]$) [69] ou carbonilas metálicas [70].

No trabalho de *Jana, N. R.; Chen, Y.; Peng, X., Size-and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach*, [71] relataram um método baseado na pirólise de sais metálicos de ácidos graxos na presença de seus respectivos ácidos livres (ácidos decanóico, esteárico, láurico, palmítico e oléico), em solventes a base de hidrocarbonetos (1-octadeceno (ODE), n-

eicosano, tetracosano e misturas de ODE e tetracosanos), além de reagentes de ativação. Dessa maneira, nanocristais de Fe_3O_4 , na faixa de 3 a 50 nm com formas variáveis, foram obtidos pelo controle da reatividade e concentração dos precursores.

Uma busca por patentes que descrevam métodos de síntese também foi realizada, para observar a relevância desses documentos.

A patente "*Synthesis of magnetite nanoparticles and the process of forming Fe-based nanomaterials*" US20050191231A1 [72] descreve o preparo de nanopartículas de magnetita e outros metais e ferritas, pelo método clássico da termodecomposição, usando como precursor férrico $\text{Fe}(\text{acac})_3$, além de 1,2-hexadecanodiol, ácido oleico, oleilamina e dioctiléter com solvente de alto ponto de ebulição, aquecidos a refluxo por 30 minutos. Seu preparo está restrito a utilização de procedimentos e reagentes em escala de laboratório, ou seja, produção em escala de miligramas a gramas.

A patente "*Nano-sized particles, processes, making, compositions and uses thereof*" US008182786B2 [73] descreve um método simples e reprodutível de preparo de nanopartículas com alta cristalinidade e monodispersas. Baseado em uma variação do método de termodecomposição, este método também está restrito a preparação de pequenas quantidades desses nanomateriais.

A patente "*Process for large-scale production of monodisperse nanoparticles*" US007811545B2 [74] revela um processo de preparo de nanopartículas metálicas, de ligas metálicas e óxidos metálicos simples. Os autores alegam vantagens na simplicidade de preparo, baixo custo e baixo impacto ambiental. Este método possibilita o preparo de nanopartículas monodispersas de alta cristalinidade em quantidades de algumas centenas de gramas. Apesar de poder ser considerado de larga escala do ponto de vista de nanomateriais, a aplicabilidade do método de

termodecomposição para um “*scale-up*” produtivo de nanopartículas esbarra em dificuldades técnicas.

Dessa forma, pode-se perceber que há na técnica termodecomposição, uma carência de processos que viabilizem o “*scale-up*” e a adequação de processos industriais para produção em larga escala de nanopartículas lipofílicas.

2.3.1.1 Uma análise do método proposto por Park [67]

Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals

Este método se baseia na reação *in situ* de FeCl_3 (reagente não-tóxico e barato) e oleato de sódio 95%, gerando o intermediário oleato de ferro III, e sua posterior decomposição térmica em solventes como 1-octadeceno, 1-eicoseno ou trioctilamina. A faixa de tamanho das partículas obtidas está compreendida entre 5 e 22 nm, dependendo da temperatura de decomposição e do tempo de reação. As nanopartículas resultantes podem ser dispersas em diversos solventes orgânicos comuns como ciclohexano, hexano ou tolueno.

Esse método requer várias etapas desde a preparação do precursor até a geração das nanopartículas, sendo necessário um tempo extenso para finalização do processo, portanto, um detalhamento de cada etapa desse método será feito para compreensão desses entraves.

(1) Geração do precursor:

10,8g de cloreto férrico (40 mmol) são colocados para reagir com 36,5g de oleato de sódio (120mmol), em mistura de 80 ml de etanol, 60 ml de água e

140 ml de hexano. Durante 4 horas a reação é mantida entre 70°C – 80°C sob agitação para obtenção do oleato de ferro III. Para remoção do resíduo de cloreto de sódio, é necessário lavar quatro vezes com água, usando funil de separação, que mantêm o oleato de ferro na fase orgânica, sendo possível eliminar o sal contido na fase aquosa. Em seguida, é necessário rotaevaporar o hexano para obtenção do óleo vermelho viscoso (oleato de ferro III) [67].

(2) A etapa de termodecomposição:

36 g do complexo oleato de ferro III (40mmol) e 5,7g de ácido oleico (20mmol) são dissolvidos em 200g de 1-octadeceno à temperatura ambiente. A mistura reacional é aquecida a 320°C e mantida por 30 minutos, levando a uma solução de coloração escura. Após o resfriamento à temperatura ambiente, 500 ml de etanol são adicionados à solução para precipitação dos nanocristais de magnetita, que são separados por centrifugação. Variações no tempo de reação controlam o tamanho das nanopartículas magnéticas recobertas com ácido oleico.

2.3.1.2 Variação do método proposto por Park [67] feita por André Zuin [75]

Durante a pesquisa de doutorado do Dr. André Zuin, desenvolvida no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN – IQ - USP), foi proposto um método de síntese de nanopartículas superparamagnéticas visando aplicação como agente desemulsificante. Basicamente, esse método consiste na substituição dos solventes a base de hidrocarbonetos proposto por Park por biodiesel tratado (BDT), mantendo idêntica a preparação do precursor de ferro III, enquanto a temperatura de termodecomposição é dependente do tipo de biodiesel a ser usado. Segundo o autor,

a presença de ácidos graxos livres no biodiesel é responsável pela redução de uma parte do ferro III para obtenção do óxido Fe_3O_4 . Essa se tornou uma inovação interessante por promover a termod decomposição em um solvente verde e disponível, a menor custo, no mercado de biocombustíveis brasileiro, obtendo nanopartículas supermagnéticas de óxido de ferro recobertas com ácido oleico.

Portanto, devido às características dos nanomateriais almejados, tais como alta cristalinidade, estabilidade, tamanho controlado e dispersabilidade, verificou-se que, o método de termod decomposição pode ser a melhor opção ao desenvolvimento de um processo que seja possível e viável, para sua transferência para uma escala industrial (up scale).

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Desenvolvimento de nanofluidos lipofílicos e sua transferência para escala Industrial

Os estudos foram iniciados fazendo uma análise profunda, sobre o agora chamado Método de Park & Zuin, buscando mapear os entraves desse método para uma produção em grande escala e propor novas rotas para geração de nanofluidos lipofílicos.

Antes de descrever o histórico vivenciado durante o desenvolvimento desse projeto de síntese de nanopartículas magnéticas lipofílicas, é necessário afirmar que, a estruturação, execução e viabilidade do mesmo não foram realizados individualmente. A colaboração do Dr. Sergio Hiroshi Toma (LQSN) foi fundamental e necessária em todas as etapas desenvolvidas no laboratório e na planta industrial, mais do que isso, seus esforços, em conjunto, compreenderam toda a parte de síntese, desenvolvimento, caracterização, levantamento bibliográfico, análise dos resultados para estruturação da patente e geração de amostras em grandes quantidades.

Observação: Alguns detalhes técnicos, tais como nomes, quantidade de reagentes, parâmetros e etapas, serão aqui omitidos ou substituídos por outros termos para proteger a ideia que está em fase de depósito da patente (minuta final).

2.4.1.1 Testando o efeito do Biodiesel sobre a síntese

As amostras de biodiesel vegetal e animal recebidas por nosso laboratório para o desenvolvimento dos testes em bancadas, consistiam de biodiesel derivados da

mamona, soja e sebo de boi. Diversos testes foram feitos variando o biodiesel a ser usado e percebemos que não havia uma reprodutibilidade do método, devido às variadas composições da parte graxa do biodiesel.

Para investigar tal efeito, foi desenvolvido um protocolo para calcular o índice de acidez (IA) presente nessas amostras (Apêndice 2), onde eram determinados o grau de pureza (índice de ácidos graxos livres, índice de acidez e índice de saponificação). O resultado mostrou uma grande variação de uma amostra para a outra e no caso, o biodiesel de soja (BDS) apresentava um índice de acidez de 1,51 mg KOH/g, enquanto o biodiesel de sebo de boi (BDB), após passar por dois processos de destilação simples e molecular, resultou em um produto sensivelmente mais puro, apresentando um índice de acidez de 0,24 mg KOH/g.

Testes em laboratório, confirmaram que o uso do BDS para formação das nanopartículas, estava condicionado a um tratamento prévio do biodiesel com hidróxido de sódio para eliminação dos ácidos graxos livres e recolhendo para uso a fração pesada. Esse processo consiste em uma etapa laboriosa, por envolver filtração em funil de separação, sucessivas lavagens, um longo tempo para a decantação das fases e posterior separação. Por esse motivo, o uso do biodiesel de sebo de boi (BDB) foi o escolhido para uso em nossos testes.

Uma importante modificação no processo foi a adição de um TERMOATIVADOR, junto com o biodiesel. Esse agente redutor, com alto ponto de ebulição, é responsável pela redução de uma parte do ferro III (precursor de ferro), levando a formação do óxido misto de ferro II e III (magnetita). Ao fazermos essa modificação, mais testes foram realizados, variando a quantidade de *termoativador*, até que chegasse a condição ideal para a geração das nanopartículas.

2.4.1.2 Modificando a etapa de preparação do precursor de ferro III

Resolvido o problema sobre o uso de biodiesel e a adição do termoativador, o ponto de ataque agora foi a etapa de preparação do precursor de ferro III. Na descrição dessa etapa, feita ao analisar o método de Park, observaram-se várias dificuldades que inviabilizariam a sua aplicação em um processo industrial, sendo elas listadas na Figura 23.

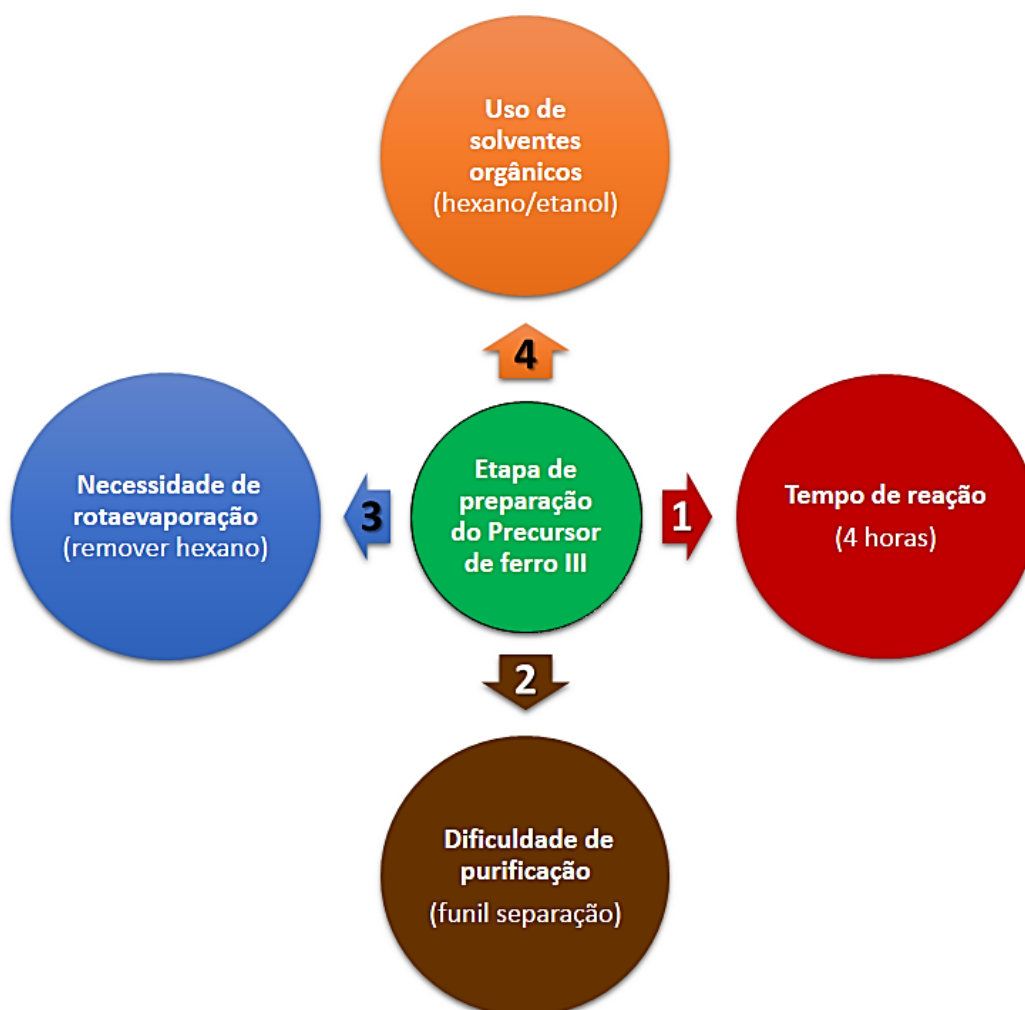


Figura 23. Dificuldades apresentadas na etapa de preparação do precursor – Método Park e Zuin

Portanto, uma nova proposta foi desenvolvida buscando eliminar as etapas mostradas acima e para isso, os estudos nos levaram a uma importante substituição, sendo a troca do ácido oleico pelo ácido esteárico. Conforme pode ser observado na

Figura 24, a diferença estrutural entre esses dois ácidos graxos está em sua cadeia alquil, onde o ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) apresenta uma insaturação entre os carbonos C9 – C10, ao passo que a cadeia do ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) é saturada.

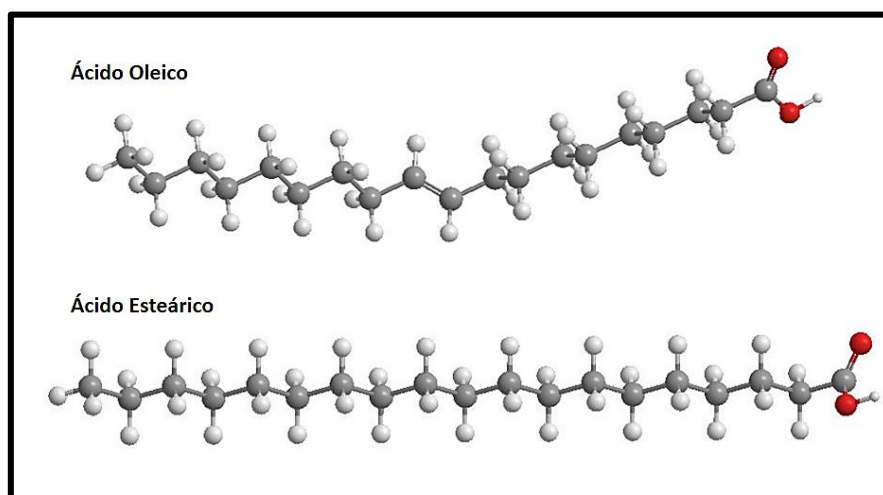


Figura 24. Fórmula estrutural do ácido oleico e do ácido esteárico.

As diferenças entre os dois vão além da sua cadeia estrutural. O uso do estearato de sódio para formação do precursor de ferro III, agora estearato de ferro III, diminui drasticamente o tempo de preparação, já que ao reagir com íon ferro III, esse ácido graxo forma um precipitado de cor laranja e essa reação ocorre em meio aquoso (resolvido item “1” - Figura 23). O precipitado formado permite a remoção do resíduo de NaCl por uma filtração simples, onde o sólido pode ser retido em filtro de papel e levado em seguida para secagem, eliminando o uso de funil de separação e a necessidade de rotaevaporação (resolvidos itens “2” e “3” - Figura 23). O estearato de sódio é solúvel em água a partir de $70^{\circ}C$, facilitando a reação com $FeCl_3$ e o seu precipitado é um sólido, bem diferente do oleato de ferro III que requer uso de solventes orgânicos durante a etapa de preparação e o seu produto final é um óleo avermelhado viscoso (resolvido item “4” - Figura 23).

Essa diferença no estado físico após o processo de purificação do precursor de ferro III é um resultado importante, por ser mais fácil manipular as amostras, durante processos de pesagem, bem como inseri-las no meio reacional. A Figura 25 mostra essa diferença, entre o precursor oleato de ferro III e o estearato de ferro III.

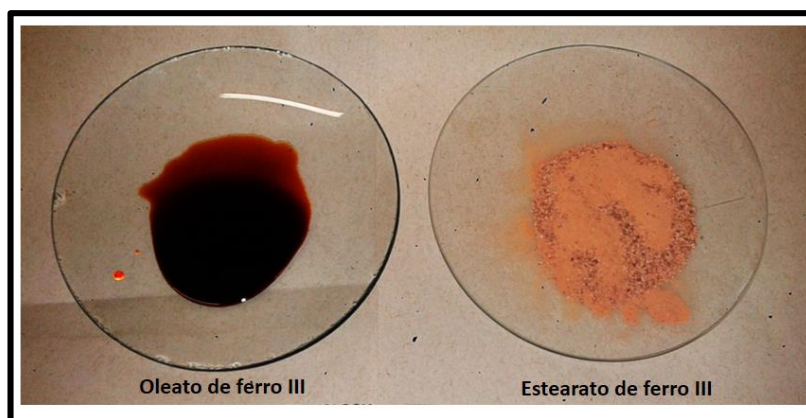


Figura 25. Estados físicos dos precursores de ferro III, ao final do processo de purificação.

O processo de síntese do precursor foi repetido várias vezes, de modo a reunir material suficiente para os ensaios de termodecomposição na fase pré-piloto e avaliar sua reprodutibilidade. Ao final de todos os testes, o material produzido foi juntado em um único recipiente, resultando em aproximadamente 9 Kg de precursor, conforme ilustrado na Tabela 2.

Com as correções feitas no processo acima, a etapa de termodecomposição foi testada várias vezes, fazendo uso do termoativador e do biodiesel de sebo de boi (BDB), até que fosse garantida uma reprodutibilidade do método em laboratório, no intuito de coletar dados e ajustar os parâmetros para o ensaio piloto.

Tabela 2. Quantidade de precursor $[Fe(est)_3]$ sintetizados para ensaios de pré-piloto

Data da síntese	Fe(estearato) ₃ (g)	Rendimento (%)
23/11/2010	47.55	97.9
08/12/2010	367.30	94.5
10/12/2010	287.00	98.2
11/12/2010	279.00	95.6
13/12/2010	277.00	95.0
15/12/2010	286.00	97.2
16/12/2010	1167.00	99.7
17/12/2010	578.00	98.9
20/12/2010	1105.00	94.7
21/12/2010	1145.00	98.0
22/12/2010	552.00	94.6
23/12/2010	274.00	93.9
27/12/2010	1181.00	101.1
28/12/2010	859.00	98.1
29/12/2010	843.00	96.2
Total	~ 9000.00	97.2 ± 2.2

2.4.1.3 Desenvolvendo a etapa de purificação

Durante os testes em laboratório, foi desenvolvido um método de purificação das nanopartículas, para que fosse obtido ao final um material sólido facilmente redispersável em tolueno, biodiesel e outros solventes similares. Para isso, o produto foi precipitado com etanol e transferido para um filtro com Celite, onde o nanomaterial retido na Celite pode ser removido com sucessivas passagens/lavagens com tolueno previamente aquecido. Ao final, o processo de precipitação com etanol é repetido e o material decantado magneticamente, sob ação de uma placa magnética posicionada abaixo do béquer, para remoção do sobrenadante (Figura 26). Em seguida, o produto é levado para secagem, para obtenção do sólido.



Figura 26. Decantação magnética das nanopartículas – processo de purificação.

2.4.1.4 Piloto Industrial para síntese de nanopartículas magnéticas.

A transferência do processo para uma escala industrial, foi realizada com a locação de um reator piloto em uma empresa na cidade de Piracicaba, localizada a 164 Km da capital São Paulo.

A transferência da rota para o piloto industrial não foi feita diretamente, sendo necessário confirmar a reprodutibilidade do método, em ensaios pré-piloto, usando o sistema reacional da empresa. No laboratório dessa empresa, seguidos testes em escala de 2L, 3L e 6L foram realizados várias vezes, atendendo as normas de segurança e principalmente, a necessidade de levantar os parâmetros reacionais, para que fosse autorizado o uso do reator industrial de 1000 Kg. A rota de síntese se mostrou apropriada para essas escalas menores, onde produtos de nanopartículas recobertas com ácido esteárico eram obtidos com as mesmas características e propriedades, daquelas sintetizadas em nosso laboratório do IQ-USP.

Em função do sucesso dos ensaios pré-piloto e o levantamento das condições e parâmetros reacionais, prosseguiu-se com o desenvolvimento do processo na escala piloto. Assim, o processo desenvolvido pode ser subdividido em três etapas: a síntese do precursor, a termodecomposição e a purificação das nanopartículas de magnetita.

Etapa de preparação do precursor – A Figura 27 mostra em detalhes o reator usado no processo de transferência da rota para a escala industrial.

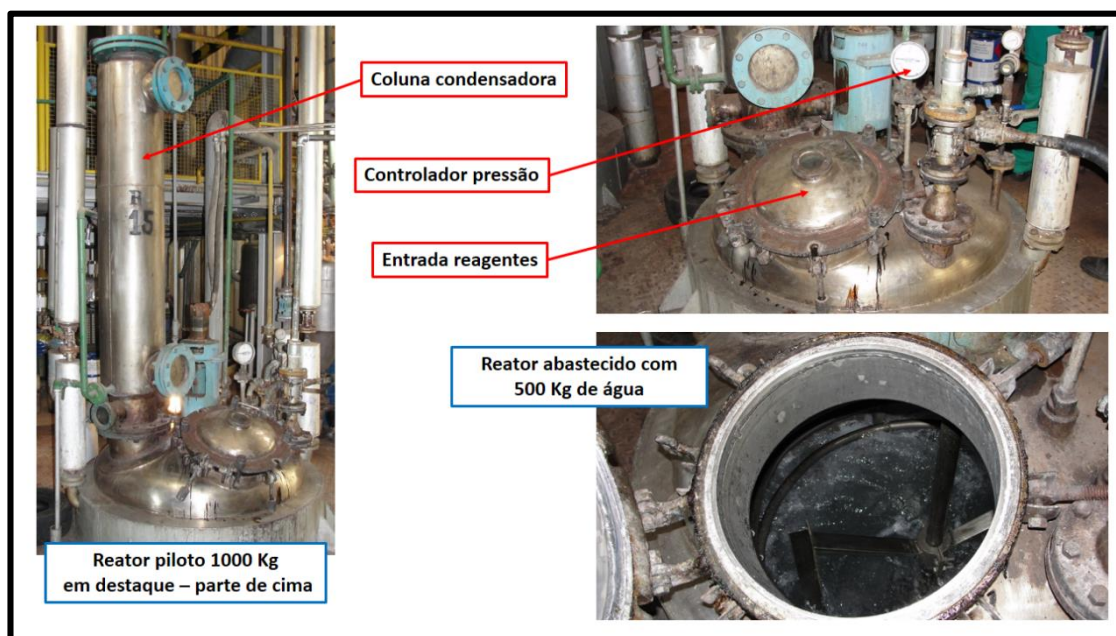


Figura 27. Imagens do reator industrial de 1000 Kg – em detalhes os componentes e o início da etapa de preparação do precursor de ferro.

Inicialmente o reator foi abastecido com água e aquecido para adição do estearato de sódio. Após completa solubilização do ácido graxo, foi adicionado a solução de cloreto de ferro III ao reator. A reação foi mantida até obtermos em suspensão, o precursor de ferro de coloração alaranjada, conforme Figura 28. Durante a etapa de geração do precursor, obtivemos o produto esperado confirmando a viabilidade da primeira fase do processo e a sua produção em grande escala.



Figura 28. Adição dos reagentes e a formação do precursor de ferro.

Em seguida, foi checado todo o sistema para início do processo de filtração, sendo este o ponto de maior dificuldade na execução do piloto industrial. A estrutura e o tipo de filtros disponíveis, foram instalados para atender ao processo industrial da empresa, e nesse caso, os filtros foram projetados para reter uma pequena quantidade de sólido, sendo o líquido filtrado o produto de interesse. No nosso caso, o sólido filtrado era o nosso produto de interesse (Figura 29). Essa comparação ajuda a entender o maior problema encontrado durante o piloto industrial, pois o filtro usado não teve vazão e capacidade de filtrar toda a massa de sólido que era descarregada do reator, saturando rapidamente. Na Figura 30, podemos observar que houve rapidamente uma saturação das 16 placas filtrantes, sendo necessário desmontar todo o filtro para fazer a remoção do sólido. Essa tarefa demandou muito tempo, pela necessidade de serem realizadas várias filtrações para a completa descarga do reator.

Somado a isso, as filtrações não eram eficientes, pois o sólido retido ainda continha uma grande quantidade de água. Esse foi um resultado não esperado.

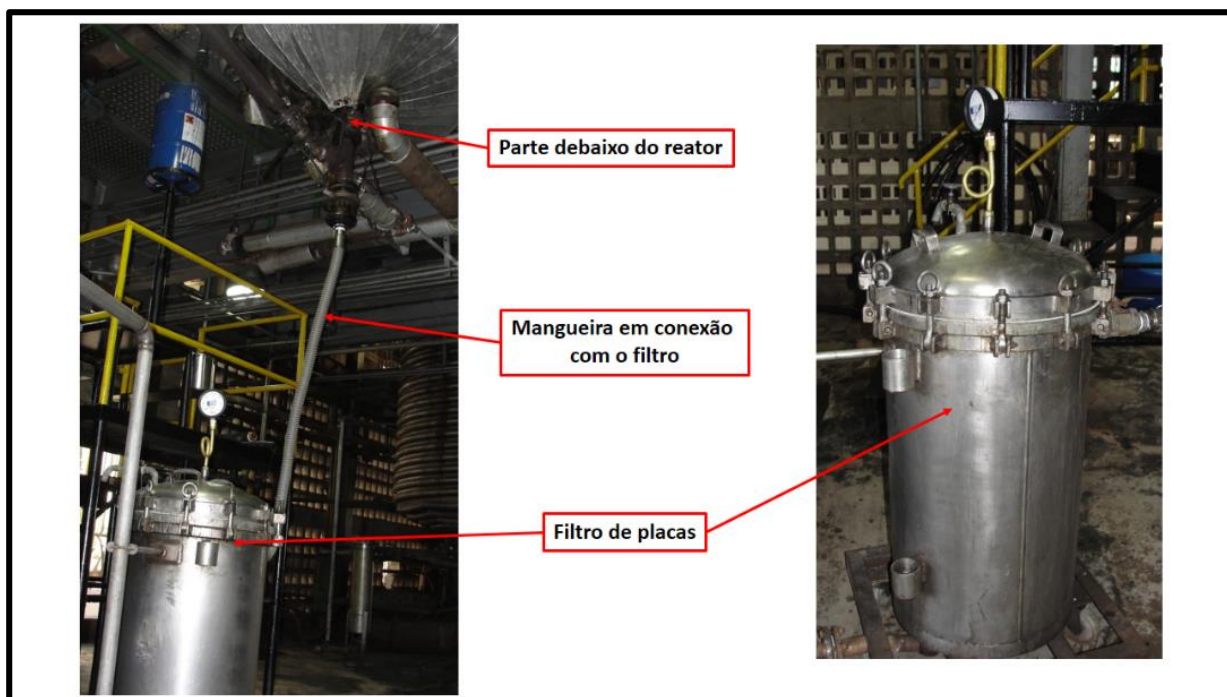


Figura 29. Visão geral do sistema de filtração disponível na empresa.

O precursor, ainda úmido, foi transferido para bandejas metálicas e em seguida acondicionado em uma câmara aquecida com lâmpadas incandescentes, para auxiliar no processo de secagem. Mesmo após uma noite, o sólido permaneceu pastoso devido à grande quantidade de água remanescente (Figura 31).

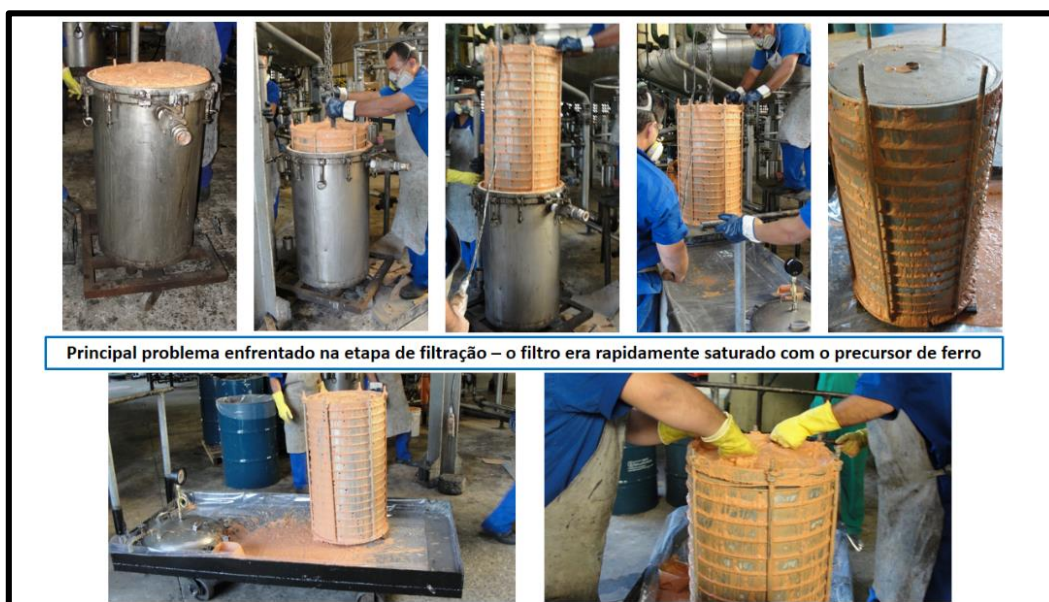


Figura 30. Dificuldades enfrentadas na etapa de filtração. Rápida saturação do filtro e laborioso processo de desmontagem e montagem do sistema de filtração.

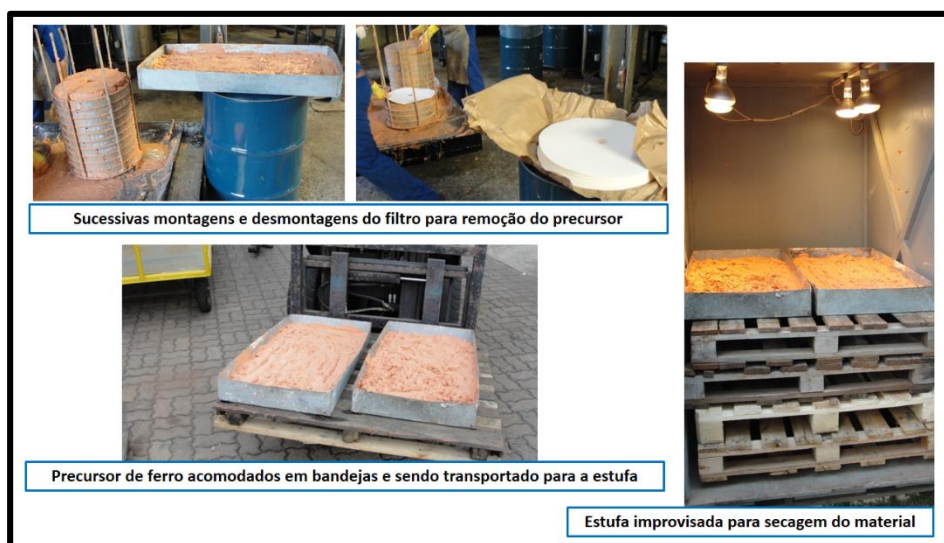


Figura 31. Retirada de placa por placa para remoção do precursor, acomodação e secagem do precursor de ferro.

Etapa de termodecomposição do Estearato de Ferro III em BDB - Apesar das dificuldades no preparo do precursor, optou-se por dar continuidade ao processo de preparação das nanopartículas magnéticas no reator piloto. Devido ao alto teor de água no precursor (pasta) este foi carregado no reator e procedeu-se a remoção de água através do aquecimento do mesmo, onde 144 L de água foram retiradas com

esse processo. Ao fim, carregou-se o reator com biodiesel de sebo de boi (BDB) e iniciou-se o seu aquecimento até 150 °C. Em seguida, foi adicionado o termoativador e a temperatura da mistura foi elevada até 220 °C para termodecomposição e mantida por 30 minutos (Figura 32).

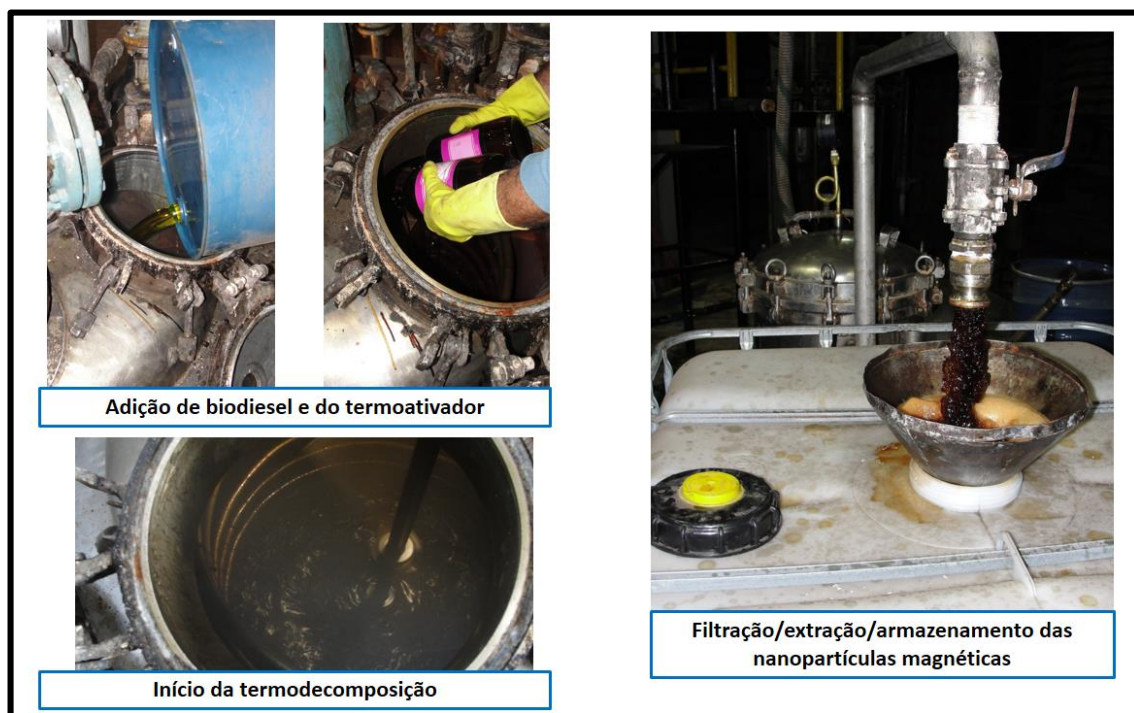


Figura 32. Detalhes da etapa de termodecomposição para geração das nanopartículas e posterior filtração

Etapa de filtração - Após a etapa de termodecomposição, o sistema foi resfriado para adição de etanol e Celite, e a mistura resultante foi filtrada no mesmo sistema de filtração de placas descrito anteriormente. Em seguida, o reator foi carregado com tolueno e aquecido a aproximadamente 80°C. Esse solvente foi circulado pelo filtro, para remoção das nanopartículas retidas na celite e em seguida, a dispersão resultante foi acondicionado em 2 bombonas de 50 kg (Figura 32).

2.4.1.5 Avaliação do ensaio piloto

Nesta tentativa foi obtido um baixo rendimento obtido no processo de produção de nanopartículas na escala piloto, devido principalmente à presença de água no precursor. Isso ocasionou uma incerteza na estequiometria. A presença de impurezas no BDB, pode ser sido responsável pela grande quantidade de borra residual gerada. Entretanto, esse ensaio industrial foi de fundamental importância para o desenvolvimento posterior da tecnologia de produção de nanopartículas magnéticas, pois permitiu identificar os principais gargalos do processo. A etapa de separação/purificação do precursor de ferro III foi, sem dúvidas, a mais crítica em termos de processo, que foi agravada pela ineficiência do sistema de filtração utilizado, deixando claro a necessidade de desenvolvimento de uma rota alternativa ou a compra de um equipamento de filtração adequado (filtro prensa ou centrífuga).

Em suma, o resultado desse piloto industrial foi bastante instrutivo, pois permitiu compreender quais foram os entraves e problemas encontrados, além da formação pessoal adquirida com este tipo de desenvolvimento. Essa experiência vivenciada dentro do setor industrial fez com que retornássemos para o laboratório para estudar e modificar o processo, aperfeiçoando-o.

Em função das dificuldades descritas acima, foi realizado um esforço para adaptação/adequação do processo de preparação do precursor às características das instalações. Alguns ensaios foram realizados no sentido de gerar um processo que facilitasse a separação do precursor da fase aquosa, de preferência por decantação.

Em testes realizados em laboratório, verificamos que a adição de um solvente permite a agregação do precursor e a separação de fase. Essa separação elimina o

uso de filtros, pois o resíduo de cloreto de sódio e água poderia, por exemplo, ser descartado por uma saída na parte de baixo do reator, além de permitir sucessivas lavagens do sólido. A Figura 33 mostra o processo de sifonação sendo usado para remoção da água salina residual.



Figura 33. Novo processo de preparação do precursor de ferro III, que promove a separação de fases, eliminando a etapa de filtração – possibilidade de retirada do resíduo por debaixo do reator

O novo processo, acima descrito, possibilita a preparação do precursor sólido, purificado e praticamente seco, por decantação e/ou filtração muito mais simples. Além disso, a diminuição dos volumes de solventes, água por exemplo, utilizados neste novo processo possibilita a preparação de uma maior quantidade do precursor por batelada.

O segundo problema enfrentado foi a variabilidade da composição do biodiesel em função do lote e da origem do mesmo. Uma análise da amostra do biodiesel usado no ensaio piloto (realizado após o teste piloto) mostrou que este era inadequado ao

processo de termodecomposição devido à presença de uma grande quantidade de voláteis abaixo de 200 °C, alta acidez e alto teor de insaponificáveis. Estes resultados certamente comprometeram o teste piloto, pois, o fornecimento de biodiesel com especificações adequadas é fundamental para viabilizar a fabricação das nanopartículas por este método.

Assim, uma outra alternativa encontrada foi o uso de óleo mineral como solvente de alto ponto de ebulição para a etapa de termodecomposição. Neste caso, foram obtidos bons rendimentos e resultados bastante reprodutíveis, mantendo-se as características de tamanho e de dispersão das amostras de nanopartículas de magnetita preparadas por termodecomposição em biodiesel. Este atualmente é o método de preparo das amostras de nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com ácido esteárico.

2.4.2 Caracterização das nanopartículas superparamagnéticas recobertas com ácido esteárico (NPMag@STA)

Uma amostra de nanofluido magnético foi preparada pela dispersão dos nanomateriais obtidos nos ensaios pré-piloto. De acordo com o histograma de medidas dos tamanhos das partículas obtido por espalhamento dinâmico de luz (DLS), a amostra é constituída por monodispersões de nanopartículas de Fe_3O_4 com tamanhos médios de 17 nm (Figura 34). O alto grau de homogeneidade da amostra é uma das características mais importantes destes nanomateriais, tendo em vista que nesta faixa de tamanho, pequenas alterações de diâmetro podem modificar significativamente suas propriedades magnéticas, particularmente as propriedades superparamagnéticas. O tamanho médio das nanopartículas nessa amostra, encontra-se dentro da faixa de tamanho típico de nanopartículas de magnetita, que apresentam propriedades superparamagnéticas. Cabe observar ainda que, os diâmetros medidos por DLS consideram a camada de solvatação das nanopartículas (solvente e capa). Logo, espera-se que os tamanhos sejam maiores que as medidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão (MET), que mede apenas o tamanho do núcleo de magnetita.

De fato, as medidas de distribuição de tamanho obtidos por MET da amostra, mostram partículas com tamanhos médios de $7,9 \pm 1,8$ nm (Figura 35). O resultado obtido por MET apresenta melhor correlação com o tamanho do núcleo magnético (Fe_3O_4) da partícula, sendo portanto mais adequados para realizar as correlações com as propriedades magnéticas, como as medidas de susceptibilidade magnética e as curvas de histerese. Assim também, as imagens obtidas por MEV (Figura 36) indicam diâmetros menores que 10 nm, correlacionando com as informações obtidas por

microscopia eletrônica de transmissão. O comportamento magnético da amostra foi avaliado utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante. As curvas de susceptibilidade magnética da amostra foram medidas em campo de saturação de 20 kOe. A curva de histerese da amostra numa varredura cíclica de campo magnético de +20kOe a -20kOe, retornando a +20kOe, é mostrada na Figura 37. Pode-se observar um perfil de resposta típico de um material superparamagnético, com magnetização de saturação de 61 emu g⁻¹ e ausência de coercitividade.

A espectroscopia no infravermelho é usada para interpretar e confirmar o recobrimento da superfície da partícula pelo ácido esteárico. A Figura 38 mostra os espectros do ácido esteárico e da NPMag@STA, onde bandas referentes ao estiramento $\nu\text{CH}_{\text{alif}}$ na região de 2916 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹ no espectro do ácido graxo estão presentes também no espectro da NPMag@STA. Bandas do estiramento νCOO em 1703 cm⁻¹ aparecem deslocadas para menores números de onda, no espectro da nanopartícula, confirmando a coordenação pelos grupos carboxílicos do ácido esteárico. No espectro da NPMag@STA uma banda em 582 cm⁻¹ referente ao estiramento $\nu\text{Fe-O}$ indica a formação no núcleo de óxido de ferro. A difração de raios X de pó contribuem na elucidação da fase presente no núcleo da nanopartícula e neste caso, os picos observados no difratograma da NPMag@STA se correlacionam com aqueles observados no banco de dados para o núcleo de magnetita (Figura 39).

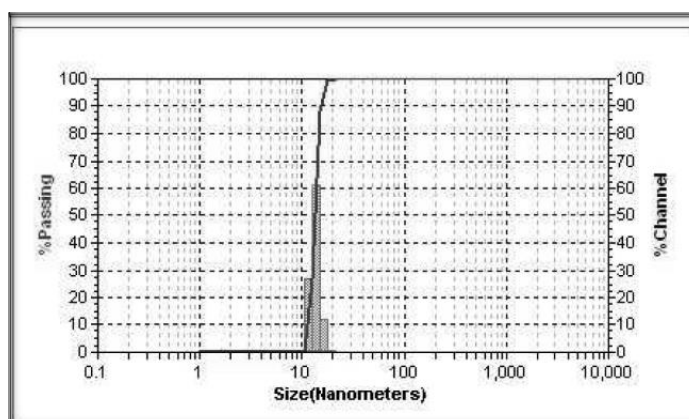


Figura 34. Histograma de tamanho médio das NPMag@STA obtido por DLS.

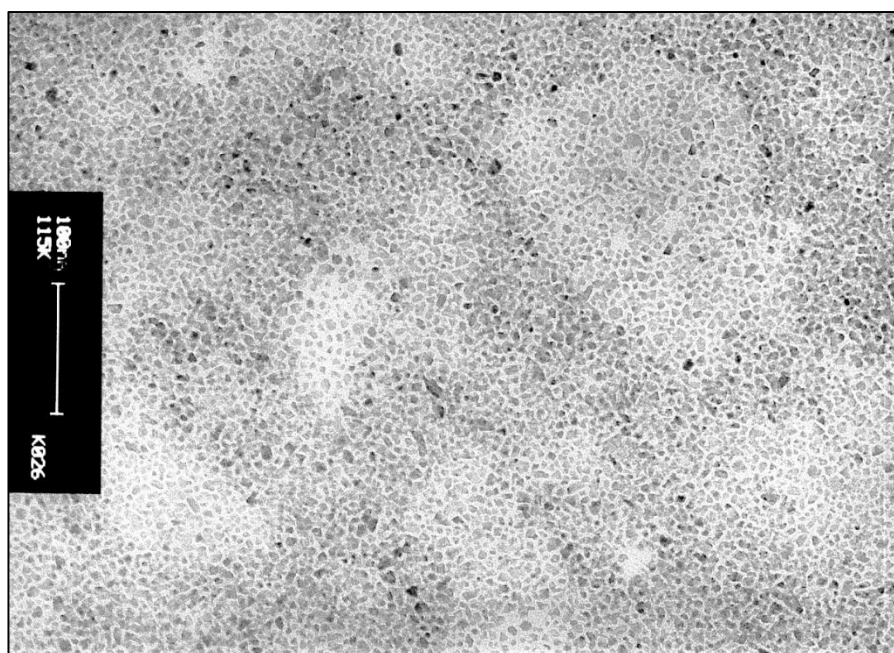


Figura 35. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da NPMag@STA

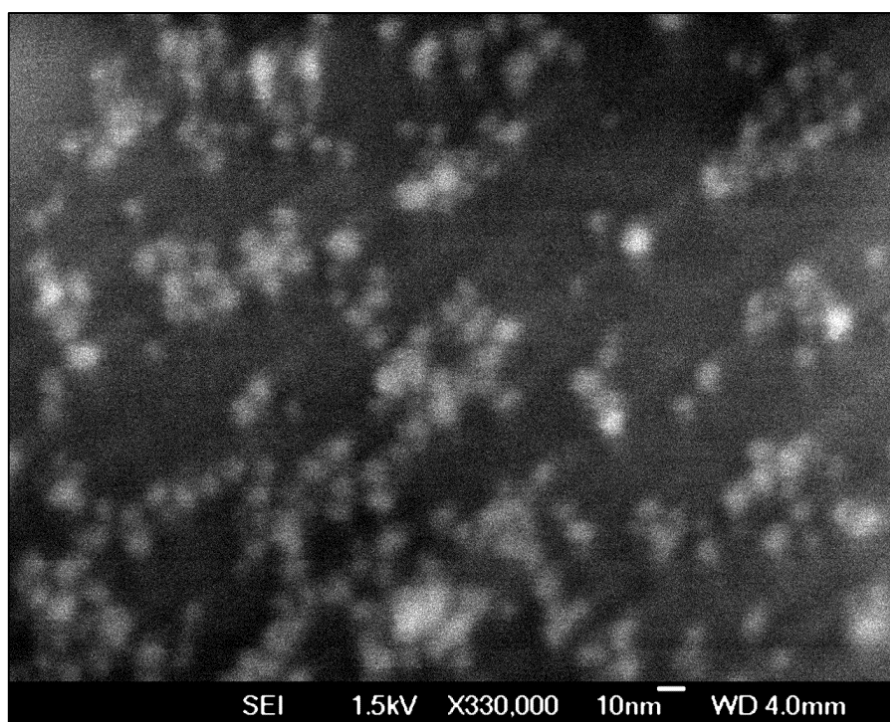


Figura 36. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da NPMag@STA

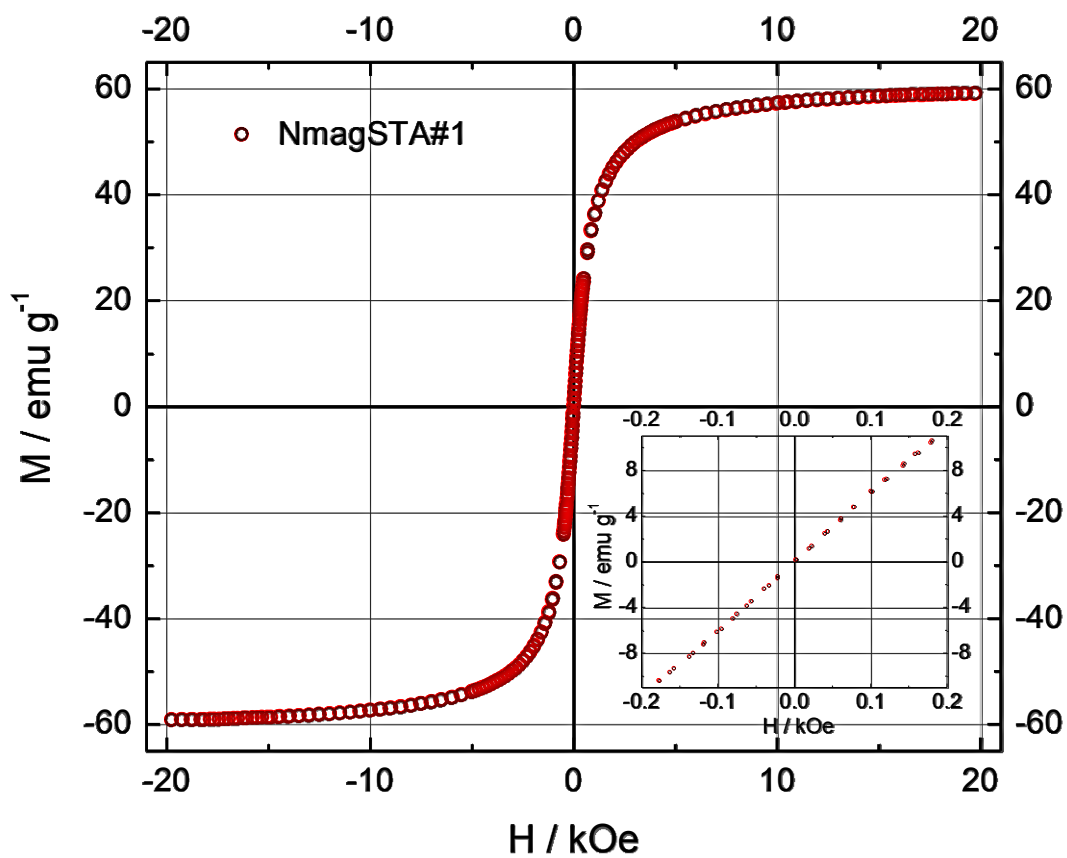


Figura 37. Curva de histerese observada para a NPMag@STA

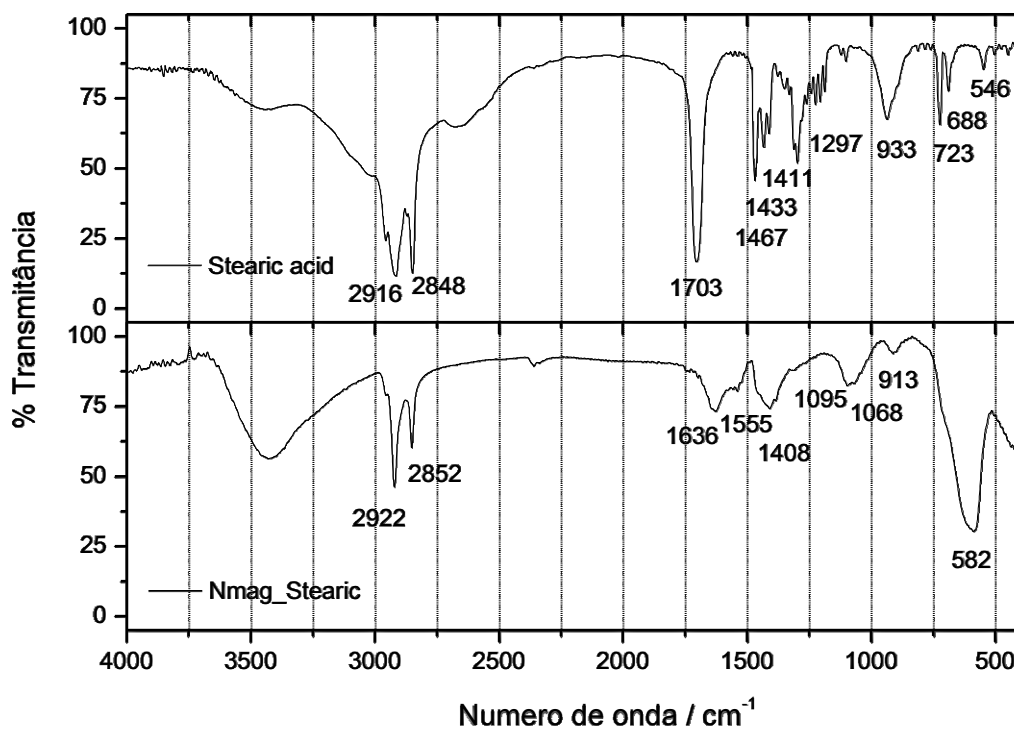


Figura 38. Espectro de Infravermelho do ácido esteárico (superior) e da NPMag@STA (inferior)

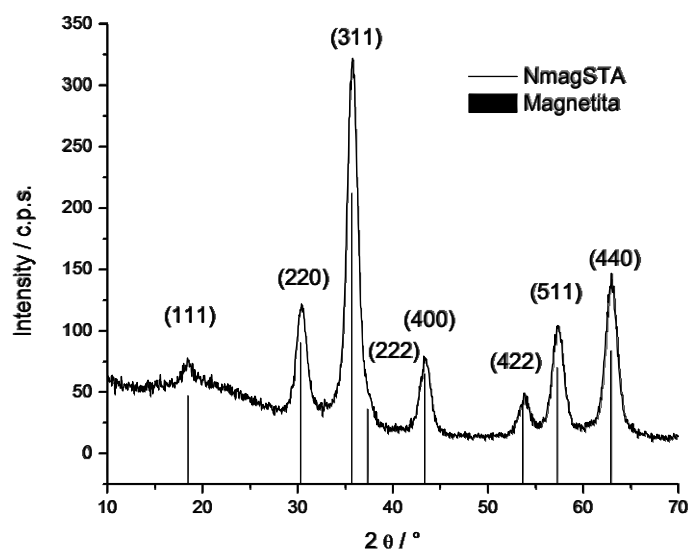


Figura 39. Difratoograma de raios-X de pó obtido para a NPMag@STA

O principal resultado obtido com esses desenvolvimentos foi a confirmação de um método para a produção de nanopartículas, onde o processo desenvolvido durante este projeto, permite a produção desses nanomateriais de forma mais simples e viável economicamente, se comparada aos métodos relatados na literatura.

