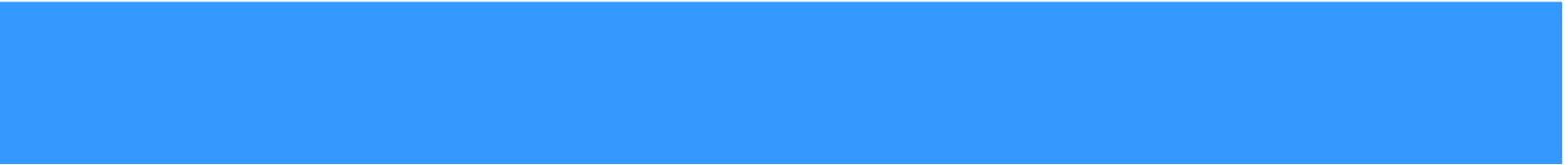


**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

PEDRO HENRIQUE DE MORAES SOUSA FRANÇA

**GRAFENO NA INDUSTRIA DE PETRÓLEO: Aplicação como
aditivo em base lubrificante parafínico**

**BRASÍLIA – DF
2023**





PEDRO HENRIQUE DE MORAES SOUSA FRANÇA

**GRAFENO NA INDUSTRIA PETRÓLEO: Aplicação como aditivo
em base lubrificantes parafínicos**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla



BRASÍLIA – DF
2023
REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS
DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA

Pedro Henrique De Moraes Sousa França

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (data da aprovação dd/mm/aa) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profa. Dra: Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Orientadora

Prof. Dr: Felipe Chagas Storti, UnB/ FGA
Membro Convidado

Eng: Diego Cardoso de Souza, UnB/FGA
Membro Convidado

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me iluminar nessa longa caminhada e por sempre estar do meu lado.

Agradeço a minha família, especialmente meus pais por acreditarem, confiar e investir tempo e recursos em mim. Aos meus irmãos Matheus e João e minha segunda mãe Carleide.

Agradeço a universidade de Brasília (UnB), e principalmente a minha orientadora Dra. Pilar por acreditar e nunca desistir de mim.

Agradeço a minha namorada Heloíse Andrade que sempre me deu apoio nos momentos mais complicado da minha trajetória.

Agradeço aos meus amigos na faculdade sobretudo ao meu grupo de amigos Engenheiros da Tia e meu grande amigo Yan no qual dividimos imensas alegrias e tristezas na faculdade, mas sempre uns ajudando os outros.

“A ciência é, portanto, uma perversão de si mesma, a menos que tenha como fim último, melhorar a humanidade.

Nikolas Tesla

RESUMO

O trabalho tem como objetivo apresentar aplicações do grafeno na indústria de petróleo. Para tanto, além do petróleo ainda ser a principal fonte de energia da humanidade, a utilização de nanotecnologia a base de grafeno e seus derivados têm sido *hotspot* de pesquisa internacional tanto na comunidade científica como na indústria. Devido às suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e ópticas, ele mostra ser muito útil na indústria do petróleo e gás na área de lubrificação, dessalinização, revestimento anticorrosivo, estabilizador de emulsões e no tratamento de efluentes. Com base nessa linha de pensamento, o presente trabalho propõe a produção de grafeno pelo método de Hummers melhorado e suas características foram analisadas através de técnicas de FTIR, UV-Vis e DRX e aplicação de óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGr) em uma base lubrificante parafínica. A adição de 0,25% de OG e OGr no lubrificante comprova a melhora do desempenho tribológico com a redução significativa do coeficiente de atrito e desgaste isso devido a estrutura ultrafina, a capacidade autolubrificante e a formação de tribofilmes protetores.

Palavras-chave: Grafeno; indústria de petróleo; lubrificantes; método de Hummers.

ABSTRACT

The work aims to present applications of graphene in the petroleum industry. To this end, in addition to oil still being humanity's main source of energy, the use of nanotechnology based on graphene and its derivatives has been a hotspot for international research in both the scientific community and industry. Due to its chemical, mechanical, electrical and optical properties, it proves to be very useful in the oil and gas industry in the areas of lubrication, desalination, anticorrosive coating, emulsion stabilizer and effluent treatment. Based on this line of thought, the present work proposes the production of graphene using the improved Hummers method and its characteristics were analyzed using FTIR, UV-Vis and XRD techniques and the application of graphene oxide (OG) and reduced graphene oxide (OGr) in a paraffinic based lubricant. The addition of 0.25% of OG and OGr in the lubricant proves the improvement in tribological performance with a significant reduction in the coefficient of friction and wear, due to the ultrafine structure, self-lubricating capacity and the formation of protective tribofilms.

Keywords: Graphene; oil industry; lubricants; Hummers method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do grafeno	20
Figura 2 - Formas alotrópicas do carbono a partir de uma folha de grafeno ...	21
Figura 3 - Pesquisas realizadas ao longo dos anos	21
Figura 4 - Formas Alotrópicas do carbono	22
Figura 5 - Hibridização do carbono (a) sp ³ , (b) sp ² e (c) sp	23
Figura 6– Estrutura do grafite	24
Figura 7 - Estrutura do fulereno	25
Figura 8 - Nanotubo de carbono	26
Figura 9 - (a) Nanotubo de camada simples; (b) Nanotubo de parede múltiplas	27
Figura 10 - Estrutura cristalina do diamante	27
Figura 11 - Esquema de ligação	29
Figura 12 - Aplicações do grafeno	29
Figura 13 - a) Ilustração da configuração de nanoindentação em uma membrana de grafeno monocamada suspensa, (b) curva de carga/descarga com o aumento da profundidade de indentação	30
Figura 14 - Comparação do módulo Young com demais materiais.....	31
Figura 15 - Tensão de ruptura do grafeno com demais materiais	32
Figura 16 - Comparação da condutividade térmica do grafeno com alguns materiais.....	33
Figura 17 - Férmions de Dirac	35
Figura 18 - a) Transmitância para uma e duas camadas ; b) valores de transmitância de acordo com número de camadas	36
Figura 19 - Transistor de grafeno.....	37
Figura 20 - Nanomateriais usados pelas dez maiores empresas na área de petróleo	38
Figura 21 - Reação de Óxido-redução	39
Figura 22 - Tubulação de aço sem corrosão (esquerda) e com corrosão (direita)	40
Figura 23 - Tubulação revestido com grafeno.....	42
Figura 24 - Vantagens do grafeno.....	43
Figura 25 - Limpeza de derrames de petróleo utilizando nanomateriais	45

Figura 26 - Esponja de grafeno.....	46
Figura 27- Emulsões: esquerda O/A; direita A/O	47
Figura 28 - Emulsão de petróleo do tipo água em óleo.....	48
Figura 29 – Emulsão estabilizada com OG.....	49
Figura 30 - Seletividade de membrana de grafeno	51
Figura 31 - Seletividade de membrana de Óxido de grafeno	52
Figura 32 - Comparação de diferentes métodos de preparação	53
Figura 33 - Esfoliação mecânica.....	54
Figura 34 - Colagem anódica.....	55
Figura 35 - a) Diagrama esquemático da formação de grafeno em substrato de Ni b) grafeno sintetizado pelo método CVD sobre filme de Ni e c) sobre filme de Cu.	57
Figura 36 - Técnicas de abertura de NTC.....	58
Figura 37 - Reação do grafite para obtenção do óxido de grafeno e grafeno.....	59
Figura 38 - Banho de gelo.....	65
Figura 39 - Processo oxidação	65
Figura 40 - Óxido de grafeno	66
Figura 41 - Óxido de grafeno reduzido.....	67
Figura 42 - Difratômetro de raios-X.....	68
Figura 43 – Equipamento FTIR.....	69
Figura 44 – Equipamento UV-vis	69
Figura 45 - Bancada de teste.....	71
Figura 46 - Cálculo do volume	72
Figura 47 - DRX do grafite	73
Figura 48 - DRX óxido de grafite.....	74
Figura 49 - DRx óxido de Grafeno	75
Figura 50 - DRX do OGr	76
Figura 51 -FTIR do grafite.....	77
Figura 52 - FTIR óxido de grafite	78
Figura 53 - FTIR do Óxido de grafeno	79
Figura 54 - FTIR OGr.....	80
Figura 55 - UV-Vis do grafite.....	81
Figura 56 - UV-vis Óxido de grafite.....	82
Figura 57 - UV-Vis Óxido de grafeno	82

Figura 58 - UV-vis OGr	83
Figura 59 - Desgaste	84
Figura 60 - Atrito	84
Figura 61 - Coeficiente de atrito(5N).....	85
Figura 62 - Coeficiente de atrito(10N).....	85
Figura 63 - Coeficiente de atrito (25N).....	86
Figura 64 - a) sem aditivo; b) sem aditivo; c) aditivado com OG; d) aditivado com OGr.....	90