Este desenvolvimento agrega valor e importância ao projeto, pois diversos testes foram realizados em reatores de 10 litros, confirmando a reprodutibilidade, viabilidade e segurança na produção desse nanomaterial, com boa distribuição de tamanho e esses resultados indicam que é viável a transferência desse processo para escalas maiores. Como resultado, em 2012, foram produzidos aproximadamente 500g como amostra para teste na Petrobrás e aproximadamente 1 Kg de nanopartículas superparamagnéticas foi apresentado na feira de inovação tecnológica da USP (USPiTec 2012).



Figura 40. (Esquerda) Reator de 10 litros em uso no LQSN para produção de amostras. (Direita) Amostra contendo aproximadamente 500 g de nanopartículas enviada à Petrobrás

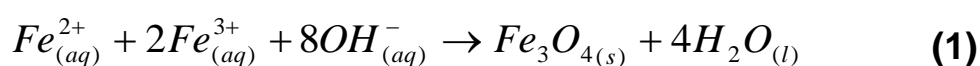
Nota 1: Os testes realizados na Petrobrás com as amostras enviadas não fazem parte dos resultados deste trabalho, porque foram usados na composição dos dados da patente e são sigilosos, logo serão apresentados no próximo capítulo, novos estudos que mostram uma proposta de aplicação desses nanomateriais no setor de recuperação de óleo.

Nota 2: A lista de equipamento utilizados na caracterização das amostras, encontra-se no Apêndice 1.

2.4.3 Desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese de Nanopartículas Hidrofílicas, via reação de co-precipitação

2.4.3.1 Aspectos Teórico sobre os Métodos de Co-precipitação

O método de co-precipitação é o processo mais simples de geração de nanopartículas em grandes quantidades, e por ser realizado em meio aquoso, requer baixas temperaturas. Basicamente, a rota mais comum envolve a reação entre sais de ferro II e III (proporção 1:2) em meio alcalino sob atmosfera inerte (N₂). O seu arranjo experimental carrega um pouco de complexidade, pois a transferência da base para o meio reacional, contendo os íons de ferro, é feita por diferença de pressão, usando o gás nitrogênio na transferência da solução alcalina. Sob essas condições, instantaneamente ocorre a formação da magnetita, conforme equação 1 e a manutenção da atmosfera inerte durante toda a síntese, evita a oxidação do óxido.



O diâmetro das partículas pode ser ajustado e/ou controlado com a adição *in situ* de agentes estabilizantes iônicos, tais como citrato, hidróxido de tetraalquilamônio que promovem a estabilização via repulsão eletrostática, evitando fenômenos de agregação. A limitação desse processo de síntese se deve ao fato de que o crescimento dos cristais está condicionado a fatores cinéticos, que promovem duas fases bem distintas, que é a nucleação e o crescimento dos nanocristais. O diagrama de LaMer mostrado na Figura 41 explica esse processo de crescimento [76].

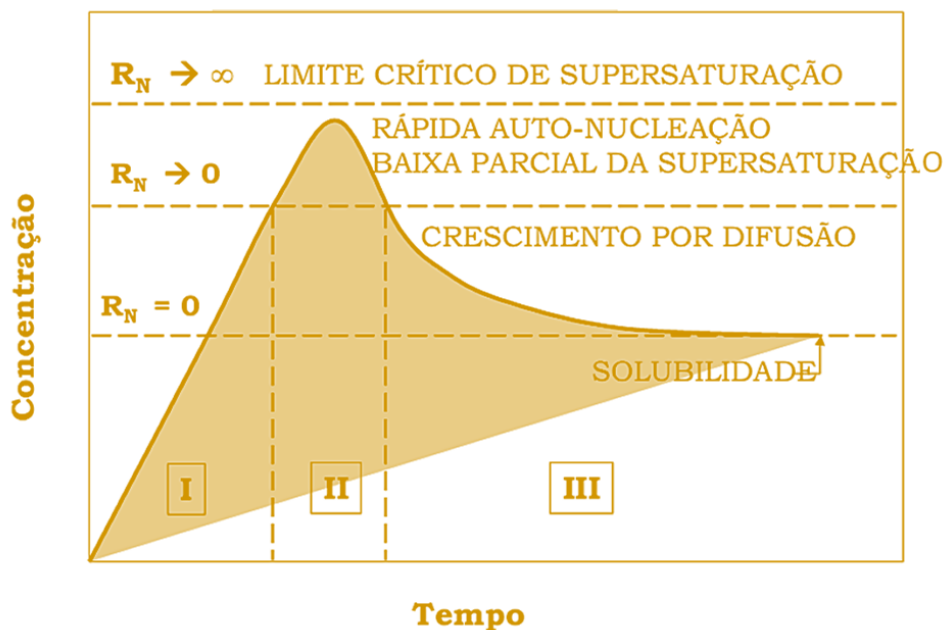


Figura 41. Diagrama de Lamer e Dinegar – Nucleação e crescimento de nanopartículas

O processo de nucleação somente é observado quando a condição de supersaturação é atingida e neste momento uma “explosão” muito rápida, chamada de nucleação, ocorre no meio reacional, desencadeando o crescimento dos germens devido a difusão do soluto até a superfície dos mesmos. A homogeneidade das nanopartículas está condicionada ao crescimento por igual e ao mesmo tempo desses germens. A Figura 42 ilustra o processo de dissolução e crescimentos desses germens. As zonas mais escuras representam locais onde há maior densidade de íons e nesse caso, a mudança de tamanho ocorre devido a liberação ou absorção de íons em sua interface, que permanecem na interface até atingir seu equilíbrio local.

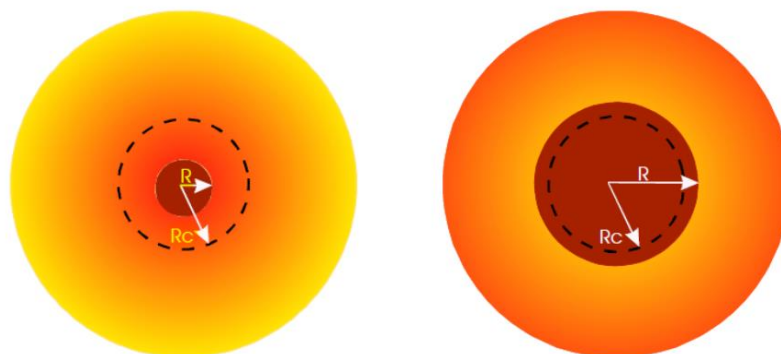


Figura 42. Dissolução e crescimento dos nanocristais.

Esses íons que chegam a interface são absorvidos pela partícula, que por sua vez, cresce, aumentando seu raio (R). Esse processo contínuo de realimentação de íons na interface, é conhecido como amadurecimento de Ostwald (“*Ostwald ripening*”), ou “*coarsening*”, onde a todo momento a partícula se redissolve, ou seja, os nanocristais de raios menores se redissolvem, liberando íons para alimentar os maiores [77]. Esse processo, obviamente alarga a distribuição de tamanhos, sendo esses os fatores nas sínteses de co-precipitação.

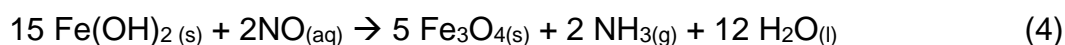
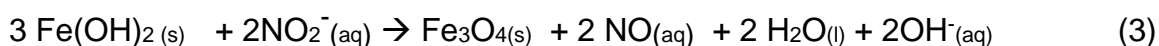
Nessa etapa da síntese, os processos como “*coarsening*” e agregação podem competir com a nucleação e o crescimento, modificando a distribuição de tamanho do sistema. Para produzir nanopartículas monodispersas, o processo de nucleação deve ser rápido enquanto o processo de crescimento deve ocorrer lentamente. Assim, os núcleos de todas as espécies se formam simultaneamente sem nucleação subsequente das partículas menores.

Por isso, o controle dos parâmetros reacionais tais como pH da solução, temperatura de reação, tempo decorrido desde a adição da base, velocidade de agitação, concentração dos íons e o tipo de base usada, podem ser ajustados para controlar o tamanho e a forma das nanopartículas.

A versatilidade de métodos de co-precipitação pode ser vista em um grande número de publicações na literatura, e isso pode ser explicado pela ampla possibilidade de funcionalização das nanopartículas após ou *in situ*, que podem ser desenvolvidas com essa rota [53, 58, 59, 78-86].

Um método de síntese chamou a nossa atenção por não fazer uso direto de uma mistura de sais de ferro, mas sim, de sulfato ferroso em meio alcalino, tendo o íon nitrato como agente oxidante, para geração *in situ* do ferro III [87]. Essa mudança é significativa em dois aspectos, o primeiro econômico, devido a diferença de preço

entre FeCl_2 (R\$ 478,00 – 25g) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (R\$145,00 – 250g) [88] e o segundo, no arranjo experimental. No procedimento original, de acordo com Sugimoto, *et al*, [87] são geradas nanopartículas sem recobrimento e a formação das nanopartículas magnéticas esféricas se deve à atuação do nitrato de potássio como agente oxidante, em meio alcalino. Quando ocorre a mistura das duas soluções (solução contendo ferro II + solução alcalina com o agente oxidante), é formado inicialmente um precipitado gelatinoso verde, característico da formação de hidróxido ferroso $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ que desencadeia a série de reações mostradas nas equações 2, 3 e 4.



Este procedimento, ainda mais simples, foi o ponto de partida para o desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese de nanopartículas magnéticas, onde em nossos estudos, buscamos gerar na superfície, uma funcionalização que confira estabilidade e proteção ao núcleo e que também permita desenvolver estudos de aplicação.

2.4.4 Desenvolvimento e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Recobertas com Capa Polimérica Complexante

Durante os estudos, um histórico de desenvolvimento e aperfeiçoamento do método de *Sugimoto, T.; Matijević, E., Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels*, [87] foi desenvolvido em laboratório. Alterações na concentração de reagentes, modificação e adequação do arranjo experimental entre outros parâmetros foram testadas diversas vezes, a fim de compreender a dinâmica de geração de nanopartículas magnéticas via reação de coprecipitação, usando sulfato ferroso. Agentes estabilizantes tais como, hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) e hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) foram usados nas sínteses na tentativa de controlar o tamanho, mas em todos os casos, partículas com diâmetros maiores que 200 nm eram obtidas nesses testes.

Portanto, foi lançada uma proposta de síntese para contornar esse problema, onde se passou a estudar o efeito gerado no tamanho das partículas com a presença *in situ* de polímeros hidrofílicos, antes da geração dos núcleos de magnetita. O objetivo é que, o crescimento dos núcleos ocorresse em um ambiente confinado, desse modo, garantiríamos o controle do tamanho e ao mesmo tempo funcionalizaríamos as partículas para aplicação ou dispersão em meio aquoso. Testes promissores foram obtidos usando alguns polímeros, tais como poliestirenosulfonato, polivinilacrílico e carboximetilcelulose (CMC).

Sabe-se que as nanopartículas poliméricas apresentam uma grande vantagem em relação às demais nanopartículas, pois suas propriedades físico-químicas podem ser controladas de acordo com a composição do(s) monômero(s) constituinte(s) e isso

tem despertado grande interesse nas áreas de nanobiomedicina, buscando incorporar polímeros biocompatíveis às nanopartículas magnéticas [89, 90].

2.4.4.1 Carboximetilcelulose (CMC) – A motivação

A CMC é um éter de celulose aniônico (Figura 43), solúvel em água e de importância como agente floculante, sendo empregado também como transportador de drogas e espessante na indústria de alimentos e cosméticos. A motivação econômica está no fato desse polímero ser usado como aditivo (agente viscosificante) em fluidos a base de água para perfuração de poços de petróleo, contribuindo para a formação de rebocos na parede do poço, minimizando as perdas por filtração [91].

As propriedades físico-químicas da CMC dependem do grau de substituição (DS), grau de polimerização (DP), uniformidade da substituição e pureza do produto. O DP é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica; quanto maior DP, maior o peso molecular e a viscosidade do polímero. O DS é definido como o número médio de grupos carboximéticos substituídos por unidade monomérica e a solubilidade da CMC é função direta do grau de substituição [92].

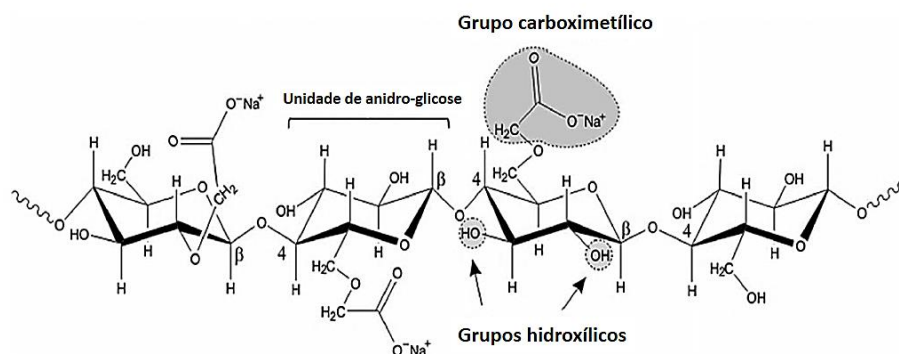


Figura 43. Representação esquemática da Carboximetilcelulose (CMC).

A CMC foi usada em nossos desenvolvimentos como agente estabilizante, controlando o crescimento das nanopartículas durante a reação, bem como agregando a superfície das mesmas grupos carboxílicos e características hidrofílicas que são importantes para as aplicações de interesse.

2.4.4.2 Parte Experimental

A metodologia desenvolvida acontece em duas etapas bem definidas. A primeira consiste em solubilizar previamente o polímero (CMC) em água. Já a segunda, consiste em produzir as nanopartículas magnéticas *in situ*, usando a solução previamente preparada na primeira etapa como meio reacional.

Preparo da solução de CMC: A aparelhagem utilizada conta com uma manta de aquecimento, um balão de 3 vias (1000mL), um agitador mecânico, uma cabeça de *claisen* e um condensador fixado em uma das vias da cabeça de *claisen*. Sobre a outra via, foi fixado um termômetro para controle da temperatura. Para o preparo da solução estoque 7,5 g de CMC são solubilizados em 1 L de água destilada. A adição do polímero deve ser feita gradativamente, mantendo sob agitação e controlando a temperatura entre 50°C-60°C até completa solubilização. Em seguida, a solução estoque de CMC foi armazenada.

Aparato experimental: A Figura 44 mostra a disposição dos equipamentos usados na síntese das nanopartículas magnéticas recobertas com CMC – NPMag@CMC.



Figura 44. Arranjo experimental usado na síntese da NPMag@CMC

2.4.4.3 Metodologia de síntese das Nanopartículas Magnéticas

200 mL da solução estoque de CMC foi transferida para o balão de 3 vias e iniciou-se a agitação (200 rpm) e o aquecimento até a temperatura atingir 85°C. Em seguida, uma solução previamente preparada de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,9 g em 80 mL de água) foi adicionada ao sistema reacional e a agitação foi elevada para 600 rpm. Essa nova solução foi mantida sob aquecimento e agitação durante 15 min. No balão de 2 vias foram adicionados 1,7 g de KOH e 0,035 g de KNO_3 em 20mL de água. A solução foi aquecida em banho de glicerol (85°C) e adicionada no balão de 3 vias (1000mL) por diferença de pressão. Após a adição da solução contendo a base e o agente oxidante, a reação foi mantida por 30 minutos a 600 rpm de agitação.

Quanto à purificação do material sintetizado: 50 mL do fluido produzido foram transferidos para um béquer e em seguida adicionado 75 mL de acetona, mantendo a agitação até que houvesse a floculação do material. Na sequência, procedeu-se à decantação magnética das nanopartículas para descarte do sobrenadante. O procedimento foi repetido mais duas vezes e o material sólido levado a estufa (~90°C) até completa secagem. O processo de solubilização em água, foi feito usando um banho de ultrassom para desagregar o sólido e em seguida, um brando aquecimento que promove a completa solubilização da NPMag@CMC em água.

2.4.4.4 Histórico do desenvolvimento e uma revisão da literatura

Essa metodologia de síntese passou por diversas modificações que nos levaram a um aperfeiçoamento de todas as etapas e isso foi crucial para garantir a reprodutibilidade. Apesar do sistema reacional mostrado acima parecer ser complexo em sua montagem, a necessidade de padronizarmos a injeção da solução alcalina contendo o agente oxidante no meio reacional, fez com que usássemos a diferença de pressão para inserir rapidamente tal solução no meio reacional. Pois somado a isso, a injeção a quente dessa solução garante uma rápida nucleação, nos levando a uma maior homogeneidade de tamanhos das nanopartículas. Uma outra modificação foi com relação ao tempo de reação para a formação do complexo Fe-CMC, antes da injeção da solução contendo KOH e NaNO_3 . Percebemos que, antes que ocorra a formação dos núcleos de magnetita, a presença desse complexo garante que a oxidação ocorra dentro desse ambiente confinado, controlando o tamanho das partículas durante o seu crescimento.

De posse dessa metodologia pré-definida e reproduzível foi possível estudar o controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas magnéticas, produzidas por essa rota, fazendo uso de CMC com diferentes graus de substituição (DS). A Tabela 3 mostra as características das carboximetilceluloses usadas na geração das nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

Tabela 3. Características físico-químicas dos polímeros (CMC's) utilizados nas sínteses

	CMC (1)	CMC (2)	CMC (3)	CMC (4)
Mw (g.mol⁻¹)	90000	250000	250000	Sem especificação
DS	0,7	0,9	1,2	Sem especificação
Marca	Aldrich	Aldrich	Aldrich	Synth

Outro ponto motivacional é a pequena quantidade de publicações científicas que envolvem a síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com a carboximetilcelulose. Foram encontrados apenas 12 (doze) trabalhos relevantes que reportam esse sistema biocompatível e multifuncional.

Sivakumar, B.; Aswathy, R. G.; Nagaoka, Y.; Suzuki, M.; Fukuda, T.; Yoshida, Y.; Maekawa, T.; Sakthikumar, D. N., Multifunctional carboxymethyl cellulose-based magnetic nanovector as a theragnostic system for folate receptor targeted chemotherapy, imaging, and hyperthermia against cancer, [93] descreveram neste trabalho, o desenvolvimento de um nanovetor biocompatível e multifuncional baseado em nanopartículas magnéticas funcionalizadas com carboximetilcelulose para aplicação em quimioterapia, imageamento e hipertermia contra câncer. A síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada por co-precipitação dos sais de ferro (II) e

ferro (III) sob atmosfera inerte, a 80°C. Após a confecção das nanopartículas, à CMC, que reagiu previamente com o ácido fólico e 1% em massa de CaCl₂, foram adicionadas as nanopartículas magnéticas resultando na formação de um fluido magnético.

Luna-Martínez, J. F.; Reyes-Melo, E.; González-González, V.; Guerrero-Salazar, C.; Torres-Castro, A.; Sepúlveda-Guzmán, S., Synthesis and characterization of a magnetic hybrid material consisting of iron oxide in a carboxymethyl cellulose matrix, [92] desenvolveram um material híbrido que consiste em um filme seco de carboximetilcelulose decorado com nanopartículas magnéticas de 4nm de tamanho médio. Este material híbrido magnético foi sintetizado em duas etapas. Primeiramente, o precursor híbrido foi sintetizado a partir de duas soluções; uma solução de CMC e outra de FeCl₂. O segundo estágio consistia em tratar o precursor com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) sob condições alcalinas.

Eltouny, N. A.; Ariya, P. A., Fe₃O₄ Nanoparticles and Carboxymethyl Cellulose: A Green Option for the Removal of Atmospheric Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and o-Xylene (BTEX), [94] investigaram neste trabalho, a interação de gases como benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno (BTEX) com nanopartículas magnéticas estabilizadas com carboximetilcelulose. A síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada por co-precipitação de sais de ferro (II) e ferro (III) sob atmosfera inerte, à 85°C.

Virkutyte, J.; Varma, R. S., Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization, [95] escreveram um “*review*” resumando o uso de copolímeros e homopolímeros biocompatíveis e biodegradáveis para a produção de nanopartículas metálicas estáveis, seletivas e ambientalmente corretas para as aplicações desejadas. Dentre

os polímeros estudados, foram destacados os copolímeros de bloco, PLGA, PLSL e polissacarídeos, como a carboximetilcelulose, a Quitosana e o Dextran. Em relação à síntese com a CMC, a metodologia engloba a produção das nanopartículas magnéticas por micro-ondas (100°C, 5min).

Chang, P. R.; Yu, J.; Ma, X.; Anderson, D. P., Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles, [96] estudaram a ação de 3 (três) polissacarídeos (amido solúvel, CMC e ágar) individualmente como estabilizantes durante a síntese de nanopartículas magnéticas para melhorar a estabilidade, a biocompatibilidade e a biodegradabilidade. Em relação à síntese das nanopartículas magnéticas, o método usado faz uso dos sais $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para geração das nanopartículas e posterior funcionalização.

Outros trabalhos também relatam o uso da carboximetilcelulose na fabricação de nanoestruturas [97-103], tendo em sua maioria o uso de sais de ferro em meio alcalino, sob atmosfera inerte, para geração das nanopartículas.

A partir desse estudo bibliográfico é possível afirmar que a metodologia proposta nesse projeto é inovadora, barata e simples em relação as já existentes na literatura.

2.4.4.5 Caracterização e discussão dos resultados

Na discussão dos resultados, a nomenclatura CMC(1) refere-se a carboximetilcelulose com grau de substituição (DS) igual a 0,7, CMC(2) – DS = 0,9, CMC(3) – DS = 1,2 e a CMC(4) é o polímero adquirido da marca Synth que não traz especificações do fabricante, conforme Tabela 3, mostrada acima.

O primeiro conjunto de caracterização traz as medidas de tamanho das nanopartículas feita por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Pelos resultados obtidos (Figura 45), nota-se uma correlação entre os diâmetro das nanopartículas e o grau de substituição do polímero, ou seja, quanto maior o grau de substituição do polímero utilizado, menor o tamanho médio obtido pela distribuição gaussiana. Essa diminuição está associada a formação do complexo Fe-CMC e também ao maior número de grupos carboxílicos no polímero que promove um melhor controle de tamanho, durante o crescimento dos núcleos no processo de nucleação, por gerar um ambiente confinado. Pelo histograma em (d), percebe-se que a CMC (4) não se mostra eficiente no controle de tamanhos das nanopartículas.

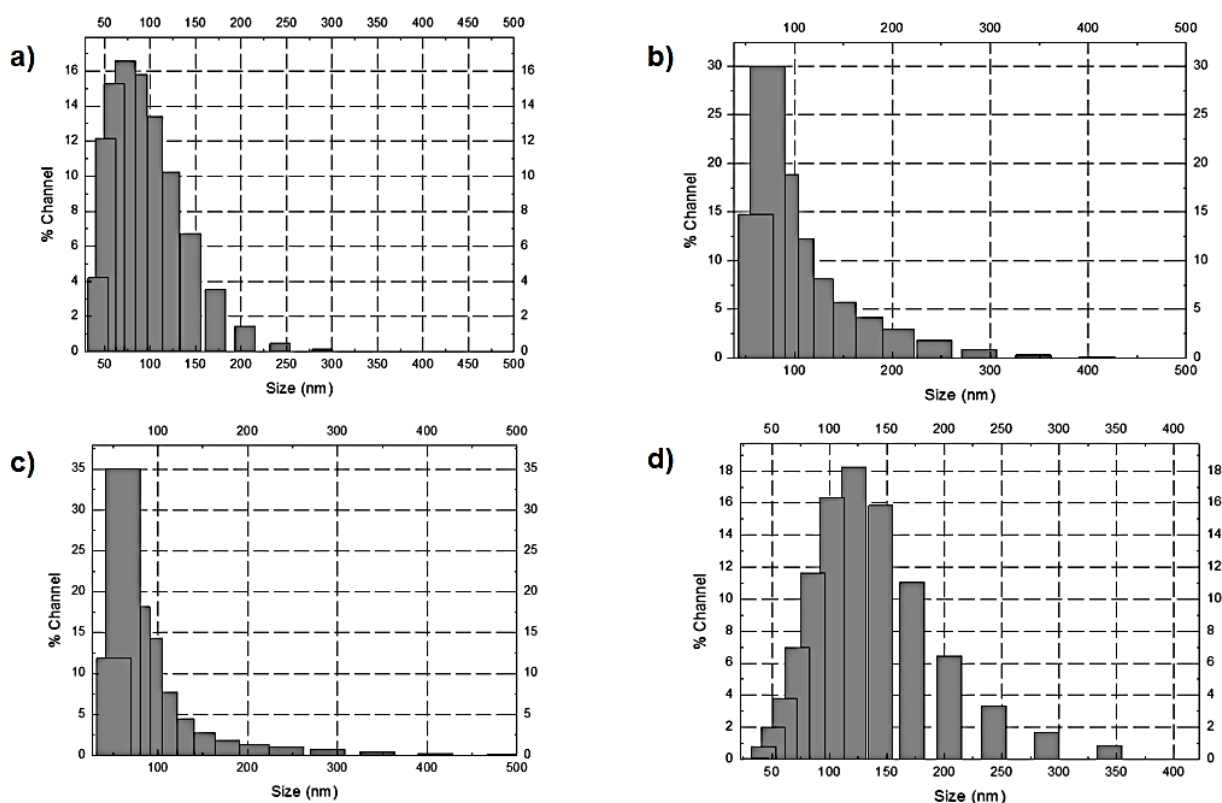


Figura 45. Gráficos obtidos por DLS representando a distribuição média dos tamanhos das nanopartículas magnéticas. (a) Método usando a CMC (1); Diâmetro médio = 81nm. (b) Método usando a CMC (2); Diâmetro médio = 72,1. (c) Método usando a CMC (3); Diâmetro médio = 63nm. (d) Método usando a CMC (4); Diâmetro médio = 130,3nm.

Entretanto, essas informações não se mostram muito eficientes, pois a técnica de espalhamento consideraria, também, polímeros enovelados e agregados. Assim, análises por microscopia são essenciais no estudo de tamanho e morfologia das nanopartículas.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho auxilia na interpretação da camada polimérica usada no recobrimento das nanopartículas. As medidas foram realizadas em pastilhas de KBr, 64 varreduras acumulativas, nos softwares OPUS® e ORIGIN® 8.0. A Figura 46 mostra os espectros no infravermelho dos quatro tipos de nanopartículas magnéticas com CMC.

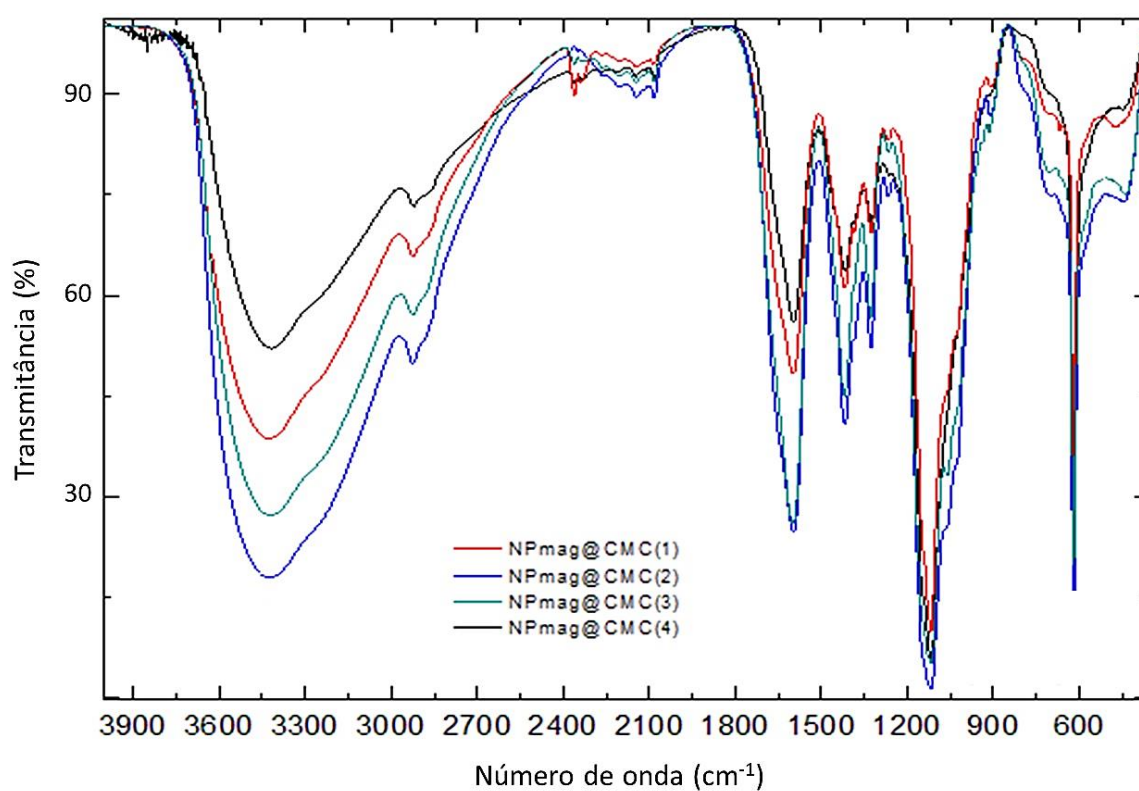


Figura 46 Espectros na região do infravermelho para os quatro tipos de NPmag@CMC

Os espectros (Figura 46), mostram tipicamente, para a CMC, uma banda forte em 3436cm^{-1} referente ao estiramento νOH e o ombro em 2920cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação CH (νCH). Uma forte banda em 1597cm^{-1} pertence ao estiramento do carboxilato ($\nu_{\text{assim}}\text{COO}^-$) [102]. Por fim, observa-se no espectro uma banda em 582cm^{-1} referente ao estiramento $\nu\text{Fe-O}$ que indica a presença do núcleo de óxido de ferro.

Em relação ao tipo de complexação entre o carboxilato e o metal pode-se afirmar que ela pode ocorrer de quatro maneiras [102]: quelato, monodentado, bidentado, ponte bidentada ou por interação iônica. A separação entre o estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carboxílicos pode ser usado para identificar o mecanismo de ligação. Se a interação é monodentada, a diferença está entre $200 - 320\text{cm}^{-1}$. Se a interação é bidentada, a diferença é menor que 110cm^{-1} . Se a interação é em ponte bidentada, a diferença está entre $140 - 190\text{cm}^{-1}$. No presente trabalho, o delta calculado foi de 212cm^{-1} ($\nu_{\text{sim}}\text{COO}^- = 1385\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{assim}}\text{COO}^- = 1597\text{cm}^{-1}$). Isso nos permite afirmar que a interação é do tipo monodentado.

Os picos característicos da CMC, reportado por Lii et al; [104] serviram para estabelecer uma comparação entre os picos característicos da NPMag@CMC, reportado no presente trabalho.

As análises termogravimétricas (DTA/TGA) nos auxiliam a interpretar o comportamento da amostra, devido as variações de massa durante um intervalo de aquecimento, sob atmosfera inerte.

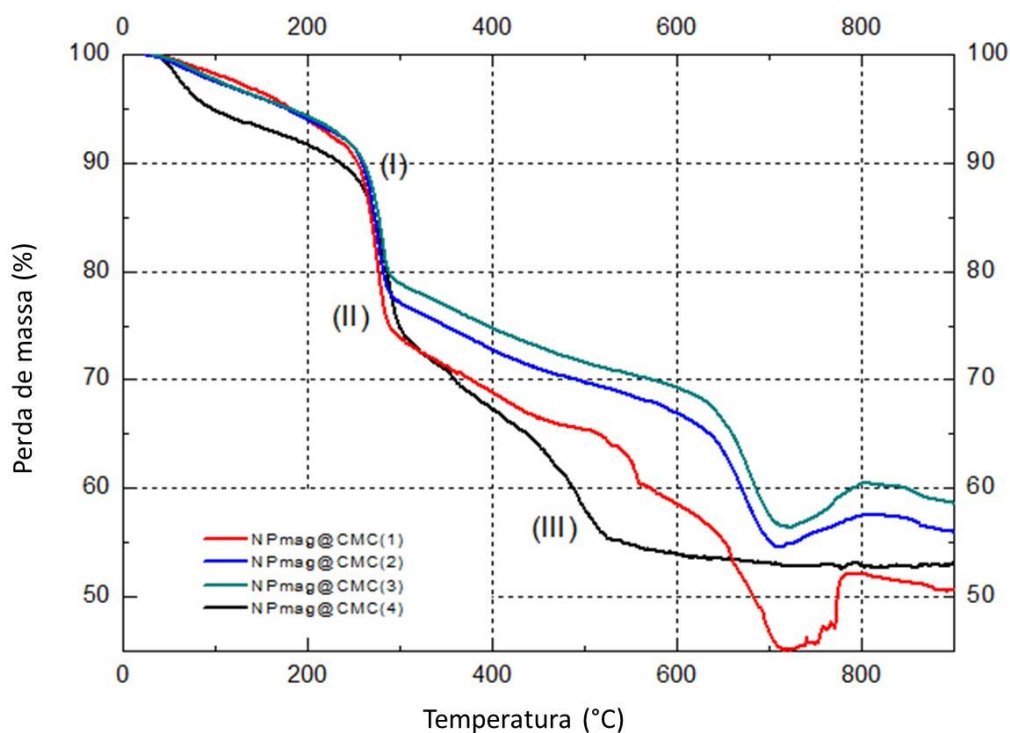


Figura 47 Gráfico de perda de massa (TGA) das NPmag@CMC em função da temperatura.

A Figura 47 mostra a análise por TGA das nanopartículas recoberta com carboximetilcelulose. As análises do eventos foram feitas em comparação com dados de referência observados em outros trabalhos [105, 106] e isso nos auxilia a interpretar os processos físico-químicos que ocasionam perda de massa durante o aquecimento. O primeiro processo, por volta de 80°C, teve uma perda de massa de 8,6% para a NPMag@CMC (1), 8,2% para a NPMag@CMC (2), 7,8% para a NPMag@CMC (3) e 12% para a NPMag@CMC (4) referente a eventos de desidratação

A segunda parte, e a mais importante, diz respeito aos processos de descarboxilação, por volta de 300 °C. A perda de massa foi de 16,5% para a CMC (1), 14,2% para a CMC (2), 12,7% para a CMC (3) e 13,7% para a CMC (4), bem inferiores aos 38,5% referentes à CMC livre, observados em estudos preliminares. De acordo com Sadeghi et al; [106], esse evento se deve às descarboxilações e decomposição da celulose, que envolvem, dentre alguns fatores, a desidratação intramolecular,

rearranjos conformacionais, formação de grupos carbonílicos e carboxílicos, formação de monóxido e dióxido de carbono ou mesmo formação de carbonáceos decorrentes da combustão. Esse resultado é de extrema importância e mostra que uma menor quantidade de carboxilatos sofrem decomposição, o que provavelmente pode ser atribuído ao fato de uma parte deles estarem complexados com o núcleo de óxido de ferro, logo, somente os grupos carboxílicos livres estarão participando do processo de descarboxilação. Outro ponto a ser observado e que reforça essa hipótese, é o fato de que, quanto maior o grau de substituição do polímero, menor é a quantidade de massa perdida.

Em relação à terceira etapa que prossegue com um pico até 700 °C, as perdas de massa são coerentes quando comparadas com às da CMC livre (estudos preliminares). Perdeu-se 14,3% para a NPMag@CMC (1), 11,9% para a NPMag@CMC (2), 12,1% para a NPMag@CMC (3) e 19,3% para a NPMag@CMC (4). Esse terceiro processo pode ser continuação dos processos de decomposição da CMC, com volatilização e oxidação da cadeia, levando à formação de carbonatos, por exemplo [105]. Importante destacar que em temperaturas bem altas, um aumento de massa pode acontecer devido à formação de óxidos ou de carbono que pode se depositar sobre o material, dependendo da atmosfera usada durante a análise.

A Figura 48 mostra o comportamento das amostras, em uma análise por DTA, caracterizada pelos eventos endotérmicos e exotérmicos que são observados durante o aquecimento.

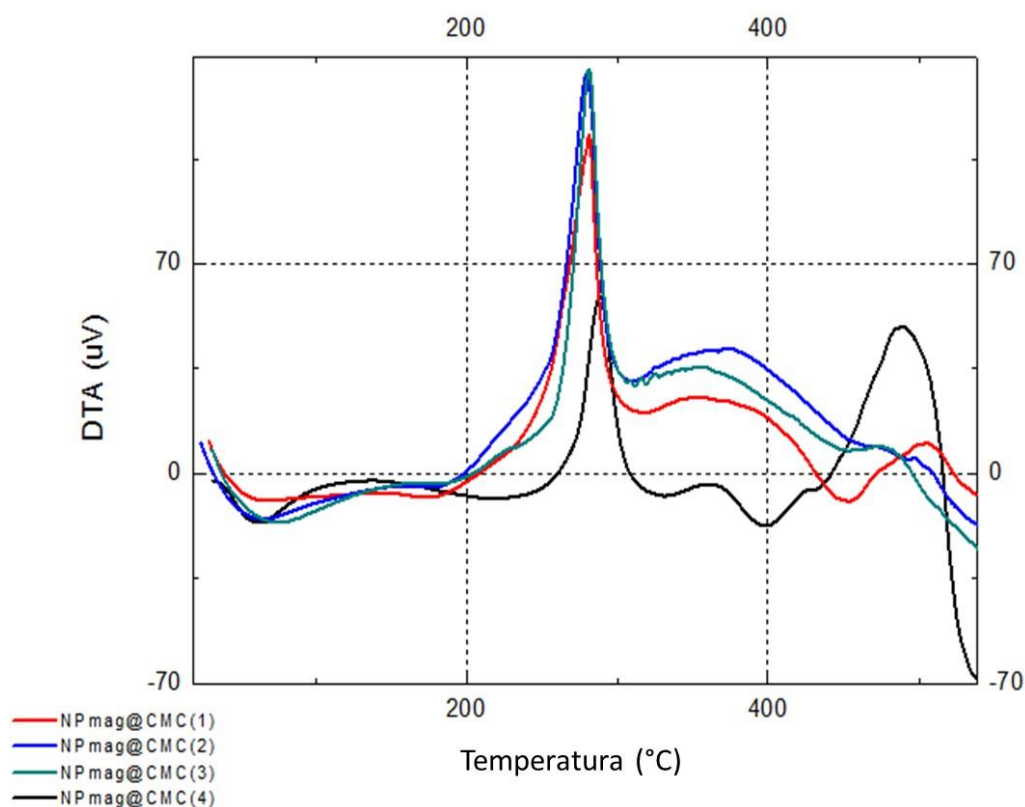


Figura 48. Gráfico DTA para todas NPmag@CMCs sintetizadas.

A partir dos gráficos obtidos, é possível destacar alguns aspectos importantes. Os dois primeiros processos (endotérmico e exotérmico respectivamente) acontecem da mesma maneira para todas as amostras. O primeiro, envolvendo absorção de energia devido ao processo de desidratação ($\Delta H > 0$) e, o segundo, a descarboxilação, que envolve liberação de energia, decorrente da quebra de ligações químicas ($\Delta H < 0$).

A partir de 350°C aproximadamente, *Dunlop, D. J.; Özdemir, Ö., Rock magnetism: fundamentals and frontiers*; [107] sugerem que as transformações estruturais dos óxidos de ferro acontecem da magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) até a hematita (Fe_2O_3) passando por estruturas hidratadas, os denominados oxihidróxidos de ferro ($\alpha\text{FeOOH} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{FeOOH} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) em temperaturas próximas a 400°C. Portanto, propõe-se que os perfis das NPmag@CMCs, evidenciado pela ligeira queda em aproximadamente 450°C, seja decorrente da evaporação de tais águas de

coordenação dos oxihidróxidos de ferro e o posterior pico exotérmico, sendo uma possível alteração da estrutura da hematita.

As análises feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos auxilia a interpretar a morfologia das nanopartículas, assim como, confirmar o diâmetro médio real do núcleos, que devem apresentar tamanhos menores do que aqueles observados na análise por DLS. A partir desse ponto, análises por microscopia da NPmag@CMC(4) não serão apresentadas, pois, de acordo com as caracterizações anteriores, esse material apresenta diâmetros bem maiores que os demais (via DLS) não sendo desejável para nossas aplicações, além de um perfil/comportamento anômalo nas análises TGA/DTA.

Sabemos que há uma limitação da técnica de microscopia eletrônica de varredura com relação a resolução das imagens em magnificações muito grandes. Mesmo assim, essa era a técnica disponível e de fácil acesso durante o projeto, uma vez que o uso de microscópios eletrônicos de transmissão não foi possível durante nossos estudos.

Na Figura 49 observamos uma diferença de contraste entre o fundo (ilhas de ouro) do porta amostra e as nanopartículas. Nesta amostra as NPMAg@CMC (1) aparentemente possuem morfologia um pouco irregular, estando elas com um tamanho médio de aproximadamente 34,0nm.

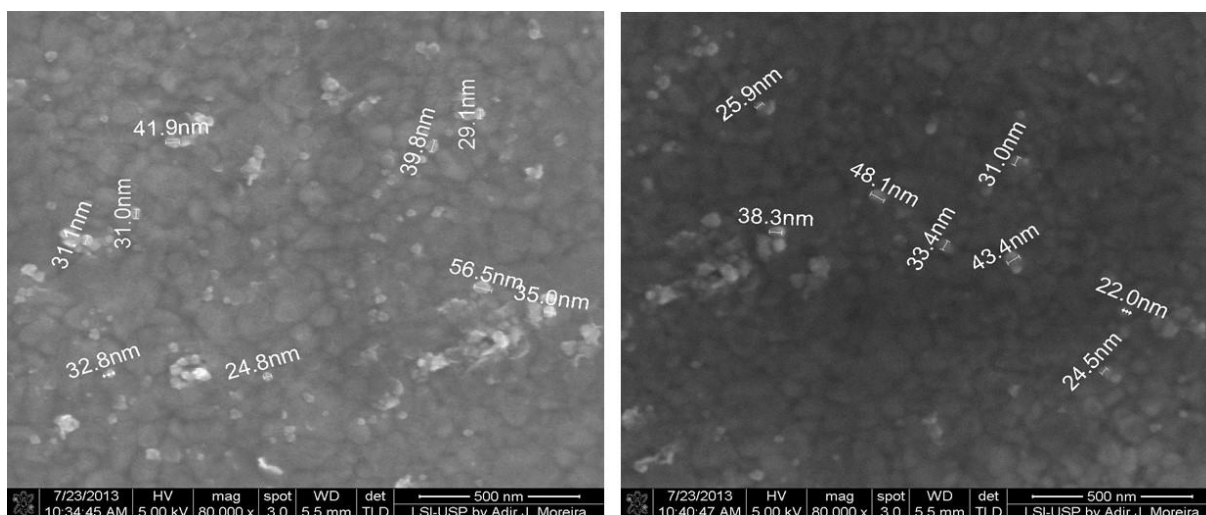


Figura 49. Imagens obtidas por SEM da NPMag@CMC(1).

A Figura 50 foi obtida para a NPMag@CMC (2) usando uma suspensão mais concentrada e por isso, percebe-se alguns aglomerados gerados pelos polímeros. O tamanho médio obtido foi de 26,0nm e uma morfologia esférica.

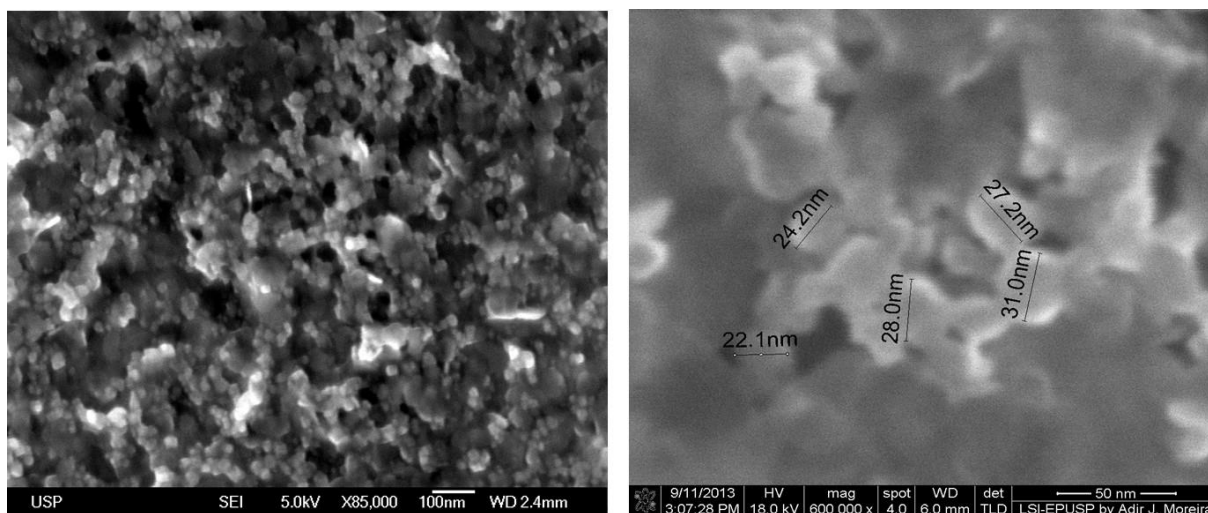


Figura 50 Imagens obtidas por SEM da NPMag@CMC(2).

As melhores imagens foram obtidas para a NPMag@CMC(3), conforme Figura 51. Observa-se que as nanopartículas são homogêneas e apresentam morfologias bem definidas, com um diâmetro médio de 19,0 nm. Esse resultado correlaciona com o que já havia sido observado para a CMC (3) que possui maior grau de substituição

(DS-1,2), onde, novamente, é observada a relação entre um maior DS e menor diâmetro das partículas, sendo atribuído ao maior número de grupos carboxílicos que auxiliam na estabilização e controle do tamanho.

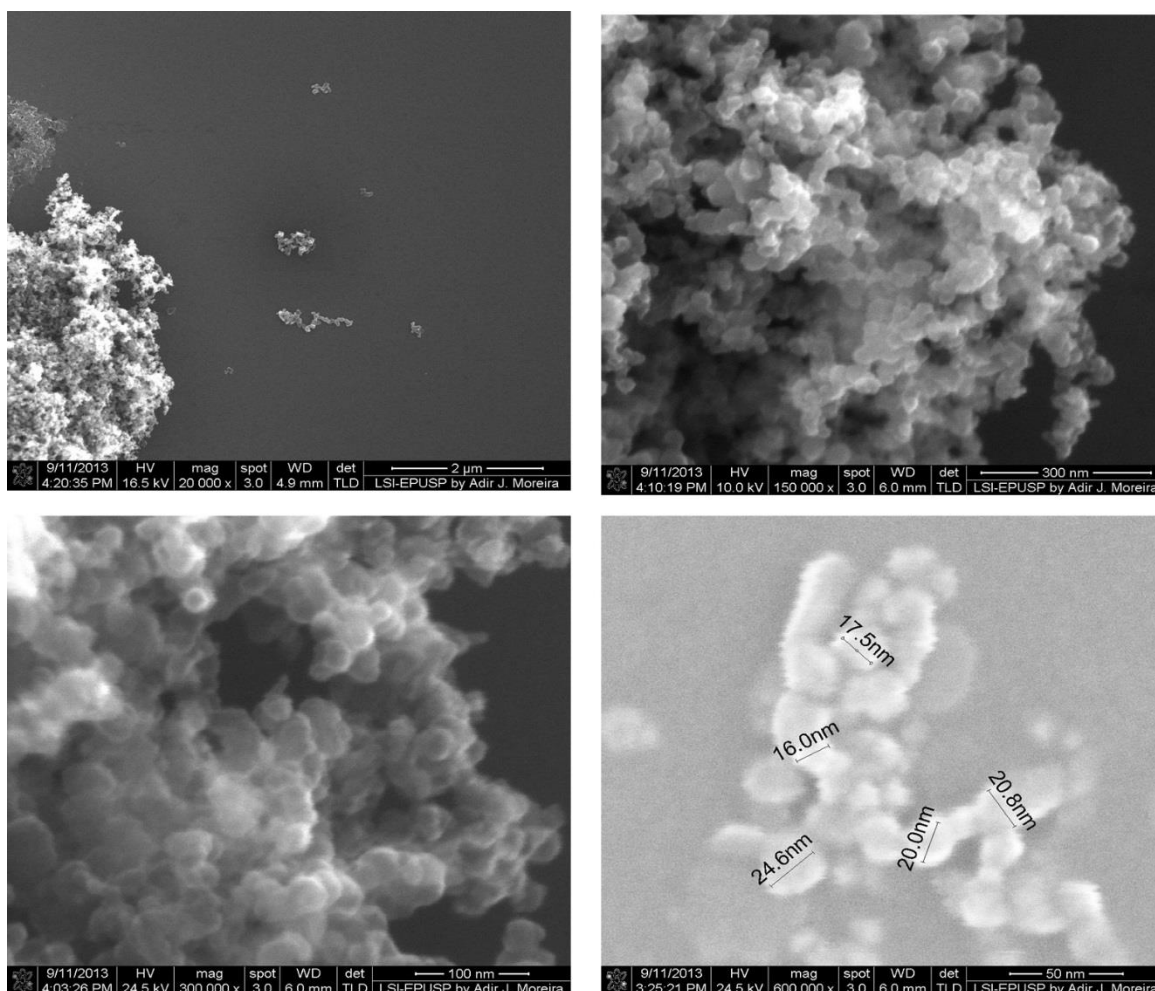


Figura 51. – Imagens obtidas por SEM das NPMag@CMC(3).

O comportamento magnético das amostras foi avaliado utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As curvas de susceptibilidade magnética foram medidas em campo de saturação de 20 kOe. Foram observados baixos valores de magnetização de saturação para as três amostras, o que pode ser atribuído a alta contribuição em massa gerada pela presença do polímero no recobrimento das partículas. Obteve-se para a NPMag@CMC (1) uma magnetização de saturação (M_{sat})

de $4,52 \text{ emu.g}^{-1}$, para NPMag@CMC (2) $6,65 \text{ emu.g}^{-1}$ e para NPMag@CMC (3) uma M_{sat} de $7,75 \text{ emu.g}^{-1}$ conforme observado na Figura 52 e todas elas apresentaram um comportamento superparamagnético.

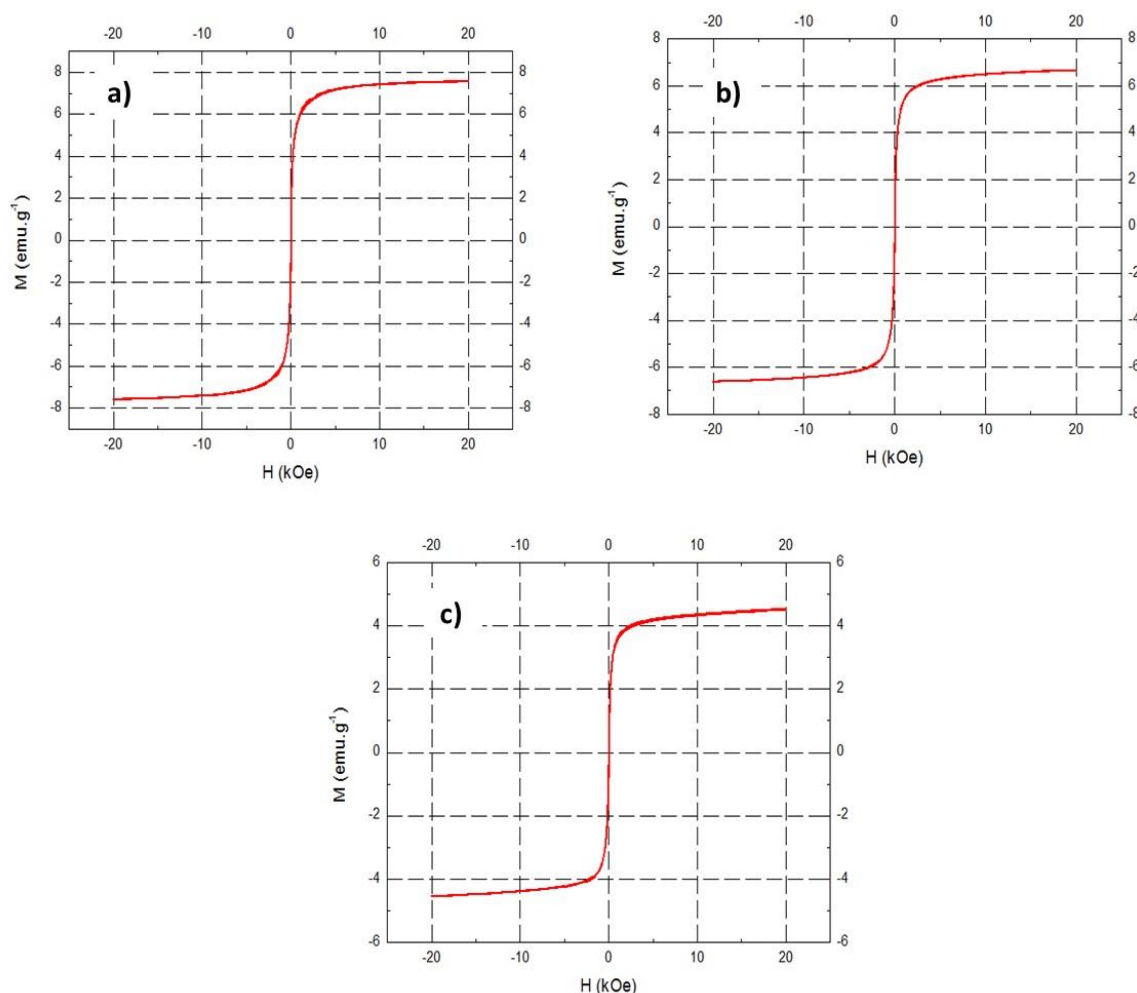


Figura 52. (a) Curva de histerese para a Npmag@CMC(3). (b) Curva de histerese para a Npmag@CMC(2). (c) Curva de histerese para a Npmag@CMC (1).

A partir desses resultados obtidos, a metodologia de síntese de nanopartículas magnéticas recobertas com CMC se mostra reproduzível e eficiente. O estudo comparativo entre os diferentes tipos de CMC auxiliou na interpretação do efeito gerado no tamanho das nanopartículas em relação ao número de grupos carboxílicos

por unidade do polímero, sendo possível admitir que o melhor material obtido para as nossas aplicações e estudos é a NPmag@CMC(3).

Esse material têm se mostrado bastante versátil, onde em colaborações com colegas do LQSN, as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com CMC já foram usadas em estudos como, agente de imobilização de enzimas (Glutamato desidrogenase [GDH] e albumina), em captura de metais (cobre) onde foi testado o seu uso em nanohidrometalurgia, um novo processo desenvolvido por Condomitti, *et al.* [108] e mais recentemente, esses nanomateriais foram testados em processo de encapsulamento em vesículas micrométricas feitas com lipossomas.

Nota 3: A lista de equipamento utilizados na caracterização das amostras, encontra-se no Apêndice 1.

Capítulo 3 – Mapeamento de Fluidos em Reservatórios

Estudos de Aplicação das Nanopartículas Superparamagnéticas Hidrofílicas e Lipofílicas como agente de contraste para reservatórios.

3.1 INTRODUÇÃO

Durante a última década, a ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido amplamente explorada pelas companhias de petróleo nos registros de informações que levem à caracterização dos fluidos presentes nas formações rochosas, durante a avaliação de um reservatório. As medidas fornecidas por tal ferramenta têm mudado drasticamente o desenvolvimento dos reservatórios, pois os dados gerados por RMN tem respondido a muitas questões chaves nas áreas de exploração e produção, engenharia de reservatórios, geologia e no levantamento de dados petrofísicos. Avanços e informações importantes sobre a qualidade das rochas como, permeabilidade, porosidade, compreensão da geometria dos poros, caracterização de hidrocarbonetos, diferenciação das regiões gás/óleo/água e viscosidade do óleo são alguns exemplos de aplicação dessa técnica, nas análises das formações e dos fluidos de um reservatório. Isso somente foi possível com os avanços no sistema de aquisição de dados que levaram a um aumento na velocidade de registro [109].

Os tipos de rochas reservatório mais comumente encontrado na natureza são arenitos (*sandstones*) e carbonatos (*limestones*). Elas são constituídas majoritariamente por quartzo (SiO_2) no caso das rochas areníticas e por carbonato de cálcio (CaCO_3) nas rochas carbonáticas. Essas rochas são constituídas por poros suficientemente permeáveis que permitem o fluxo de fluidos em seu interior, sendo capaz de armazená-los. Determinar essa quantidade de fluidos é crucial para as operações de exploração e produção, pois determinam a viabilidade econômica do reservatório. Portanto, os métodos de perfilagem de poços de petróleo (técnicas de *well-logging*) tem a finalidade de estimar diversas propriedades petrofísicas de um reservatório e a qualidade dessas informações são importantes para definir as

estratégias de exploração de uma jazida, motivo pelo qual uma quantia considerável de investimentos e esforços são usados no aprimoramento das técnicas de *well-logging* [110].

A técnica de RMN faz parte do portfólio de serviço das empresas desse setor, sendo uma das ferramentas mais importantes para produzir perfis dos reservatórios, se somando a tantas outras, tais como: raios- γ , sísmica e ultrassônica. A perfilagem por ressonância magnética nuclear é capaz de gerar informações a respeito dos fluidos saturantes presentes na formação rochosa, onde através da resposta do núcleo de hidrogênio desses fluidos e da interação dos mesmos com as paredes das formações, sinais específicos passaram a ser interpretados por tal técnica [111]. Somado a isso, avanços na instrumentação e nas técnicas, tem permitido uma interpretação bastante precisa dos perfis de RMN gerados na análises.

3.1.1 A Motivação

Desde a sua descoberta em 1946, a ressonância magnética nuclear tornou-se uma ferramenta valiosa na física, química, biologia e medicina e o desenvolvimento da tecnologia de imageamento, revolucionou essas áreas e abriu caminho, através de pesquisa em laboratórios, permitindo avaliar as formações rochosas *in situ*.

O potencial valor da técnica de RMN nas operações de perfilagem de reservatórios se deu com o desenvolvimento da primeira ferramenta, NML (*Nuclear Magnetic Logging*) desenvolvida pela NUMAR em 1991. Apesar das limitações, o desenvolvimento desta ferramenta alavancou os estudos em laboratório, de modo que hoje, grandes empresas prestadora de serviços, tais como Baker Hughes, Halliburton

e Schlumberger, oferecem serviços de perfilagem por RMN através de modernas ferramentas de medição.

Essa ferramenta pode fornecer três tipos de informações, sendo elas:

- * Informações sobre a quantidade dos fluidos na rocha
- * Informação sobre as propriedades desses fluidos
- * Informação sobre o tamanhos dos poros que contém esses fluidos.

Com relação à quantidade de fluidos, essa ferramenta é capaz de medir diretamente a concentração de núcleos de hidrogênio contidos nos fluidos do reservatório. Sabendo a concentração dos núcleos de hidrogênio presentes na água, os dados fornecidos por uma ferramenta de RMN (intensidade) podem ser convertidos diretamente para uma porosidade aparente desse espaço preenchido com água. Essa conversão pode ser feita sem levar em consideração os minerais presentes na formação rochosa e também a presença de agentes químicos nos fluidos, ao contrário de outras técnica convencionais que sofrem esse tipo de interferência, como é o caso do perfil neutrônico, que é usado para estimar porosidade.

Para mensurar as propriedades dos fluidos, a ferramenta de RMN tem a capacidade de estudar uma pequena área (centímetros) dentro do furo de um poço, sendo capaz de diferenciar a presença de água, óleo e gás, além de ser possível determinar algumas propriedades desses fluidos, exemplo, a viscosidade.

Informações sobre tamanhos do poros e porosidade são obtidas em medidas de RMN, pois esta técnica permite diferenciar água livre, de água aprisionada por capilaridade. Isso somente é possível, pois a água nesses microporos exibe um tempo de relaxação bem menor, do que aqueles observados para a água livre. Esta simples diferenciação, permite saber o volume de água produzível, ou seja, a quantidade de

água associada a poros maiores, com isso, é possível estimar através dessa ferramenta, propriedades e parâmetros importantes, tais como, porosidade, permeabilidade e volume de água irreduzível. Conceitualmente, os fluidos presentes nos poros podem ser subdivididos em água associada à argilas, água irreduzível por capilaridade, água móvel, gás, óleo leve, óleo com viscosidade média e óleo pesado, sendo mensuráveis e diferenciados por essa ferramenta. Vale ressaltar que, as medições feitas em campo (diretamente no poço), podem ser comparadas com aquelas feitas em laboratório, através das análises dos testemunhos (núcleos-volume de rocha retirados do poço). Essa capacidade de fazer medições reproduzíveis em condições diferentes é fundamental para os pesquisadores calibrarem as medições de RMN de acordo com as propriedades petrofísicas de interesse [112].

Atualmente, duas configurações dominam o mercado mundial, MRIL® (*Magnetic Resonance Imaging Logging*) da Halliburton Co. e a versão CMR® (*Combinable Magnetic Resonance*) desenvolvida pela Schlumberger [113].

A ferramenta MRIL® é capaz de realizar medidas ao longo de todo o diâmetro do poço, estando a mesma posicionada no centro. Esse arranjo diminui a profundidade de penetração do campo magnético aplicado, entretanto, possui uma área maior de medição, melhorando a razão sinal-ruído nos experimentos de RMN e aprimorando as interpretações petrofísicas. Além disso, trabalha com várias frequências de aquisição, possui uma profundidade de investigação de 4 polegadas (10,16 cm). No caso da ferramenta CMR®, esta possui apenas uma única face de campo magnético, sendo necessário que a mesma seja pressionada contra a formação rochosa, ganhando maior profundidade de penetração, mas perde na razão sinal-ruído para a MRIL® [112].

Independente das vantagens e desvantagens de cada ferramenta, os avanços na busca por melhorias ocorrem o tempo todo, promovendo uma corrida tecnológica por parte das empresas líderes do setor de perfilagem de poços de petróleo (*well-logging*).

O desenvolvimento dessas ferramentas é visto como motivação ao pensar em estudos, onde seja possível usar nanopartículas superparamagnéticas como agentes de contraste, explorando a técnica de RMN para mapeamento e localização desses nanomateriais, ao interagirem com regiões hidrofílicas e/ou lipofílicas de um reservatório, uma vez que pequenas quantidades dessas nanopartículas são capazes de alterar drasticamente o tempo de relaxação dos prótons presentes nesses fluidos saturantes.

Antes de apresentar o tipo de medidas e parâmetros que são levantados com o uso da ferramenta de RMN na perfilagem de reservatórios, passaremos pelos os aspectos teóricos e a física por detrás dessa técnica.

3.1.2 Aspectos Teóricos sobre Ressonância Magnética Nuclear [113-117]

A ressonância magnética nuclear se refere a resposta dos núcleos atômicos a um campo magnético. Muitos núcleos possuem momento magnético líquido e momento angular e quando expostos a ação de um campo magnético externo, o núcleo atômico precessa ao redor da direção desse campo magnético. Estes núcleos magnéticos girantes ao interagir com um campo magnético externo são capazes de produzir sinais mensuráveis, porém esses sinais são somente observados em núcleos que apresentam momento angular de spin (I) não nulo, tais como o núcleo de

hidrogênio (^1H), carbono (^{13}C) e sódio (^{23}Na). Este texto se concentrará em RMN de próton, pois o núcleo do átomo de hidrogênio é um próton, que é uma partícula pequena, carregada positivamente e que possui um momento angular de rotação, em que seu momento magnético está alinhado com o seu eixo de rotação e na ausência de um campo magnético, os núcleos dos átomos de hidrogênio estão alinhados aleatoriamente, conforme Figura 53.

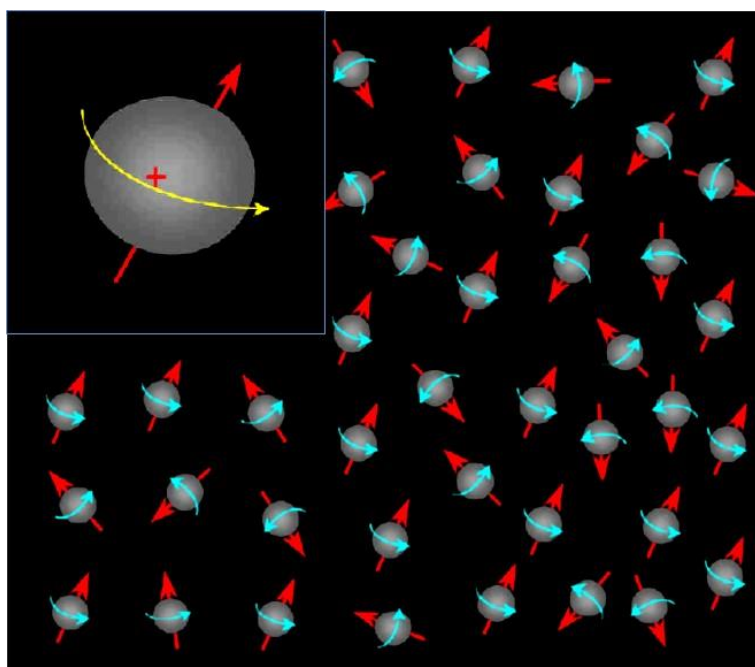
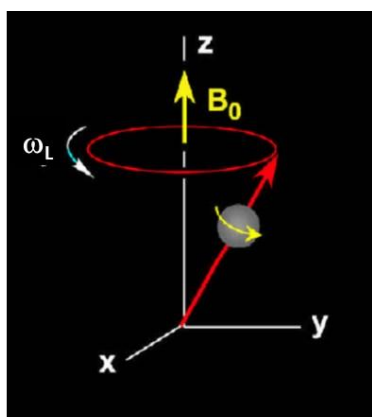


Figura 53. Comportamento aleatório dos núcleos dos átomos de hidrogênio na ausência de campo magnético externo [112].

O primeiro passo para fazer uma medida de RMN é alinhar os núcleos magnéticos com um campo magnético estático (B_0). Ao aplicar B_0 , esse campo exerce um torque sobre o núcleo para alinhar o eixo de rotação do momento nuclear com B_0 , gerando um movimento de precessão, conforme Figura 54. O núcleo irá precessar ao redor de B_0 com uma frequência, denominada frequência de Larmor que é dada pela seguinte equação:

$$\omega_L = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$$

Esta equação mostra que a frequência de Larmor de um núcleo é proporcional a magnitude do campo magnético estático e a constante giromagnética (γ) que é intrínseca de cada núcleo. Esse fator é essencial para diferenciar as espécies nucleares, pois elas sempre terão frequências de Larmor diferentes, sob um mesmo campo magnético.



$$\omega_L = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$$

Figura 54. Movimento de precessão de um núcleo em resposta a aplicação de um campo magnético externo [112].

Ao aplicar um gradiente de campo magnético, a frequência desses núcleos será dada em função da sua posição, sendo fundamental para gerar um mapa completo da posição dos núcleos de hidrogênio em um determinado ambiente.

Sob a ação de um campo magnético externo, os prótons são forçados a assumir um dos dois possíveis estados de energia. A energia do próton depende da orientação do seu eixo de precessão em relação à direção do campo magnético externo. O estado de baixa energia (α) é observado quando o próton se alinha na direção do

campo, direção preferencial. Quando o seu eixo de precessão está alinhado contrário ao campo, observa-se o estado de maior energia (β) para esse próton. Esse desdobramento dos níveis de energia é conhecido como *efeito Zeeman* e é observado na Figura 55.

Determina-se direção longitudinal, ao alinhar-se na direção do campo, então, quando um grande número de prótons estão precessando ao redor de B_0 , alguns terão momento de rotação paralelo ao campo, enquanto outros precessarão antiparalelo a esse campo e essa diferença, gera a magnetização líquida (M_0) de onde provem o sinal medido em RMN (Figura 55).

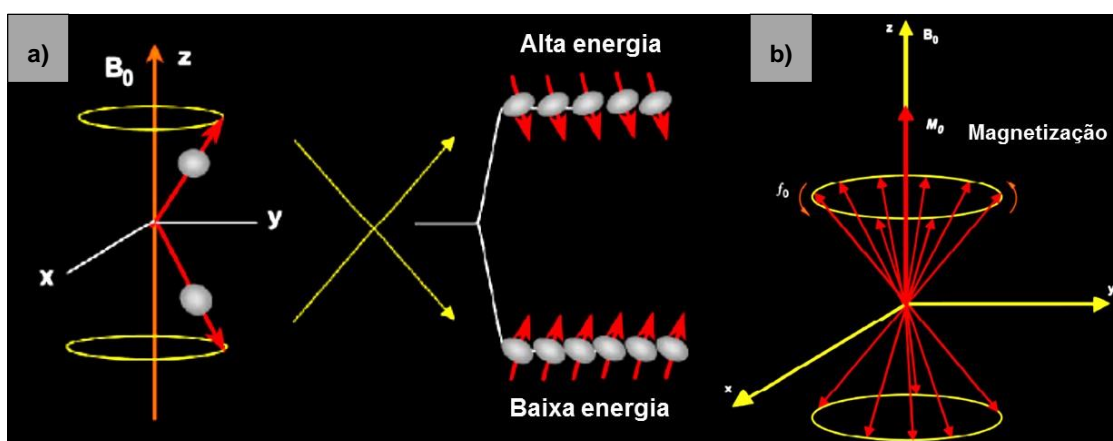


Figura 55. a) O alinhamento do eixo de precessão do núcleo em relação ao campo magnético externo, determina o estado energético dos núcleos (prótons), conhecido como Desdobramento/Efeito Zeeman b) As diferentes populações entre os estados de energia determina a magnetização líquida [112]

A diferença entre esses dois níveis de energia (ΔE) depende do módulo do campo magnético aplicado. Quanto maior a força do campo magnético ao qual o núcleo é exposto, maior será a diferença entre os estados de spins α e β . Inicialmente estes níveis de energia estão degenerados, mas a diferença entre eles surge devido a aplicação de um campo magnético estático, sendo essa a particularidade a respeito da técnica de RMN em relação as demais, pois somente será observada essa

diferença se aplicado um campo magnético, cujas transições serão dependentes da aplicação de uma radiofrequência apropriada.

Portanto, a segunda etapa do ciclo de medições em RMN consiste em inclinar a magnetização na direção longitudinal para o plano transversal. Isto é possível aplicando um campo magnético oscilatório (B_1) perpendicular ao campo estático (B_0) que faz deslocar a magnetização para o eixo transversal, onde também estão localizadas as bobinas que farão a captação da corrente elétrica induzida. Para que ocorra esse fenômeno é necessário aplicar uma onda eletromagnética, conhecida como radiofrequência (RF) que deve estar na mesma frequência que a de *Larmor* medida, e se somente se, a frequência de B_1 for igual a frequência de Larmor observada para os prótons em relação a B_0 , os próton que estão no estado de baixa energia (α) são capazes de absorver energia, devido à radiofrequência aplicada (B_1), e saltarem para o estado de maior energia (β), fazendo-os precessarem em fase entre si, sendo essa a ressonância magnética nuclear, conforme ilustrado na Figura 56.

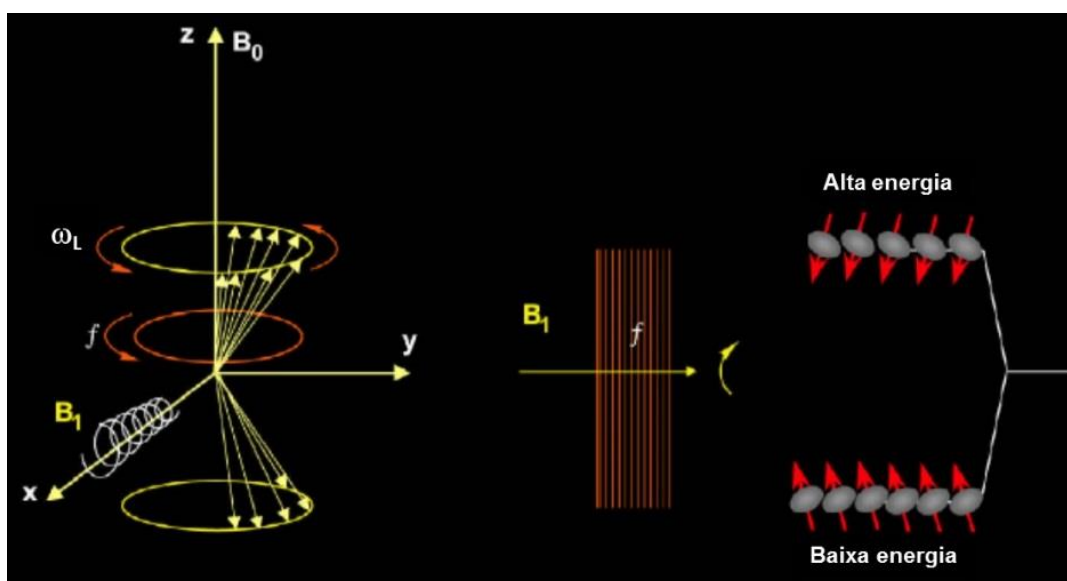


Figura 56. Obedecida a condição de ressonância ($\omega_L = f$) o prótons precessam em fase entre si, e podem absorver energia às custas da RF e mudar do estado α (baixa energia) para o estado β (alta energia) – chamada ressonância magnética nuclear [112].

Ao aplicar essa radiofrequência, a magnetização passa a sentir somente o campo transversal aplicado, iniciando o movimento de precessão em torno desse eixo, onde as bobinas passam a captar a corrente elétrica induzida pela variação do campo magnético. Quando encerra a aplicação do pulso de RF o sinal gradualmente decai, como resultado de um processo de relaxação ou do retorno da magnetização para a condição de equilíbrio. Quando as transições se dão devido à aplicação do campo magnético oscilante B_1 , ocorre a igualdade dos estados energéticos α e β devido à transferência de energia, às custas do pulso de radiofrequência (RF). Ao término do pulso, começa a ocorrer a relaxação, ou seja, mecanismos internos à rede, constituída por átomos e moléculas, permitem que a distribuição entre os níveis de energia se desfça, fazendo com os spins nucleares retornem ao seu estado inicial de equilíbrio. Tal processo é chamado de relaxação magnética nuclear e é descrito como tempos de relaxação T_1 e T_2 . A relaxação longitudinal (T_1) implica em mecanismos de troca de energia entre os spins e a rede, enquanto a relaxação transversal (T_2) refere-se a perda de coerência devido a interação entre os spins. É devido a esse retorno da magnetização que um fenômeno físico (corrente elétrica induzida) é observado na bobina em que a amostra está inserida, sendo essa corrente, o sinal de RMN que deve ser tratado e interpretado.

Esse sinal decai gradualmente, como resultado do processo de relaxação ou do retorno da magnetização para o equilíbrio. O formato do sinal induzido é uma onda seno amortecida e funciona como uma função do tempo (amplitude x tempo) que corresponde a somatória de todas as frequências observáveis na amostra. Esse sinal é chamado de Decaimento Livre de Indução (FID - "*Free Induction Decay*") e a esse sinal FID é aplicado uma transformada de Fourier, que carrega toda a informação contida nele para o espaço de frequências característico da transformada (Figura 57).

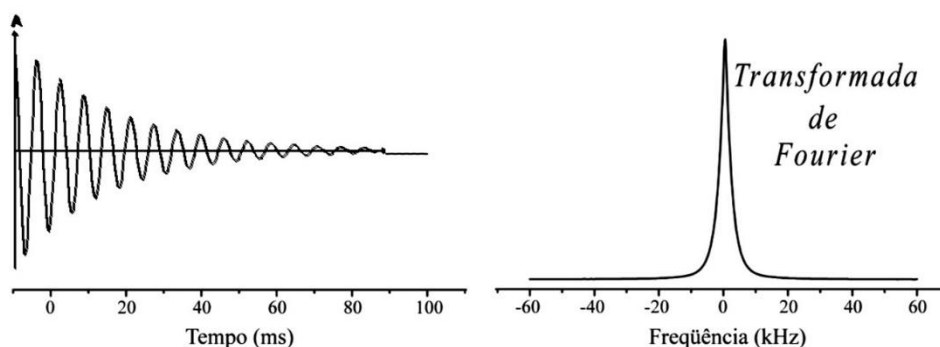


Figura 57. Sinal FID (esquerda) e a aplicação da transformada de Fourier para interpretação do sinal (direita)

A relaxação longitudinal (T_1), também denominada relaxação spin-rede, é uma constante de tempo, que corresponde ao retorno da magnetização à condição de equilíbrio térmico (eixo z), onde, $M_z = M_0$ conforme Figura 58.

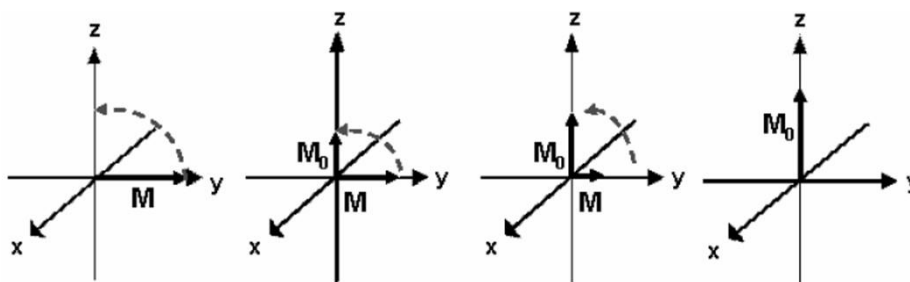


Figura 58. Representação vetorial do retorno da magnetização (eixo z).

A recuperação da magnetização no eixo z (M_z) segue o comportamento exponencial (Figura 59-b), de acordo com a equação mostrada abaixo, onde M_0 = magnetização inicial e T_1 é o tempo de relaxação longitudinal.

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$$

No caso da constante T_1 ser longa, a análise de RMN também será muito longa, pois para a condição na qual a magnetização retorna 99% do seu valor máximo inicial

(M_0), deve obedecer a ordem de $5T_1$ para aplicar o próximo pulso, afim de evitar a saturação do sinal.

O principal método para medir T_1 é denominado inversão – recuperação (IR) que se baseia na aplicação de um pulso de 180° que rebata a magnetização para o eixo $-z$ e em seguida, após um certo tempo (τ) aplica-se um pulso de 90° que rebaterá a magnetização para o plano xy , onde a mesma será detectada, ao gerar um sinal FID proporcional a magnitude (Figura 59-a).

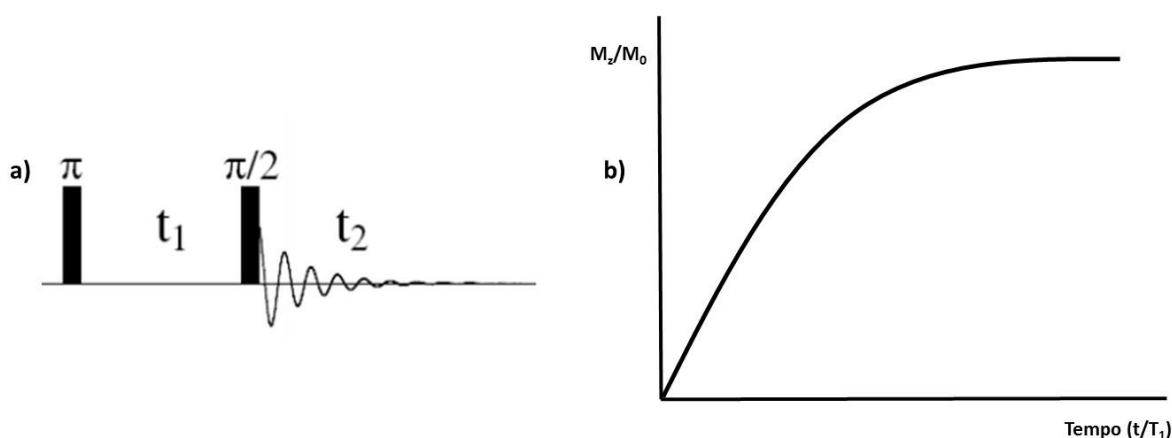


Figura 59. (a) Representação esquemática da sequência de pulsos do método de inversão-recuperação;

(b) Gráfico que mostra o comportamento exponencial observado em medidas de T_1 .

A relaxação transversal (T_2) é observada devido à perda de coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais, que ocorre devido a aplicação de um pulso de RF e essas variações são observadas nas componentes transversais da magnetização (M_x e M_y). Com a aplicação do campo magnético (B_1), a rotação da magnetização cria componentes no plano transversal, que passam a precessar nesse plano. Cessado B_1 , o sistema evolui para a condição de equilíbrio ($M_x = M_y = 0$ e $M_z = M_0$) e seu decaimento exponencial (Figura 60-b) é descrito pela equação abaixo,

onde M_{xy} é a componente da magnetização no plano xy e T_2 é o tempo de relaxação transversal.

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2}$$

A perda de coerência ocorre devido à não-homogeneidade do campo e/ou a diferentes susceptibilidades magnéticas que compõe a amostra, que fazem com que os spins passem a precessionar com frequências diferentes. Por isso, há a existência de uma constante T_2^* que correlaciona esses dois efeitos observados no T_2 natural.

O método desenvolvido por Carr-Purcell-Meibom-Gill, denominada CPMG é o mais aplicado para medidas de T_2 . Esse método consiste na aplicação de um pulso de RF de 90° que transfere a magnetização para o plano xy . Ao final desse pulso, as componentes começam a defasar nesse plano devido ao fenômeno de relaxação (T_2). Em seguida, após um certo tempo (τ), aplica-se um pulso de 180° que rebate as componentes transversais por um ângulo de 180° no plano xy , fazendo com que os spins passem a precessar no quadrante oposto, por um mesmo tempo (τ), formando um sinal chamado de eco de spin. Melhorias foram feitas nessa técnica, buscando corrigir as imperfeições dos pulsos e melhorar a razão sinal/ruído de tal maneira que

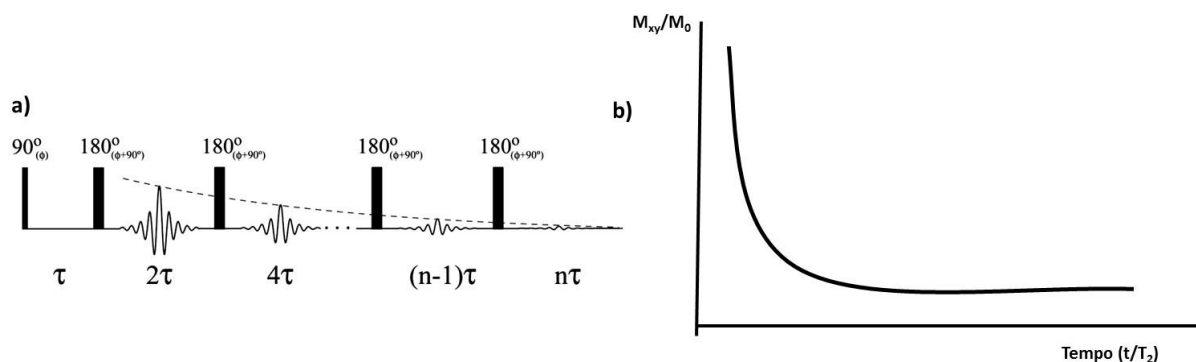


Figura 60. (a) Representação esquemática do método CPMG (eco-spin) (b) Gráfico que mostra o decaimento exponencial observado em medidas de T_2 .

após o pulso de 90° , uma sequência de pulsos de 180° é aplicado, gerando uma diferença de fase de 90° em relação ao pulso inicial, que usualmente é descrito como um “trem de pulso”, conforme ilustrado na Figura 60-a.

3.1.3 RMN Aplicada a Estudo em Meio Poroso.

O uso da ressonância magnética nuclear em estudos de avaliação e perfilagem de reservatórios tem despertado grande interesse na comunidade *well-logging*, auxiliando engenheiros e geólogos na interpretação de parâmetros petrofísicos, permitindo mapear e desenhar a complexa estrutura de um reservatório de petróleo.

Os processos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) são causados pelas interações magnéticas entre os prótons. Via de regra, T_2 é sempre menor ou igual a T_1 , variando quanto ao fato de ser em sólidos ou em líquidos, porém quando o fluido saturante está aprisionado em um poro, tanto T_1 como T_2 são afetados e diminuem drasticamente [112].

Para fluidos nos poros de uma rocha, há três mecanismos de relaxação independentes e que estão associados com:

(1) Processo em relação ao fluido bruto (afeta tanto T_1 como T_2) – é o mecanismo de relaxação intrínseco do fluido, que é controlado pelas suas propriedades físico-químicas, tais como composição e viscosidade e são medidas sem interferência de uma superfície.

(2) processo de relaxamento de superfície (afeta T_1 e T_2) são mecanismos de relaxação que ocorrem na interface rocha-fluido.

(3) processo de difusão (afeta apenas T_2) é observado quando água, gás e óleo leves e médios sofrem influência devido ao gradiente de campo magnético aplicado, pois a molécula pode se difundir para uma região onde a intensidade do campo magnético é diferente, logo a taxa de precessão também será diferente.

Portanto, o próton sofrerá alterações em seu mecanismo de relaxação por estar confinado dentro de um espaço poroso, pois a sua taxa de relaxação depende das interações com a superfície e nesse caso, o espaço reduzido aumenta a probabilidade de haver tais colisões, considerando o movimento Browniano do próton, conforme ilustrado na Figura 61.

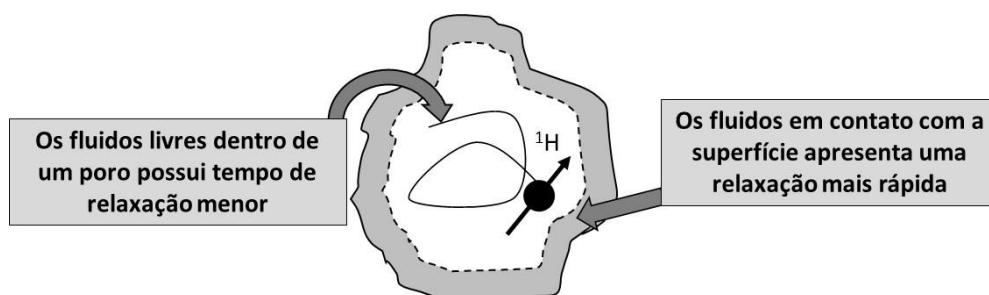


Figura 61. Mecanismo de relaxação para um fluido em um poro de uma rocha [112]

Poros saturados com água, mas com tamanhos diferentes, irão apresentar tempos de relaxação diferentes, devido aos mecanismos de difusão e de superfície que são governados pela relação superfície/volume (S/V). Logo, quanto menor a relação S/V maior o T_2 . Esse comportamento é esquematicamente ilustrado na Figura 62, onde as taxas de relaxação dos fluidos confinados são diretamente proporcionais à razão superfície/volume do poro, estabelecendo assim uma relação entre os tempos de relaxação e o tamanho dos poros.

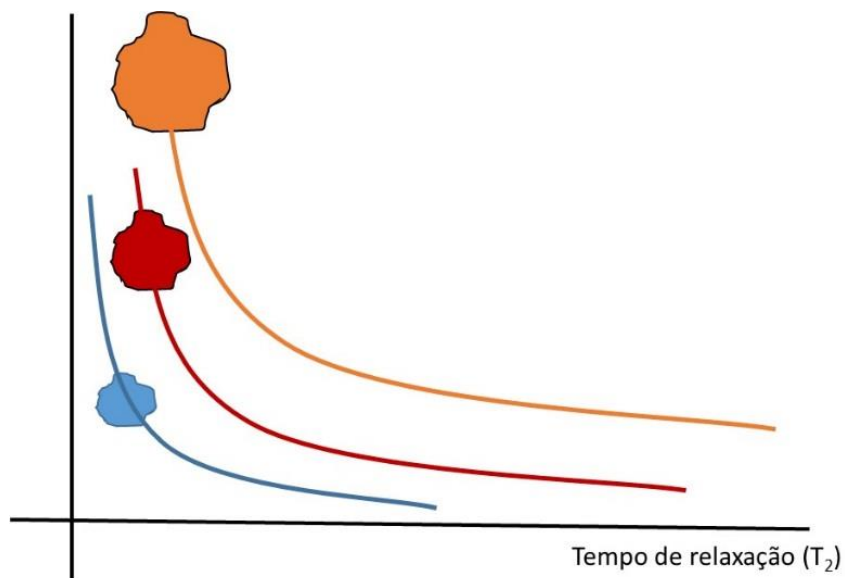


Figura 62. Decaimento multiexponencial observado para um próton confinado em poros com tamanhos diferentes.

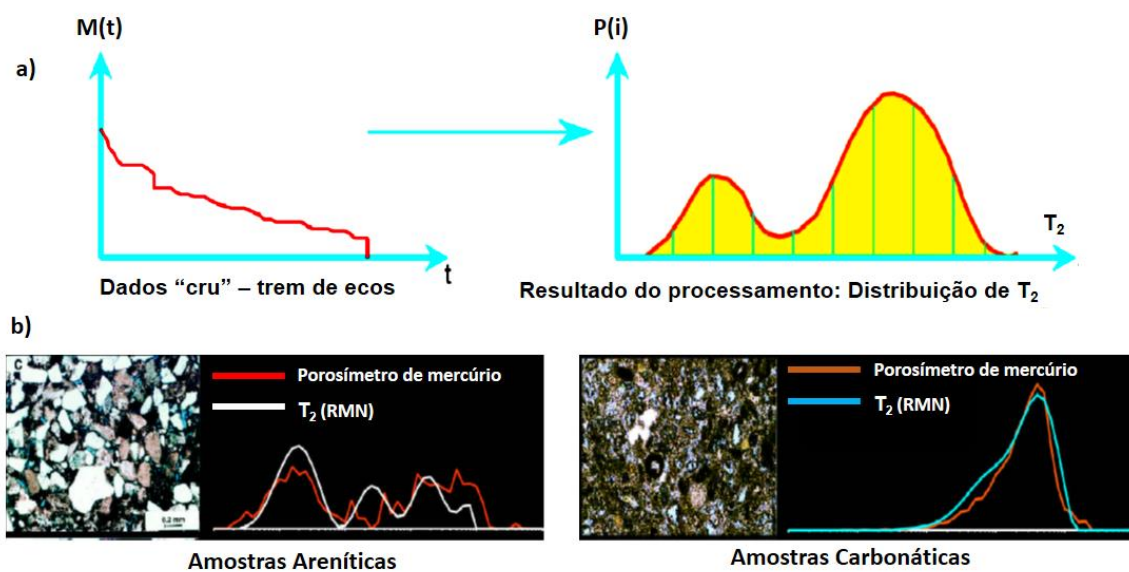


Figura 63. a) Distribuição de T_2 correlacionado com a porosidade. b) Comparação da estimativa de porosidade em rocha areníticas e carbonáticas por RMN com medidas em porosímetro de mercúrio [112].

Essa relação é extremamente importante, pois permite calibrar a ferramenta de modo a correlacionar, possíveis valores de T_2 com a dimensão de poros individuais, obtendo através de uma distribuição de T_2 informações sobre porosidade.

Para obter essa distribuição de T_2 faz-se uso da sequência de pulsos (CPMG) para polarizar a formação rochosa e em seguida, coleta os ecos que são uma reposta da magnetização observada para aquela região. Por meio de transformações matemáticas é possível correlacionar o “trem de ecos” com uma distribuição de T_2 , que corresponde a componentes discretos da porosidade, conforme ilustrado na Figura 63-a. Observe que na Figura 63-b a estimativa da porosidade obtida por RMN (T_2) pode ser comparada com as medidas obtidas por uma curva usando um porosímetro de mercúrio. Porosímetros de mercúrio é um tipo de análise comum para obter estimativas de porosidade, mas que requer a retirada de um testemunho da formação rochosa, além de ser uma técnica destrutiva, ela trabalha com espécie tóxica (Hg) que contamina o plug de rocha, impossibilitando demais análises. Nota-se uma vantagem da perfilagem com RMN, pois permite avaliar porosidade inserindo a ferramenta (*probe*) dentro do próprio poço, para obtenção de tais parâmetros.

Para um volume poroso saturado 100% com água a distribuição de T_2 permite estimar essa razão S/V , sendo observado no espectro um perfil característico. Outra correlação possível de ser estimada com uma distribuição de T_2 é quando um volume poroso não está saturado 100% com água, mas sim, apresenta um outro fluido não-molhante dividindo o espaço. Por exemplo, se parte do poro estiver ocupado por óleo ou gás, o volume de água no poro será reduzido, no entanto a área superficial é a mesma, logo, a razão V/S diminui em relação a água. Como T_2 está correlacionado com esta razão, torna-se possível estimar a presença desse fluido não-molhante (óleo) e também da camada/volume de água, de acordo com a distribuição de T_2 . Se essa camada superficial de água for muito fina, pode ser que o seu tempo de decaimento/relaxação não seja observado no espectro, permitindo estimar o volume de fluido saturante presente nos poros da rocha, conforme ilustrado na Figura 64.

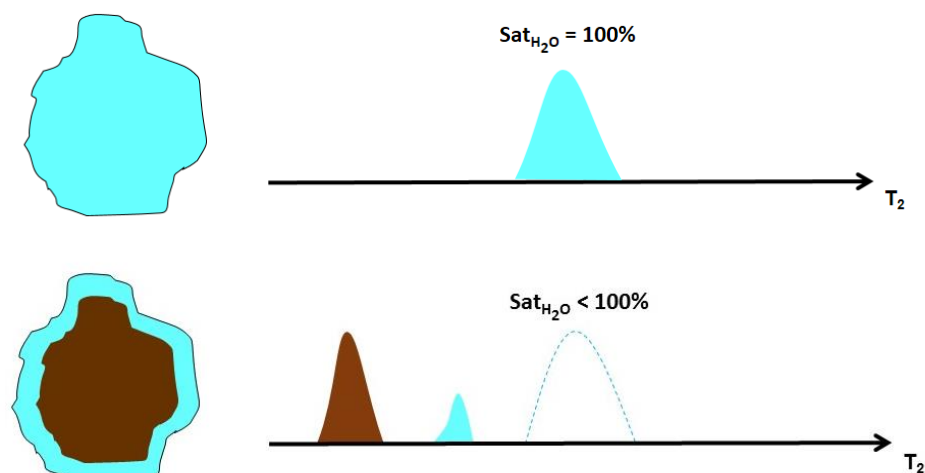


Figura 64. Distribuição de T_2 observada para um volume de fluidos saturantes em um poro

Observe que há um deslocamento no pico referente à presença de água, surgindo abaixo do valor esperado, além disso, observa-se o surgimento de um pico referente a presença de óleo, que devido a sua viscosidade é encontrado em valores mais baixos. Vale ressaltar que esses deslocamento de picos permitem estimar o volume de água aprisionada, denominado, volume de água irreduzível e também o volume de óleo saturante, que são parâmetros importantes a serem estimados em um reservatório.

Essas informações, chamadas de parâmetros de corte do reservatório (porosidade mínima, saturação de água máxima, saturação de água irreduzível, entre outros) são usadas para indicar os valores mínimos/máximos, com os quais uma porção do reservatório pode ser considerada com potencial econômico suficiente, para justificar a produção de hidrocarboneto do mesmo.

Desse modo, os registros de RMN tem a vantagem de diferenciar vários componentes dos fluidos residentes nos poros, dentre eles, a presença de água livre, óleo, água ligada a frações de argila e água aprisionada por capilaridade [118, 119]. A Figura 65 ilustra esse situação e sabe-se que, essa água aprisionada por capilaridade e a água ligada a argila, permanecerão sempre na formação, por estarem fortemente ligadas pela tensão superficial dos líquidos, no entanto, elas contribuem para uma redução da permeabilidade por reduzir o diâmetros das gargantas dos poros.