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. ASPECTOS GERAIS.....	17
2.1 JUSTIFICATIVA	17
2.2 OBJETIVOS	18
2.2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 Grafeno	20
3.2 Formas alotrópicas	22
3.2.1 Grafite.....	23
3.2.3 Fullerenos.....	24
3.2.3 Nanotubos de carbono.....	26
3.2.4 Diamante	27
3.3 Propriedades do grafeno	28
3.3.1 Propriedades mecânicas	29
3.3.2 Propriedades Térmicas.....	32
3.3.3 Propriedades eletrônicas	34
3.3.4 Propriedades ópticas	35
3.3 Aplicações na indústria do petróleo.....	37
3.3.1 Revestimento anticorrosivo.....	38
3.3.2 Lubricidade	43
3.3.3 Tratamento de efluentes oleosos.....	44
3.3.4 Estabilizador de emulsões.....	47

3.3.5 Dessalinização.....	50
3.4 Síntese	52
3.4.1 Esfoliação mecânica.....	53
3.4.2 CRESCIMENTO EPITAXIAL SOBRE SiC	55
3.4.3 Clivagem ultrassônica.....	56
3.4.4 Deposição química em fase vapor (chemical vapor deposition-CVD)	56
3.4.5 Desenrolamento de nanotubos de carbono.....	57
3.4.6 Óxido de grafeno (OG) e Óxido de grafeno reduzido (OGr)	58
3.4.7 Vantagens e desvantagens	60
4. METODOLOGIA	64
4.1 Método de Hummers.....	64
4.2 Caracterização das amostras.....	67
4.2.1 Difração de Raio X.....	67
4.2.2 FTIR.....	68
4.2.3 UV-Vis	69
4.3 Dispersão	70
4.4 Teste de desgaste.....	70
4.5 Cálculo de massa.....	72
5. DISCUSSÃO.....	73
5.1 Análise da Difração de Raio X.....	73
5.1.1 Grafite.....	73
5.1.2 Óxido de Grafite.....	74
5.1.3 Óxido de Grafeno	75
5.1.2 Óxido de Grafeno reduzido.....	76
5.2 Análise do FTIR.....	76
5.2.1 Grafite.....	77

5.2.2 Óxido de Grafite.....	78
5.2.2 Óxido de Grafeno	79
5.2.3 Óxido de Grafeno reduzido.....	80
5.3 Análise UV-Vis	81
5.3.1 Grafite.....	81
5.3.2 Óxido de grafite	82
5.3.2 Óxido de grafeno	82
5.3.2 Óxido de Grafeno reduzido.....	83
5.4 Análise do teste de desgaste	84
5. CONCLUSÃO	91
REFERÊNCIAS	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D – Bidimensional

NTC- Nanotubo de carbono

NCPS -Nanotubos de carbono simples

NCPM – Nanotubos de paredes múltiplos AFM- Microscópico de força atômica

Π - Tipo de ligação

Pz- Orbital

Ghz – Giga-hertz

fs – Femtosegundos

E & P – Exploração e produção

CO₂ - Gás carbônico

H₂CO₃ - Ácido carbônico

H₂S – Sulfeto de hidrogênio

OG – Óxido de grafeno

OGr- Óxido de grafeno reduzido

O/A- Óleo em água

A/O- Água em óleo

Nm – Nanômetro

Tpa - Terapascal

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

1. INTRODUÇÃO

Petróleo e o gás natural são hidrocarbonetos oriundos das camadas mais profundas do planeta tendo sua origem relacionada à decomposição de restos de animais e vegetais ao longo do tempo. Segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o petróleo e derivados são responsáveis por 31,5% da matriz energética mundial sendo a principal fonte de energia e o gás natural corresponde 23%. (EPE, 2022).

Esse combustível fóssil atualmente é um dos recursos mais importante para o desenvolvimento da civilização moderna gerando comodidades e benefícios para sociedade. Além da sua importância como fornecedor de energia, seus derivados são matérias primas para manufatura de vários bens de consumo utilizado no dia a dia, portanto isto significa que aqueles que o possuem além de gerar muita riqueza também detém um poder estratégico em um cenário geopolítico global.