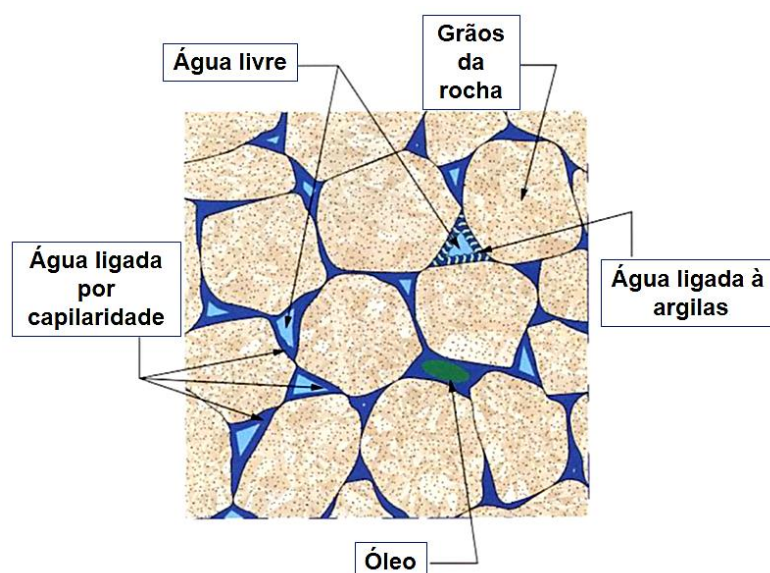


Figura 65. Meio poroso molhado com fluidos saturantes [119].

Permeabilidade é um parâmetro fundamental para estimar a produção de um reservatório e nesse sentido, medidas de RMN podem ser usadas para tal finalidade, pois a distribuição de T_2 permite estimar a permeabilidade das rochas com diferentes empacotamentos dos grãos. Os perfis obtidos nessas análises, tornam possível caracterizá-las quanto à sua capacidade de produção e/ou de permitir o fluxo de fluidos em seu meio poroso. Esses perfis podem são ilustrado na Figura 66.

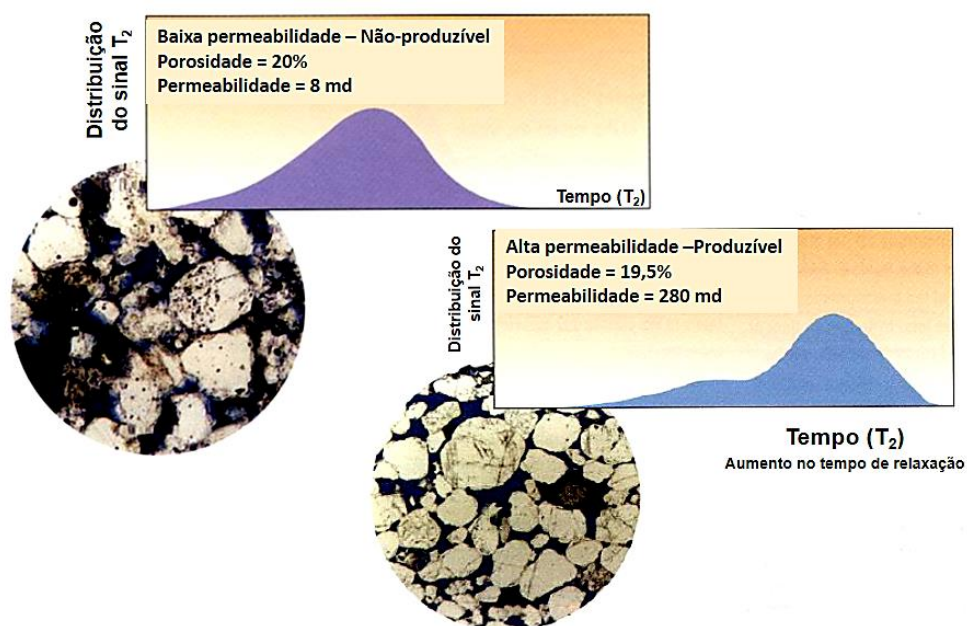


Figura 66. Estimativa da permeabilidade obtido por distribuição de T_2 [119].

Uma outra aplicação relacionada com as medidas de T_2 está na determinação da viscosidade de óleo. No petróleo cru a distribuição de valores de T_2 depende da viscosidade, pois com o aumento da viscosidade, os prótons de hidrogênio possuem menor mobilidade e portanto, relaxam mais rápido. Assim, para um aumento da viscosidade é observada uma diminuição na média geométrica de valores de T_2 , além de alargar a distribuição. Esse alargamento também é dependente da composição de hidrocarbonetos presente no óleo e uma maior variedade desses compostos é encontrada em óleos mais viscosos. Na Figura 67 é observado a distribuição de T_2 em função da viscosidade de três amostras de óleo. A viscosidade é dada em centipoise (cp) que é a unidade de viscosidade dinâmica no sistema CGS. Para o óleo leve (acima) com viscosidade de 2,7 cp, observa-se uma distribuição fina de valores de T_2 , cuja média geométrica fica em torno de 609 ms. No caso do óleo de viscosidade media com valor de viscosidade de 35 cp, uma ampla distribuição de T_2 é vista com

um lado da cauda assumindo valores mais baixos e uma média geométrica de 40 ms. Por fim, no óleo mais pesado (abaixo) com viscosidade de 4304 cp, uma base ampla de distribuição de T_2 é observada em valores mais baixos, com uma média de apenas 1,8 ms.

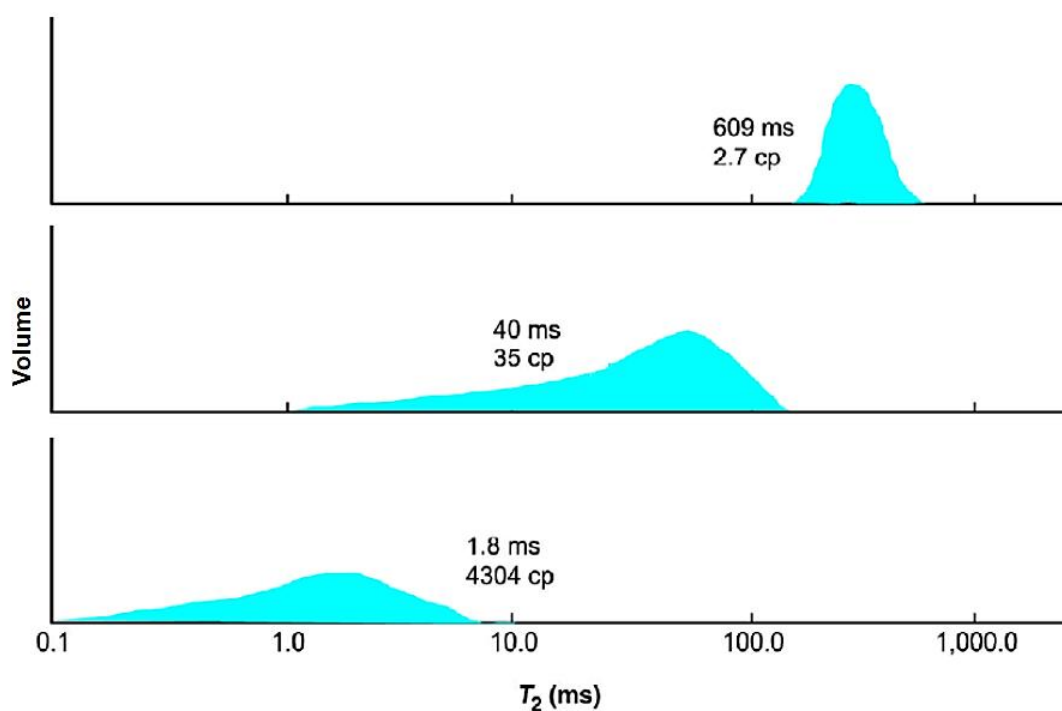


Figura 67. Distribuição de T_2 em função da viscosidade para três tipos de amostra de óleo cru [112].

Desse modo, foram apresentados nesse tópico diversos tipos de parâmetros e informações que podem ser obtidos com o uso da ferramenta de RMN na análise das formações rochosas de um reservatório. Parâmetros petrofísicos importantes podem ser adquiridos através de análise *in situ*, onde este mapeamento permite elucidar características importantes a respeito do poço, fornecendo aos geólogos e engenheiros uma coletânea de dados que permite estimar a produtividade de um poço, assim como, a sua viabilidade econômica.

Antes de abordar a proposta de estudo desenvolvida neste trabalho explorando a técnica de RMN, será tratado brevemente a respeito do modo de funcionamento da

ferramenta MRIL® (*Magnetic Resonance Imaging Logging*) da Halliburton Co, que é usada em campo, diretamente no poço, nas avaliações de perfilagem.

A ferramenta MRIL-Prime é a mais avançada, ela opera com nove frequências diferentes e independentes. A utilização de múltiplas frequências permite obter informações diferentes para cada cilindro concêntrico, melhorando a relação sinal-ruído, obtendo maiores taxas de registro e uma aquisição simultânea de dados. Essa ferramenta possui uma profundidade de investigação de 18 cm adentro da formação rochosa. A Figura 68 mostra o arranjo dessa ferramenta ao ser inserida em um poço para avaliação de perfilagem.

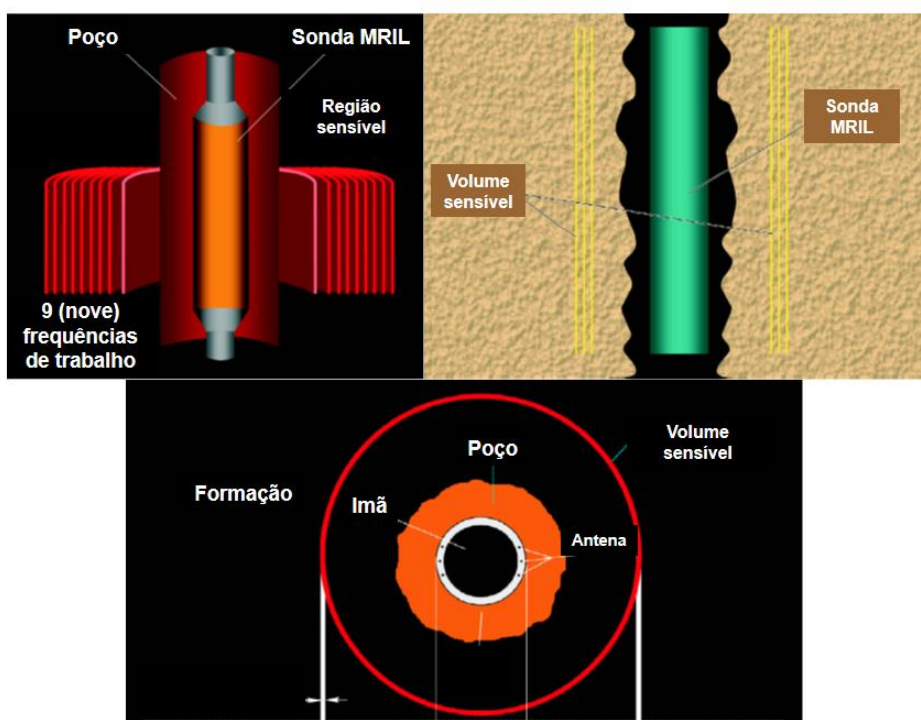


Figura 68. Ferramenta MRIL-Prime da Halliburton Co – design geral [112].

Ela possui um enorme ímã permanente que produz um campo magnético estático (B_0). O gradiente de campo é aplicado na direção radial e a antena localizada próximo ao ímã serve como transmissor do campo oscilatório e receptor dos ecos provenientes da interação desse campo com os prótons presentes na formação.

A Figura 69 ilustra o processo de aquisição de dados. Inicialmente os núcleos de hidrogênio estão parcialmente alinhados com o campo magnético da terra. A medida que a ferramenta viaja através da formação, o campo magnético de grande magnitude gerado pela MRIL polariza os prótons, forçando-os alinhar com o campo aplicado. Observe na Figura 69-a, que há um aumento da polarização em função do tempo e os prótons permanecem polarizados e em equilíbrio, gerando uma magnetização resultante.

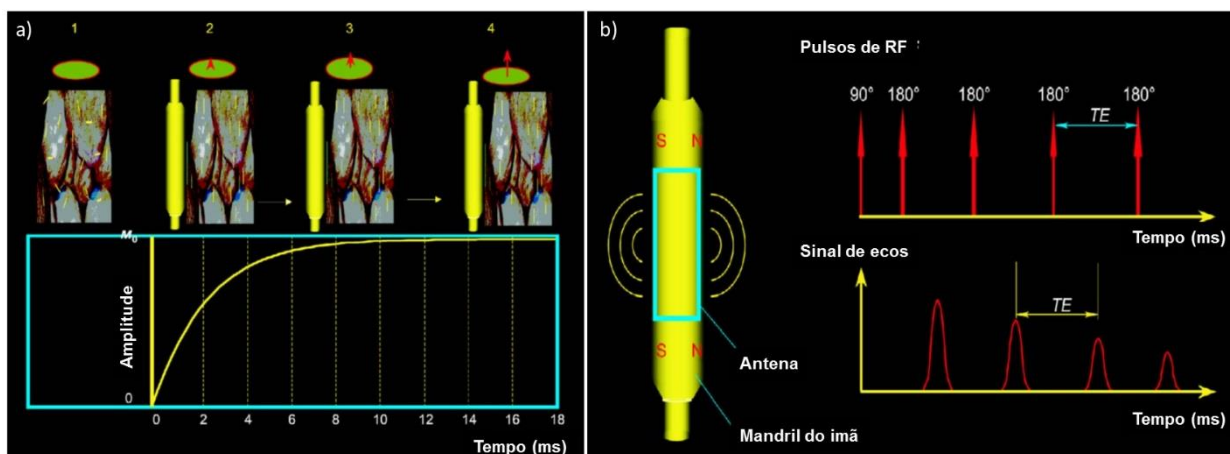


Figura 69. a) Modo de aquisição de dados da ferramenta MRIL ao ser posicionada em uma região do poço – Início da polarização do prótons, seguido de um aumento na amplitude do sinal até a saturação. b) Aplicando a técnica de trem de pulsos – CPMG para obtenção dos sinais provenientes da formação rochosa [112].

A MRIL aplica através da antena um campo magnético (B_1) perpendicular a B_0 de modo que a magnetização seja transferida para o plano transversal. A ferramenta registra, através da antena, a diminuição da magnetização nesse plano devido à perda de coerência (defasagem) dos prótons causado pelas interações moleculares e por processos de difusão. Mede-se então, o “trem de ecos” oriundos da formação, e em seguida, uma nova sequência de pulsos (CPMG) é aplicada, realizando mais aquisições, conforme ilustrado Figura 69-b. Dependendo dos valores selecionados para os parâmetros usados na técnica CPMG, tais como frequência de aplicação dos

pulsos, tempo de eco e gradiente de campo é possível determinar a geometria do volume sensível, ou seja, a profundidade de investigação da ferramenta.

Basicamente a ferramenta MRIL consiste em um núcleo magnético com diâmetro de que variam de 4 a 6 polegadas. Uma seção de componentes eletrônicos e uma ou duas seções de armazenamento de energia (capacitores), um distanciador e um centralizador que são usados como dispositivos opcionais de acordo com o diâmetro do poço. Esses dispositivos estão antes e após o corpo principal da sonda, onde está localizado o ímã permanente e a antena responsáveis pelos registros de RMN em operações de perfilagem diretamente no poço [112], conforme observado na Figura 70.

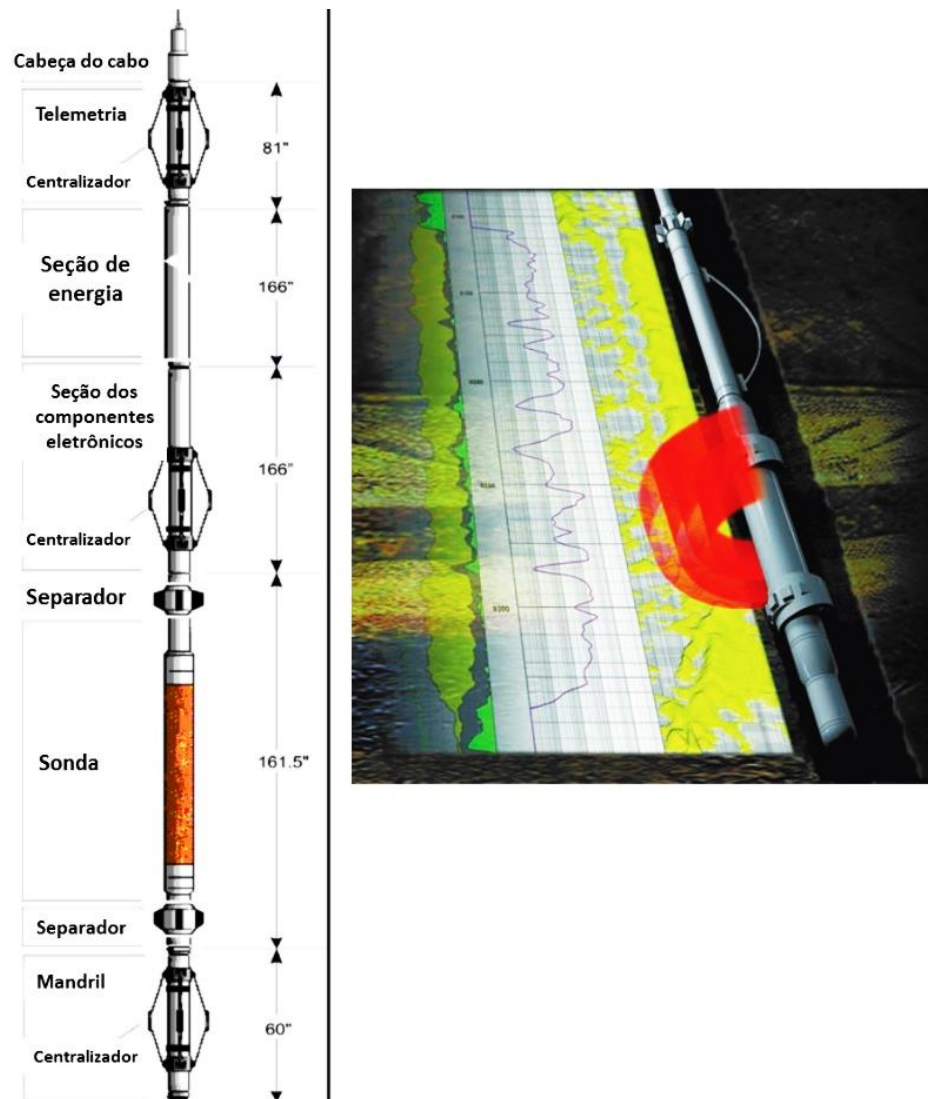


Figura 70. Ferramenta MRIL – componentes da sonda, seguida de uma ilustração que retrata a sonda em funcionamento num poço, gerando registros ao descer pela formação[112].

3.1.4 Proposta de Estudo Explorando a Técnica de RMN

Essa revisão afirma a importância da técnica de RMN na perfilagem de reservatórios, mostrando inúmeras análises que podem ser feitas através das ferramentas comerciais, atualmente disponíveis. Mais do que isso, os parâmetros levantados por tal técnica são fundamentais para avaliar um reservatório, permitindo confirmar ou não, sua viabilidade econômica.

A proposta de estudo apresentada neste capítulo, traz a técnica de RMN para o centro da pesquisa e busca compreender a influência das nanopartículas magnéticas nos tempos de relaxação, especificamente, no tempo de relaxação transversal (T_2), que é o mais empregado na caracterização dos poços de petróleo. Desse modo, explorar uma técnica que faz parte do portfólio das empresas em nossos estudos, permite gerar contribuições a respeito do uso de nanomateriais aplicado à análise e mapeamento de reservatório.

A proposta de mapeamento de reservatórios usando nanopartículas superparamagnéticas é correlacionada com os estudos na área de nanobiomedicina, que têm, através de pesquisas, explorado fortemente o uso dessas nanopartículas como agentes de contraste *in vivo*, através de imageamento por ressonância magnética nuclear (IMR) [120, 121]. As nanopartículas de óxidos de ferro tem sido estudadas como biomarcadores para IMR por encurtarem drasticamente os tempos de relaxação transversal (T_2) e o T_2^* (tempo de defasagem na presença de campos heterogêneos), por causa da alta susceptibilidade magnética, oriunda de suas propriedades magnéticas únicas (superparamagnetismo), sendo alvo para o desenvolvimento de novas abordagens terapêuticas, tais como hipertermia magnética, entrega controlada de fármacos e detecção de células tumorais. Os efeitos

causados pela presença dessas nanopartículas promovem alterações detectáveis nos sinais de RMN, ou seja, um contraste que passa a fornecer recursos para o imageamento *in vivo* pesados por T_2 . Na presença de um campo magnético, a distribuição dessas nanopartículas cria grandes gradientes de campo microscópicos que causam uma defasagem substancial, diminuindo o tempo de relaxação dos núcleos nas proximidades [53, 122]. Desse modo, é notória a importância da funcionalização e da estabilidade para gerar dispersões homogêneas, que evitem agregados, distorcendo esses gradientes de campos. Elas são chamadas de agentes de contraste negativos, por gerar imagens escuras no ambiente em que estão presentes, diferentes de agentes de contraste positivos, como o caso do íons paramagnéticos (gadolínio) que afetam o tempo de relaxação longitudinal (T_1) intensificando o brilho das imagens por IMR [35, 122-125].

Borgert, J.; Schmidt, J. D.; Schmale, I.; Rahmer, J.; Bontus, C.; Gleich, B.; David, B.; Eckart, R.; Woywode, O.; Weizenecker, J., Fundamentals and applications of magnetic particle imaging, [126] relataram que as nanopartículas magnéticas tem sido aplicadas no desenvolvimento de uma promissora técnica de imageamento para medicina, chamada de *Magnetic particle imaging* (MPI) que executa uma medição direta da magnetização das nanopartículas magnéticas e quantifica com a sua concentração local. Segundo os autores, isso é possível pois a nanopartículas sob a ação de um gradiente de campo, segundo a configuração de Maxwell, exibem um ponto simétrico onde o campo magnético é zero, chamado de FFP (*Field Free Point*), onde nesse ponto a magnetização das partículas é livre, sendo suficiente para adquirir uma imagem que represente a posição e/ou localização desse material marcador.

Portanto, estudos serão dirigidos no sentido de compreender o efeito das nanopartículas superparamagnéticas, desenvolvidas neste presente trabalho,

recobertas com carboximetilcelulose (CMC) gerando dispersões homogêneas em meio aquoso e as funcionalizadas com capa orgânica (ácido esteárico) dispersas em tolueno. Desse modo, gradientes de concentrações dessas nanopartículas serão preparados para estudar o efeito sobre o tempo de relaxação T_2 dos prótons desses solventes, permitindo correlacionar concentração e relaxação, através de medidas em RMN de baixo campo, além disso, estudos simulando temperatura de reservatório irão permitir observar o efeito térmico sobre os fenômenos de relaxação dos prótons.

Explorando a técnica de IMR, estudos serão desenvolvidos para observar o contraste negativo gerado pela nanopartículas superparamagnéticas, permitindo compreender o efeito da concentração ao analisar as imagens, tanto em meio aquoso, como em meio orgânico, simulando tais fases que são encontradas nas formações acumuladoras de petróleo.

Por fim, tais desenvolvimentos visam gerar informações que possam ser interpretadas, de forma a contribuir para o desenvolvimento da pesquisa sobre o uso de nanomateriais aplicados à nanotecnologia do petróleo, e especificamente, propor o uso desses nanomateriais como nanosondas ou nanomarcadores em perfilagem de reservatório através da ferramenta de RMN, bem consolidada para tais atividades.

Indo mais além, no futuro, a possibilidade de aplicação das nanopartículas magnéticas como aditivos para fluidos de injeção, no setor de recuperação avançada de óleo, permite pensar que, ao injetar tais nanomateriais pelo poço injetor, a saída do mesmo pelo poço produtor pode ser confirmada por uma simples análise de RMN do fluido recolhido, seja água proveniente do reservatório ou seja o óleo deslocado, pois tais nanopartículas podem ser funcionalizadas para interagirem com um desses ambientes. Desse modo, o ciclo desse nanomaterial pode ser acompanhado, conferindo característica de uma sonda que, ao passar pelo reservatório, pode gerar

parâmetros importantes e somado a isso, as nanopartículas aprisionadas no meio poroso podem ser enxergadas por uma ferramenta de RMN para perfilagem, onde o desenvolvimento de uma tecnologia pode fazer uso desta situação, ao interpretar sinais ou padrões de sinais quando esses nanomateriais estão presentes nesse meio. A Figura 71 busca ilustrar didaticamente essa descrição feita sobre a proposta de aplicação das nanopartículas magnéticas.

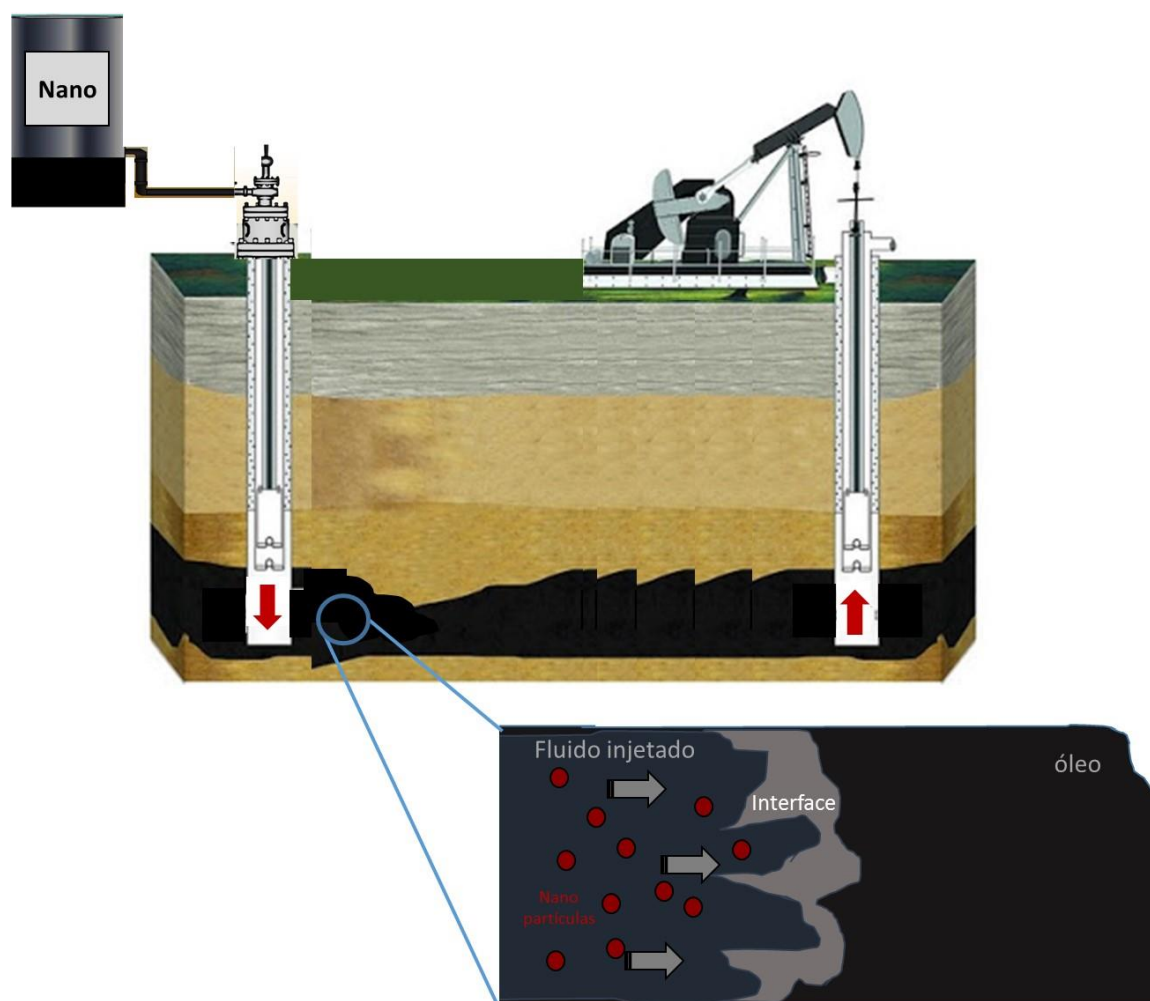


Figura 71. Ideias acerca do uso de nanomateriais em nanotecnologia do petróleo explorando a técnica de RMN.

A seguir, os resultados desses estudos serão apresentados e discutidos, correlacionando com tais ideias apresentadas acima.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Avaliação da concentração de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro sobre o tempo de relaxação transversal (T_2)

Estudos foram realizados com dispersões dessas nanopartículas em meio aquoso e em meio orgânico, usando as NPMag@CMC e NPMag@STA respectivamente. Foi selecionado o tempo de relaxação T_2 para os nossos estudos, pelo fato das nanopartículas magnéticas terem forte influência sobre este parâmetro, levando a um aumento significativo na velocidade com que os núcleos de hidrogênio relaxam. O objetivo proposto para essa etapa do trabalho se dá no interesse de estudar a influência da concentração dessas nanopartículas superparamagnéticas sobre o tempo de relaxação (T_2) nesses dois meios.

3.2.1.1 Materiais e métodos

Dois tipos de amostras de nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas para tais ensaios, cujas características estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Características das amostras usadas nos ensaios e medidas em RMN de baixo campo.

Amostra	Tamanho (nm)	M_s (emu.g ⁻¹)	H_c (Oe)	$[Fe_3O_4]_{stock}$ (g/L)	Solvente
NPMag@CMC	26,0	6,65	0	2,46	Água
NPMag@STA	7,2	65	0	2,08	Tolueno

A sonda de RMN usadas nas análises foi um espectrômetro Bruker Minispec mq20, operando em campo de 0.47 T e 20 MHz, e a temperatura é controlada e mantida constante através de um banho termostaticado (Figura 72) e foi empregada a sequência de pulso de eco de spin (CPMG) para tais medidas. Essa sequência de pulsos de 180°, com intervalo de evolução (τ) é repetido para coletar todos os pontos necessários para descrever o decaimento do sinal e para cada amostra, foram feitos ajustes nos parâmetros, tais como: (τ) e número de pontos da curva e otimizações via calibração automática “*tuning gain*”. Este equipamento está localizado no laboratório de Físico-Química do Instituto de Química da UNICAMP, onde em colaboração com o Prof. Dr. Edivaldo Sabadini, juntamente com o Dr. Sergio Toma (LQSN) parte das análises de RMN apresentadas neste capítulo foram realizadas.

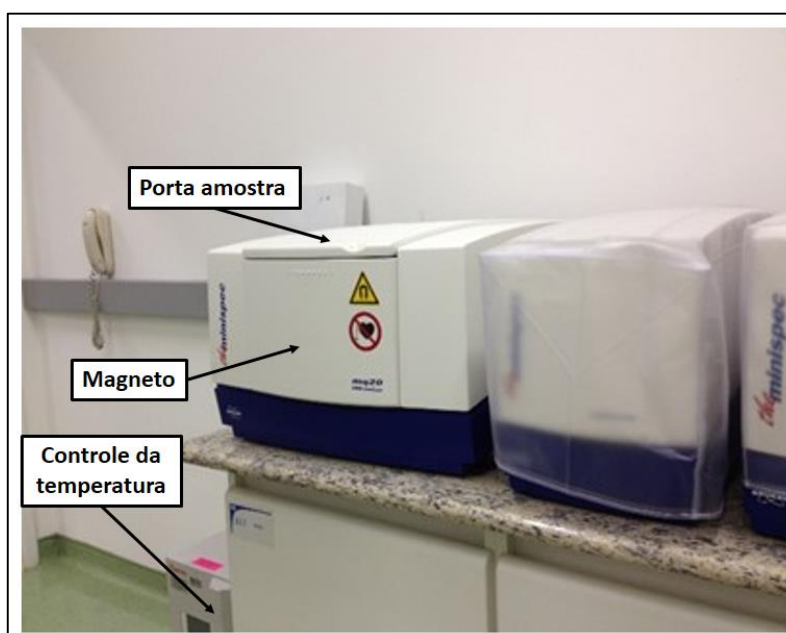


Figura 72. Foto da sonda de RMN - Bruker Minispec mq20 e localização de alguns componentes.

As concentrações de Fe_3O_4 da solução estoque foram determinadas por ICP OES (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Inglaterra), modelo iCAP 6300 Duo. O sistema de introdução utilizado foi um nebulizador concêntrico, câmara de nebulização

ciclônica e tocha de quartzo do tipo desmontável de 2,0 mm de diâmetro. O comprimento de onda utilizado foi: Fe(II) 259,940 nm e configuração axial.

As medidas de tempo de relaxação (T_2) dos núcleos de hidrogênio dos solventes foram realizadas a partir de diluições das amostras em seus respectivos solventes, nas concentrações 2000, 1000, 500, 250, 100, 50, 20, 10, 5 e 2 ppm (mg/L), conforme mostrado na Figura 73.

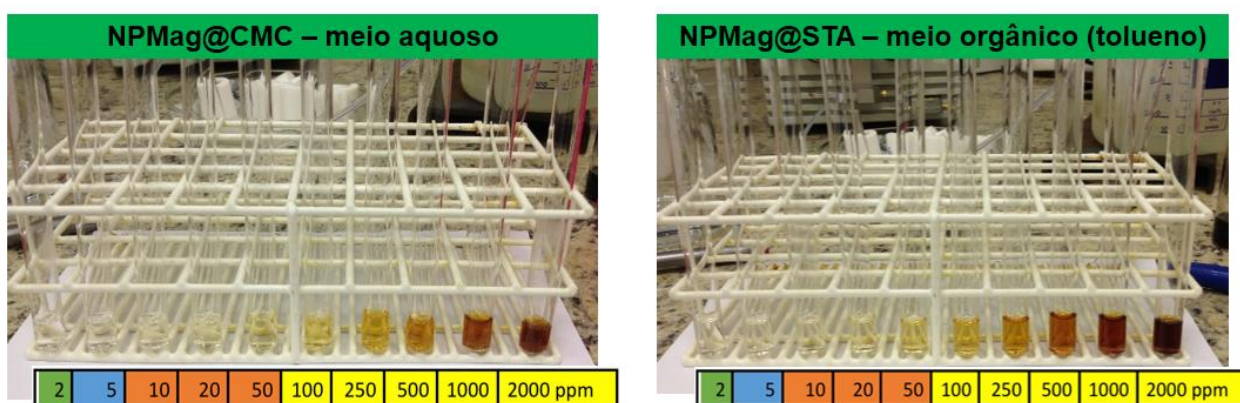


Figura 73. Diluições acondicionadas nos tubos de RMN (volume 1cm^3) em diferentes concentrações

3.2.1.2 Discussão dos resultados

Foram realizadas análises à temperatura ambiente ($24,1^\circ\text{C}$) e simulando temperatura de reservatório, foi ajustada a temperatura da cavidade para aproximadamente 70°C . Para garantir o controle da temperatura da amostra, elas foram acondicionadas em banho termostaticado na mesma temperatura e rapidamente transferidas para a cavidade do magneto. A Tabela 5 mostra os valores de T_2 obtidos para cada concentração da NPMag@CMC dispersas em água e para NPMag@STA em tolueno, sendo extraídos diretamente do *output* da sonda, após ser obtida a curva de decaimento para cada uma das amostras.

Tabela 5. Valores de T_2 obtidos nas análises por RMN em função da temperatura e dos gradientes de concentração das amostras preparadas com NPMag@CMC (água) e NPMag@STA (tolueno)

	T_2 (ms) [T=24,1°C]	T_2 (ms) [T~ 70°C]	T_2 (ms) [T=24,1°C]	T_2 (ms) [T~ 70°C]
[Concentração]	NPMag@CMC (Água)		NPMag@STA (Tolueno)	
Branco	2278,000	4875,700	2850,000	4771,30
2 ppm	467,700	1054,600	687,800	2013,300
5 ppm	212,000	458,700	290,560	601,030
10 ppm	107,330	241,000	130,200	318,900
20 ppm	64,200	122,800	66,300	149,510
50 ppm	28,150	60,500	37,520	51,590
100 ppm	15,431	31,600	12,627	26,924
250 ppm	6,956	10,478	5,080	9,310
500 ppm	3,796	6,700	2,593	5,331
1000 ppm	2,240	5,520	1,276	2,541
2000 ppm	1,260	2,855	0,664	1,297

As primeiras discussões desses resultados começam com a influência da temperatura nos tempos de relaxação dos prótons, tanto do branco (H₂O e Tolueno) como das dispersões aquosa e orgânica das nanopartículas. Nota-se que, o aumento da temperatura leva a um aumento no tempo de relaxação dos prótons, onde o incremento do efeito térmico torna mais caótico o movimento Browniano e as

interações entre eles, além disso, o aumento da temperatura reduz a magnetização dos materiais ferrimagnéticos, conforme a lei de Curie-Weiss e isso leva a uma redução na intensidade dos campos magnéticos microscópicos gerados na superfície da partícula, reduzindo seu efeito sobre a relaxação dos prótons dos solventes.

No entanto, é válido observar que a presença mínima de apenas 2 ppm de nanopartículas superparamagnéticas reduz, à temperatura ambiente, quase que 5 vezes o tempo de relaxação dos prótons da água e cerca de 4 vezes o dos prótons do tolueno. Uma proporção semelhante é observada nas condições que simulam temperaturas dos reservatórios (70°C), com uma redução de 21,6% para os prótons da água e cerca de 42,2% nas dispersões em tolueno. Essa análise corrobora com a literatura, que relata o drástico encurtamento no tempo de relaxação (T_2) na presença de nanopartículas superparamagnéticas.

Dispersões de nanopartículas à concentração de 2000 ppm não apresentam um comportamento de nanofluido magnético e mesmo assim, se comparado o T_2 das dispersões nesses dois meios com os valores de T_2 dos solventes puros, observa-se uma redução severa de 95% do valor, na ordem de aproximadamente 55.000 vezes o valor inicial (24,1°C) e 58.000 vezes à temperatura de 70°C para a NPMag@CMC. Para a NPMag@STA a redução é de 98% (23.000 vezes) à 24,1°C e a 70°C, temos 27.000 vezes (97%) menor, o tempo relaxação dos prótons do tolueno.

Esses dados ao ser interpretados mostram a capacidade desses nanomateriais em aumentar a velocidade de relaxação dos prótons, reduzindo o tempo de decaimento dos mesmos. Apesar da pequena perda de eficiência em temperaturas maiores, essas nanopartículas promovem grandes alterações nos mecanismos de relaxação, conferindo a elas um papel ou função de agente marcador, pois a sua

presença pode ser detectada ao observar e comparar, valores T_2 obtidos por análise de RMN dos fluidos aquosos e orgânicos.

Usando o programa Multiexp, que trata os dados obtidos nas curvas de decaimentos livre, podem ser observados os valores de T_2 , plotando as distribuições de intensidade em função do tempo, para cada concentração (24,1°C), usando o programa OriginLabPro 8.5, conforme ilustrado na Figura 74.

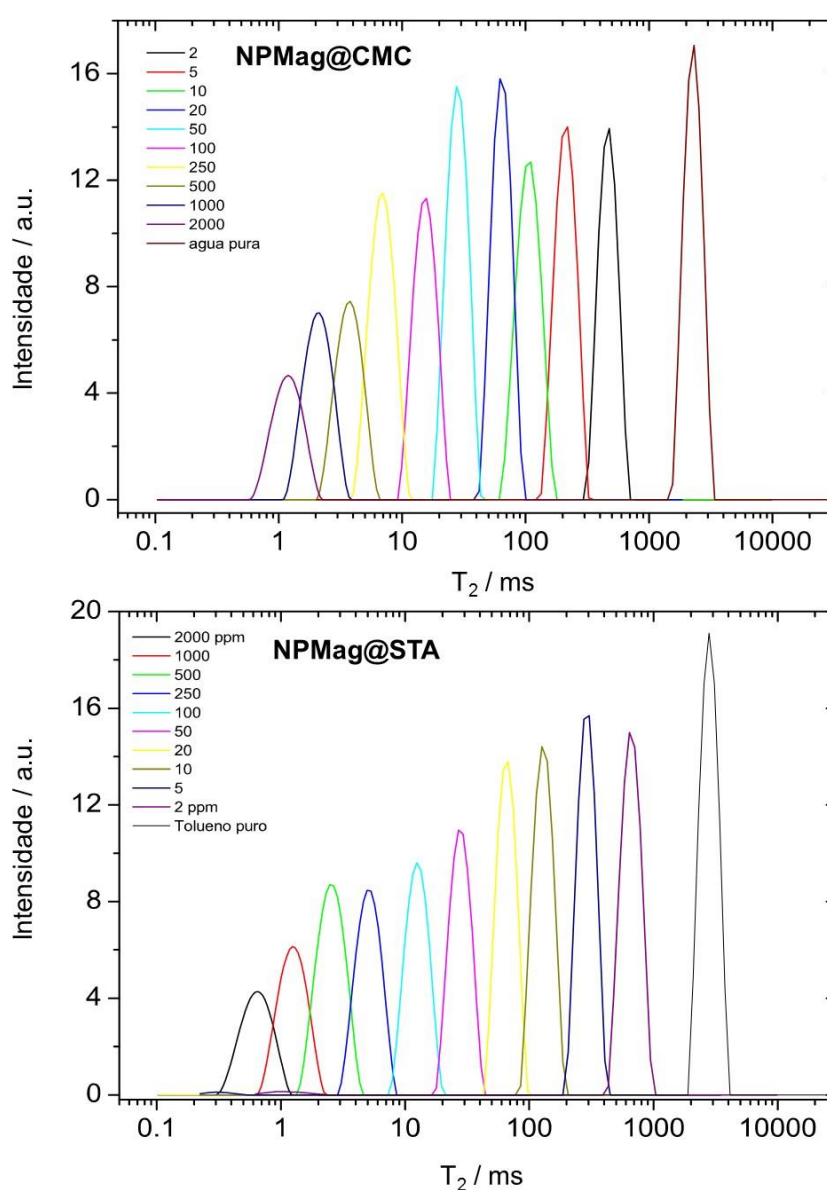


Figura 74. Gráfico das distribuições de intensidade de T_2 em função do tempo.

Em ambas as amostras pôde-se observar que o tempo de relaxação é influenciado pela presença das nanopartículas nas dispersões, tornando-se menores à medida que a concentração destas aumentam.

Intrinsecamente, esse tempo de relaxação é dependente da estrutura e da composição do meio em que o núcleo de hidrogênio está presente. Os parâmetros que caracterizam a habilidade das nanopartículas magnéticas em reduzir os tempos de relaxação são expressos em termos da relaxatividade (R_2). A velocidade de relaxação nuclear r_2 é recíproca a T_2 ($r_2 = T_2^{-1}$). A relação entre o tempo de relaxação T_2 e a concentração de NPMag's pode ser expressada pela equação:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^0} + R_2[Fe_3O_4]$$

onde R_2 é a relaxatividade intrínseca das nanopartículas superparamagnéticas. A partir do gráfico de $1/T_2$ em diferentes concentração de nanopartículas pode-se obter o valor da relaxatividade das mesmas. A Figura 75 exhibe os gráficos de relaxatividade para as amostras estudadas.

Observa-se uma correlação linear entre o recíproco de T_2 em relação a concentração, em acordo com a equação $1/T_2 = 1/T_2^0 + R_2[Fe_3O_4]$. Os valores de relaxatividades para cada amostra, bem como de algumas nanopartículas comerciais descritas na literatura, estão reunidas para efeito de comparação na Tabela 6.

Observando a comparação (Tabela 6) entre as amostras estudadas e os agentes de contraste de referência, as nanopartículas de NPMag@CMC de 26,0 nm de diâmetro, apresentaram maiores valores de relaxatividade, quando comparado com o Feridex® e o Sinerem®, considerando o campo externo de mesma magnitude

(0,47 T) e meio de dispersão, porém ela é inferior ao Endorem®. No caso da amostra NPMag@STA o valor de $173 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ (7,2 nm de diâmetro) obtido para as dispersões em meio orgânico é muito superior ao Endorem® cujo diâmetro do núcleo de Fe_3O_4 encontra-se na faixa de 8 nm, conferindo as nanopartículas superparamagnéticas sintetizadas e desenvolvidas neste trabalho, potencial aplicação como agente de contraste, por exibirem alto valores de relaxatividade.

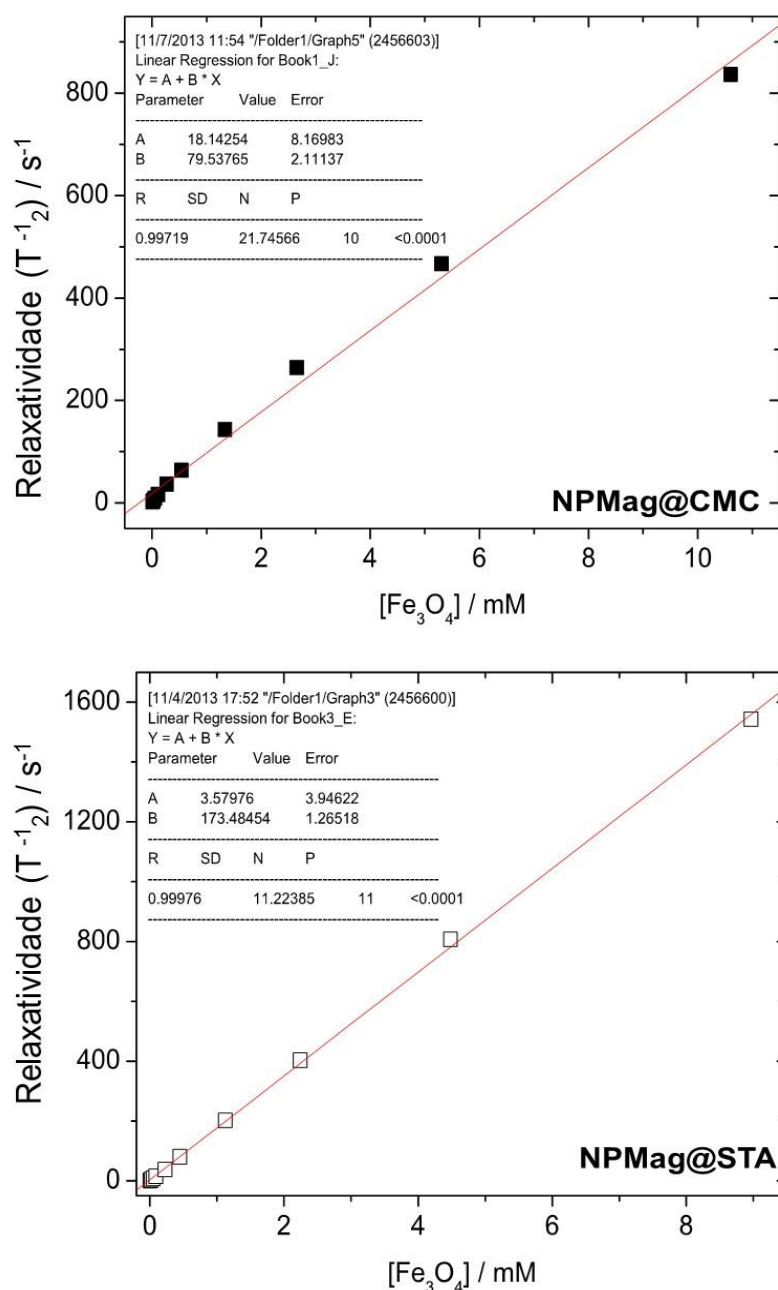


Figura 75. Gráficos de relaxatividade vs a concentração de Fe_3O_4 para as amostras NPMag@CMC e NPMag@STA

Tabela 6. Valores de relaxatividade das nanopartículas de óxidos de ferro medidas neste ensaio, comparadas com alguns sistemas (agentes de contraste) de referência.

Amostra	Uso	Tamanho (nm)	Relaxatividade ($\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$)
NPmag@CMC	T ₂	26,5	R ₂ =80 (0.47 T)
NPmag@STA	T ₂	7.2	R ₂ =173 (0.47 T)
Resovist® (Carboxi-dextran SPIO SHU-555)	T ₂ -agents	62	R ₂ =188 (0.94 T)
Endorem® (Dextran SPIO AMI-25)	T ₂ -agents	58	R ₂ =107 (0.47 T)
Feridex® (Dextran USPIO MION 46L)	T ₂ -agents	18 – 24	R ₂ =35 (0.47 T)
Sinerem® (Dextran SPIO)	T ₂ -agents	17 – 20	R ₂ =53 (0.47 T)
Fe ₃ O ₄ @Au core/shell	T ₂ -agents	7.5	R ₂ =90.9 (0.47 T)

Curvas de relaxatividade foram plotadas considerando os valores de T₂ obtidos para as temperaturas de 24,1°C e 70°C. Desse modo, o valor da relaxatividade da NPMag@CMC como o da NPMag@STA diminuem com o aumento da temperatura, como é esperado, mesmo assim, tais nanopartículas continuam exibindo altos valores de relaxatividade. Na Figura 76, a relaxatividade da NPMag@CMC é de aproximadamente 80 $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 24,1°C e 40 $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 70°C.

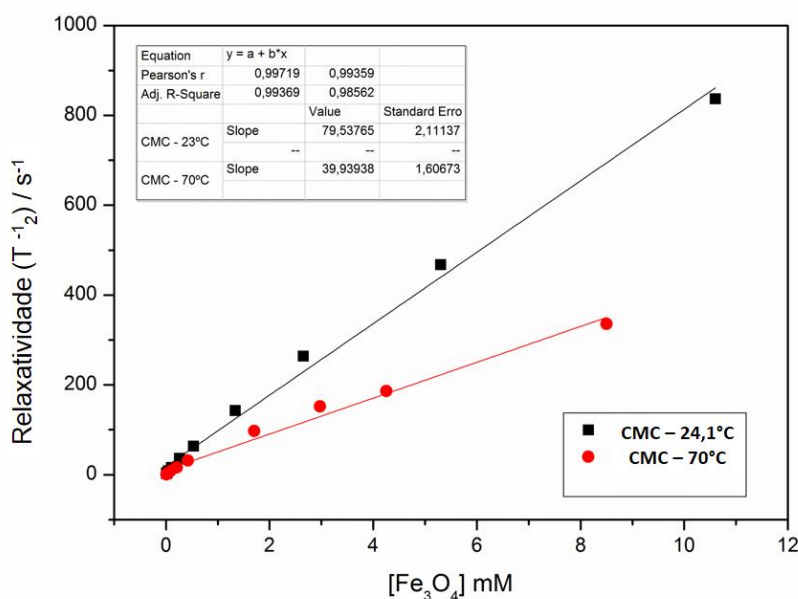


Figura 76. Relaxatividade da NPMag@CMC à 24,1°C = 80 $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ (curva em preto) e a 70°C = 40 $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ (curva em vermelho) – o valor é obtido no “slope” que refere ao coeficiente angular.

O mesmo comportamento é observado para a NPMag@STA conforme Figura 77, onde de forma semelhante, a relaxatividade reduziu quase a metade com a incremento da temperatura, exibindo à 24,1°C um valor de 173 mM⁻¹s⁻¹ e a 70°C, 90 mM⁻¹s⁻¹.

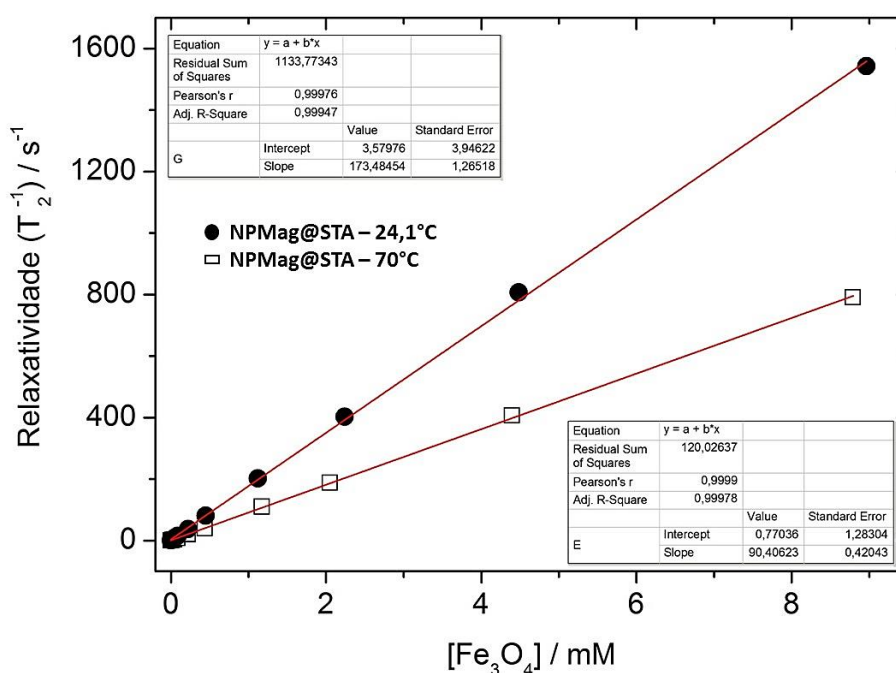


Figura 77. Relaxatividade da NPMag@STA à 24,1°C = 173 mM⁻¹s⁻¹ e a 70°C = 90 mM⁻¹s⁻¹

O valor é obtido no "slope" que refere ao coeficiente angular.

Diante desses resultados é possível notar que a NPMag@STA exibe maior influência sobre o tempo de relaxação (T_2), notável na Tabela 5, e maior relaxatividade, quando comparada com a NPMag@CMC. Isto se deve a alta cristalinidade obtida para as nanopartículas sintetizadas pelo método de decomposição térmica, como é o caso das nanopartículas recobertas com ácido esteárico, em contraste com as recobertas com CMC, sintetizadas via método de coprecipitação. Tanto que, nas caracterizações de tais nanopartículas relatadas no capítulo 2, a susceptibilidade magnética da NPMag@STA é muito maior que a da NPMag@CMC. A cristalinidade está correlacionada com a magnetização de

saturação das nanopartículas, considerando-as como monodomínio em suas comparações, como é o caso desses dois nanomateriais em uso. Outro fator associado ao maior efeito sobre a relaxatividade está na distância de interação entre os prótons e os núcleos de óxido de ferro. O núcleo rodeado por CMC possui maior raio hidrodinâmico (72 nm) e isso faz com a distância de interação dos prótons da água com tais núcleos seja maior, reduzindo seu efeito sobre o tempo de relaxação. Ao contrário, os núcleos recobertos com ácido esteárico possuem um raio hidrodinâmico de apenas 17 nm, além de maior magnetização, logo essa menor distancia de interação entre os prótons do tolueno com tais núcleos, ajuda a explicar o forte efeito observado sobre o tempo de relaxação desses prótons. Assim, é possível supor que um maior raio hidrodinâmico das partículas faz com que os campos microscópicos gerados em sua superfície tenha ação reduzida sobre os mecanismos de relaxação dos prótons.

Por fim, é possível relatar através de tais discussões, que as nanopartículas desenvolvidas neste trabalho exibem forte influência nas análises por RMN, alterando severamente o tempo de relaxação dos prótons do solvente em que estão dispersas. Desse modo, os estudos foram dirigidos para o meio aquoso e orgânico fechando um entendimento sobre os mecanismos de relaxação nesses dois ambientes que estão presente nos reservatórios. Somado a isso, os resultados observados à temperatura de 70°C, simulam o comportamento dessas nanopartículas nas condições térmicas de um poço de petróleo.

3.2.2 Aplicação das nanopartículas magnéticas em imageamento (IMR)

Uma outra proposta de estudo é voltada para a exploração de tais efeitos sobre o tempo de relaxação usando a técnica de imageamento por ressonância magnéticas nuclear. Buscou-se o exame, através das imagens geradas, do efeito de contraste que essas nanopartículas superparamagnéticas proporcionam. A vantagem associada a esses estudos está no fato de ser possível analisar tais imagens e confirmar o contraste negativo gerado por tais nanomateriais nos meios aquoso e orgânico, elucidando mais uma aplicação das nanopartículas.

Diversos estudos exploram através de imagens, esse efeito, mas a contribuição que apresentamos está na possibilidade de comparar diferentes concentrações de nanopartículas com as imagens obtidas, e mais, colocar em comparação o meio aquoso e o meio orgânico, em uma mesma imagem. Isso permite analisar as fases que estão sempre na interface, em um reservatório de petróleo. Atrelado a isso, é previsto obter nas análises, contrastes diferentes para nanopartículas com magnetizações distintas, correlacionando-as com o tipo de síntese. Por fim, sabe-se que um fluido confinado em um meio poroso exibe menor tempo de relaxação, e nesse sentido, estudos foram direcionados em um meio poroso não consolidado (areia) e investigado se, seria possível obter sinais, com dispersões de nanopartículas saturando tal meio.

Mesmo que os estudos sejam obtidos em ferramentas de RMN aplicada a pesquisa em laboratório, isso não a difere das ferramentas comerciais de perfilagem, que também exibem condições e controle de parâmetros similares a essas, conferindo importância a este tipo de estudo, ainda que realizado em bancada.

As imagens foram obtidas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear na UNICAMP, sob colaboração do Prof. Dr. Alvicler Magalhães usando um Espectrômetro de 500MHz onde se obtém imagem com uma sonda para imagem mic500S2/AS, com bobina de 1H de 10mm e gradiente de campo nas direções x,y,z em um console Bruker avance III com amplificadores de gradiente de 40A, operando à temperatura ambiente.

3.2.2.1 Materiais e Métodos

A decisão sobre quais amostras seriam usadas no imageamento foi baseada de acordo com os parâmetros experimentais da sonda, que foi ajustada em dois modos diferentes:

- (1) Previa – 3D, nessa configuração são obtidas imagens pesadas por T_2 , sendo possível realizar cortes (*slices*) com espessura de milímetros.
- (2) T_2 – Map, nesse modo as imagens são obtidas através de um mapa de T_2 distribuído em toda a amostra. O modo “ T_2 – Map” trabalha em um intervalo de tempo de eco, compreendido de 10 a 160 ms, portanto, a seleção das amostras respeitou tal intervalo para que fosse possível obter as imagens. Exemplificando, se uma amostra possui um tempo de relaxação (T_2) inferior à 10 ms, nenhum sinal será observado por que os prótons estão relaxando antes do sinal, proveniente do tempo de eco, ser coletado. É importante frisar que durante tais análises, restrições eram impostas pela sonda de imagem no que diz respeito a alterar parâmetros para buscar medidas em condições muito diferentes, por tais *softwares* são uma espécie de “caixa fechada”. Isso pode ser entendido da seguinte forma: tais sondas possuem o mesmo tipo de interface de ajustes daquelas observadas em hospitais e nesse tipo de

equipamento, os ajustes são restritos para que não haja fraude em exames de ressonância magnética nuclear realizados em pacientes, servindo de garantia e confiança para eventuais auditorias médicas. Desse modo, buscamos adequar nossas amostras à capacidade da sonda de realizar tais imagens e medidas.

Diversos parâmetros foram ajustados para cada experimento, tais como: tempo de repetição (RT – *Repetition Time*), número de slices (cortes), *tempo effective* (TE), *Echo space* e o número de acumulações, de modo obter imagens adequadas que permitam propor comparações confiáveis.

O arranjo experimental consiste em dois tubos de RMN, um de 10 mm (tubo 1) e outro de 5 mm (tubo 2) arranjados conforme Figura 78. O tubo 1 foi usado para acomodar o solvente puro (água ou tolueno) sendo esse o branco, enquanto no tubo 2 foi adicionado a suspensão de nanopartículas magnéticas hidrofílicas (NPMag@CMC) ou lipofílica (NPMag@STA) em concentrações previamente selecionadas para o experimento de T_2 – Map. Em seguida, esse conjunto foi posicionado na cavidade do porta amostra da sonda para início das análises.

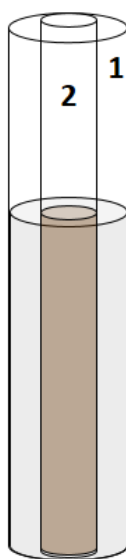


Figura 78. Arranjo experimental para medidas na sonda de IMR.

3.2.2.2 Discussão dos Resultados

A sonda de IMR gera três tipos de seção de corte, sendo elas: sagital, coronal e axial e as respectivas imagens geradas para esse arranjo experimental estão ilustradas na Figura 79. As linhas escuras observadas nas imagens referem-se a interferência/artefatos da bobina.

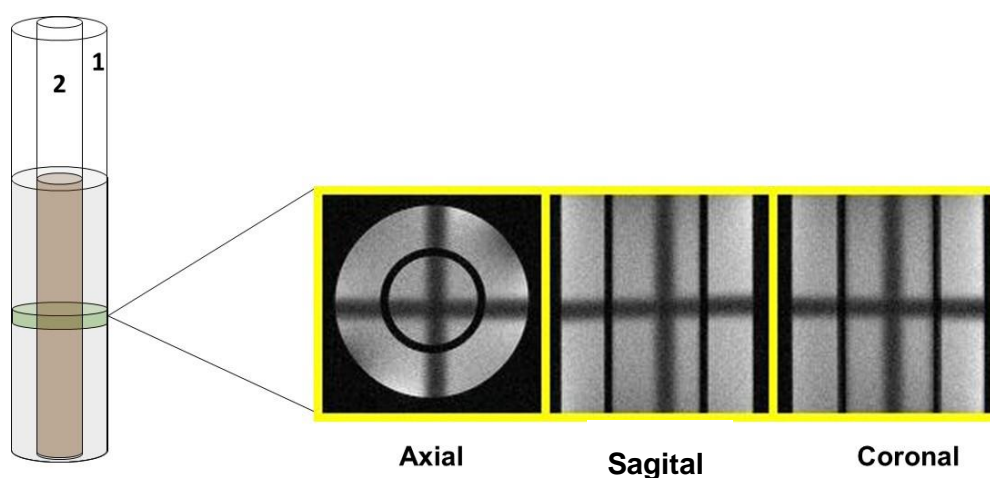


Figura 79. Seções de cortes obtidos nas análises por IMR.

O tipo de seção selecionado em nossos estudos foi a axial e ela pode ser entendida visualizando a Figura 80, onde a imagem interna provém do sinal obtido para o tubo 2 (5 mm) que está posicionado dentro do tubo 1 de 10 mm – imagem externa.

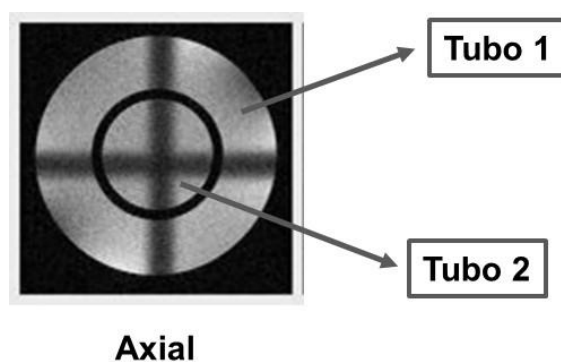


Figura 80. Compreensão da imagem axial de acordo com o arranjo experimental

2.2.2.1 Influência da concentração de nanopartículas no contraste da imagem

Para esse experimento foram feitos 12 cortes no volume de amostra acondicionado dentro dos tubos e as imagens obtidas foram pesadas por T_2 usando o modo Previa-3D, descrito anteriormente. São realizados vários cortes na amostra para que seja possível eliminar as imagens mais próximas da extremidade, que sofrem efeitos/distorções da bobina, e trazer os cortes 5, 6, 7 e 8 para comparação e discussão.

Foram realizados dois experimentos variando a concentração da suspensão de NPMag@CMC no tubo 2. No **experimento 1**, foi transferido para o tubo 2 um volume de NPMag@CMC de concentração 10 ppm e já no **experimento 2**, o tubo de 5 mm (tubo 2) continha um volume de NPMag@CMC de 100 ppm. Para os dois experimentos foi adicionada água destilada no tubo 1, portanto, a imagem mais externa não será usada na discussão, por se tratar o branco.

As imagens obtidas nesses dois experimentos estão ilustradas na Figura 81.

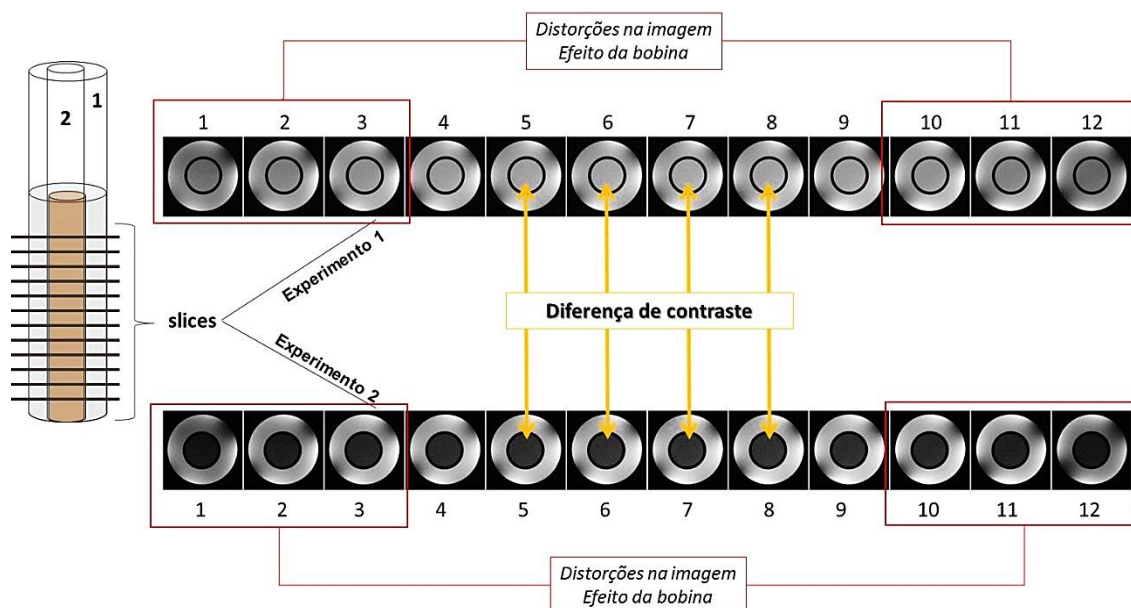


Figura 81. Efeito de contraste correlacionado com a concentração de NPMag@CMC. Nota-se que a diferença entre as duas imagens está no contraste da região central interna. Experimento 1 – cinza claro; Experimento 2 – cinza escuro, enquanto a região externa (tubo 1 – água) se mantém inalterada por se tratar do branco.

As comparações são feitas entre o experimento 1 e 2 e não entre as 12 imagens de cada experimento, pois elas representam regiões diferentes da amostra, mas como a suspensão é homogênea, não haverá distinção entre as dozes imagens, desde que tais comparações sejam feitas analisando os cortes centrais (Nº 5, 6, 7 e 8) que não sofrem efeitos e/ou distorções gerados pela bobina. Portanto, é possível observar na Figura 81 que há uma diferença de contraste na imagem do tubo 2 (imagem central interna) entre os dois experimentos, conforme destacado na figura, onde um contraste mais intenso (escuro) está relacionado com a suspensão de NPMag@CMC de maior concentração (100 ppm), onde é possível notar o sinal em tom de cinza escuro, em paralelo, um sinal menos intenso (tom cinza claro) é visto no experimento 1, para suspensão NPMag@CMC de 10 ppm. Para ambos os experimentos, o sinal do tubo 1 é igual, pois ele contém água destilada, usada igualmente para as duas análises.

Como as imagens são pesadas por T_2 , nota-se que a maior concentração de nanopartículas superparamagnéticas no meio aumenta a velocidade de relaxação dos prótons da água, reduzindo seu tempo de decaimento e esse efeito é transferido para uma imagem mais escura, correlacionando tal resultado com as discussões observadas para a Tabela 5. Esse resultado apresenta de forma visual o tão discutido e falado efeito de contraste gerado pelas nanopartículas superparamagnéticas.

2.2.2.2 Análise do contraste das suspensões de NPMag's através da análise T_2 – Map.

Nesse experimento são realizados 10 cortes no volume de amostra e cada corte está sujeito a uma variação no tempo de eco que vai de 10 ms a 160 ms, obtendo 160 imagens de uma mesma amostra, que representam um mapa de T_2

extraído de tais análises, sendo possível observar o exato intervalo de tempo de eco, onde o sinal da suspensão deixa de ser detectado. Selecionando suspensões de NPMag@CMC e de NPMag@STA cujo T_2 encontra-se dentro dessa variação de tempo de eco é possível estudar tais amostras usando essa configuração. Nesse caso, o tubo 1 irá conter o solvente puro que foi usado nas dispersões, no caso água para a nanopartículas recoberta com CMC e tolueno para funcionalizada com ácido esteárico.

As suspensões de nanopartículas usadas nesses estudos estão relacionadas abaixo e seus respectivos tempo de relaxação, de acordo com a Tabela 5.

➤ **NPMag@CMC**

- 10 ppm – $T_2 = 107,33$ ms
- 20 ppm – $T_2 = 64,2$ ms
- 50 ppm – $T_2 = 28,15$ ms

➤ **NPMag@STA**

- 20 ppm – $T_2 = 66,3$ ms
- 50 ppm – $T_2 = 37,52$ ms
- 100 ppm – $T_2 = 12,63$ ms

Nota-se que tais suspensões possuem T_2 compreendido dentro da faixa experimental exigida para obtenção de imagens na configuração T_2 – Map (tempo de eco de 10 ms à 160 ms) e os resultados são mostrados a seguir.

T_2 – Map da NPMag@CMC – 10 ppm

A Figura 82 apresenta o resultado desta análise.

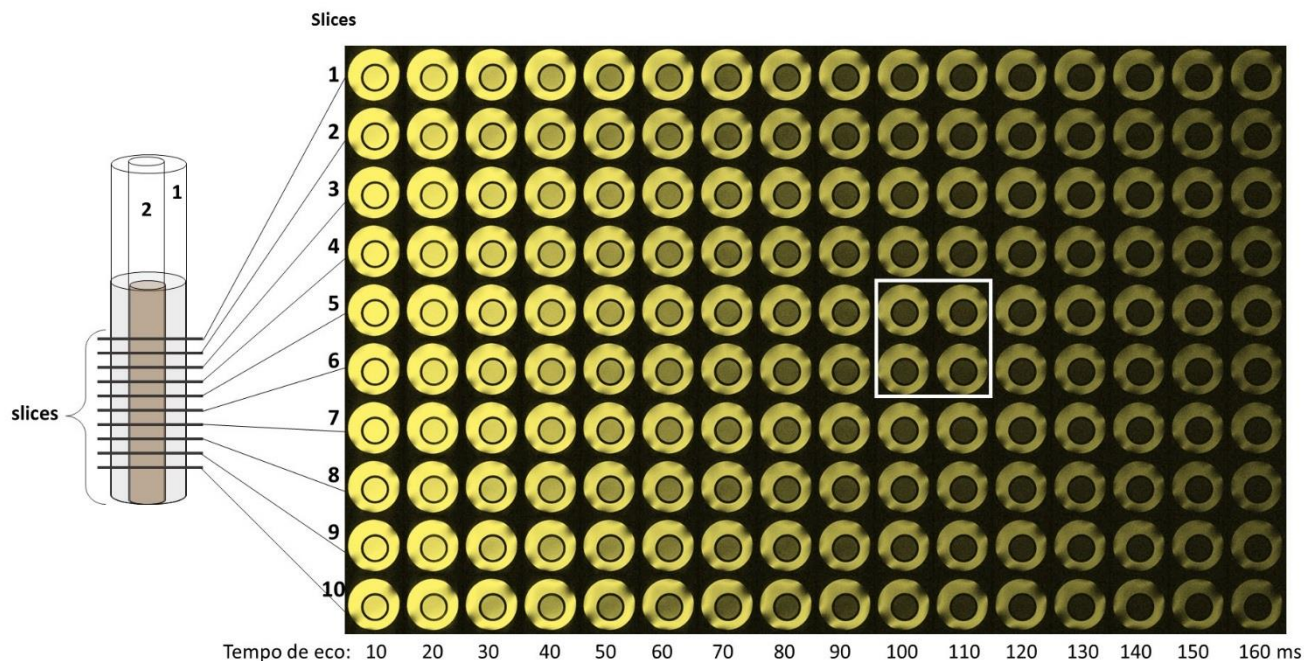


Figura 82. T_2 – Map para a NPMag@CMC de 10 ppm - $T_2 = 107,33$ ms – Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 100 – 110 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois a água possui um $T_2 = 2278$ ms.

A compreensão desse resultado se dá da seguinte forma. Os 10 cortes (slices) feitos no volume de amostra servem, novamente, para eliminar as regiões mais próximas da extremidade que sofrem interferência da bobina. Desse modo, iremos usar nas comparações os cortes 5 e 6, que encontram-se marcados na Figura 82, onde a alteração será notada na região central mais interna, que é referente ao sinal do tubo 2 que contém a suspensão de NPMag@CMC analisada. Sabe-se que o T_2 medido para esta suspensão, segundo a tabela 5 é de 107,33 ms, portanto é possível notar que o sinal no tubo 2 está presente em todo o intervalo de tempo de eco compreendido entre 10 ms e 100 ms e que sua intensidade vai diminuindo. No exato intervalo entre 100 ms e 110 ms o sinal desaparece, conforme destacado na Figura 82. A perda do sinal é analisada da seguinte forma: o tempo de decaimento (T_2) para essa amostra é sempre igual, o que muda é o intervalo (tempo de eco) em que o sinal será coletado. Não haverá formação de imagem se, o sinal for coletado depois do

tempo de relaxação dos prótons. Nesse caso, todos os prótons já relaxaram e não há sinal a ser coletado, assim, observaremos uma região escura para aquela região, o que acontece após 110 ms. Para região externa, cujo sinal é referente ao tubo 1 que contém água destilada, é observado em toda a faixa de tempo de eco, pois a água possui um T_2 de 2278 ms assim, que compreende todo o intervalo analisado, assim, haverá sempre sinal da água.

Antes de serem apresentados os resultados para as outras suspensões de nanopartículas, se faz necessário justificar a aplicação deste tipo de análise.

O método T_2 – Map obtém através dos registros de RMN uma distribuição de T_2 . Aplicando isso a perfilagem de reservatórios é possível compreender que uma distribuição desses tempos de relaxação é fundamental para o levantamento de dados petrofísicos em um meio poroso. No item 1.3 da introdução deste capítulo foi apresentada uma diversidade de caracterizações que podem ser realizadas em perfilagem de formações acumuladoras de petróleo e lá foi enfatizado que parâmetros tais como: porosidade, permeabilidade, viscosidade de óleos, saturação de fluidos (gás, óleo, água) e a identificação dos mesmos podem ser estimados com distribuições de T_2 . Nesse sentido, ao obter um mapa de T_2 o que se coleta de informação é uma distribuição desse tempo, permitindo gerar um mapa bidimensional cujas intensidades e posições são atribuídos a algum desses parâmetros ou fluidos. Diversos trabalhos observados na literatura [127-130] aplicam o método T_2 – Map em caracterização de meio poroso, buscando obter *in situ* e com uma única distribuição de T_2 , um número maior de informações sobre tais meios. Mitchell, et al, [131] relatam medidas por RMN obtendo saturações quantitativas, por meio de integração de regiões de distribuição de T_2 , correspondentes a presença de óleo e de fluidos aquosos em meio poroso, por apresentarem perfis de saturação espacialmente

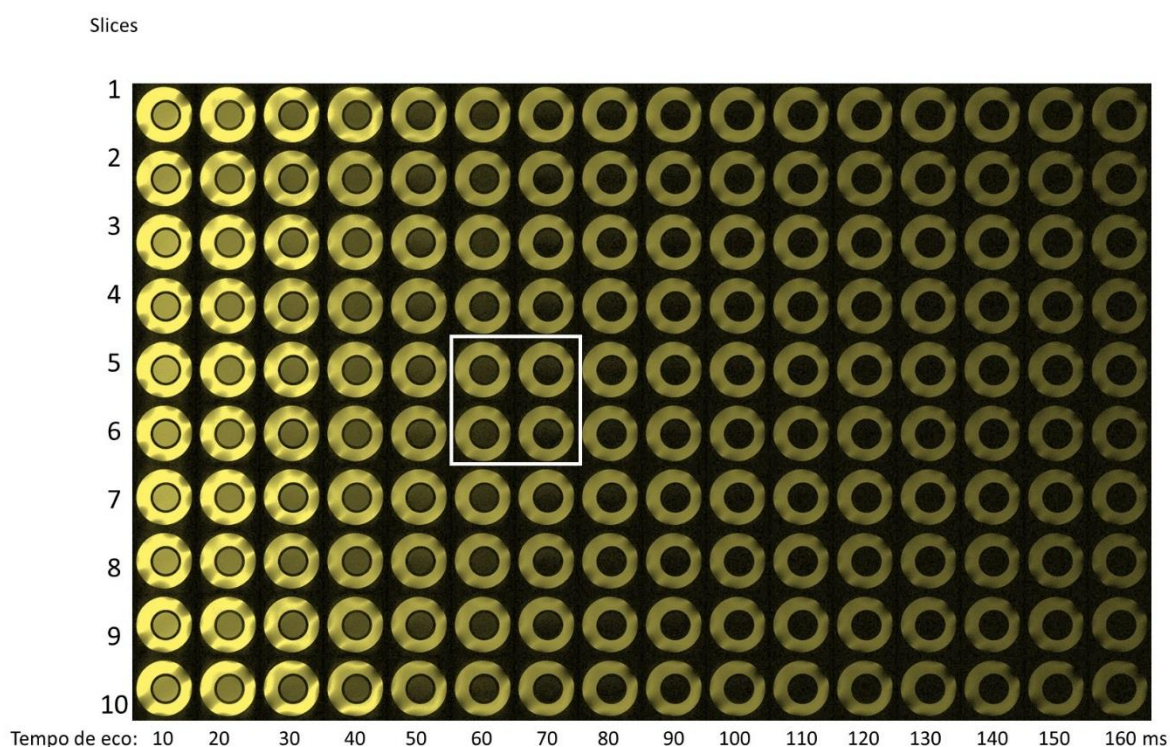
resolvidos neste tipo de análise. Feedman, consultor científico de projetos da Schulumberger, [132] descreve avanços recentes na caracterização de fluidos por RMN multidimensional usando mapa 2D e 3D. Baseados nas distribuições de tempo de relaxação e na amplitude do sinal de RMN em função de dois ou três parâmetros do fluido, como T_1 , T_2 , T_1/T_2 e suas distribuições, é possível, segundo o autor, visualizar e identificar fluidos miscíveis (gás e óleo) e zona de água em um reservatório, através da posição e da intensidade dos sinais no mapa.

Portanto, aplicar tal análise na obtenção de imagens de suspensões de nanopartículas magnéticas em meio aquoso e em meio orgânico, permite confirmar que tais nanomateriais também são enxergados pelo método T_2 – Map. E ainda, compreender efeitos de concentração sobre o contraste de tais imagens geradas por esse método, explora de forma mais ampla os estudos por IMR desenvolvidos neste trabalho, aperfeiçoando tais investigações. Foi estudado o efeito da concentração dessas nanopartículas sobre o tempo de relaxação T_2 e agora, imagens geradas por distribuições de tais tempo de relaxação, explora o efeito de contraste, sendo possível estudar e visualizar suas alterações de acordo com as concentrações de nanopartículas superparamagnéticas.

T2 – Map da NPMag@CMC – 20 ppm

Nesse outro experimento foi transferido para o tubo 2 um volume de uma suspensão mais concentrada do que no experimento anterior e essa agora possui um tempo de relaxação T_2 igual a 64,2 ms. Portanto é esperada a perda do sinal entre o intervalo de eco de 60 – 70 ms, o que de fato pode ser observado na Figura 83, onde a região em destaque mostra a perda do sinal na região central interna. Novamente o sinal do tubo 1 referente a água é observado em todo o intervalo. Como é esperado,

uma maior concentração dessas nanopartículas magnéticas leva a uma redução do tempo de relaxação (T_2) e isso pode ser observado por esse mapa de T_2 , a perda de sinal ocorrendo em intervalos de tempo de eco mais baixos, analisando os cortes 5 e 6.



T2 – Map da NPMag@CMC – 50 ppm

Por fim, terminando as análises de distribuição de T_2 das nanopartículas magnéticas hidrofílicas, no qual os estudos simulam a fase aquosa que é observada em fluidos presente no meio poroso, um mapa de imagens pesadas por T_2 mostra o sinal do contraste para a suspensão de 50 ppm, que possui um tempo de relaxação transversal igual a 28,15 ms.

Nota-se a perda de sinal entre o intervalo de eco de 20 ms a 30 ms em destaque na Figura 84 e o sinal de água observável em todo o intervalo. Mais concentrada do que as outras duas anteriores, essa suspensão de nanopartículas magnéticas possui um tempo de relaxação próximo do limite experimental, não sendo possível fazer estudos com suspensões mais concentradas do que essa.

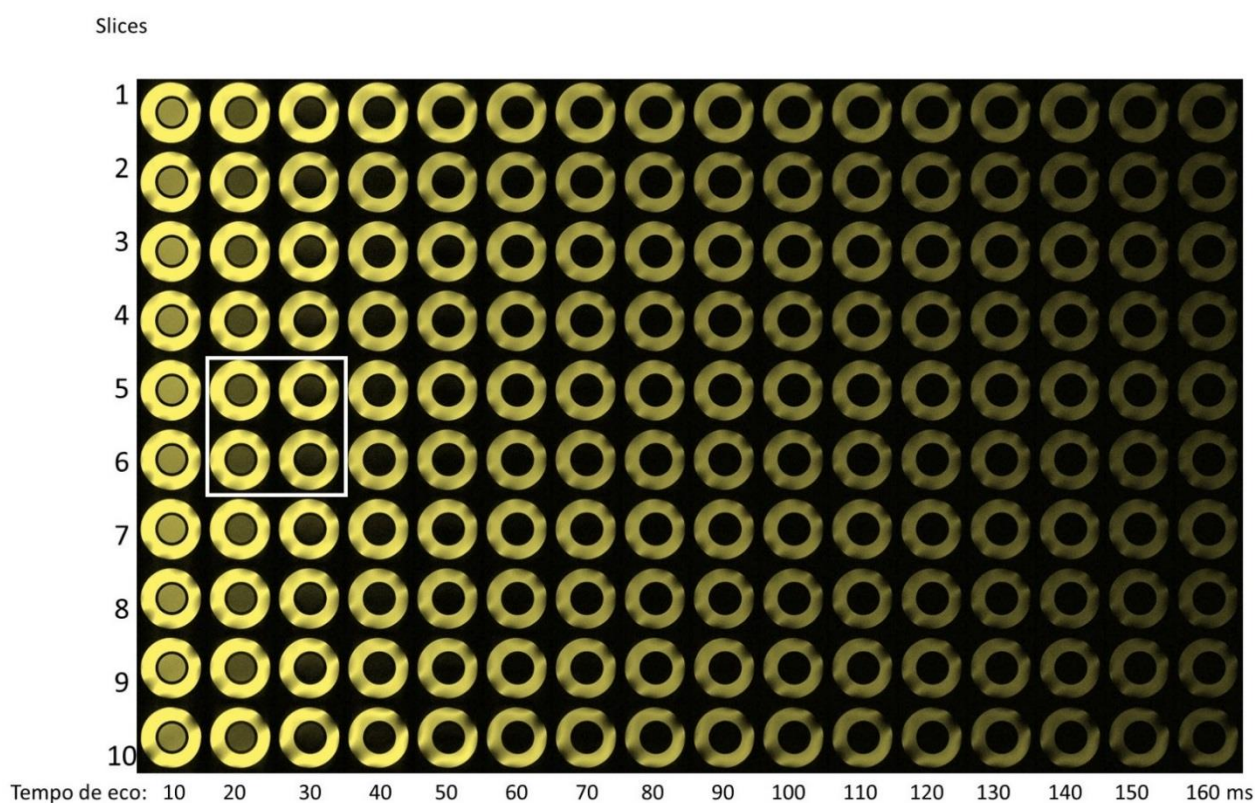


Figura 84. Map para a NPMag@CMC de 50 ppm - $T_2 = 28,15$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 20–30 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois a água possui um $T_2 = 2278$ ms.

Em outros três experimentos de T_2 – Map foram usadas as suspensões de NPMag@STA dispersas em tolueno. Assim, o objetivo é compreender e visualizar as imagens pesadas por T_2 e observar as diferenças dos resultados nesse novo meio (orgânico), além disso, explorar a alta magnetização de saturação dessas

nanopartículas magnéticas sintetizadas via método de decomposição térmica e analisar seu efeito de contraste nas imagens.

T2 – Map da NPMag@STA – 20 ppm

A Figura 85 mostra o mapa de imagens pesadas por T_2 para suspensão de nanopartículas recobertas com ácido esteárico cujo valor do tempo de relaxação é igual 66,3 ms. O mesmo tipo de abordagem explicativa será usado também nessas discussões, onde de acordo o valor de T_2 já conhecido, espera-se a perda de sinal da região central interna no intervalo de 60 ms à 70 ms e a manutenção do sinal referente a relaxação dos prótons do tolueno, observada na região externa das imagens.

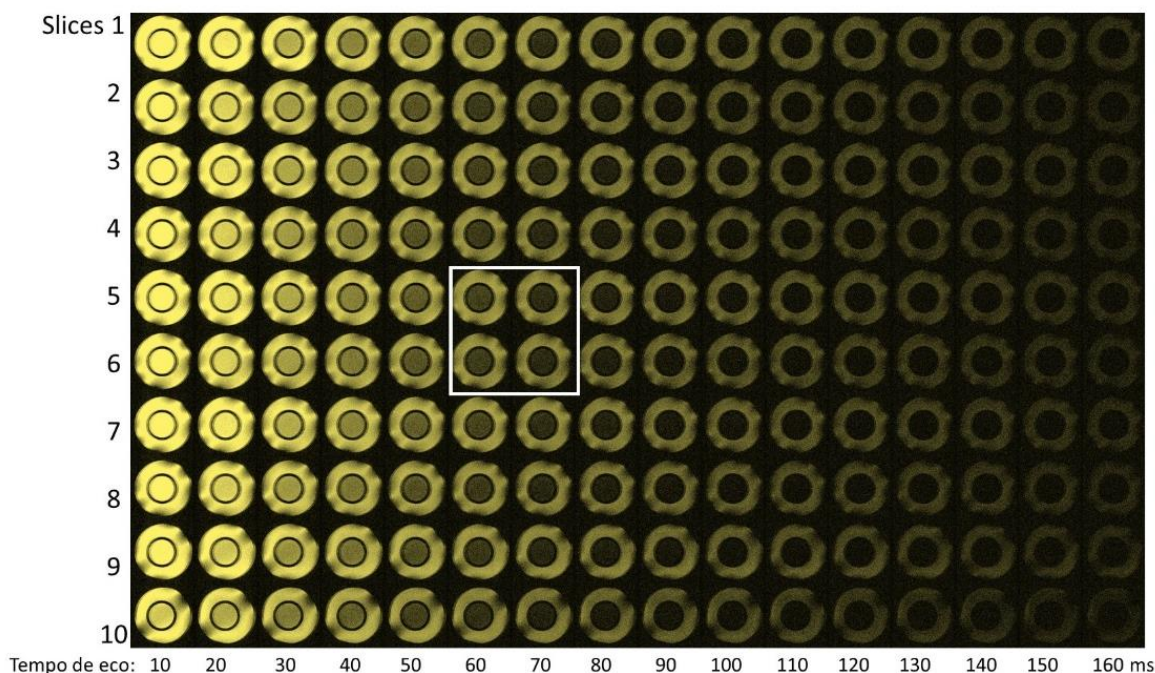


Figura 85. T_2 -Map para a NPMag@STA de 20 ppm - $T_2 = 66,3$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 60 – 70 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois o tolueno puro possui um $T_2 = 2850$ ms.

T2 – Map da NPMag@STA – 50 ppm e da NPMag@STA – 100 ppm

A Figura 86 refere-se a suspensão de 50 ppm e a Figura 87 a de 100 ppm.

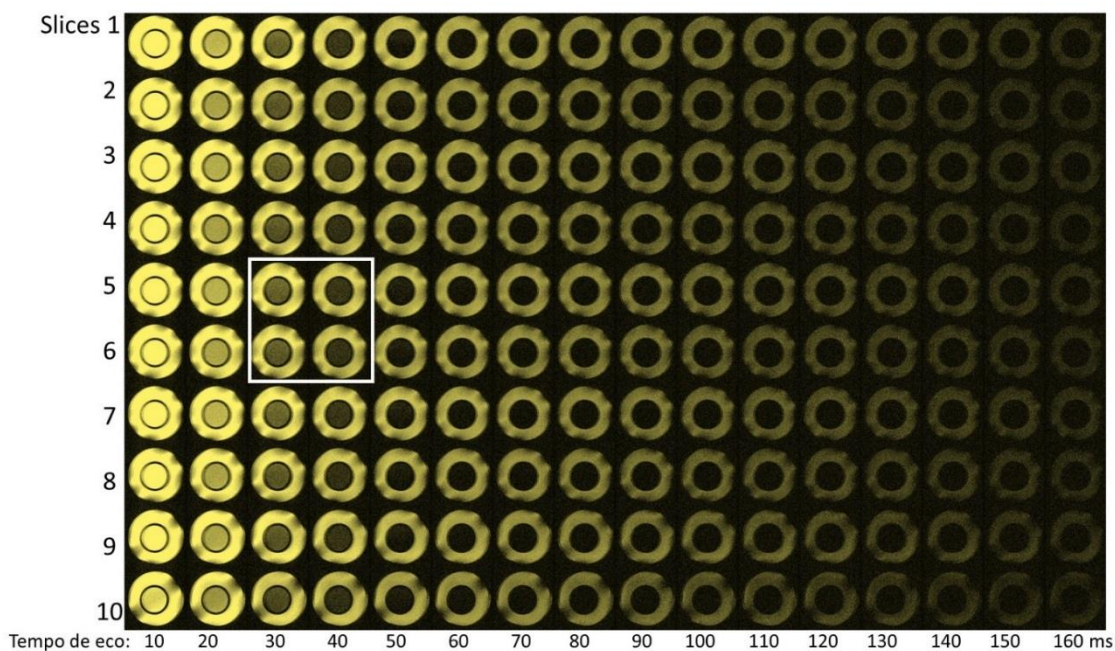


Figura 86. T_2 -Map para a NPMag@STA de 50 ppm - $T_2 = 37,52$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 30 – 40 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois o tolueno puro possui um $T_2 = 2850$ ms.

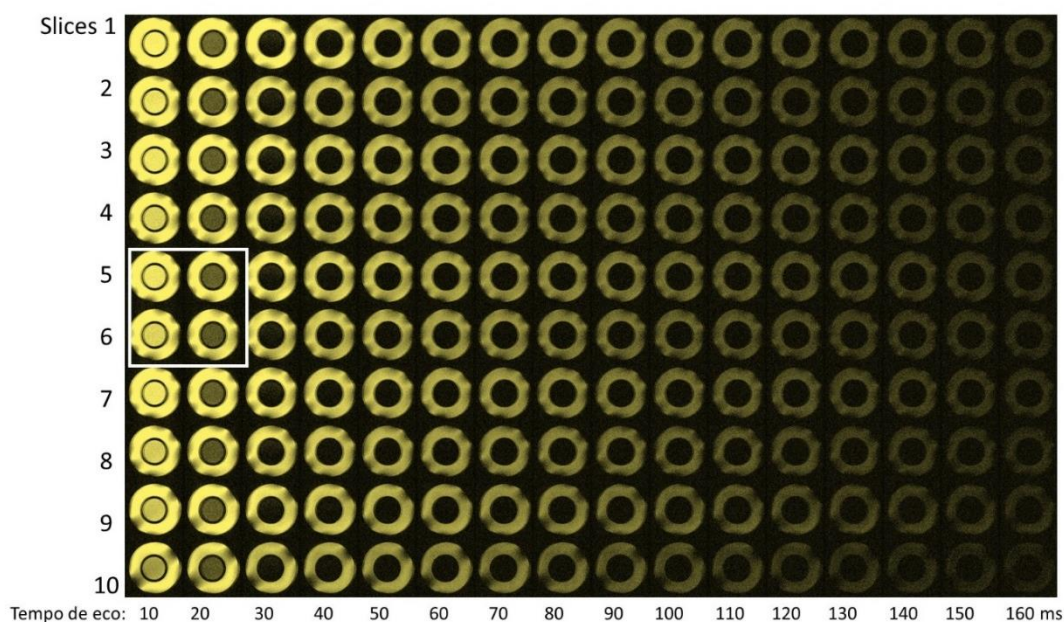


Figura 87. T_2 -Map para a NPMag@STA de 100 ppm - $T_2 = 12,627$ ms - Nota-se a perda do sinal da região central interna no intervalo 10 – 20 ms (em destaque), enquanto a região mais externa se mantém em toda a faixa de tempo de eco, pois o tolueno puro possui um $T_2 = 2850$ ms.

De acordo com o seus respectivos tempos de relaxação é possível observar a perda de sinal para a NPMag@STA de 50 ppm a partir do tempo de eco de 50 ms (Figura 86), enquanto para a suspensão de 100 ppm o sinal extingue após o intervalo de 10 ms a 20 ms (Figura 87). Novamente, nota-se o efeito da concentração das nanopartículas na redução do tempo de relaxação dos prótons do tolueno, enquanto o sinal referente ao solvente puro (região externa) se mantém em toda a faixa de tempos de ecos, devido ao T_2 do tolueno ser igual a 2850 ms abrangendo toda a região analisada.

Foi proposto um novo estudo com intuito de simular a presença de nanopartículas na fase orgânica e na fase aquosa em uma mesma análise por T_2 – Map e observar a diferença de contraste ao comparar as imagens. No tubo 1 foi transferido um volume de NPMag@STA 20 ppm e o tubo 2 contém a suspensão de NPMag@CMC de 10 ppm e usando o modo Previa-3D foram feitos 12 cortes nesse volume de amostra, obtendo 12 imagens pesadas por T_2 , conforme ilustrado na Figura 88. Os cortes 1, 2, 3, 10, 11 e 12 sofrem interferência da bobina, e neste caso o corte 5 será explorado para discussão, conforme destaque na figura.

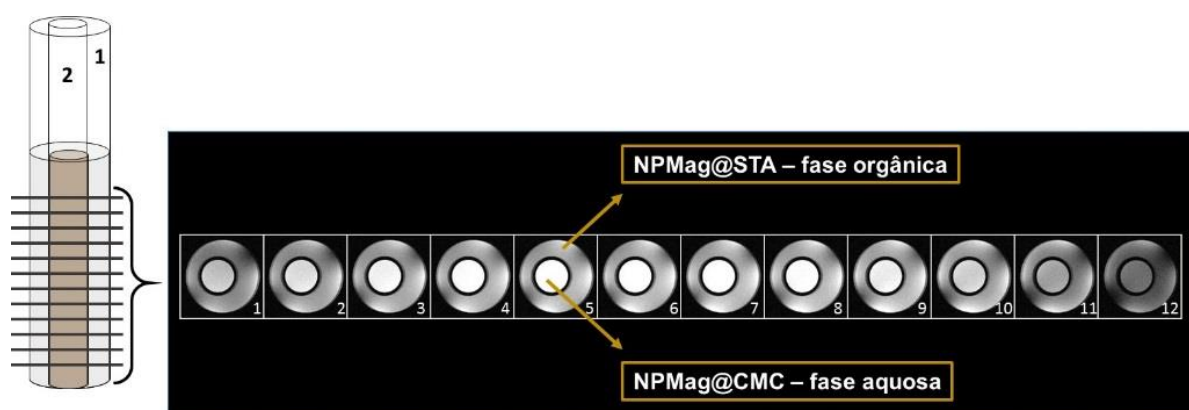


Figura 88. Comparação do contraste simulando fase aquosa e orgânica. Imagem externa provém do tubo 1 que contém NPMag@STA 20 ppm e nela nota-se um contraste mais escuro, ao comparar com região central interna, cujo sinal provém do tubo 2 que contém a suspensão de NPMag@CMC 10 ppm. Com concentração e maior magnetização, o contraste mais intenso acompanha a NPMag@STA.

É possível observar uma diferença de contraste considerável entre as fases analisando os cortes 5, 6 e 7 que sofrem menor interferência da bobina. A região externa da imagem que representa a fase orgânica apresenta um contraste mais escuro, enquanto a região central interna, um contraste menos intenso. Essa diferença é esperada devido a maior concentração de nanopartículas na fase orgânica e além disso, a NPMag@STA apresenta maior magnetização de saturação, assim terá maior efeito sobre o tempo de relaxação e no contraste das imagens pesadas por T_2 .

A escolha das suspensões com concentrações diferentes foi definida devido aos seus tempo de relaxação serem bem distintos, conforme Tabela 5 (página 165), a NPMag@STA $T_2 = 66,3$ ms e a NPMag@CMC $T_2 = 107,3$ ms. Com esses tempos de relaxação, imagens obtidas por T_2 – Map irão mostrar a perda de sinal referentes ao prótons da água e do tolueno em momentos distantes ao variar o tempo de eco. A Figura 89 mostra a sequência de imagens obtidas pelo método de análise T_2 – Map.

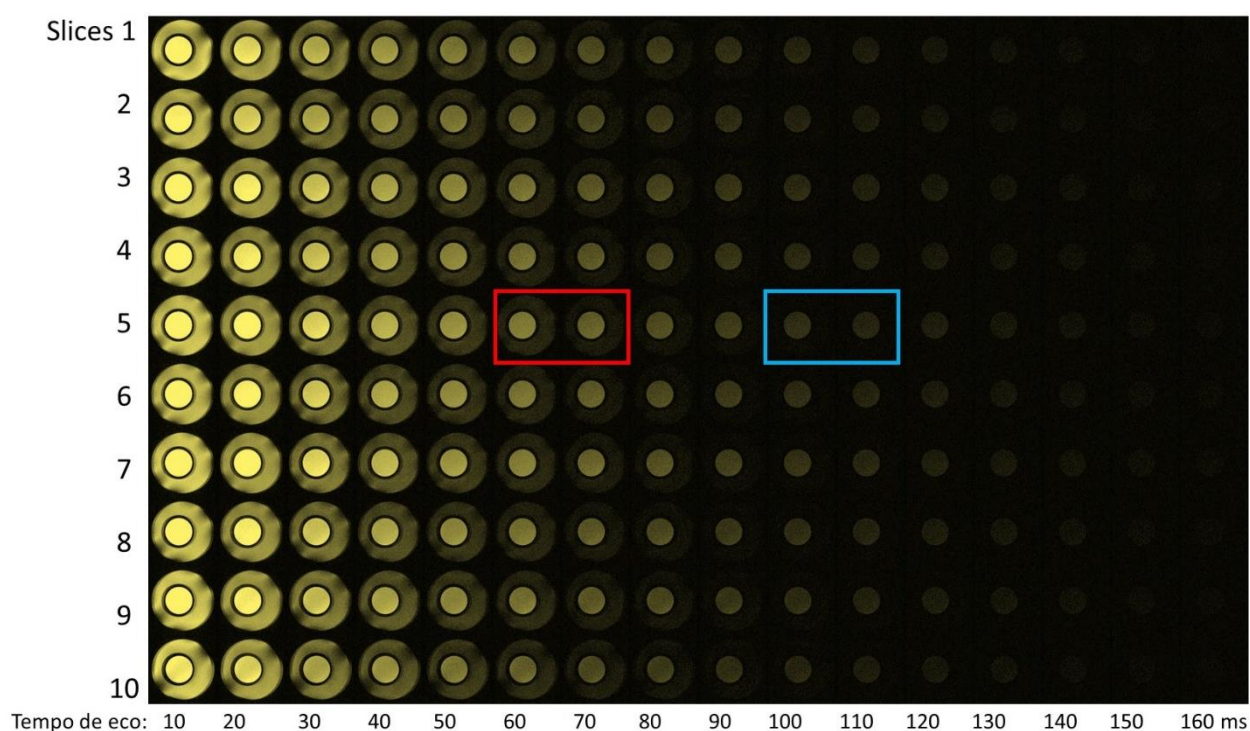


Figura 89. T_2 -Map na comparação de fases - NPMag@STA $T_2 = 66,3$ ms e a NPMag@CMC $T_2 = 107,3$ ms. No intervalo 60 – 70 ms, extingue o sinal da região externa (tubo 2) que contém a NPMag@STA (vermelho) e no intervalo 100 - 110 ms o sinal da região central interna (tubo 2) que contém a NPMag@CMC deixa de ser observado.

Nota-se no destaque em vermelho, o intervalo de tempo de eco onde ocorre a perda do sinal da fase orgânica, não sendo observado a partir de 70 ms a região externa que corresponde ao sinal proveniente do tempo relaxação dos prótons do tolueno (tubo 1). Destacado de azul, é vista a perda de sinal referente a relaxação dos prótons da água entre o intervalo de 100 ms a 110 ms, sendo que, acima desse tempo de eco, a região central interna (tubo 2) não é mais observada. Notavelmente, fases distintas e com a presença de nanopartículas magnéticas podem ser analisadas e comparadas em função da concentração e de seus respectivos contraste em imageamento via T_2 , que são influenciados pela magnetização das partículas.

Portanto, as imagens obtidas para essas suspensões de nanopartículas superparamagnéticas através da distribuição de T_2 são resultados interessantes e complementares à aqueles apresentados na primeira parte dos estudos, onde a técnica de RMN em si, foi explorada através das alterações do tempo de relaxação (T_2) em função da concentração, assim como, as medidas de relaxatividade das nanopartículas levando em conta, nesses dois estudos o incremento da temperatura. E agora nesse segundo momento, buscando explorar um modo de análise usado na caracterização de reservatórios (T_2 – Map) foram apresentados estudos de imageamento, que carregam nos dados o efeito de contraste gerado pela presença desses nanomateriais em ambas as fases.

Uma nova proposta de estudo foi inserida, com base no seguinte questionamento: *é possível obter imagens referentes a sinais de RMN (T_2) coletados quando essas nanopartículas superparamagnéticas estão confinadas em um meio poroso não consolidado?* Pois é sabido que, além dessas nanopartículas encurtarem o T_2 dos prótons, estes quando se movimentam em um meio poroso sofrem influência em seu mecanismo de relaxação, devido as interações com a superfície e a

fenômenos de difusão, que também contribuem para a redução no tempo de relaxação. Os resultados dessa proposta de estudo é mostrada a seguir.

2.2.2.3 Imageamento de meio poroso não consolidado tendo como fluido saturante uma suspensão orgânica de nanopartículas magnéticas.

O arranjo experimental é simples. Usando o tubo de RMN de 10 mm, uma massa de areia (quartzo branco - Sigma Aldrich) de granulometria entre 50 mesh e 70 mesh foi acomodada por gravidade dentro do tubo. Em seguida, um volume da suspensão de NPMag@STA de 20 ppm foi usado para saturar o meio poroso deixando um excesso de suspensão acima da camada de areia, conforme Figura 90.

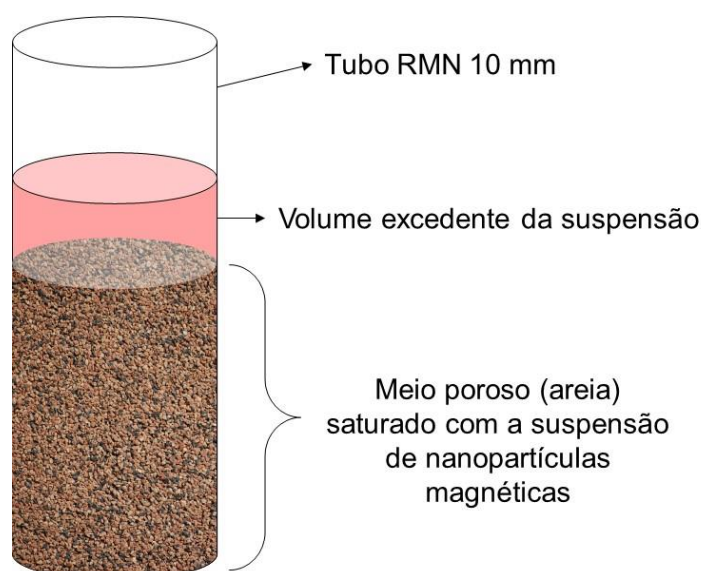


Figura 90. Meio poroso não consolidado (areia) saturado com suspensão de nanopartículas magnéticas dispersas em tolueno (NPMag@STA - 20 ppm)

A imagem obtida por uma seção sargital desse sistema está representada na Figura 91 para compreensão do que está sendo observado em acordo com a ilustração da Figura 90. O sinal mais intenso refere-se a relaxação dos prótons do tolueno que estão livres no volume excedente da suspensão, em contrapartida, sinais de baixa intensidade (pontinhos amarelos) são observados no meio poroso saturado. Como é esperado, os prótons do tolueno sofrem influência por estarem confinados e reduzem seu tempo de relaxação produzindo um sinal de pouca intensidade, devido as interações com a superfície dos grãos de areia.

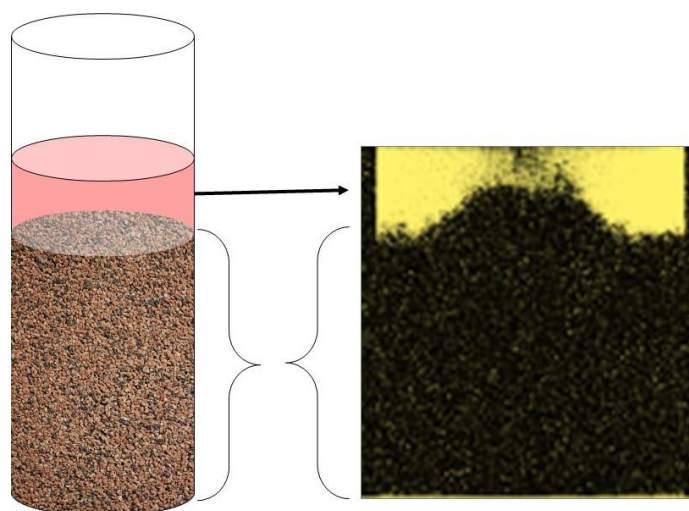


Figura 91. Corte sargital do sistema – imagem pesada por T_2 . Interpretação da imagem de acordo com o sistema.

Após essa primeira análise que confirmou o registro de sinais dos prótons do tolueno no meio poroso, uma nova medida foi realizada com 48 cortes (slices) de 0,25 mm de espessura e 32 acumulações, obtendo 48 imagens pesadas por T_2 no modo Previa – 3D, conforme Figura 92.

Para facilitar a discussão da sequência de imagens, fica estabelecido que cada volume (verde) representa 8 cortes no sistema. Essa representação foi usada para mostrar que nos volumes de 1 a 4 as imagens obtidas mostram os sinais provenientes

dos prótons do tolueno no meio poroso. No volume 5, nota-se que os cortes passam pela região de transição entre o meio poroso e o excesso de suspensão, sendo possível notar o exato momento em que se extingue das imagens os grãos de areia, e por fim, no volume 6, as imagens representam o volume excedido da suspensão.

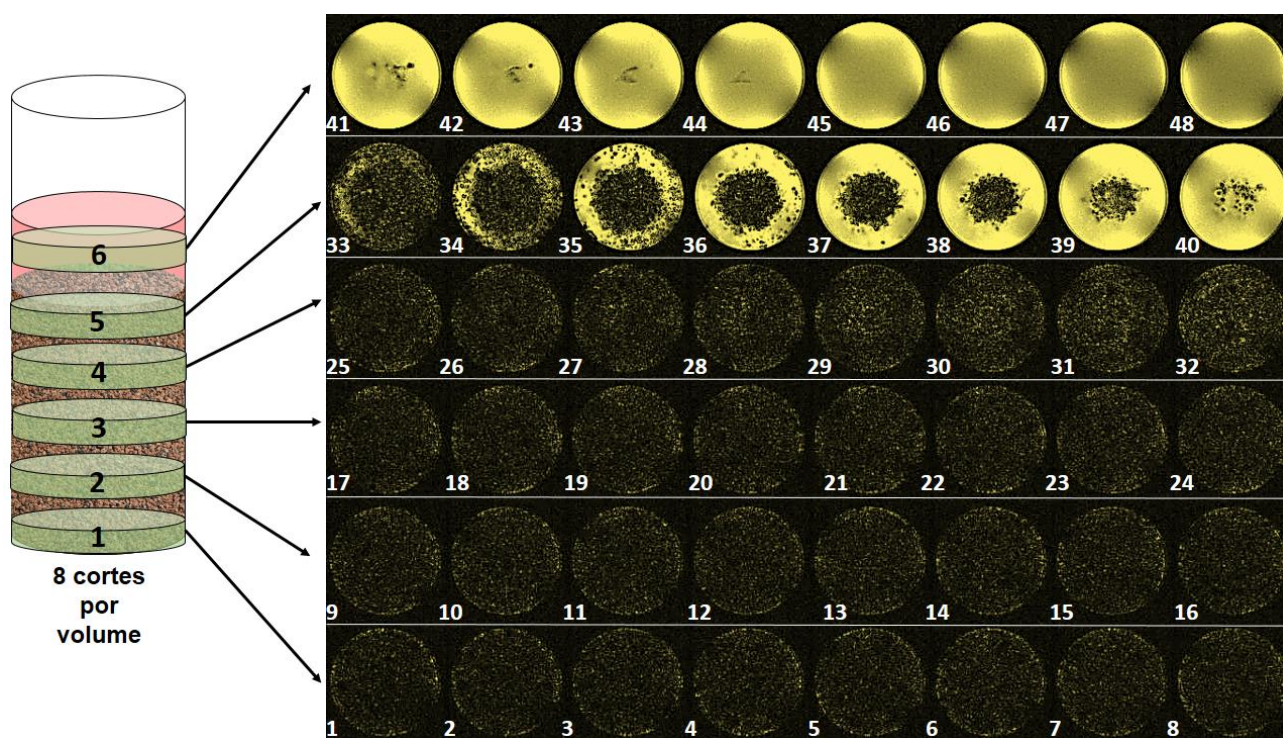


Figura 92. 48 cortes - imagens pesadas por T_2 do meio poroso saturado com NPMag@STA.

Esse experimento carrega dados importantes onde sinais dos prótons do solvente (fluido saturante) são coletados em um meio poroso na presença de nanopartículas superparamagnéticas, pois sabe-se que a presença desses agentes superparamagnéticos somados ao fato do ambiente onde os prótons estão confinados ser poroso, contribuem simultaneamente para o encurtamento do T_2 . Esse resultado mostra novamente que esses nanomateriais podem ser enxergados por ferramentas de RMN e isso foi evidenciado através dessas imagens pesadas por T_2 . Isso reforça a proposta de tais materiais serem usados como nanosondas, colocando como desafio para as empresas prestadoras de serviços, investimentos em pesquisa e

desenvolvimento que permita interpretar algum tipo de perfil que possa ser registrado por uma ferramenta comercial de perfilagem, tornando aplicável e real o uso das nanomateriais no setor de petróleo e gás.

Por fim, os resultados apresentados neste capítulo mostram a necessidade de desenvolver estudos e contribuições a respeito da aplicação de nanomateriais, no caso, nanopartículas magnéticas na área de nanotecnologia do petróleo e explorar nesses desenvolvimentos alguma técnica ou ferramenta que seja usada neste setor. Desse modo, as pesquisas, mesmo que ainda realizadas em bancadas de laboratório podem gerar subsídios e conhecimento sobre reservatórios de petróleo e apontar a direção, no futuro, sobre a aplicação desses nanomateriais, seja na recuperação de óleo, no mapeamento e perfilagem das formações acumuladoras de petróleo, na determinação mais apurada dos parâmetros que governam esse ambiente e na coleta de dados que permitam caracterizar um poço, estimando sua viabilidade econômica.

Em particular, a diversidade de usos apresentada pela ferramenta de RMN a coloca como destaque neste trabalho e os resultados aqui apresentados, mostraram ser possível compreender as alterações causadas pela presença das nanopartículas superparamagnéticas no tempo de relaxação dos prótons e o imageamento permitiu correlacionar o efeito de contraste provocado por esses nanomateriais com a concentração dos mesmos, nas fases orgânica e aquosa, simulando as condições e o ambiente de um reservatório.

Neste sentido, o último capítulo traz como proposta, um estudo que simule interações das nanopartículas recobertas com CMC com uma matriz mineral, especificamente, carbonato de cálcio, que irá servir de modelo representativo para um reservatório do tipo carbonáceo.

Capítulo 4 – Interação de Nanopartículas Magnéticas com Carbonato de Cálcio

Estudos de interação das NPMag@CMC via grupos carboxílicos, com um modelo de matriz mineral representando reservatórios carbonáticos.

4.1 INTRODUÇÃO

Parte-se do questionamento feito no item “Motivação e Objetivos” desta tese para discursar sobre a proposta desenvolvida neste capítulo: *como estudar as interações entre as nanopartículas com uma matriz rochosa, ao se pensar na injeção dos nanomateriais em um reservatório?* Apesar de tal propósito parecer distante, estudos que buscam simular condições para investigar essas interações, podem servir de suporte e abrir caminhos para esse tipo de pesquisa em laboratório, de forma a reunir informações e conceitos que levem, no futuro, a uma aplicação em campo.

Portanto, a proposta apresentada neste trabalho se concentra em simular experimentalmente a interação das nanopartículas hidrofílicas recobertas com carboximetilcelulose com uma matriz mineral. A simulação está relacionada com a necessidade de tentar compreender se uma nanopartícula funcionalizada com grupos carboxílicos seria capaz de promover interações com o metal alcalino terroso presente no carbonato de cálcio, sendo esse o modelo de matriz, que representará a formação rochosa de um reservatório carbonáceo. A partir desse resultado, novos estudos podem ser desenvolvidos modificando o grupo funcional (sítios complexantes) presente na superfície das nanopartículas e verificar qual deles possui a capacidade de interagir mais fortemente com a matriz. A forte motivação em ancorar nanopartículas à superfície da formação rochosa está em uma eventual modificação das propriedades das rochas, como a molhabilidade. Esses nanomateriais podem ser usados como aditivos para fluidos de injeção e promover alterações na molhabilidade das rochas, através da adsorção de nanopartículas sobre a superfície, de modo que elas podem ser funcionalizadas especificamente para entrar em contato com a interface rocha-óleo e diminuir o ângulo de contato [21].

A Figura 93 busca ilustrar a NPMag@CMC, que possui em sua superfície a carboximetilcelulose que está coordenada ao núcleo de óxido de ferro pelos grupos carboxílicos do polímero, confirmado por espectroscopia no infravermelho (página 122). No entanto, a conformação estrutural desse polímero faz com que uma parte dos grupos COO^- estejam voltados para fora da estrutura, o que confere a esse nanomaterial características hidrofílicas, tanto que o potencial Zeta da suspensão de NPMag@CMC é negativo (-64 mV), o que contribui para a estabilidade da suspensão devido as repulsões eletrostática e estérica.

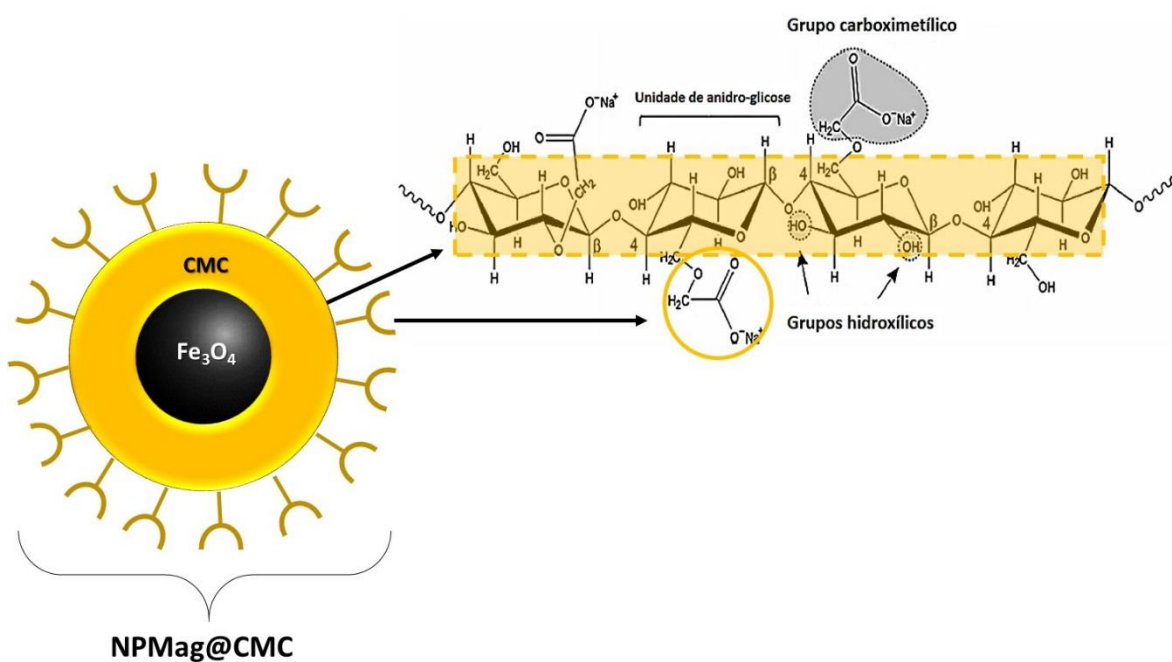


Figura 93. Representação esquemática na NPMag@CMC correlacionando com a estrutura da CMC.

Os carbonatos são classificados em três grupos estruturais: o grupo da calcita (CaCO_3 – hexagonal), aragonita (CaCO_3 – ortorrômbico) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – hexagonal) e dentre elas, a calcita é a matriz modelo que será usada nas investigações e a Figura 94 traz a representação estrutural da calcita [133].

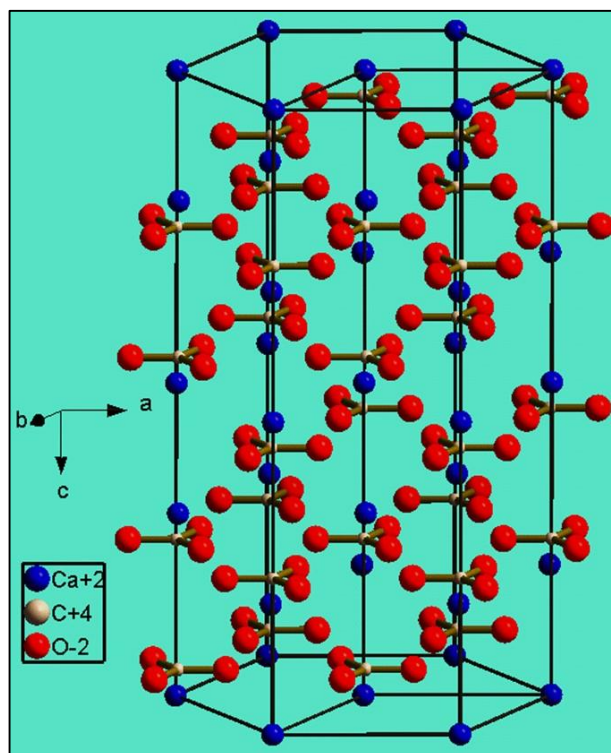


Figura 94. Estrutura cristalina do carbonato de cálcio (Calcita)

Para compreensão dos estudos, técnicas de Microscopia Raman Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura serão exploradas nas investigações, além de caracterizações complementares e o uso do carbonato de cálcio vem acompanhado da justificativa de trazer para os estudos a questão da homogeneidade de uma superfície. Para as análises por microscopia eletrônica, a vantagem associada ao uso do CaCO_3 está na ausência de rugosidade quando comparado a um corte obtido de uma rocha de afloramento. Um corte desse tipo de rocha foi testado em estudos prévios e sua superfície posta a interagir com as mesmas nanopartículas funcionalizadas, porém sua rugosidade não permitia uma avaliação precisa sobre a presença de nanomateriais na superfície. Além disso, nesses estudos, se fazia necessário o recobrimento com camada fina de ouro para as investigações por MEV o que eventualmente pode encobrir as partículas. Somado a isso, a heterogeneidade de um corte de rocha natural, torna as análises por microscopia Raman confocal mais

complexas, pois amostras de minerais heterogêneos podem apresentar bandas próximo a região de 580 cm^{-1} – 600 cm^{-1} ($\nu\text{Fe-O}$), sendo impossível avaliar espectroscopicamente a presença das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, além disso, esses minerais possuem em sua composição diversos outros compostos inorgânicos, tais como óxidos metálicos, e também matéria orgânica, as vezes, fluorescente a tal técnica, podendo sobrepor o sinal das NPMag@CMC. A rugosidade também inviabiliza as análises por microscopia Raman confocal, pois espalham randomicamente o sinal a ser coletado, devido a tortuosidade da superfície e impede o focalização do feixe sobre a amostra.

Vale ressaltar que, a salinidade é o principal problema que está sendo enfrentado ao discutir estabilidade de qualquer nanomaterial no ambiente de reservatório. Estudos têm buscado através da funcionalização das nanopartículas encarar essas condições drásticas e evitar processos de agregação, pois sabe-se que, o aumento da salinidade (força iônica) leva à perda da estabilização estérica e eletrostática gerando agregados instáveis, o que desativa a função de qualquer nanomaterial em suspensão. Basicamente, polímeros estão sendo estudados para essa condição, tais como: polietilenoglicol, polimetilmetacrilato, poliestirenosulfonato, polivinilacrílico e a junção dos mesmos, que podem levar à formação de co-polímeros com efeitos promissores [134, 135]. A condição salina não será considerada nos estudos aqui apresentados, por ser um tema de profunda pesquisa, ficando à margem dos conceitos explorados neste trabalho.

Por fim, em um primeiro momento, será avaliada a capacidade dos grupos carboxílicos livres presentes na superfície da NPMag@CMC de se coordenarem com íons Ca^{2+} em solução e avaliar o efeito dessa coordenação. De posse desses resultados, os estudos serão dirigidos para as interações com carbonato de cálcio,

seguido de novas avaliações sobre os resultados. Nesses dois casos, fez-se uso da carboximetilcelulose com maior grau de substituição ($DS = 1.2$) no recobrimento das partículas, que foi denominada no capítulo 2 de NPMag@CMC (3).

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Avaliação Prévia da Interação da NPMag@CMC com íons Ca^{2+}

4.2.1.1 Parte Experimental

Uma suspensão estável de NPMag@CMC de concentração 1g/L foi preparada, após purificação. A análise por EDX (Fluorescência de raios-X) da suspensão (Figura 95) mostra a presença de ferro (Fe) referente ao núcleo das nanopartículas que é formado por óxido de ferro (Fe_3O_4) e em baixa quantidade a presença de potássio, sendo esse resíduo da síntese devido ao uso de hidróxido de potássio (KOH) e nitrato de potássio (KNO_3) no meio reacional, que provavelmente foi mantido na matriz polimérica por interagir com os grupos carboxílicos.

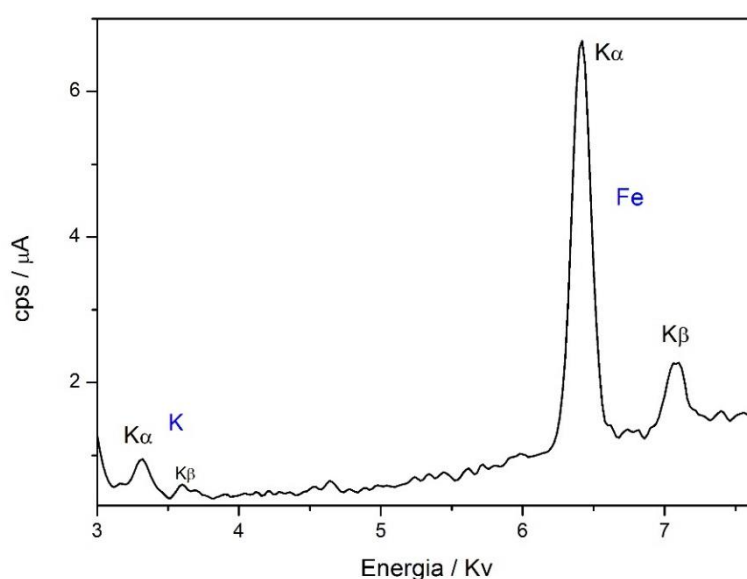


Figura 95. Espectro de EDX da suspensão de NPMag@CMC purificada.

Uma solução de cloreto de cálcio (0,1 M) foi preparada e cerca de 2,0 mL foram transferidos em pequenas quantidades para o frasco contendo a suspensão de nanopartículas, monitorando o tempo, conforme Figura 96.

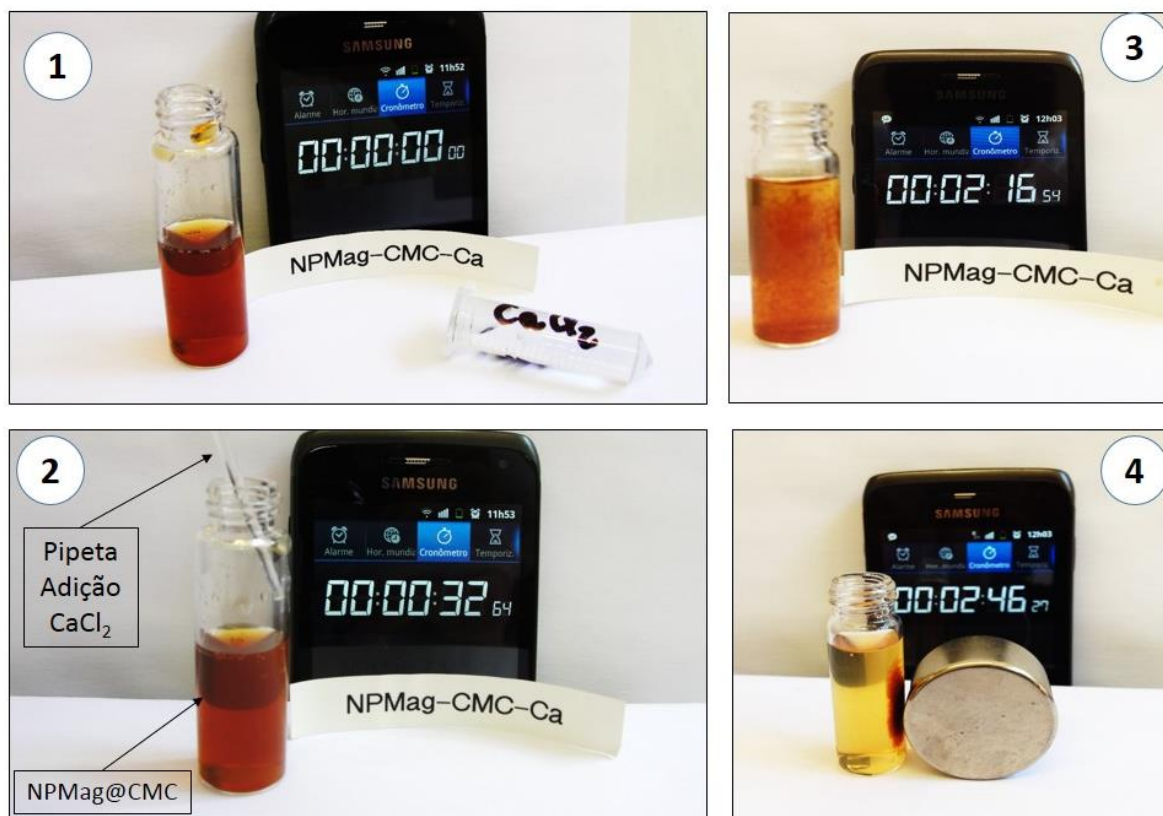


Figura 96. Sequências de imagens do experimento de interação da NPMag@CMC com cálcio. (1) a suspensão NPMag@CMC e a solução de íons cálcio. (2) início da adição de cálcio à suspensão de nanopartículas. (3) Início da precipitação. (4) arraste magnético para separação do precipitado do meio

Nota-se que ao adicionar os íons cálcio, a suspensão de nanopartícula começa a precipitar pouco tempo depois e esse material precipitado foi arrastado magneticamente, separando-o da suspensão. O sobrenadante da suspensão foi reservado, enquanto o material decantado magneticamente foi lavado, obtendo duas amostras para análise por EDX após o experimento.

Ao analisar por EDX o precipitado decantado magneticamente, observamos a existência da linha de emissão $K\alpha$ do cálcio, em 3,69 Kv e a manutenção das linhas

de emissão $K\alpha$ e $K\beta$ do ferro em 6,4 Kv e 7,05 Kv, respectivamente, conforme Figura 97. Esse resultado confirma a complexação dos íons cálcio pelas nanopartículas magnéticas recobertas com CMC. Além disso, ao analisar o sobrenadante, um sinal de baixa intensidade (0,53 cps/ μ A) indicou a presença apenas de ferro na suspensão, sugerindo que todo o cálcio foi complexado e removido do meio. Devido ao baixo valor de intensidade da linha $K\alpha$ do ferro, não foi possível plotar o gráfico da análise de EDX do sobrenadante.

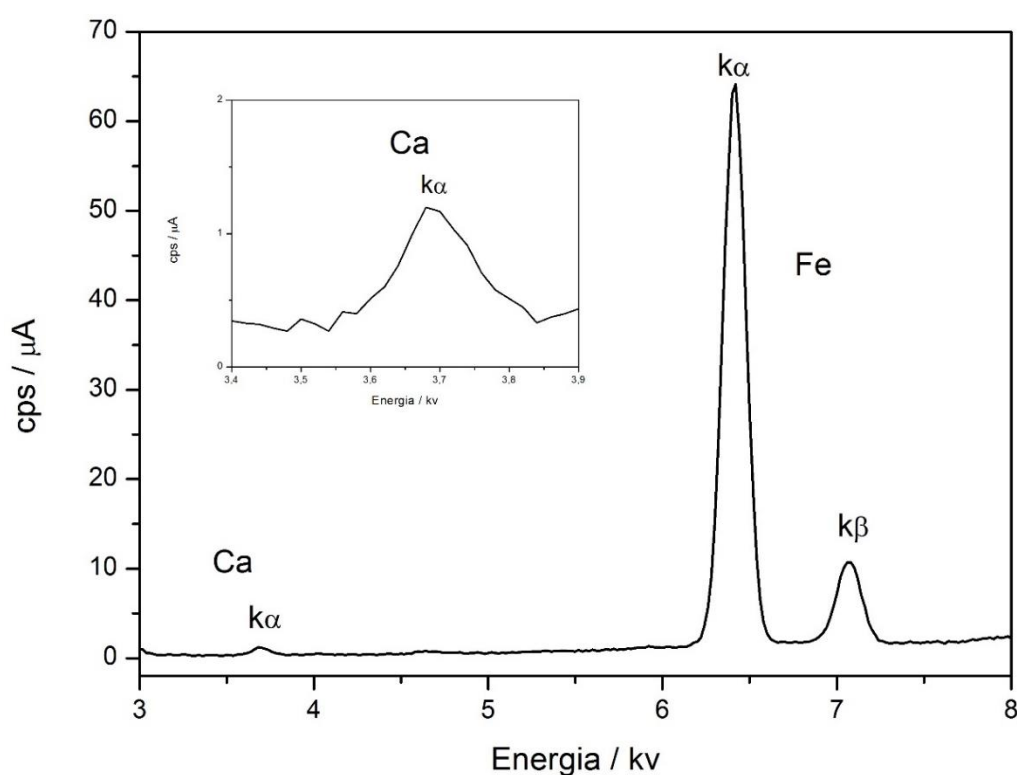


Figura 97. Análise por EDX do precipitado decantado magneticamente (NPMag@CMC – Cálcio)

No espectro no infravermelho do precipitado (NPMag@CMC – Cálcio) é possível observar o deslocamento das bandas referente aos, $\nu_{\text{sim}}\text{COO}$, $\delta_{\text{tesoura}}\text{CH}_2$ $\nu_{\text{sim}}\text{COO}$ para maiores números de onda, devido ao aumento da ordem de ligação do grupo carboximetil que é responsável pela complexação com cálcio. Linhas vermelhas tracejadas mostram no espectro da Figura 98 o deslocamento dos três modos

vibracionais ao comparar o espectro em verde, que se refere a NPMag@CMC complexada com cálcio e em azul o espectro NPMag@CMC livre.

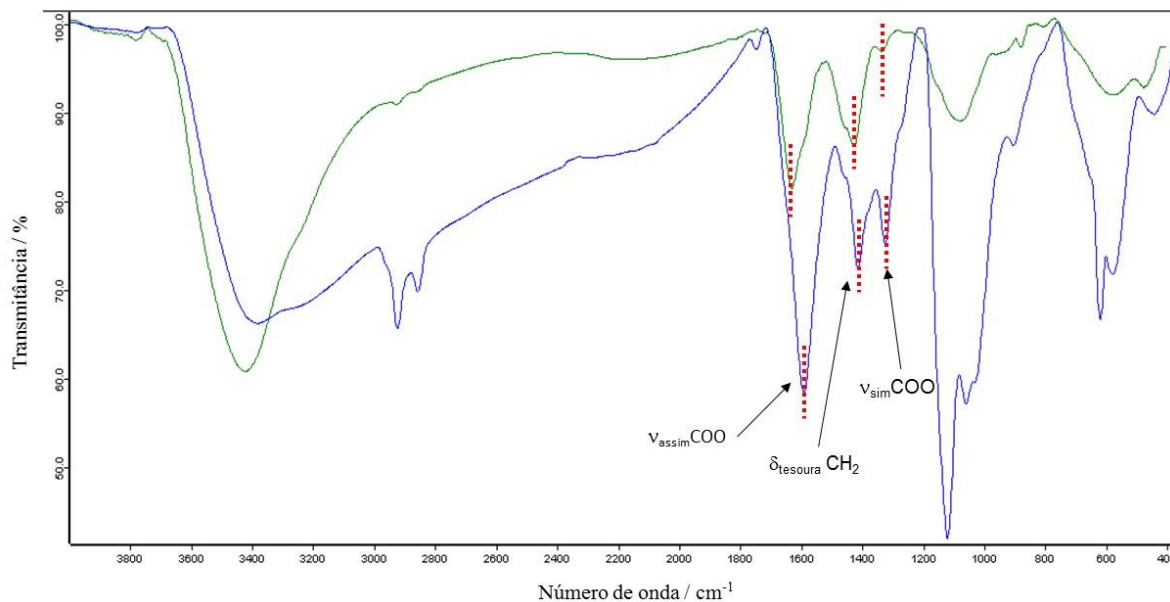


Figura 98. Espectro de IR. Em verde, NPMag@CMC – Cálcio e em azul, NPMag@CMC livre.

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para investigar a morfologia desse material precipitado e acoplado com detector de EDS obter ao mesmo tempo, sinais de emissão dos elementos químicos, permitindo correlacionar com as análises anteriores por EDX.

Na Figura 99 observa-se a morfologia esférica das nanopartículas magnéticas no meio do agregado formado pelo polímero devido à precipitação.

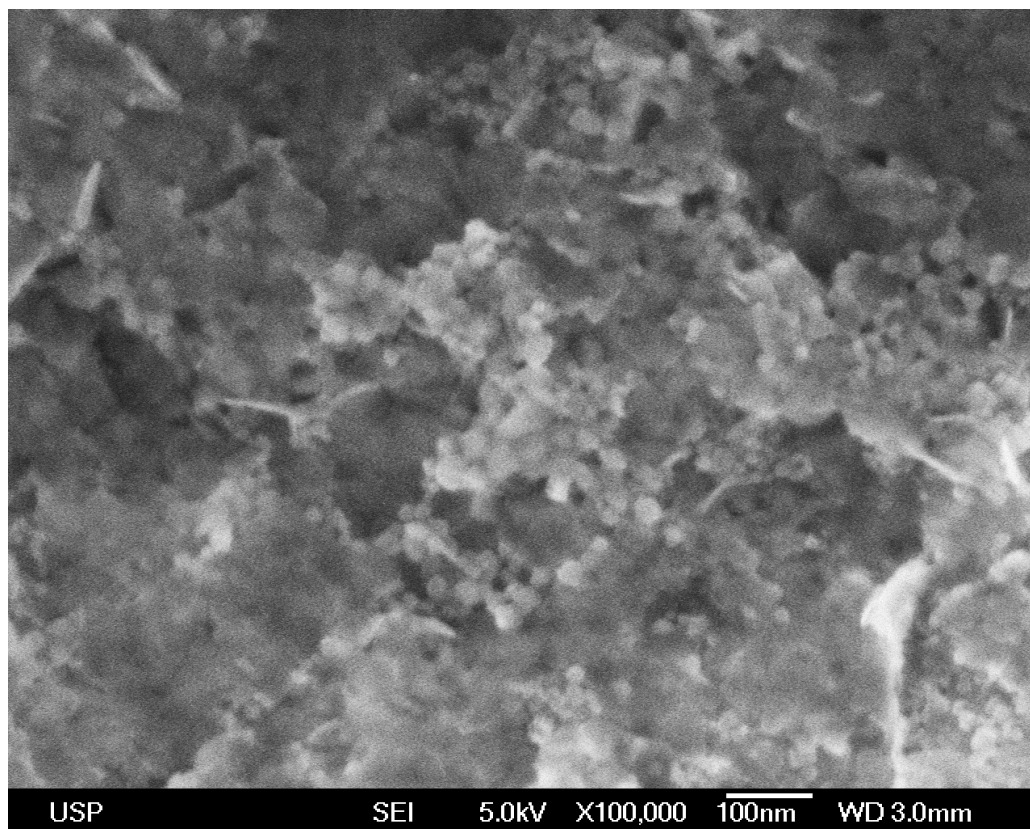


Figura 99. MEV do precipitado decantado magneticamente – NPMag@CMC com Cálcio. Nota-se a morfologia esférica das nanopartículas em meio ao precipitado formado pelo polímero.

Foram selecionadas três regiões distintas na área de varredura e aplicada uma voltagem de aceleração de 15 Kv para obtenção do espectro de EDS de cada área demarcada. Ao analisar os espectros de cada região (Figura 100) é possível afirmar que todas elas possuem a mesma composição elementar, variando apenas na intensidade, mas em todos os espectros são observadas as linhas de emissão do ferro e do cálcio, estando de acordo com as análises de EDX do material precipitado e também as linhas de emissão do carbono e do oxigênio referente ao polímero (CMC) e ao grupo carbonato, já o sinal de cobre refere-se ao substrato (porta amostra) usado na análise, obtendo um mapa elementar qualitativo do material analisado. O sinal de silício pode ser de artefato gerado pelo detector, por não apresentar tal espécie química na amostra analisada ou eventual impureza oriunda do frasco de vidro utilizado.

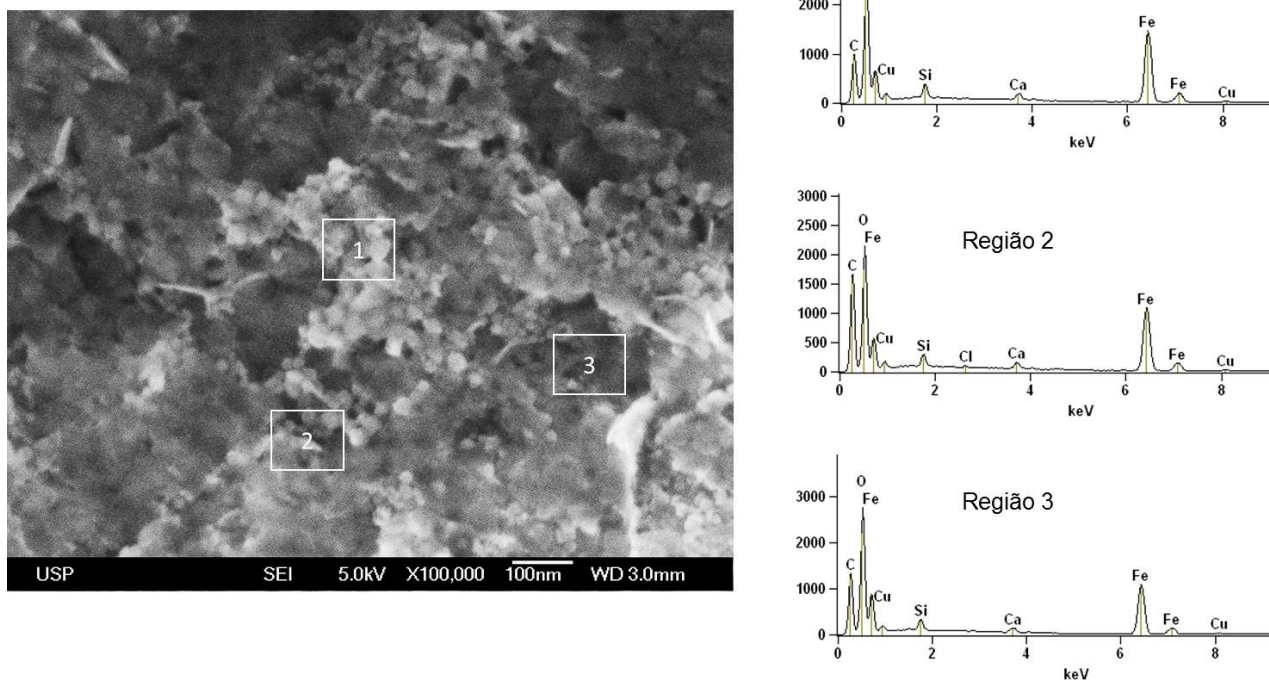


Figura 100. Espectro de EDS de três regiões distintas do precipitado NPMag@CMC – Cálcio, mostrando que são regiões quimicamente iguais, em sua composição.

Diante dessas análises é possível afirmar que os íons cálcio em solução se coordenam aos grupos carboxílicos livres da NPMag@CMC. A Figura 101 busca ilustrar o fenômeno de precipitação das nanopartículas causado pelo cálcio e mostra que ao complexar com esses íons, os grupos funcionais perdem carga superficial e isso leva a perda da estabilidade devido à redução da estabilização eletrostática, e conseqüentemente as nanopartículas precipitam.

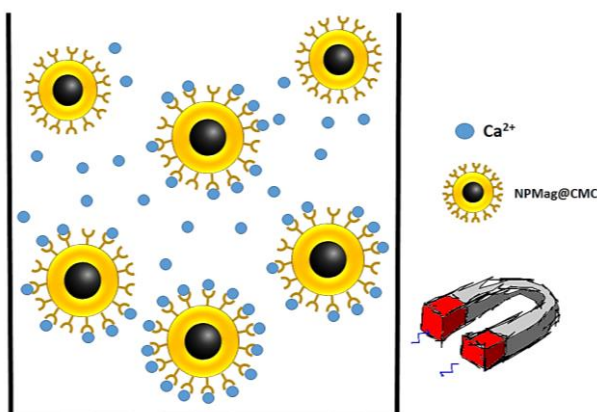


Figura 101. Esquema ilustrativo do fenômeno de precipitação devido a interação com cálcio, que anula as cargas superficiais da NPMag@CMC tornando-a instável em suspensão aquosa.

. Portanto, se os grupos carboxílicos são capazes de se coordenarem com íons cálcio, os mesmos podem ser capazes de interagir físico-quimicamente com o cálcio presente em uma matriz de carbonato de cálcio? Os resultados anteriores nos levaram a investigar tal possibilidade e os resultados serão apresentados a seguir.

4.2.2 Interação da NPMag@CMC com Carbonato de Cálcio

As interações com carbonato de cálcio foram realizadas através de dois experimentos distintos. Um consiste na preparação de uma pastilha desse material e a imersão da mesma em uma suspensão de NPMag@CMC e o outro, uma suspensão de carbonato de cálcio foi misturada com uma suspensão com as mesmas nanopartículas magnéticas. Os dois experimentos foram conduzidos à temperatura de aproximadamente 70°C simulando condições térmicas de um reservatório.

Um microscópio Raman confocal WITec alpha300 foi usado em ambos os estudos para confirmar a presença das nanopartículas.

A questão da homogeneidade da superfície volta a ser discutida, pois o carbonato de cálcio possui uma banda intensa na região de 1085 cm^{-1} , sendo essa uma marcação ao analisar os espectros, diferentemente se fosse usado no estudo uma amostra heterogênea.

4.2.2.1 Interação com a superfície de uma pastilha de carbonato de cálcio.

Parte experimental

Aproximadamente 50 mg de carbonato de cálcio foi usado no preparo de uma pastilha, empregando a mesma técnica usada no preparo de pastilhas para análise no infravermelho. O material foi compactado no porta amostra e levado a uma prensa sob pressão de 15.000 libras por 20 minutos. Em seguida, cuidadosamente, a pastilha foi imersa em 3,0 ml de uma suspensão de NPMag@CMC a 4 g/L e o frasco foi mantido inclinado para evitar difusão radial pela parte de baixo da pastilha, permitindo aproveitar os dois lados para análise (Figura 102) e mantida em estufa aquecida a 70 °C por 24 horas.

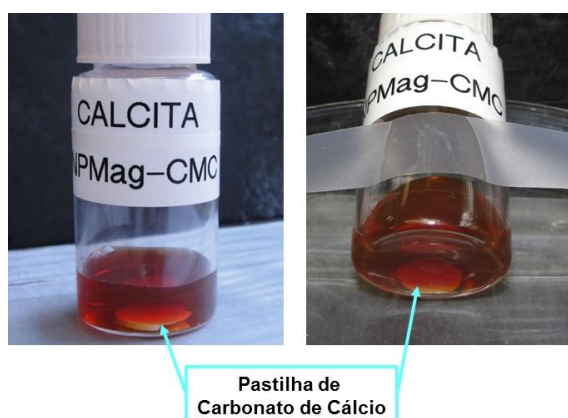


Figura 102. Pastilha de carbonato de cálcio imersa em suspensão de NPMag@CMC interagindo por 20 horas à 70°C, simulando temperatura de reservatório.

Inicialmente foi obtido o espectro Raman para a carboximetilcelulose pura e para a NPMag@CMC, conforme Figura 103. É possível observar que as bandas referentes ao polímero livre estão presentes, em menor intensidade, no espectro da nanopartícula recoberta com CMC, onde aparece uma banda intensa em 670 cm^{-1} referente ao núcleo de magnetita e essa comparada a um padrão de nanopartícula de óxido de ferro sem capa.

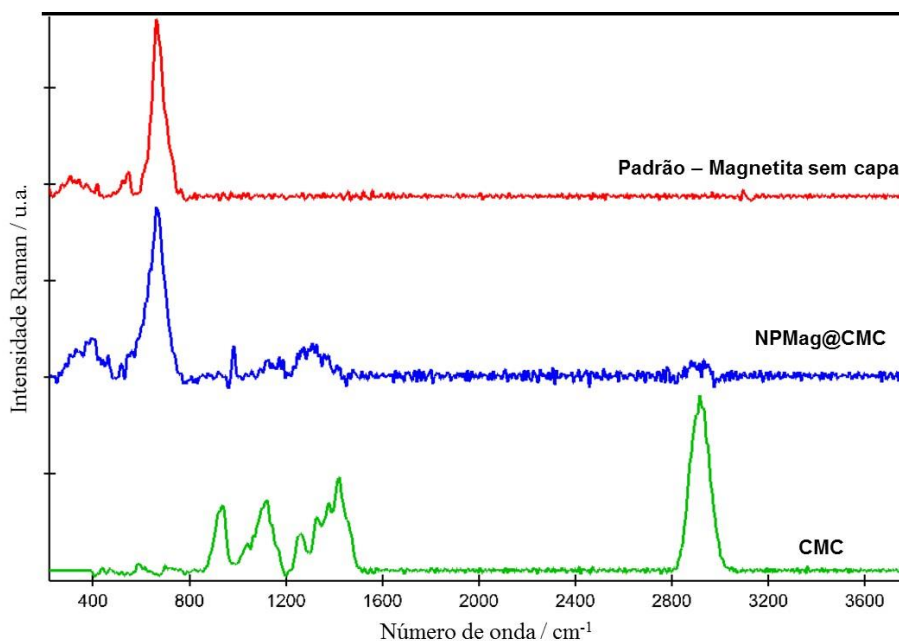


Figura 103. Espectro Raman, em vermelho – padrão magnetita, em azul - NPMag@CMC e em verde - CMC livre

A pastilha de carbonato de cálcio foi removida da suspensão e lavada com água destilada, após secagem, foi levada ao microscópio Raman para análise.

A Figura 104 mostra a esquerda uma imagem óptica da pastilha e nela é possível observar duas regiões distintas conforme marcação. Espectros pontuais de cada uma dessas regiões foram registrados e quando comparados revelam perfis semelhantes ao correlacionar as bandas. Em ambos os espectros, nota-se uma banda forte em 1085 cm^{-1} referente ao carbonato de cálcio e a banda em 670 cm^{-1} referente ao óxido de ferro com diferentes intensidades, sendo que na região mais escura (espectro azul) a concentração de partículas é maior. Portanto é possível afirmar que as nanopartículas de carboximetilcelulose estão presentes nas duas regiões e física ou quimicamente, estão interagindo com a superfície da pastilha de carbonato de cálcio.

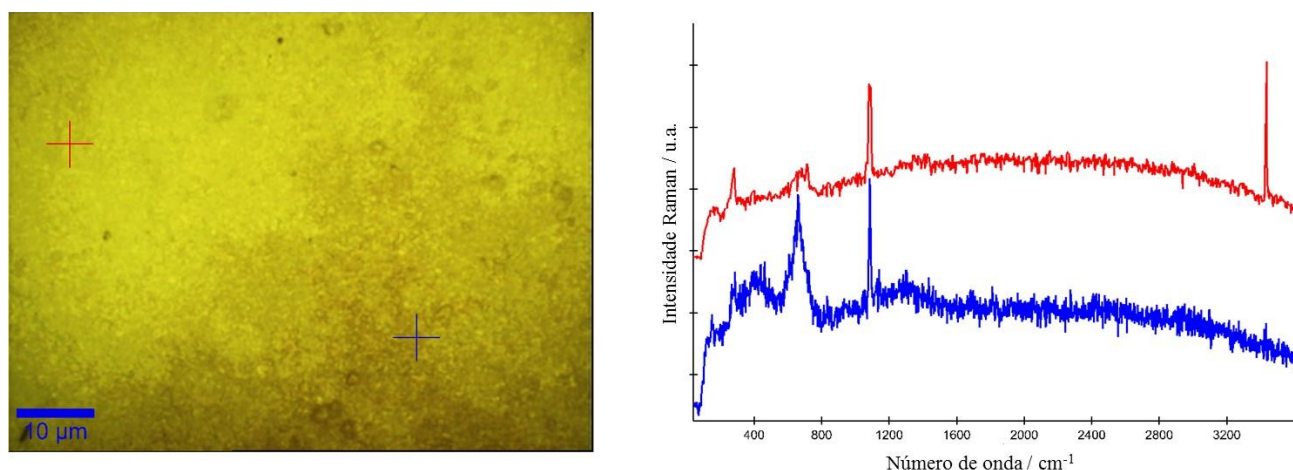


Figura 104. Espectro Raman de duas regiões distintas da pastilha de carbonato de cálcio. Espectro em vermelho representa a região mais clara, menor concentração local de NPMag@CMC, enquanto a região mais escura indica maior concentração de nanopartículas, pelas intensidades observadas no espectro em azul.

Uma outra região de interface foi analisada para confirmar a evidência de nanopartículas na superfície, conforme mostrado na Figura 105. Na Figura 105-a observa-se a área marcada em verde para varredura ponto-a-ponto da superfície, assim como duas regiões pontuais (azul e vermelho) analisadas por espectros. A Figura 105-b foi obtida usando um filtro de imagem, em que para o mesmo, foi selecionado no espectro Raman obtido durante a varredura, a faixa espectral referente a banda da magnetita, assim, essa imagem hiperespectral (Figura 105-b) mostra em maior intensidade (direita) a região da superfície onde estão presentes as NPMag@CMC e isso pode ser confirmado pelo espectro obtido de cada uma das regiões pontuais (azul – vermelho), onde o espectro em azul (Figura 105-c) confirma a presença das nanopartículas através da banda em 670 cm^{-1} relativa ao estiramento $\nu\text{Fe-O}$.

Esses primeiros resultados indicam, espectroscopicamente, a presença das nanopartículas magnéticas na superfície da pastilha de carbonato de cálcio, mesmo que não seja possível confirmar o modo de interação, o indício desses nanomateriais

mesmo após lavagem da pastilha, permite dizer que somente as partículas que efetivamente estavam interagindo, permaneceram na superfície. Dessa forma, um outro experimento foi conduzido para correlacionar com essas evidências.

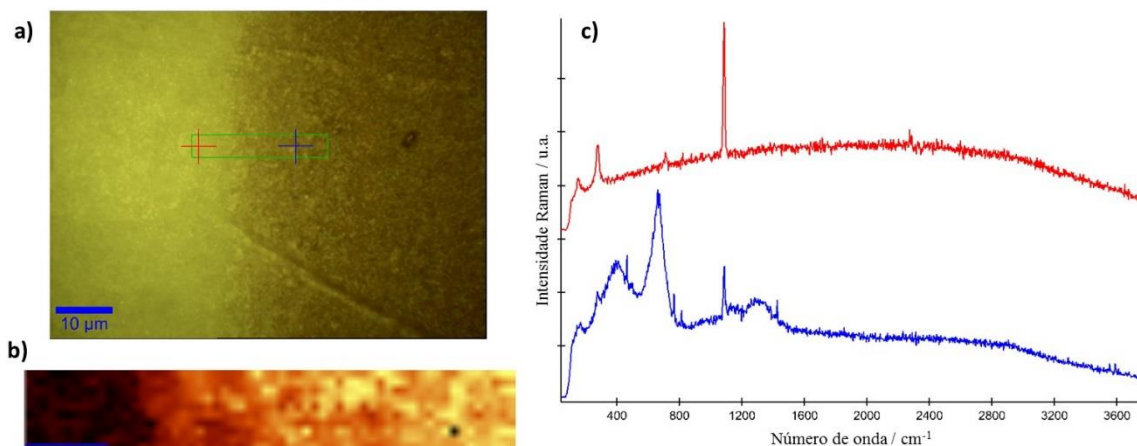


Figura 105. Região de interface. a) região analisada (marcação verde) b) imagem hiperespectral da região demarcada em verde c) espectros Raman pontuais da região

4.2.2.2 Interação da NPMag@CMC com uma suspensão de carbonato de cálcio

Parte Experimental

Uma suspensão de carbonato de cálcio foi preparada com 500 mg do sal em 10,0 mL de água e mantida em banho de ultrassom para desagregação do material. Em seguida, 2,0 mL dessa suspensão foram transferidos para um frasco (N°1) e nele adicionado 2,0 mL de uma suspensão de NPMag@CMC de concentração 4 g/L (Figura 106). Usando uma mesa agitadora em orbital, o frasco foi fixado em sua plataforma e essa mistura (pH ~7), foi mantida sob agitação e aquecimento (~70°C) por 20 horas. Uma alíquota de 2,0 mL do frasco N° 1 foi transferida para um eppendorf e levada para centrifugação a 14.000 rpm por 5 minutos, obtendo o sobrenadante (1). Em seguida 2,0 mL de água destilada foram adicionados no eppendorf e repetido o processo de centrifugação, obtendo o sobrenadante (2). Esse experimento foi repetido

por mais quatro vezes para garantir que todo o excesso de nanopartículas fosse removido do material precipitado. Essas etapas estão ilustradas na Figura 106.

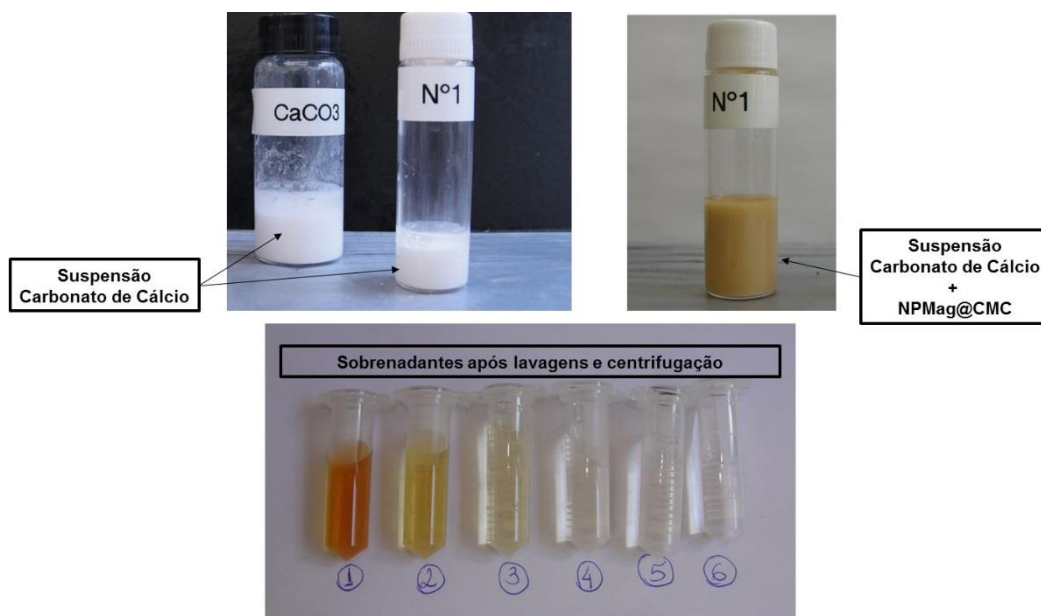


Figura 106. Sequência experimental da interação da NPMag@CMC com uma suspensão de CaCO_3 e as seis suspensões de sobrenadantes obtidos após a centrifugação.

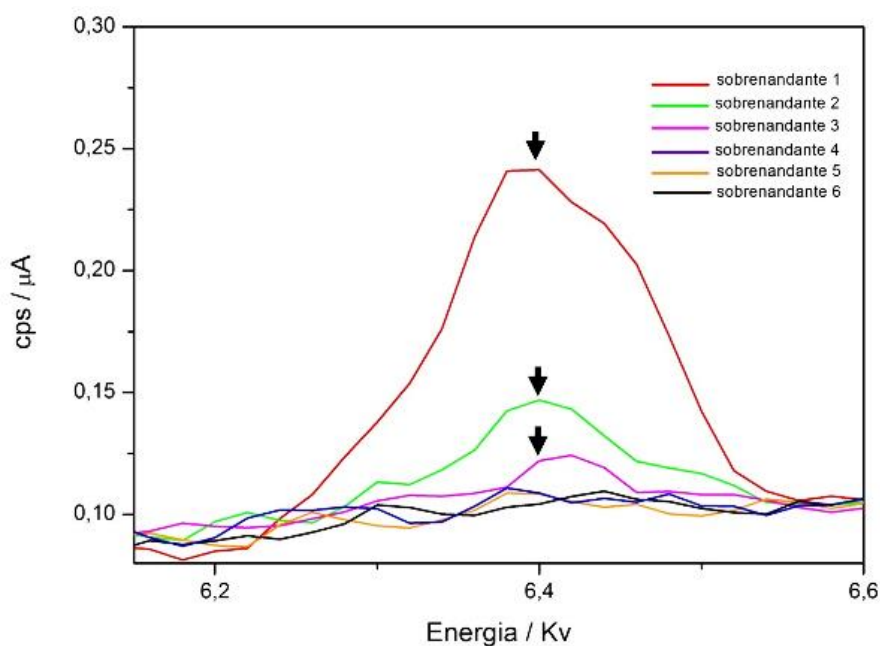


Figura 107. Gráfico de EDX para os seis sobrenadantes obtidos após lavagens.

Inicialmente foram feitas análises por EDX em cada um dos seis sobrenadantes e conforme Figura 107 é possível observar em 6,4 Kv, referente a linha de emissão $\text{K}\alpha$ do ferro, a presença de nanopartículas, em baixa concentração, no primeiro

sobrenadante, assim como, no segundo e no terceiro sobrenadante. Mas, após a quarta lavagem não é mais notado a presença de NPMag@CMC, o que visualmente pode ser observado na Figura 106 nas imagens do sobrenadante.

Garantido que o excesso de nanopartículas foi removido do precipitado, este foi mantido em estufa para secagem. Esse compósito seco e em pó foi reservado para análises e a primeira investigação foi realizada com um imã e esse material respondeu à ação do campo magnético.

As primeiras caracterizações foram realizadas por microscopia Raman confocal, onde esse material foi depositado sobre uma lâmina de vidro e levado para análise. A Figura 108 mostra o espectro Raman de uma região e são observados novamente as duas bandas de referência, sendo a do carbonato de cálcio, de forte intensidade em 1085 cm^{-1} e a da magnetita em 670 cm^{-1} admitindo a existência de nanopartículas no compósito. Desse modo, uma nova região foi investigada para verificar esses resultados.

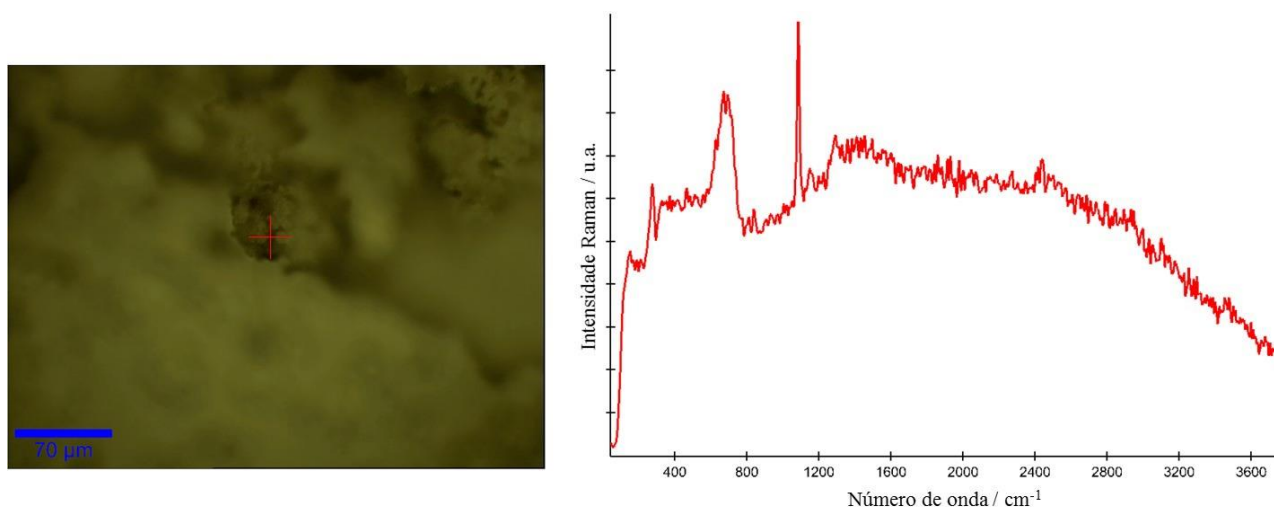


Figura 108. Espectro Raman de uma região pontual do compósito – $\text{CaCO}_3 + \text{NPMag@CMC}$

Nessa nova região, dois pontos foram selecionados pelo interesse de investigar se as nanopartículas magnéticas estão distribuídas sobre a superfície do carbonato de cálcio em forma de domínios, devido à existência dessas regiões escuras em alguns pontos da amostra, como mostrado na Figura 109.

Pelo espectro em vermelho nota-se a banda referente a magnetita (670 cm^{-1}), sendo possível observar também, as bandas referentes aos modos vibracionais do polímero, na faixa de 1100 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} para a região escura da imagem óptica. Analisando a região mais clara da amostra, infere com base no espectro, que nesse ponto da amostra, é observada apenas a banda referente ao CaCO_3 , confirmando que, além da presença de nanopartículas magnéticas no compósito, as mesmas estão distribuídas em alguns pontos da superfície do carbonato.

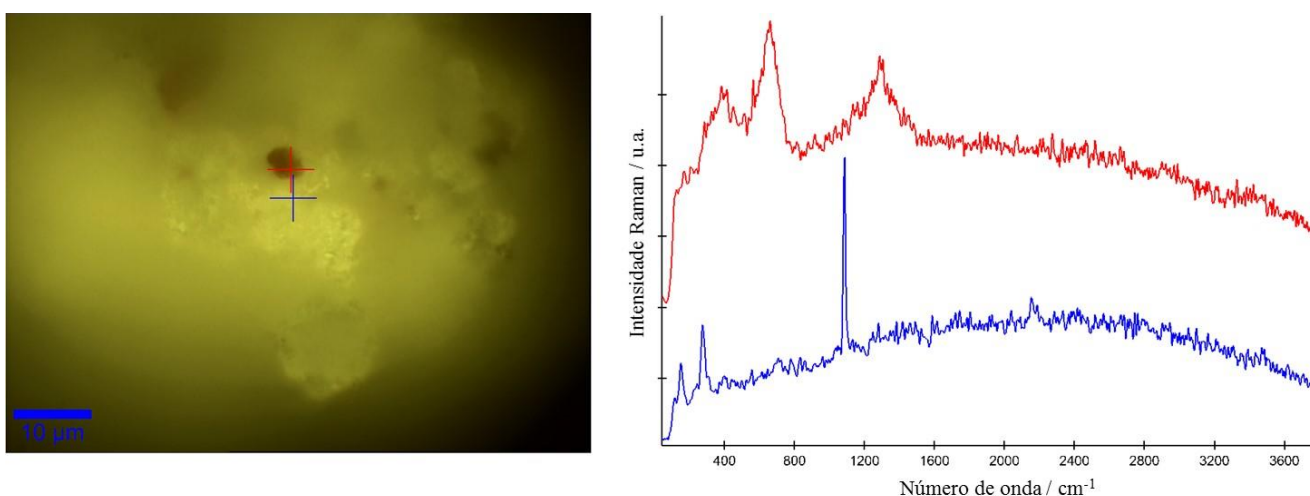


Figura 109. Nova região do compósito analisada – O espectro em vermelho representa a região escura da amostra e ele mostra a banda referente ao sinal de magnetita, enquanto o espectro em azul, da região clara, mostra a ausência de nanopartículas e apresenta somente a banda do carbonato. Desse modo, há no compósito regiões onde a maior concentração dessas nanopartículas, formando esses domínios escuros.

Buscando elucidar tal resultado, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas ao analisar o pó do compósito, permitindo comparar com as imagem do carbonato de cálcio puro mostrado na Figura 110.

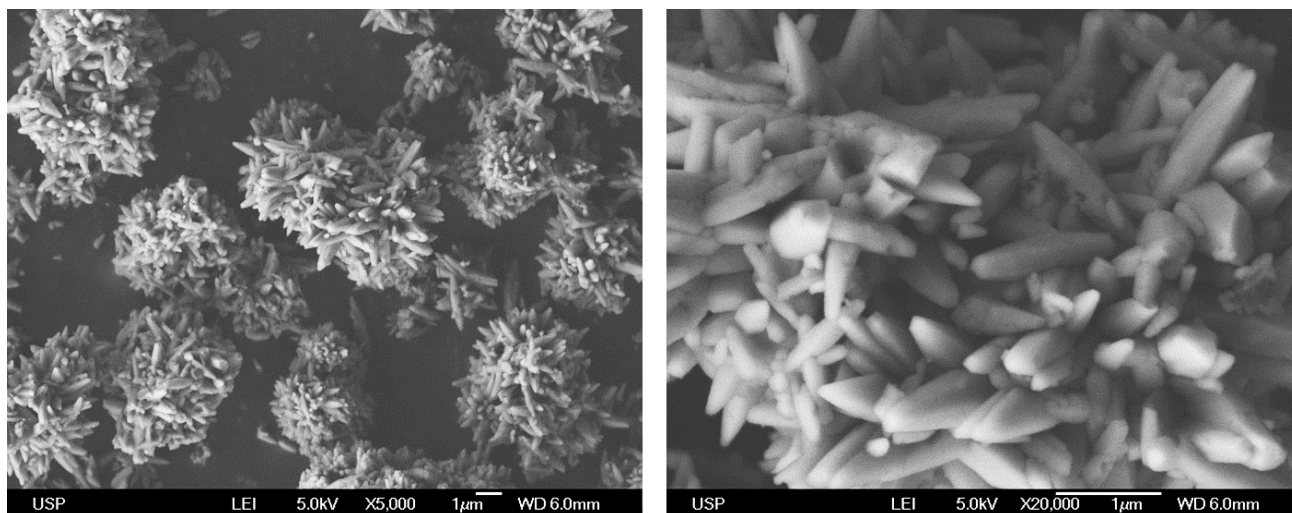


Figura 110. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbonato de cálcio puro. A esquerda, as ilhas de agregados formados pelos grãos e a direita, a morfologia do tipo agulha do carbonato de cálcio.

A Figura 110 mostra à direita a morfologia homogênea e do tipo agulha dos grãos de CaCO_3 e a esquerda as ilhas formadas pelos agregados. De posse dessa análise, é possível comparar com as microscopias do compósito.

A Figura 111 mostra três regiões distintas do compósito que foram analisadas por MEV.

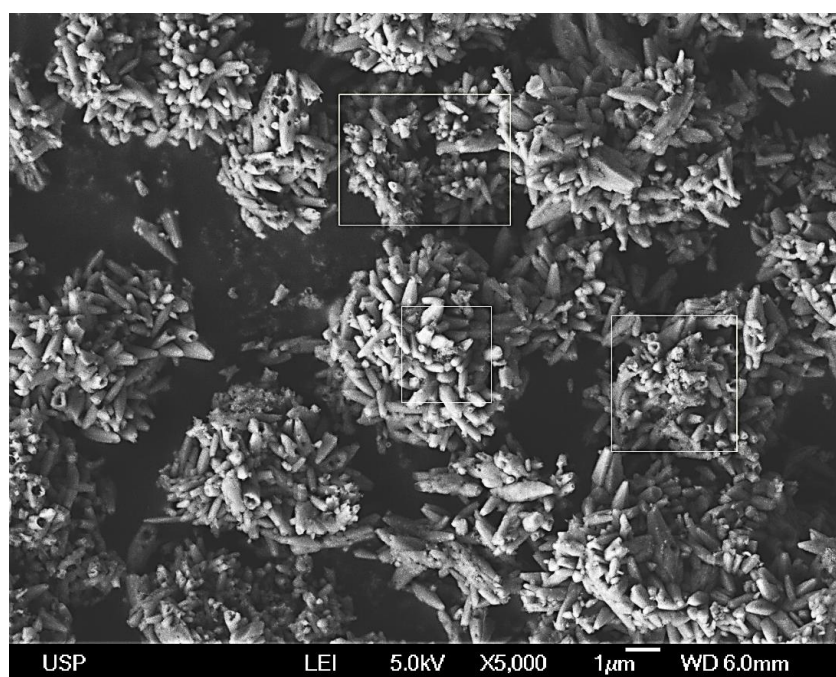


Figura 111. MEV do compósito formado pelas nanopartículas magnéticas e o carbonato de cálcio.

É mostrado a seguir a sequência de imagens dessas três regiões

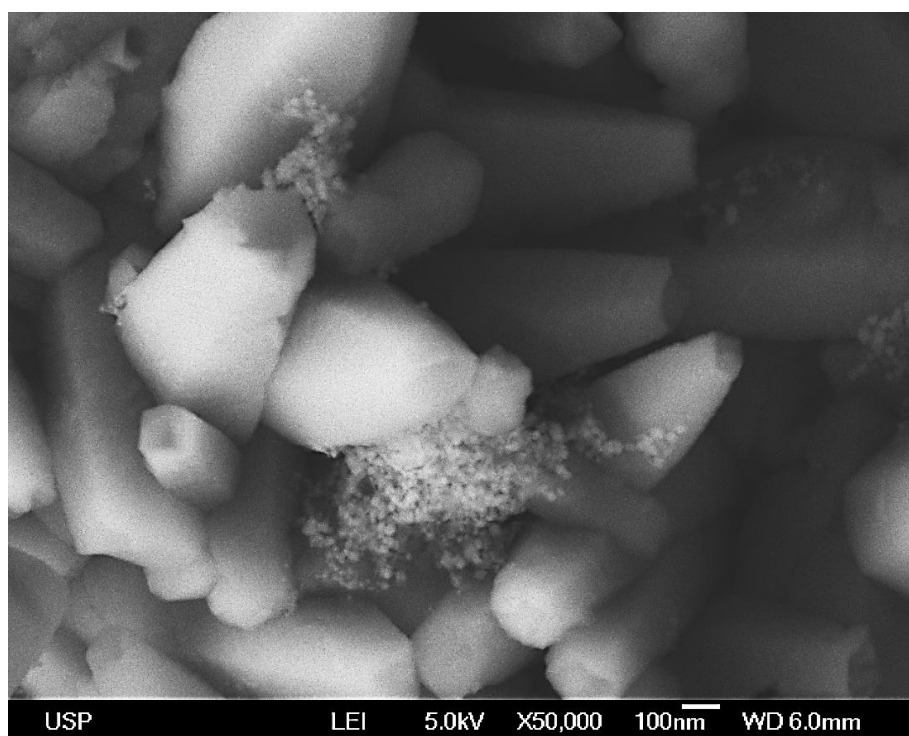


Figura 112. MEV de uma região do compósito (acima na figura 111). Nota-se a presença de NPMag@CMC distribuídas pela superfície do carbonato de cálcio.

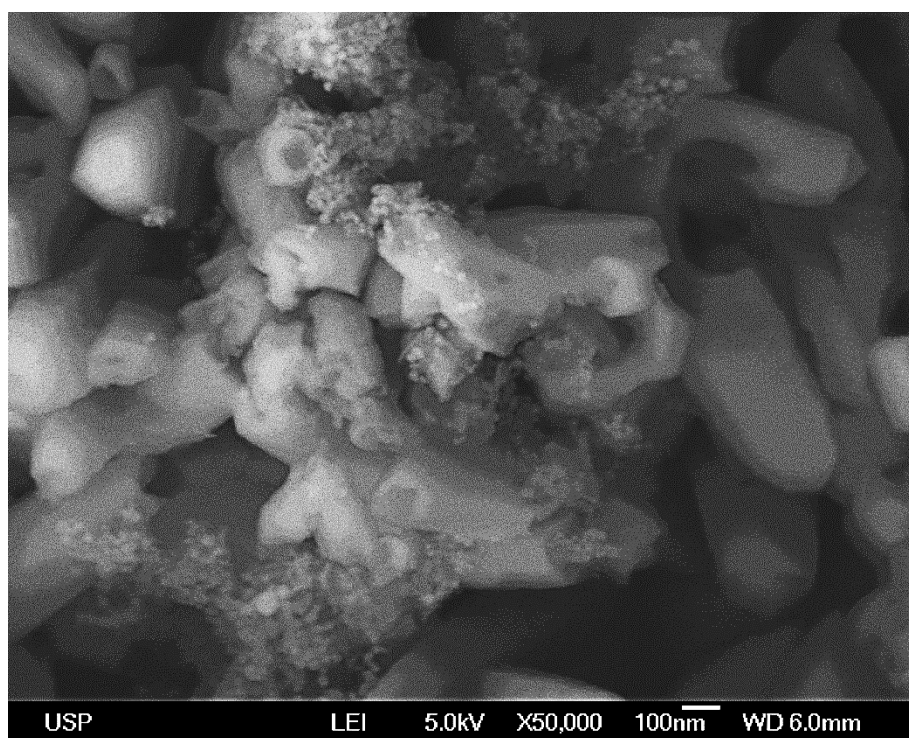


Figura 113. MEV de uma região do compósito (central da figura 111). Nessa outra região é possível notar que as NPMag@CMC formam regiões com grande concentração de nanopartículas.

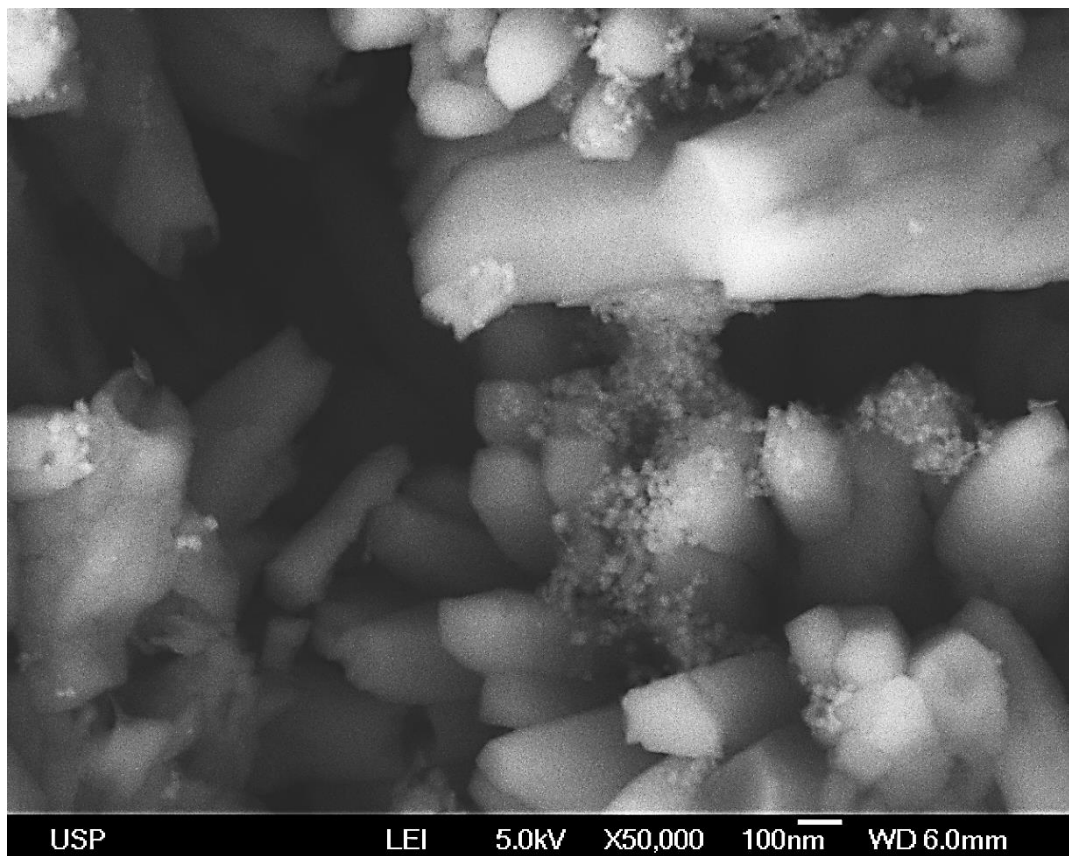


Figura 114 MEV de uma região do compósito (direita da figura 111). Nesta terceira região, novamente, é possível observar que elas estão distribuídas pela superfície do CaCO_3 .

Em todas as imagens (Figura 112, Figura 113, Figura 114) é observada a presença das nanopartículas magnéticas. Elas se concentram em alguns pontos gerando agregados, mas nota-se também que elas estão espalhadas por várias regiões da amostra interagindo com a superfície do carbonato de cálcio. É possível observar perfeitamente a diferença de contraste entre os nanomaterial e os grãos de calcita e tal análise corrobora com os resultados obtidos por microscopia Raman que indicavam a presença das NPMag@CMC em meio a matriz de CaCO_3 . Tal evidencia é novamente investigada por EDS, elucidando a discussão.

Na Figura 115 é observado o espectro de EDS adquiridos durante a obtenção das imagens por MEV, aplicando uma voltagem de aceleração de 15 Kv. As emissões das espécies químicas mostram a presença de cálcio referente a matriz, carbono e

oxigênio, tendo como maior contribuição do grupo carbonato e cobre atribuído ao porta amostra. Nota-se, também, a presença da linha de emissão $K\alpha$ do ferro, em 6,4 Kv confirmando a presença das nanopartículas sobre a matriz de carbonato de cálcio.

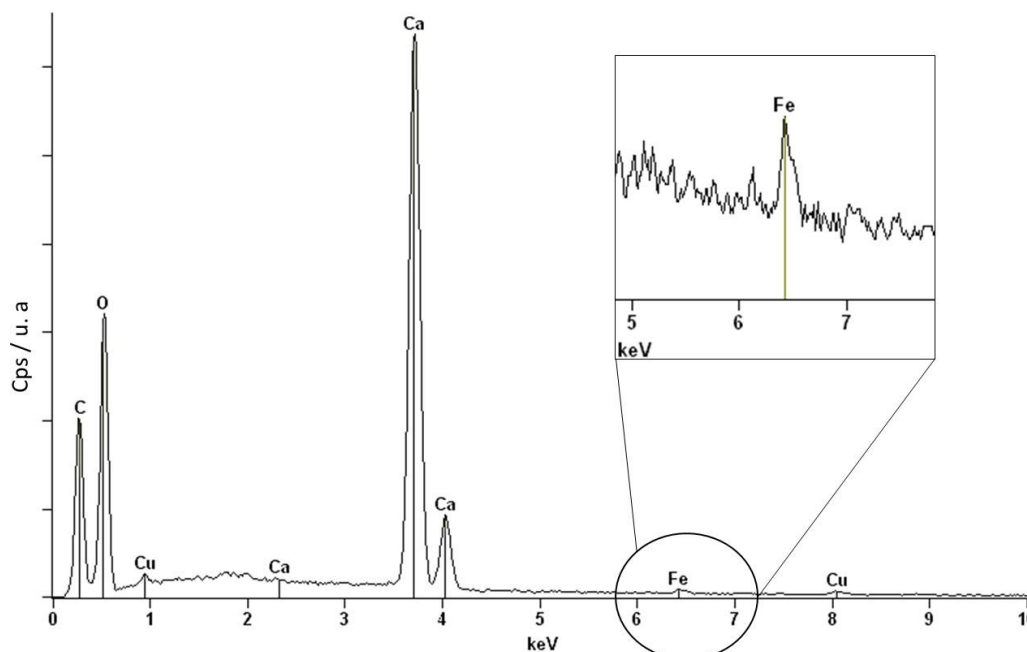


Figura 115. Espectro EDS do compósito (NPMag@CMC e carbonato de cálcio).

Em particular duas regiões da amostra foram analisadas explorando a técnica de EDS, a primeira apresentada na Figura 117 trata-se de um mapa elementar, ou seja, através dos valores característico das linhas de emissão de um elemento é possível obter um mapa de distribuição que mostra pontualmente sua localização, fixado o valor da sua linha de emissão, no caso do ferro $K\alpha$ de 6,4 Kv. Observa-se na área demarcada na imagem, que a região de maior concentração de nanopartículas magnéticas visualizada na imagem obtida por varredura é concordante com a região de maior acumulo de pontos vermelhos na imagem, que mostra o mapa de distribuição referente aos sinais de emissão do ferro (Fe K), e sobrepondo as duas imagens, elas se correlacionam, mostrando a presença de NPMag@CMC em maior quantidade naquela região.

Vale ressaltar que, devido ao sinal de ferro ser pouco intenso, conforme visto na Figura 115, é possível que ruído seja “transformando” em sinal ao obter o mapa, por isso, essa análise irá se concentrar apenas na região que foi analisada.

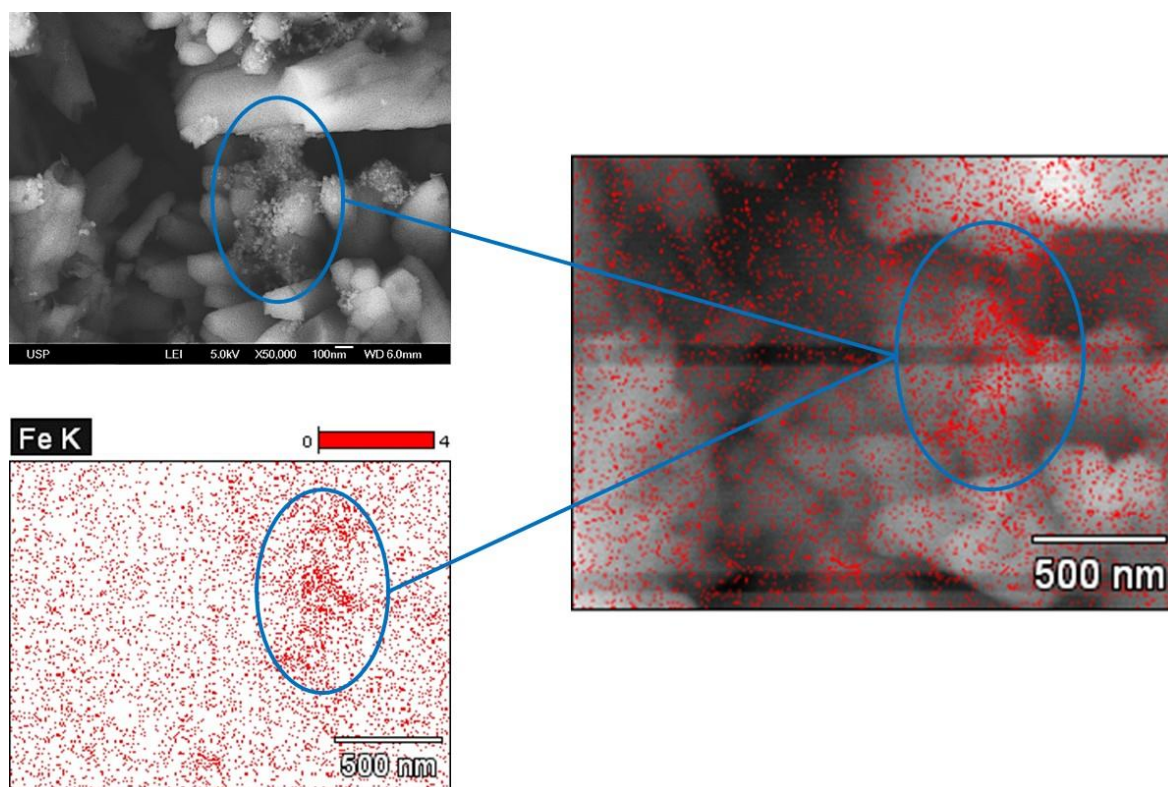


Figura 117. Mapa elemental obtido por EDS fixando a linha de emissão $K\alpha$ do ferro.

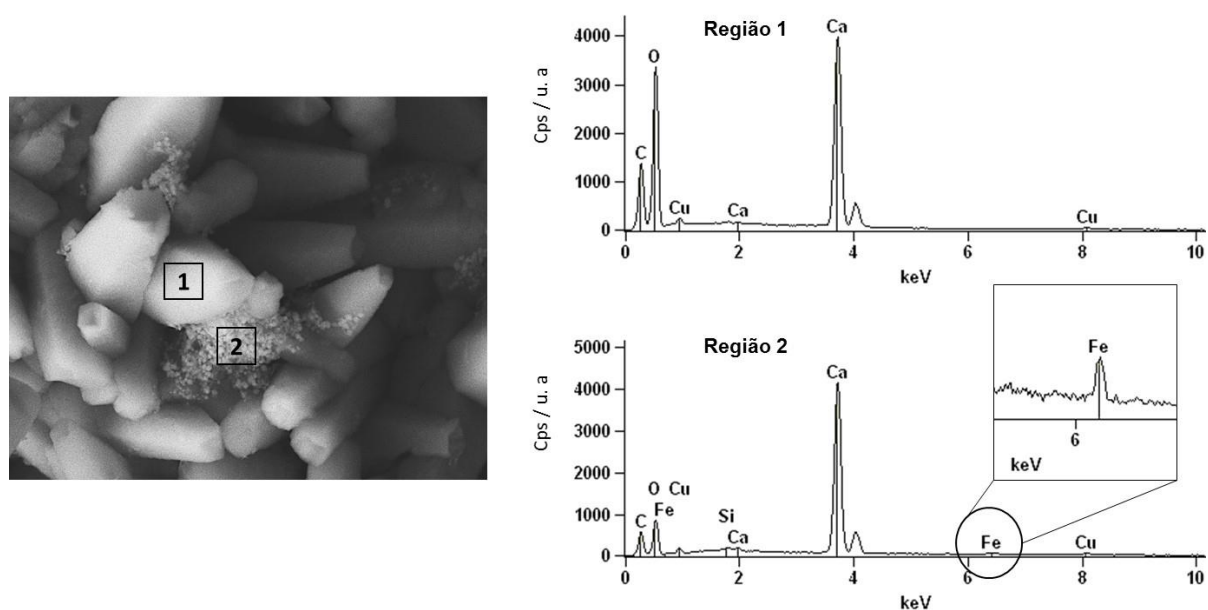


Figura 116. Avaliação por EDS de duas regiões distintas na área de varredura por MEV.

A segunda região analisada é apresentada na Figura 116. Na imagem obtida por MEV foram selecionadas duas regiões que visualmente diferem na presença e ausência de nanopartículas magnéticas e desse modo, a análise por EDS dessas duas regiões mostra que na região 1 há apenas sinais referente ao CaCO_3 e na região 2, esses sinais se mantêm presentes, juntamente com o sinal de ferro, atribuído a presença de nanopartículas de óxido de ferro nessa região. Tal resultado confirma que as NPMag@CMC não estão distribuídas homoganeamente e isso era esperado ao analisar visualmente as imagem obtidas durante da varredura e também nas análises por Raman.

Na tentativa de explicar o fato das nanopartículas magnéticas (NPMag@CMC) não se distribuírem de forma homogênea ao interagir com a superfície do carbonato de cálcio, foi criada a ilustração apresentada na Figura 118 seguida de algumas hipóteses.

A discussão acerca da Figura 118 é:

O K_{ps} do carbonato de cálcio é $4,5 \times 10^{-9}$, então é esperado que ele sofra lixiviação, se solubilizando parcialmente em suspensão. Desse modo, os íons cálcio livres no meio são sequestrados ao complexar com a NPMag@CMC, e essa por sua vez, tem suas cargas superficiais anuladas e perde estabilidade, dando início a SITUAÇÃO 1, onde elas precipitam sobre a superfície do carbonato de cálcio, gerando regiões de agregados. Em uma outra situação, é possível que ao interagir com cálcio da superfície, as NPMag@CMC iniciem a sua distribuição ao longo do grão de CaCO_3 no entanto, outras partículas cujas cargas superficiais foram reduzidas parcialmente, por ter complexado com íons cálcio, passam a ter interações preferenciais entre elas, explicado pela redução da estabilização eletrostática. Assim, elas dão início a novas ilhas de agregados que crescem sobre a superfície, representado na SITUAÇÃO 2.

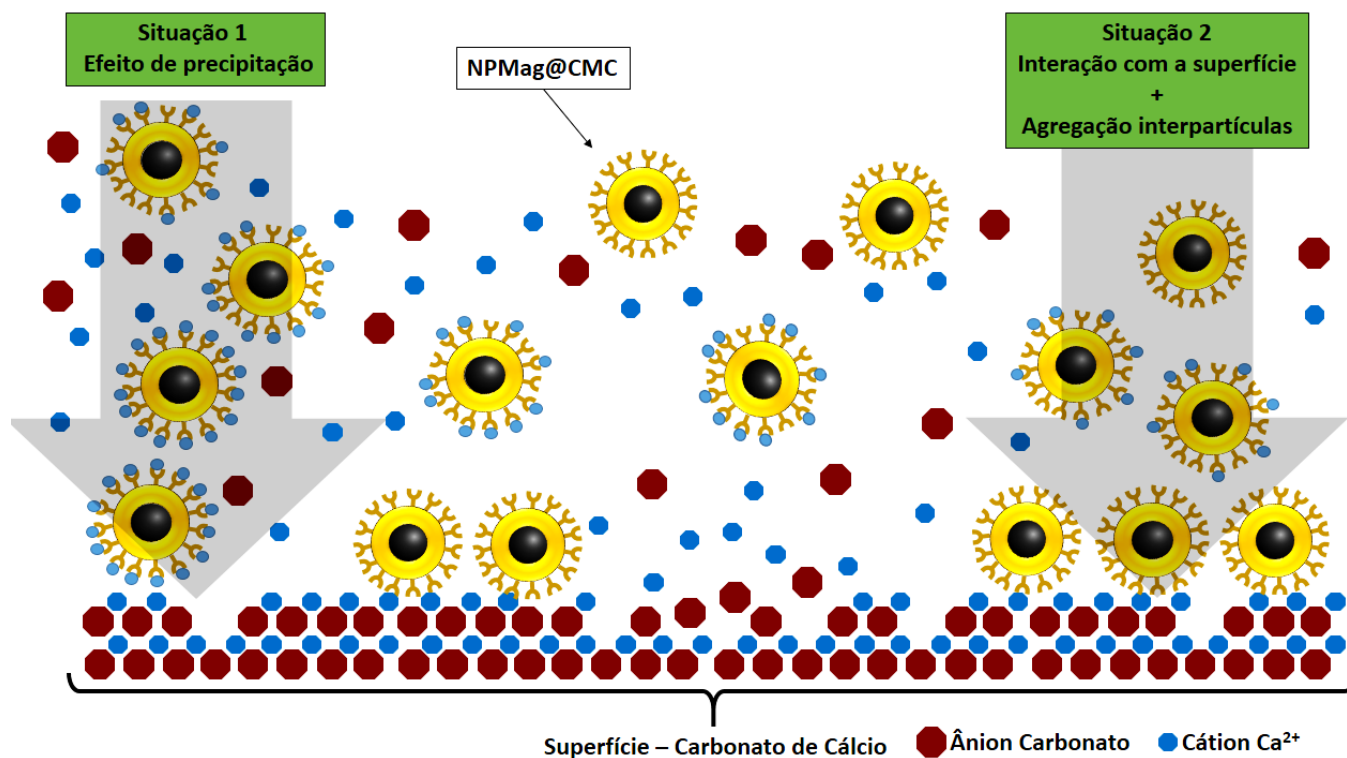


Figura 118. Esquema ilustrativo para explicar a distribuição não homogênea sobre a superfície do carbonato de cálcio

Essas hipóteses são apresentadas para justificar o resultado experimental obtido nas análises por microscopia eletrônica de varredura, onde é visto sobre a superfície regiões com grande aglomeração de nanopartículas magnéticas, assim como pontos em que as mesmas estão distribuídas “individualmente” sobre a matriz de carbonato de cálcio.

Este experimento foi reproduzido com algumas alterações no arranjo experimental, com objetivo de confirmar essa proposta de estudo que simula a interação de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com um modelo de superfície que representa uma formação rochosa de reservatório.

O novo experimento consiste na adição da 500 mg de carbonato de cálcio e 8 mg de NPMag@CMC em 80 mL de água destilada. A proporção entre os sal e as nanopartículas magnéticas foi mantida com relação ao experimento anterior, variando

o volume final, o que irá representar uma condição mais diluída para esse novo experimento. Essa mistura foi transferida para um balão de duas vias de 250 mL e esse acomodado sobre uma manta de aquecimento, em seguida, a suspensão, sob agitação mecânica, foi aquecida a 70°C em refluxo por 20 horas. Ao fim, foram realizadas de forma idêntica, todas as etapas de centrifugação e análise dos seis sobrenadantes por EDX, que novamente confirmaram a retirada do excesso de nanopartículas. O material foi levado a estufa para secagem e reservado para uma nova análise por MEV. Portanto, nota-se que o experimento difere apenas no volume de água destilada usado como meio para dispersão dos materiais.

A Figura 119 mostra quatro imagens obtidas por MEV ao analisar o pó seco e purificado do compósito obtido nesse novo experimento. E novamente, é possível observar, pelas ampliações de duas regiões, a presença das nanopartículas magnéticas funcionalizadas com carboximetilcelulose sobre a superfície do carbonato de cálcio. A condição mais diluída do experimento promoveu uma alteração na morfologia dos grãos de CaCO_3 causado por uma maior lixiviação da superfície e também a presença em menor quantidade de agregados. Nesta nova condição as NPMag@CMC apresentaram uma distribuição mais homogênea e confirma novamente que tal nanomaterial interage com a matriz de carbonato de cálcio e traz para este experimento a reprodutibilidade, abrindo possibilidades para o desenvolvimento de novos estudos, onde torna-se possível avaliar a interação de outras nanopartículas magnéticas revestidas com diferentes grupos coordenantes em sua superfície.

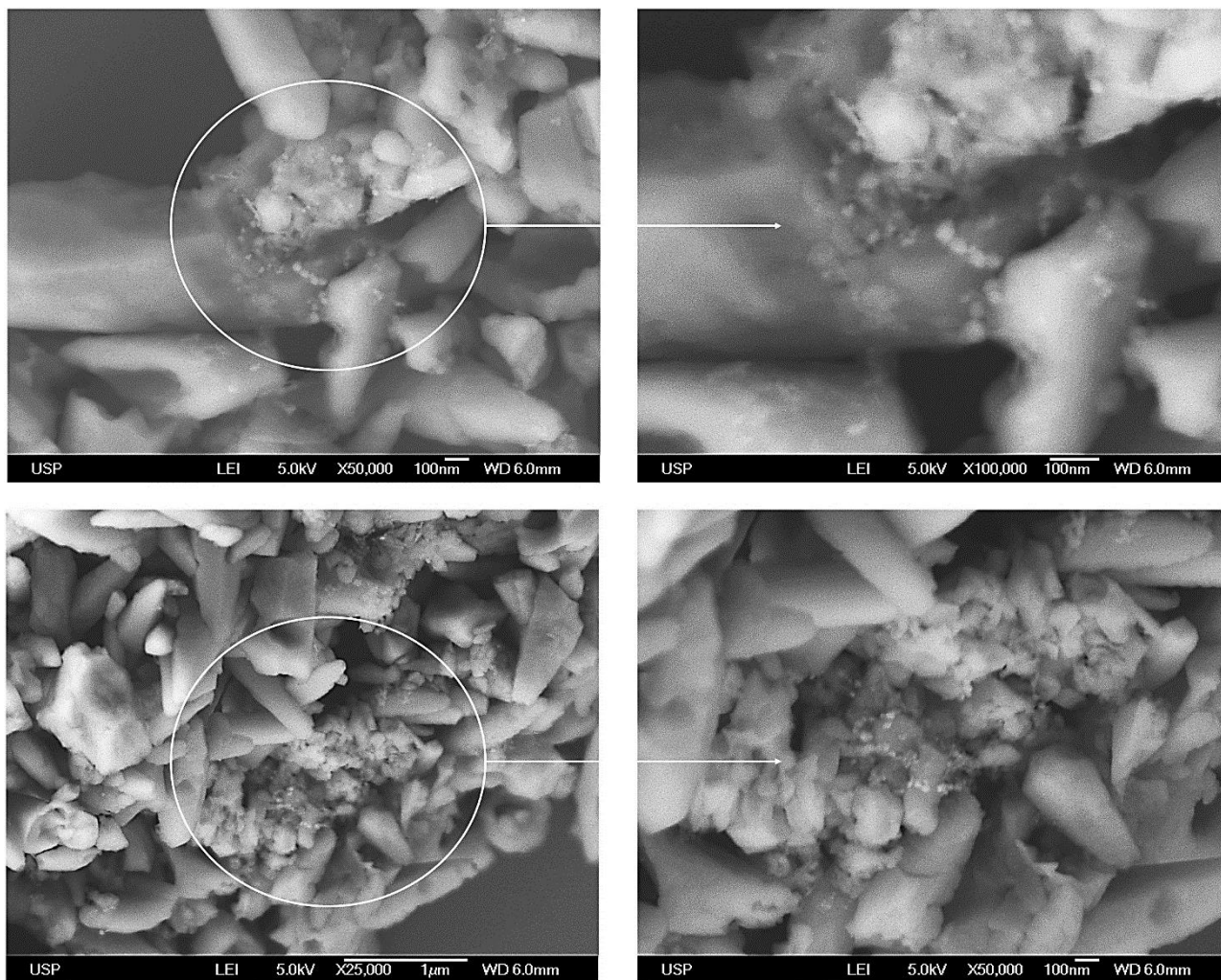


Figura 119. Microscopia eletrônica de varredura do compósito obtido na reprodução do experimento

Fechando a discussão sobre este capítulo, com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que essa proposta de estudo se mostrou viável para investigar a interação de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com uma superfície de carbonato de cálcio. No entanto, a mesma ainda pode ser aperfeiçoada como perspectiva futura, de forma a elaborar um plano de desenvolvimento mais completo que permita ter melhor compreensão sobre a aplicação desses nanomateriais.

Perspectivas futuras – aperfeiçoando essa proposta de estudo

Proposta de estudos, mesmo em condições simuladas, são capazes expandir a visão sobre um determinado questionamento e servir de base para novas investigações, de tal modo que, um novo pensar sobre o experimento pode trazer resultados mais completos, e acima de tudo, aproximar as condições de uma bancada de laboratório para a realidade de um reservatório, que carrega complexidade e heterogeneidade.

Um novo plano de trabalho, apresentado na Figura 120, está sendo elaborado visando explorar ao máximo as propriedades das nanopartículas magnéticas. Essa proposta está voltada para estudos futuros no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia – LQSN (IQ – USP) e ela nasce dos resultados e das investigações apresentadas nesta tese de doutorado e da competência adquirida pelo grupo, nesses últimos anos, em desenvolver nanoestruturas magnéticas funcionalizadas. Antes de discutir a Figura 120, será apresentada uma coletânea de trabalhos publicados pelo LQSN que dão suporte a este tipo de estudo, que abre perspectiva para explorar diferentes funcionalizações sobre a superfície das nanopartículas magnéticas.

Yamaura, M.; Camilo, R.; Sampaio, L.; Macedo, M.; Nakamura, M.; Toma, H., Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles, [136], relataram a síntese de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, revestidas com 3-aminopropiltriétoxissilano com diâmetro de 15 nm. Grupos amins terminais são capazes de interagir e ligar a moléculas biológicas, drogas e metais e removê-los do meio por procedimentos de separação magnética. Em um outro trabalho, Andrade, L. H.; Rebelo, L. P.; Netto, C. G.; Toma, H. E., Kinetic resolution of a drug precursor by Burkholderia cepacia lipase immobilized

by different methodologies on superparamagnetic nanoparticles, [137], nanopartículas superparamagnéticas foram usadas na imobilização de enzimas (*Burkholderia cepacia* lipase) por adsorção e por quimiossorção com carboxibenzaldeído e gluteraldeído, sendo observado uma excelente melhoria no desempenho catalítico da lipase. Este mesmo material, que carrega a enzima imobilizada junto a superfície da partícula, foi usado em estudos aplicados a resolução cinética enzimática do (RS) – 1- (phenyl) ethanols, [138]. Tiorredoxina é uma importante proteína para regulação de reações redox intracelular e a mesma foi imobilizada em nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro revestida com 3 – aminopropiltriétoxissilano, através de acoplamento covalente usando carbodiimida, no trabalho desenvolvido por Netto, C. G.; Nakamatsu, E. H.; Netto, L. E.; Novak, M. A.; Zuin, A.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E., *Catalytic properties of thioredoxin immobilized on superparamagnetic nanoparticles*, [139], onde nanopartículas de ouro foram usadas para sondar, por SERS, os grupos expostos da enzima imobilizada.

Nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com grupos aminas, foram usadas na captura e transporte de analitos. Neste trabalho desenvolvido por Condomitti, U.; Zuin, A.; Novak, M. A.; Araki, K.; Toma, H. E., *Magnetic coupled electrochemistry: Exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes*, [108] foi colocado em associação, um ímã externo que deposita esse nanocarreador na superfície do eletrodo para posteriores análises eletroquímicas. Nesta mesma linha, nanopartículas funcionalizadas foram empregadas como modificadores de eletrodos, tendo a função de capturar os íons de mercúrio presentes em uma solução aquosa e em petróleo cru e que depois foram magneticamente concentrados na superfície do eletrodo. [140].

Há outros trabalhos que exploram as nanopartículas superparamagnéticas em estudos de aplicação desenvolvidos pelo grupo, tais como, análises de metais pesados, [141], no desenvolvimento de uma nova técnica para produção e recuperação de metais, chamada Nanohidrometalurgia Magnética, [142], como nanocarreadores de enzimas, [143] e, mais recente, um olhar sobre a aplicação das nanopartículas funcionalizadas aplicadas a indústria química e de materiais. Neste trabalho, *Toma, H. E., Developing nanotechnological strategies for green industrial processes*, [144] é discutida a inserção desses nanomateriais, visando melhorar a eficiência e a qualidade dos processos, promovendo catálise em condições mais brandas e sustentáveis (redução no gasto energético) mostrando o que há em comum entre a nanotecnologia e a química verde.

Portanto, o grupo (LQSN-USP) tem demonstrado em diversas linhas de pesquisa a capacidade de produzir nanopartículas com diferentes funcionalizações, assim como as apresentadas neste trabalho. Desse modo, ao olhar sobre a possibilidade de ancorar diferentes ligantes e moléculas na superfícies das nanopartículas, é possível estudar sítios específicos e verificar sua interação com a superfície da rochas, como proposto neste novo plano de trabalho, apresentado na Figura 120.

É necessário investir no desenvolvimento de novas rotas de síntese de nanopartículas magnéticas hidrofílicas e lipofílicas, que permitam aplicá-las em diversos estudos no setor de recuperação avançada de óleo. Em particular, essas nanopartículas podem ser preparadas visando sua injeção, como aditivo de fluido base, em um meio poroso saturado com óleo. As propriedades superparamagnéticas dessas nanopartículas podem ser exploradas ao máximo pela técnica de RMN e, conforme apresentado neste trabalho, a presença desses nanomateriais no meio poroso permite o mapeamento e a análise dos fluidos em seu interior, através da

alteração e distribuição dos tempo de relaxação dos prótons desses fluidos. Ao esgotar os estudos por RMN, esse plug de rocha saturada com óleo, mas que carrega em seu meio poroso nanopartículas magnéticas, pode ser usado na fabricação de lâminas delgadas. Trata-se de uma fina seção de rocha polida que, levada a um microscópio óptico mostra o arranjo e o empacotamento dos grãos, morfologia e tamanhos dos poros e as regiões de interface entre rocha e óleo. Essa mesma lâmina pode ser investigada por microscopia Raman confocal, tal como mostrado na Figura 120, onde uma região de interface foi varrida e a imagem hiperespectral correlaciona com a área analisada. Neste tipo de análise também é possível colher espectros pontuais de regiões específicas da lâmina e nesse sentido, a presença das nanopartículas nesta seção fina de rocha pode ser identificada espectroscopicamente. Buscando correlacionar essas análises, por último, essa lâmina pode ser estudada por microscopia eletrônica de varredura, que necessita ser recoberta com uma camada condutora (ouro/carbono), onde novas informações são complementares a todas as outras levantadas, mas o MEV possui resolução para mapear e localizar em qual interface as nanopartículas estão interagindo. Esse plano de estudo foi construído em cima das investigações apresentada neste trabalho e assim, uma nova visão sobre o sistema naturalmente surge, criando novos desafios, como a complexidade e a heterogeneidade de um meio poroso, mas que inevitavelmente precisam ser estudados e resolvidos.

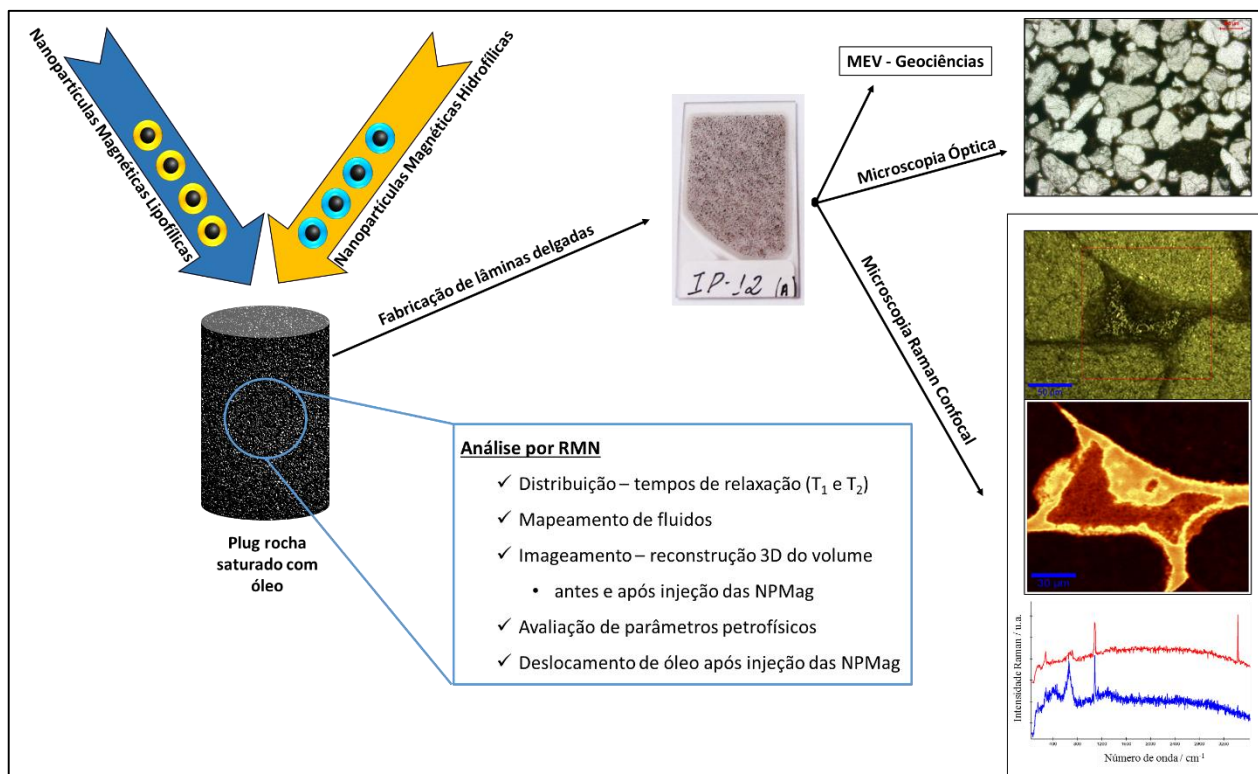


Figura 120. Perspectiva futura de estudos explorando as propriedades das nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

Esses estudos se tornaram viáveis após uma parceria com o Instituto de Geociências (IGc) da USP com a colaboração do Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi que tem nos auxiliado na obtenção de amostras de rochas de afloramento, na fabricação das lâminas delgadas e colocado à disposição os equipamentos para análise geológicas das amostras. Portanto, essas novas perspectivas de estudos passam a ser colocadas como alvo para trabalhos posteriores a esse aqui apresentado. Outra vantagem que pode ser listada, é vista ao reunir duas técnicas não destrutivas, Raman e RMN, mas em particular Raman têm o benefício de fornecer informações sobre a estrutura molecular, se tornando uma ferramenta adequada para essas investigações, e isso pode ser confirmado por vários trabalhos relatados, que exploram a técnica para diferenciar fluidos em meio poroso [145, 146] e caracterizar as fases presentes em uma matriz mineral [147-149].

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento dessa pesquisa abrangeu três partes, sendo uma que visou a produção das nanopartículas e outras duas que trouxeram resultados de aplicação dos nanomateriais, de modo que, elas se sobrepuseram formando a estrutura desta tese de doutorado.

Com relação a produção das nanopartículas, no capítulo 2, foi apresentado um método, viável economicamente, para a produção de nanopartículas lipofílicas. Como resultado, um relato não-comum da transferência de uma rota de produção das nanopartículas magnéticas para um reator de 1000 kg foi exibido neste capítulo, mostrando a necessidade e a preocupação deste projeto em desenvolver um método para geração dos nanomateriais em escala industrial. Ainda neste capítulo, os estudos foram direcionados à síntese de nanopartículas para aplicação em meio aquoso, trazendo uma rota de preparo de nanopartículas magnéticas recobertas com carboximetilcelulose, um polímero hidrofílico constituído de grupos carboxílicos, que foram explorados como sítios complexantes nas aplicações de interesse. Ambos os métodos se basearam na invento de rotas que priorizam a produção de nanopartículas com qualidade magnética e funcionalizadas *in situ*, minimizando etapas, além de caminhar em direção aos seguintes fatores: baixo custo, rendimento economicamente aceitável e possibilidade de transferência para escalas maiores. O aumento de escala foi o desafio central na produção de nanopartículas, pois a necessidade de produzi-las em escalas não convencionais à uma bancada de laboratório, é visto como uma visão futura de aplicação e injeção dos nanomateriais em reservatórios de petróleo.

Com relação ao mapeamento das nanopartículas no meio poroso, foi apresentado no capítulo 3, resultados dos estudos que exploraram fortemente a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), de tal modo que, foi possível compreender o efeito que essas nanopartículas superparamagnéticas causam no tempo de relaxação dos prótons. Especificamente, gradientes de concentração dessas nanopartículas foram preparados para acompanhar a influência da concentração sobre o tempo de relaxação – T_2 do solvente no qual elas estão dispersas. O efeito da concentração e a relaxatividade dessas partículas magnéticas, foram avaliadas em duas temperaturas, na ambiente e à 70°C, trazendo para as análises a condição térmica de um reservatório.

Ao elucidar as alterações no mecanismo de relaxação dos prótons, foi proposto para esses nanomateriais, a aplicação como nanosondas para mapeamento das fases em um reservatório, pois os resultados mostraram que essas nanopartículas podem ser enxergadas por ferramentas de RMN, que são usadas com a mesma configuração nas análises de perfilagem das formações de um reservatório. É natural pensar que essas aplicações precisam ser aperfeiçoadas, mas também é possível sugeri-las com base nos resultados obtidos e também, ao apresentar a diversidade de aplicação da técnica de RMN no levantamento de parâmetros de um reservatório. Assim, quando houver uma evolução da pesquisa que leve a compreensão exata do comportamento dessas nanopartículas em um meio poroso, frente a análise por ressonância magnética, um grande salto pode ser dado, expandindo de vez a aplicação de nanomateriais no setor de petróleo e gás. Por fim, o efeito de contraste das nanopartículas foi monitorado em função da concentração e da magnetização, nas fases aquosa e orgânica. Nessa análise a ferramenta de RMN foi usada para obtenção de imagens pesadas por T_2 , no qual o modo T_2 -Map, que é usado para obter

distribuição de tempo de relaxação foi explorado neste estudo. Vale ressaltar que, distribuição de tempo de relaxação são usados como base para levantar parâmetros petrofísicos e para mapear os fluidos em um meio poroso e nesse sentido, conseguir aproximar essa metodologia para as análises aqui apresentadas, é visto como benefício à esses estudos.

Com relação aos estudos que simule a interação das nanopartículas com a matriz rochosa, foi apresentado no último capítulo, uma proposta de estudo para estudar a interação das nanopartículas recobertas com carboximetilcelulose com um modelo de matriz mineral que represente, a formação de um reservatório carbonáceo. A capacidade de complexação dos grupos carboxílicos da NPMag@CMC foi investigada com íons cálcio em suspensão, sendo evidenciado pela precipitação do nanomaterial ao interagir com este metal. O carbonato de cálcio foi usado como modelo de matriz por trazer para os estudos a questão da homogeneidade e da baixa rugosidade deste tipo de superfície, se comparada com um *plug* de rocha calcária (matriz real). As técnicas de caracterização foram exploradas e os resultados nos levaram a observar que, as NPMag@CMC interagiram com a superfície do carbonato de cálcio, e tal resultado, passa a servir de apoio para o desenvolvimento de novas perspectivas de estudo, tendo como motivação, a geração de nanopartículas magnéticas funcionalizadas que use os seus grupos terminais para interagir com a superfície da formação rochosa de um reservatório, exercendo novas aplicações para esses nanomateriais, como por exemplo, a capacidade de alterar a molhabilidade da superfície.

Portanto, esta tese de doutorado traz resultados que vão desde a síntese das nanopartículas à estudos voltados para a área de nanotecnologia do petróleo, deixando sua contribuição para as pesquisas nesse campo de aplicação. Ainda que,

essas investigação estejam restritas ao espaço de um laboratório, ao meu ver, esse tipo de desenvolvimento expande a visão sobre o universo de aplicação dos nanomateriais na resolução de problemas, entraves e desafios que hoje são relatados no setor de petróleo e gás e que o coloca, limitado as condições da tecnologia atual.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nabhani, N., M. Emami, and A.T. Moghadam. *Application of Nanotechnology and Nanomaterials in Oil and Gas Industry*. in *AIP Conference Proceedings*. 2011.
2. Esmaeili, A. *Applications of nanotechnology in oil and gas industry*. in *AIP Conference Proceedings*. 2011.
3. Zaman, M., M. Islam, and S. Mokhatab, *Nanotechnology Prospects in the Petroleum Industry*. *Petroleum Science and Technology*, 2012. **30**(10): p. 1053-1058.
4. Endo, M., et al., *Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes*. *Advanced Functional Materials*, 2008. **18**(21): p. 3403-3409.
5. Campillo, I., et al., *Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements*. *Materials Letters*, 2007. **61**(8): p. 1889-1892.
6. Li, H., H.-g. Xiao, and J.-p. Ou, *A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials*. *Cement and Concrete Research*, 2004. **34**(3): p. 435-438.
7. Chaudhury, M.K., *Complex fluids: Spread the word about nanofluids*. *Nature*, 2003. **423**(6936): p. 131-132.
8. Wasan, D.T. and A.D. Nikolov, *Spreading of nanofluids on solids*. *Nature*, 2003. **423**(6936): p. 156-159.
9. Singh, S., R. Ahmed, and F. Growcock. *Vital Role of Nanopolymers in Drilling and Stimulations Fluid Applications*. in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 2010.
10. Thomas, J.E., *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2001, Rio de Janeiro: Interciência.
11. Levorsen, A.I. and F.A.F. Berry, *Geology of petroleum*. 1967: WH Freeman San Francisco.
12. Burcik, E.J., *Properties of petroleum reservoir fluids*. 1957: International Human Resources Development Corporation.
13. McCain, W., *Properties of petroleum fluids: Petroleum Pub. Co., Tulsa, Okla*, 1973: p. 268-305.
14. Green, D.W. and G.P. Willhite, *Enhanced oil recovery*. 1998: Richardson, Tex.: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.
15. Fayers, F.J., *Enhanced Oil Recovery: Proceedings of the Third European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Held in Bournemouth, UK, September 21-23, 1981*. Vol. 13. 1981: Elsevier.
16. Friedheim, J., et al. *Nanotechnology for Oilfield Applications-Hype or Reality?* in *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference*. 2012.

17. Ogolo, N., O. Olafuyi, and M. Onyekonwu. *Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles*. in *SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition*. 2012.
18. Nares, H.R., et al. *Heavy-crude-oil upgrading with transition metals*. in *Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference*. 2007.
19. Ahmadi, M.-A. and S.R. Shadizadeh, *Nano Fluid in Hydrophilic State for EOR Implication through Carbonate Reservoir*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014(just-accepted).
20. Kothari, N., et al. *Application of ferrofluids for enhanced surfactant flooding in IOR*. in *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*. 2010.
21. Hendraningrat, L., S. Li, and O. Torsæter, *A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013. **111**: p. 128-138.
22. Chengara, A.V., A.D. Nikolov, and D.T. Wasan, *New paradigms for spreading of colloidal fluids on solid surfaces*, in *Interfacial Processes and Molecular Aggregation of Surfactants*. 2008, Springer. p. 117-141.
23. Onyekonwu, M. and N. Ogolo. *Investigating the use of nanoparticles in enhancing oil recovery, SPE-140744*. in *Annual International Conference and Exhibition. Tinapa-Calabar, Nigeria 2010*. 2010.
24. Yahya, N., et al., *Cobalt Ferrite Nanoparticles: An Innovative Approach for Enhanced Oil Recovery Application*. *Journal of Nano Research*, 2012. **17**: p. 115-126.
25. Son, H., et al., *Enhanced oil recovery using nanoparticle-stabilized oil/water emulsions*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013: p. 1-5.
26. Suleimanov, B., F. Ismailov, and E. Veliyev, *Nanofluid for enhanced oil recovery*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011. **78**(2): p. 431-437.
27. Cheraghian, G., et al., *An experimental investigation of the enhanced oil recovery and improved performance of drilling fluids using titanium dioxide and fumed silica nanoparticles*. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013. **3**(1): p. 78.
28. Baran Jr, J.R. and O.J. Cabrera, *Use of surface-modified nanoparticles for oil recovery*. 2006, Google Patents: US 7,033,975 B2 - Apr. 25, 2006.
29. Bhushan, B., *Springer handbook of nanotechnology*. 2010: Springer. p.1916.
30. Lu, A.H., et al., *Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst*. *Angewandte Chemie*, 2004. **116**(33): p. 4403-4406.
31. Tsang, S.C., et al., *Magnetically Separable, Carbon-Supported Nanocatalysts for the Manufacture of Fine Chemicals*. *Angewandte Chemie*, 2004. **116**(42): p. 5763-5767.
32. Elliott, D.W. and W.-X. Zhang, *Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment*. *Environmental Science & Technology*, 2001. **35**(24): p. 4922-4926.

33. Takafuji, M., et al., *Preparation of poly (1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions*. Chemistry of materials, 2004. **16**(10): p. 1977-1983.
34. Mornet, S., et al., *Magnetic nanoparticle design for medical applications*. Progress in Solid State Chemistry, 2006. **34**(2): p. 237-247.
35. Na, H.B., I.C. Song, and T. Hyeon, *Inorganic nanoparticles for MRI contrast agents*. Advanced Materials, 2009. **21**(21): p. 2133-2148.
36. Figueiredo, L., et al., *Magnetic resonance study of maghemite-based magnetic fluid*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. **320**(14): p. e347-e350.
37. Raj, K., B. Moskowitz, and R. Casciari, *Advances in ferrofluid technology*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995. **149**(1): p. 174-180.
38. Gupta, A.K. and M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials, 2005. **26**(18): p. 3995-4021.
39. Pankhurst, Q., et al., *Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(22): p. 224001.
40. Tartaj, P., et al., *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(13): p. R182.
41. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2003: Wiley. com.
42. Oliveira, L.C., J.D. Fabris, and M.C. Pereira, *Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão*. Quim. Nova, 2013. **36**(1): p. 123-130.
43. Cornell, R.M. and U. Schertmann, *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. 2000: Wiley VCH.
44. Cullity, B.D. and C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. 2011: Wiley. com.
45. O'handley, R.C., *Modern magnetic materials: principles and applications*. Vol. 830622677. 2000: Wiley New York.
46. Padilha, A.F., *Materiais de engenharia*. 1997: Hemus.
47. Callister, W.D., *Material science and engineering*. Addition-Wesley Publication, 1994.
48. Bean, C. and J. Livingston, *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**(4): p. S120-S129.
49. Gubin, S.P., *Magnetic nanoparticles*. 2009: Wiley. com.
50. Kodama, R., *Magnetic nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **200**(1): p. 359-372.
51. Støhr, J. and H.C. Siegmann, *Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics*. Vol. 152. 2006: Springer.
52. Blundell, S. and D. Thouless, *Magnetism in condensed matter*. Vol. 1. 2001: Oxford University Press New York.

53. Babes, L., et al., *Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **212**(2): p. 474-482.
54. Berger, P., et al., *Preparation and properties of an aqueous ferrofluid*. Journal of Chemical Education, 1999. **76**(7): p. 943.
55. Cai, W. and J. Wan, *Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **305**(2): p. 366-370.
56. Drbohlavova, J., et al., *Preparation and properties of various magnetic nanoparticles*. Sensors, 2009. **9**(4): p. 2352-2362.
57. Hu, F., et al., *Preparation of biocompatible magnetite nanocrystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer*. Advanced Materials, 2006. **18**(19): p. 2553-2556.
58. Kim, D.K., et al., *Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles*. Chemistry of materials, 2003. **15**(8): p. 1617-1627.
59. Laurent, S., et al., *Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications*. Chemical reviews, 2008. **108**(6): p. 2064-2110.
60. Lee, Y., et al., *Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(3): p. 503-509.
61. Lu, A.H., E.e.L. Salabas, and F. Schüth, *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(8): p. 1222-1244.
62. Giersig, M. and M. Hilgendorff, *Magnetic nanoparticle superstructures*. European journal of inorganic chemistry, 2005. **2005**(18): p. 3571-3583.
63. Ninham, B., *On progress in forces since the DLVO theory*. Advances in colloid and interface science, 1999. **83**(1): p. 1-17.
64. HUH, C., et al., *DETERMINATION OF OIL SATURATION IN RESERVOIR ROCK USING PARAMAGNETIC NANOPARTICLES AND MAGNETIC FIELD*. 2011, WO Patent 2,011,063,023.
65. Kim, D., et al., *Synthesis of uniform ferrimagnetic magnetite nanocubes*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **131**(2): p. 454-455.
66. Kim, D., et al., *Synthesis of hollow iron nanoframes*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(18): p. 5812-5813.
67. Park, J., et al., *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*. Nature materials, 2004. **3**(12): p. 891-895.
68. Redl, F.X., et al., *Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(44): p. 14583-14599.
69. Rockenberger, J., E.C. Scher, and A.P. Alivisatos, *A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal*

- oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. **121**(49): p. 11595-11596.
70. Farrell, D., S.A. Majetich, and J.P. Wilcoxon, *Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(40): p. 11022-11030.
 71. Jana, N.R., Y. Chen, and X. Peng, *Size-and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach*. *Chemistry of materials*, 2004. **16**(20): p. 3931-3935.
 72. Sun, S., *Synthesis of magnetite nanoparticles and the process of forming fe-based nanomaterials*. 2005, Google Patents.
 73. Stephen O'Brien, M.Y., *NANO-SIZED PARTICLES, PROCESSES OF MAKING, COMPOSITIONS AND USES THEREOF*. 2012(US 8,182,786 B2).
 74. Hyeon, T.H. and J. Park, *Process for large-scale production of monodisperse nanoparticles*. 2010, Google Patents.
 75. ZUIN, D.O.F.L.F.E.T.H.A.K.A., *Processo de preparação de nanopartículas superparamagnéticas e sua utilização como agente desemulsificante* PATENTE BRPI1103181 (A2), 2013.
 76. Privman, V., et al., *Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. **213**(1): p. 36-45.
 77. Leite, E.R., *Nanocrystals assembled from the bottom up*. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 2004. **6**: p. 537-554.
 78. Itoh, H. and T. Sugimoto, *Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. **265**(2): p. 283-295.
 79. Thapa, D., et al., *Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route*. *Materials Letters*, 2004. **58**(21): p. 2692-2694.
 80. Marinescu, G., et al., *Synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of aminoacids*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006. **8**(6): p. 1045-1051.
 81. Wenguang, Y., et al., *The preparation methods of magnetite nanoparticles and their morphology*. *PROGRESS IN CHEMISTRY-BEIJING-*, 2007. **19**(6): p. 884.
 82. Khalafalla, S. and G. Reimers, *Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids*. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 1980. **16**(2): p. 178-183.
 83. Pardoe, H., et al., *Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001. **225**(1): p. 41-46.
 84. Massart, R., *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 1981. **17**(2): p. 1247-1248.
 85. Massart, R. and V. Cabuil, *Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline medium: yield and particle size control*. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol*, 1987. **84**(7-8): p. 967-973.
 86. Massart, R., et al., *Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995. **149**(1): p. 1-5.

87. Sugimoto, T. and E. Matijević, *Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **74**(1): p. 227-243.
88. sigmaaldrich. *reagentes*. acessado em 06/01/2014]; Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>.
89. Davis, M.E., *Nanoparticle therapeutics: an emerging treatment modality for cancer*. Nature Reviews Drug Discovery, 2008. **7**(9): p. 771-782.
90. Mittal, G., et al., *Estradiol loaded PLGA nanoparticles for oral administration: Effect of polymer molecular weight and copolymer composition on release behavior in vitro and in vivo*. Journal of Controlled Release, 2007. **119**(1): p. 77-85.
91. Houwen, O., *Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss*. SPE drilling & completion, 1993. **8**(3): p. 157-164.
92. Luna-Martínez, J.F., et al., *Synthesis and characterization of a magnetic hybrid material consisting of iron oxide in a carboxymethyl cellulose matrix*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(3): p. 2325-2331.
93. Sivakumar, B., et al., *Multifunctional carboxymethyl cellulose-based magnetic nanovector as a theragnostic system for folate receptor targeted chemotherapy, imaging, and hyperthermia against cancer*. Langmuir, 2013. **29**(10): p. 3453-3466.
94. Eltouny, N.A. and P.A. Ariya, *Fe₃O₄ Nanoparticles and Carboxymethyl Cellulose: A Green Option for the Removal of Atmospheric Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and o-Xylene (BTEX)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(39): p. 12787-12795.
95. Virkutyte, J. and R.S. Varma, *Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization*. Chemical Science, 2011. **2**(5): p. 837-846.
96. Chang, P.R., et al., *Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles*. Carbohydrate polymers, 2011. **83**(2): p. 640-644.
97. Butun, S., et al., *One-step fabrication of biocompatible carboxymethyl cellulose polymeric particles for drug delivery systems*. Carbohydrate polymers, 2011. **86**(2): p. 636-643.
98. Kaihara, S., Y. Suzuki, and K. Fujimoto, *In situ synthesis of polysaccharide nanoparticles via polyion complex of carboxymethyl cellulose and chitosan*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **85**(2): p. 343-348.
99. Wotschadlo, J., et al., *Magnetic nanoparticles coated with carboxymethylated polysaccharide shells—Interaction with human cells*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(10): p. 1469-1473.
100. He, F. and D. Zhao, *Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(17): p. 6216-6221.
101. Sipos, P., *Manufacturing of size controlled magnetite nanoparticles potentially suitable for the preparation of aqueous magnetic fluids*. Romanian reports in physics, 2006. **58**(3): p. 269.

102. Si, S., et al., *Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes*. Chemistry of materials, 2004. **16**(18): p. 3489-3496.
103. Ohno, T., et al., *Effective solitary hyperthermia treatment of malignant glioma using stick type CMC-magnetite. In vivo study*. Journal of neuro-oncology, 2002. **56**(3): p. 233-239.
104. Li, Z., et al., *One-Pot Reaction to Synthesize Biocompatible Magnetite Nanoparticles*. Advanced Materials, 2005. **17**(8): p. 1001-1005.
105. El-Saied., A.H.B.H., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **39**(5): p. 887-904.
106. Sadeghi, M., N. Ghasemi, and F. Soliemani, *Graft Copolymerization Methacrylamide Monomer onto Carboxymethyl Cellulose in Homogeneous Solution and Optimization of Effective Parameters*. World Applied Sciences Journal, 2012. **16**(1): p. 119-125.
107. Dunlop, D.J. and Ö. Özdemir, *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Vol. 3. 2001: Cambridge University Press.
108. Condomitti, U., et al., *Magnetic coupled electrochemistry: Exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(1): p. 72-74.
109. Darling, T., *Well logging and formation evaluation*. 2005: Elsevier.
110. Wong, P.-Z., T. Lucatorto, and M. De Graef, *Methods of the Physics of Porous Media*. Vol. 35. 1999: Academic Press.
111. Kleinberg, R.L. and J.A. Jackson, *An introduction to the history of NMR well logging*. Concepts in Magnetic Resonance, 2001. **13**(6): p. 340-342.
112. Coates, G.R., L. Xiao, and M.G. Prammer, *NMR logging: principles and applications*. 1999: Gulf Professional Publishing.
113. Dunn, K.-J., D.J. Bergman, and G.A. LaTorraca, *Nuclear magnetic resonance: Petrophysical and logging applications*. 2002: Elsevier.
114. Farrar, T.C. and E.D. Becker, *Pulse and Fourier transform NMR: introduction to theory and methods*. 1971: Elsevier.
115. Bushong, S.C., *Magnetic resonance imaging*. 2003: Elsevier Health Sciences.
116. Andrew, E.R., *Nuclear magnetic resonance*. Nuclear Magnetic Resonance, by ER Andrew, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009, 2009. **1**.
117. Bloembergen, N., E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. Physical Review, 1948. **73**(7): p. 679.
118. Allen, D., et al., *Trends in NMR logging*. Oilfield Review, 2000. **12**(3): p. 2-19.
119. Allen, D., S. Crary, and B. Freedman, *How to use borehole nuclear magnetic resonance*. Oceanographic Literature Review, 1998. **45**(3): p. 586-587.
120. Huang, J., et al., *Improving the magnetic resonance imaging contrast and detection methods with engineered magnetic nanoparticles*. Theranostics, 2012. **2**(1): p. 86.

121. Bjørnerud, A. and L. Johansson, *The utility of superparamagnetic contrast agents in MRI: theoretical consideration and applications in the cardiovascular system*. NMR in Biomedicine, 2004. **17**(7): p. 465-477.
122. Mandarano, G., et al., *Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 2): The application of iron oxide contrast agents in MRI*. Biomedical Imaging and Intervention Journal, 2010. **6**(2): p. e13.
123. Hong, S., Y. Chang, and I. Rhee, *Chitosan-coated Ferrite (Fe₃O₄) nanoparticles as a T-2 contrast agent for magnetic resonance imaging*. J. Korean Phys. Soc, 2010. **56**: p. 868-873.
124. Peng, X.-H., et al., *Targeted magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy*. International journal of nanomedicine, 2008. **3**(3): p. 311.
125. Pankhurst, Q.A., et al., *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(13): p. R167.
126. Borgert, J., et al., *Fundamentals and applications of magnetic particle imaging*. Journal of cardiovascular computed tomography, 2012. **6**(3): p. 149-153.
127. Jerath, K., et al. *Improved Assessment Of In-Situ Fluid Saturation With Multi-Dimensional Nmr Measurements And Conventional Well Logs*. in *SPWLA 53rd Annual Logging Symposium*. 2012: Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts.
128. Zittel, R.J., et al., *Reservoir Crude Oil Viscosity Estimation From Wireline NMR Measurements-Rajasthan India*. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2008. **11**(03): p. 545-553.
129. O'Sullivan, T., et al., *Evidence and Verification of Very Low Water Saturations Within the Fatehgarh Sandstone, Barmer Basin, India*. Petrophysics, 2009. **50**(3): p. 237.
130. Hürlimatt, M., et al., *Diffusion-editing: New NMR measurement of saturation and pore geometry*. 2002.
131. Mitchell, J., et al., *Quantitative in situ enhanced oil recovery monitoring using nuclear magnetic resonance*. Transport in porous media, 2012. **94**(3): p. 683-706.
132. Series, D.A., *Advances in NMR logging*. 2006.
133. Klein, C. and B. Dutrow, *Manual de Ciência dos Minerais*. 2012: Bookman.
134. Kotsmar, C., et al., *Stable citrate-coated iron oxide superparamagnetic nanoclusters at high salinity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(24): p. 12435-12443.
135. Ditsch, A., et al., *Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles*. Langmuir, 2005. **21**(13): p. 6006-6018.
136. Yamaura, M., et al., *Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **279**(2): p. 210-217.
137. Andrade, L.H., et al., *Kinetic resolution of a drug precursor by *Burkholderia cepacia* lipase immobilized by different methodologies on*

- superparamagnetic nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2010. **66**(1): p. 55-62.
138. Rebelo, L.P., et al., *Enzymatic kinetic resolution of (RS)-1-(Phenyl) ethanols by Burkholderia cepacia lipase immobilized on magnetic nanoparticles*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. **21**(8): p. 1537-1542.
 139. Netto, C.G., et al., *Catalytic properties of thioredoxin immobilized on superparamagnetic nanoparticles*. Journal of inorganic biochemistry, 2011. **105**(5): p. 738-744.
 140. Condomitti, U., et al., *Direct use of superparamagnetic nanoparticles as electrode modifiers for the analysis of mercury ions from aqueous solution and crude petroleum samples*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **661**(1): p. 72-76.
 141. Condomitti, U., et al., *Superparamagnetic carbon electrodes: a versatile approach for performing magnetic coupled electrochemical analysis of mercury ions*. Electroanalysis, 2011. **23**(11): p. 2569-2573.
 142. Condomitti, U., et al., *Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles*. Hydrometallurgy, 2012. **125**: p. 148-151.
 143. Netto, C.G., H.E. Toma, and L.H. Andrade, *Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013. **85**: p. 71-92.
 144. Toma, H.E., *Developing nanotechnological strategies for green industrial processes*. Pure & Applied Chemistry, 2013. **85**(8).
 145. Dearing, T.I., et al., *Characterization of crude oil products using data fusion of process raman, infrared, and nuclear magnetic resonance (NMR) spectra*. Applied Spectroscopy, 2011. **65**(2): p. 181-186.
 146. Gasparri, M., R.J. Bakker, and T. Bechstädt, *Characterization of dolomitizing fluids in the Carboniferous of the Cantabrian Zone (NW Spain): a fluid-inclusion study with cryo-Raman spectroscopy*. Journal of Sedimentary Research, 2006. **76**(12): p. 1304-1322.
 147. Makreski, P., G. Jovanovski, and B. Kaitner, *Minerals from Macedonia. XXIV. Spectra-structure characterization of tectosilicates*. Journal of Molecular Structure, 2009. **924**: p. 413-419.
 148. Sobolev, G., et al., *Raman spectroscopy of nanocrystals in rock*. Izvestiya, Physics of the Solid Earth, 2007. **43**(6): p. 447-454.
 149. Nasdala, L., et al., *Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research*. EMU notes in mineralogy, 2004: p. 281-343.

7 APÊNDICES

Apêndice 1 – Lista de Equipamentos e Reagentes

Os reagentes utilizados são todos comerciais de grau analítico sem qualquer purificação adicional, assim como, os solventes (grau espectroscópico) foram utilizados sem qualquer tratamento. Os reagentes usados no piloto industrial são de grau técnico (comerciais) e também não passaram por processos de purificação.

As medidas de fluorescência de raios X foram realizadas em equipamento de energia dispersiva Shimadzu EDX 720, com alvo de Rh, tensão de aceleração variando entre 20 e 50kV, detector de Si(Li) e janela de Be.

Medidas de DLS (Dynamic Light Scattering) foram usadas para determinar a distribuição média de tamanhos das nanopartículas – equipamento Nanotracs 252 da Microtrac e medidas de potencial Zeta – Microtrac-Zetatrac.

Imageamento Raman confocal – As imagens Raman foram feitas no microscópio Raman confocal WITec utilizando um laser em 532nm.

Imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas usando os equipamentos:

(POLI-USP) SEM FEG modelo nova NanoSEM 400, fabricado pela FEI company, acoplado com Detector de Elétrons Secundários – ETD – Everhart-Thornley Detector (geralmente usado na alta resolução – até 100k vezes) e TLD – Through Lens Detector (geralmente utilizado na ultra alta resolução- acima de 100k vezes).

(IQ – USP) Field Emission Scanning Eletron Microscope (FESEM), JEOL, modelo JSM-7401F. Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de

campo - Marca JEOL, modelo JSM-7401F. LEI (Lower Eletron Imaging) = detector de elétrons secundários, posicionado na lateral inferior da câmara da amostra. SEI (Secondary Eletron Imaging) = também detector de elétrons secundários, mas de alta resolução e posicionado na porção inferior terminal da coluna (acima da amostra)

IR (Infrared Spectroscopy) – Espectros na região do infravermelho (4000cm^{-1} – 360cm^{-1} , 64 corridas, em pastilha de KBr) foram obtidos no IR da Bruker, modelo ALPHA, em módulo de transmissão (pastilhador). O número de série do equipamento é 1 180 1885. As pastilhas foram preparadas na concentração de 0.5% de analito, utilizando-se uma prensa hidráulica manual acoplada a um sistema de vácuo.

DTA / TGA (Thermogravimetric Analysis / Differential Thermal Analysis) – Curvas de perda de massa e de processos foram obtidos em um DTG 60 da Shimadzu, em rampas de 900°C (10°C/s) e em atmosfera não oxidante ($\text{GN}_2 = 50\text{mL/min}$, controlado pelo comunicador FC – 60A, também da Shimadzu) com aparatos simultâneos DTA / TG. O número de série do equipamento é C305649 e a corporação, 00563.

VSM (Vibrating Sample Magnetometer) - As curvas de histerese foram obtidas com a ajuda do Dr. Sérgio Romero, funcionário do LMM (Laboratório de Materiais Magnéticos), IF – USP (Departamento de Física dos Materiais) em um magnetômetro de amostra vibrante fabricado pela EG & G Princeton Applied Research – modelo 4500. Consegue medir momentos na faixa de 10^{-3} a 10^{+3} emu. O eletroímã usado foi fabricado pela Walker Scientific – modelo HR8 e gera campos magnéticos de até 10kOe (2T). Já o Gaussímetro, foi fabricado pela Lake Shore – modelo 450.

Apêndice 2 - Determinação de ácidos graxos livres, índice de acidez (IA) e índice de saponificação (IS)

Objetivo: Determinar o teor de ácidos graxos livres em amostras de óleos e ésteres graxos. Determinar a quantidade total de ésteres e ácidos graxos livres em amostras de biodiesel.

Introdução:

Ácidos graxos (AG) são os principais constituintes dos mono, di e triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras. No biodiesel, os AG estão na forma de ésteres graxos, e sua presença na forma livre é um indicador do grau de deterioração ou má qualidade do produto. Em óleos e gorduras, o mesmo comportamento pode ser observado, sendo o valor do IA um parâmetro de extrema importância na caracterização e avaliação do estado de deterioração dos mesmos (rancidez hidrolítica).

Define-se o IA como a quantidade em miligramas de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 grama da amostra. Este parâmetro é determinado, titulando com uma solução da referida base, os ácidos livres presentes em uma dada massa de amostra, esta solubilizada num solvente apropriado e previamente neutralizado.

O índice de saponificação (IS) é a quantidade total de ácidos graxos presentes em um dado óleo, éster graxo ou gordura. Define-se o IS como a quantidade em miligramas de base (KOH ou NaOH) necessários para saponificar todos os ésteres e neutralizar os ácidos graxos em 1 grama de uma dada amostra. O IS pode ser interpretado ainda como um indicador de qualidade/tipo do óleo, observando-se a dependência da massa dos compostos predominantes em análise (os triacilglicerol),

e a quantidade de ácidos graxos que os constituem. Para cada óleo o índice de saponificação assume valores de intervalos estreitos e bem determinados (tabela 01).

O método proposto para determinação do IS baseia-se no doseamento, por titulação com um ácido diluído, do KOH não consumido em condições saponificação da amostra com um excesso deste reagente. A realização simultânea de um ensaio branco permite por diferença calcular a quantidade de KOH que reage com a massa da amostra empregada no ensaio. O hidróxido de Potássio em meio alcoólico e a quente, saponifica os ésteres e neutraliza os ácidos. A quantidade deste reagente, consumida nestas condições e relativa a massa da amostra, é um indicador quantitativo dos ésteres e dos ácidos livres presentes (ácidos graxos totais).

Tabela 01 – tipos de óleos e respectivas faixas de IS calculados

Tipo de óleo	IS (mg KOH/ g gordura)
Sebo bovino	138 – 143
Manteiga de Cacau	137
Banha de porco	138 – 139,5
Babaçu	176
Amendoim	133 – 140
Óleo de coco	181 – 188
Estearína	141
Óleo de palma	140 – 146
Oliva	134 – 140
Gordura vegetal	136 – 140
Linhaça	134 – 138
Girassol	134 – 137
Algodão	137 – 140
Mamona	128 – 130
Milho	136 – 138
Soja	137 - 139

Índice de acidez (IA)

Materiais necessários:

- 1) Solução éter etílico e etanol 95% na proporção 2:1
- 2) Solução indicadora de fenolftaleína 1% em etanol
- 3) Solução padronizada de KOH 0,01 M ou 0,1 M (IA > 10mg KOH /g óleo)
- 4) Bureta 50mL - 01 unid.
- 5) Bequer de 250 mL – 01 unid.
- 6) Piseta com H₂O destilada
- 7) Erlenmeyer 125 mL – 03 unid.

Procedimento:

Caso já exista uma solução KOH 0,1 M padronizada, pular etapa 1 abaixo.

1) *Preparo da solução KOH padrão*

- a) Pesar 5,611 g de KOH (MM = 56,11 g/mol) em um béquer de 250 mL, dissolver em um pequeno volume de água destilada e transferir para um balão volumétrico de 1L, quantitativamente com auxílio de uma piseta com H₂O.
- b) Ajustar volume com H₂O para 1 L.
- c) Transferir para um frasco de PE, limpo e seco, anotar nome, concentração e data de preparo.

2) *Preparo da amostra*

- a) Pesar, em um erlenmeyer de 150 mL, 10 g da amostra (ou vide tabela 02) e anotar a quantidade exata com precisão de décimos de miligramas (0,0001g).
- b) Adicionar aproximadamente 25 mL da solução éter etílico/etanol (2:1) e 3 gotas do indicador fenolftaleína.

Tabela 02 – quantidade/concentração da amostra e reagentes em função do IA esperado

Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Amostra (g)	Concentração base (mol/L)
< 10	10	0,01
10 – 25	5-10	0,1
25 – 50	2,5	0,1
50 – 150	1,0	0,1
150 – 250	2,0	0,5

3) Titulação

- a) Coloque aproximadamente 70 mL da solução padrão de KOH em um béquer de 150 mL
- b) Adicione c.a. 5 mL dessa solução em uma bureta e acondicionando-a, descartando esse volume pela torneira
- c) Repetir o procedimento anterior mais 2 vezes
- d) Completar e ajustar a bureta com o restante da solução, checando a ausência de bolhas e vazamentos
- e) Titular:
 - observando e anotando o volume inicial de KOH na bureta com precisão de 0,05 mL
 - agitar o erlenmeyer constantemente
 - parar a adição do titulante assim que houver aparecimento de coloração rósea (coloração deve persistir por no mínimo 30 segundos) e anotar o volume de KOH adicionado
 - adicionar mais uma ou duas gotas para se confirmar o ponto correto de viragem
- f) Repetir em triplicata

4) Resultados

a) Tabela de avaliação/checagem dos resultados

Concentração de KOH (mol/L) =			
Massa da amostra	Massa (g)		
	m_n		
Titulação	Leitura na bureta (mL)		
	V_{Final}		
	$V_{Inicial}$		
	ΔV		

$$IA = \frac{V_{KOH} \times [KOH] \times 56,1}{m_{Amostra}} \text{ mg KOH / g óleo}$$

Índice Saponificação (IS)**Materiais necessários:**

- 1) Solução alcólica 10% KOH
- 2) Pipeta volumétrica de 10 mL
- 3) Proveta 25 mL
- 4) Solução indicadora de fenolftaleína 1% em etanol
- 5) Solução HCl 0,5 M
- 6) Bureta 50mL - 01 unid.
- 7) Piseta com H₂O destilada
- 8) Erlenmeyer 125 mL – 02 unid.

Procedimento:*1) Preparo da amostra / reação de saponificação*

- a) Pesar aproximadamente 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e anotar a quantidade exata com precisão de décimos de miligramas (0,0001g).
- b) Pipetar 10 mL da solução alcólica de KOH 10 % e adicionar ao erlenmeyer.
- c) Aquecer em chapa de aquecimento (+/- 80 °C) até o completo desaparecimento da fase líquida e formação de uma camada levemente endurecida.
- d) Adicionar aproximadamente 25 mL de água destilada e agitar suavemente para a completa dissolução da amostra. (aquecer levemente se necessário)

2) Preparo do branco

- a) Pipetar 10 mL da solução alcoólica de KOH 10 % em um erlenmeyer de 125 mL.
- b) Adicionar aproximadamente 25 mL de água destilada e agitar suavemente.

3) Titulação

- c) Coloque aproximadamente 70 mL da solução HCl 0,5 M em um bequer de 150 mL
- d) Adicione c.a. 5 mL dessa solução em uma bureta e acondicionando-a, descartando esse volume pela torneira
- e) Repetir o procedimento anterior mais 2 vezes
- f) Completar e ajustar a bureta com o restante da solução, checando a ausência de bolhas e vazamentos
- g) Titular a amostra e o branco:
 - observando e anotando o volume inicial de HCl na bureta com precisão de 0,05 mL
 - agitar o erlenmeyer constantemente
 - parar a adição do titulante assim que houver desaparecimento da coloração rósea (coloração deve persistir por no mínimo 30 segundos) e anotar o volume de HCl adicionado
 - adicionar mais uma ou duas gotas para se confirmar o ponto correto de viragem

h) Repetir em triplicata

4) Resultados

Tabela de avaliação/checagem dos resultados

Massa da amostra	Massa (g)						
	m_n						
Titulação	Leitura na bureta (mL)						
		Branco	Amostra	Branco	Amostra	branco	amostra
	V_{Final}						
	$V_{Inicial}$						
	ΔV						

$$IS = \frac{(V_{HCl}^{branco} - V_{HCl}^{amostra}) \times [HCl] \times 35,5}{m_{Amostra}} \text{ mg KOH / g óleo}$$