Diante do crescimento incessante da população e do desenvolvimento da economia, a demanda global de energia está crescendo. O petróleo e o gás natural são as fontes de energia atuais mais indispensáveis para a sociedade humana, não serão substituídos em larga escala, pelo menos nos primeiros 50 anos do século XXI mesmo com a ascensão das energias renováveis. A indústria de petróleo é um mercado multibilionário que afeta diretamente a vida de qualquer pessoa que utiliza veículos automotores, eletricidade, que anda em estradas ou usa produtos poliméricos como plásticos (MATAR, 2001). Por isso, novas tecnologias precisam ser efetivamente exploradas para ampliar a produção de combustíveis fósseis com objetivo de manter o crescimento econômico e populacional.

Um ótimo aliado para o mercado de combustíveis fósseis e renováveis atualmente é o grafeno. Essa forma cristalina do carbono foi isolada somente em 2004 por uma equipe de cientistas russos e britânicos: Konstantin Novoselov e André Geim, em decorrência desse evento eles receberam o Prêmio Nobel de Física seis anos depois revolucionando a área de ciência das matérias e da nanotecnologia. (GEIN; NOVOSELOV, 2007). A partir desse momento, esse material tem instigado enorme interesse, especialmente devido às suas propriedades únicas, no entanto o custo de

nanomateriais ainda é um grande desafio para implementação na indústria de óleo e gás.

Em virtude de o material ser extraordinariamente bom condutor de eletricidade, resistente, transparente, maleável, fino e leve existem várias finalidades para o grafeno, evidenciando um forte potencial inovador para sociedade no qual tem sido utilizado em vários segmentos como na biodegradação, optoeletrônica, armazenamento e conversão de energia, células fotovoltaicas e nanosensores. Embora ter um vasto campo de aplicação a sua participação é muito recente na indústria do petróleo.

Regularmente ligado em nossas atividades diárias, o atrito é uma realidade da vida. Situações de contato deslizantes, rolantes ou rotativas em todos os sistemas artificiais, naturais ou biológicos produzem atrito. Se não for controlado e reduzido de maneira eficiente, o elevado atrito conduz a maiores perdas por desgaste e, por conseguinte, uma menor vida útil e eficácia. Assim, o atrito vem sendo uma das principais áreas de estudos no presente. Muitos cientistas ainda estão estudando para entender os motivos do atrito e novas maneiras de eliminar e reduzir para chegara uma eficiência melhor e maior durabilidade dos de sistemas mecânicos.

Ao mesmo tempo, constata-se que os materiais da família do grafeno dispõem de características únicas de antidesgaste e redução de atrito, que raramente são vistos em outros materiais tradicionais (CHEN et al.,2020). Logo, os materiais da família do grafeno são utilizados como lubrificantes sólidos e aditivos para melhorar o desempenho tribológico. A magnífica resistência mecânica do grafeno é muito interessante para resistência ao desgaste além de sua alta condutividade térmica no qual proporciona uma alta dissipação do calor gerado movimento de deslizamento. A propriedade impermeável do grafeno protege os tribopares da corrosão e oxidação. Portanto, os materiais à base de grafeno significam ótimos candidatos potenciais para lubrificantes e aditivos lubrificantes em múltiplas escalas.

2. ASPECTOS GERAIS

O presente trabalho é uma monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia. O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Nanotecnologia (LAB. N-TEC) da Universidade de Brasília, campus Gama.

Este trabalho está organizado em mais 4 capítulos, além desta introdução apresentada no capítulo 1. O capítulo 2 consiste na revisão bibliográfica sobre o tema proposto, abordando os principais alotrópicos do carbono principalmente o grafeno, além disso a caracterização do grafeno e suas propriedades, técnicas de produção e pôr fim a utilização do grafeno na indústria de petróleo.

O capítulo 3 descreve a metodologia utilizada nas diversas etapas deste estudo. Neste capítulo são apresentadas as etapas de produção do óxido de grafeno reduzido (OGr) e óxido de grafeno (OG) pelo método de Hummers e as técnicas de caracterização realizadas para análise do mesmo, além disso neste capítulo é realizado teste de desgaste. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões cabíveis sobre o panorama geral do que foi abordado. O Capítulo 5 finaliza este trabalho apresentando as conclusões.

2.1 JUSTIFICATIVA

Nesse contexto, diante da importância do petróleo e gás natural, são projetados para os próximos anos um aumento do consumo mundial e conseqüentemente mais investimentos em tecnologias e pesquisas na área. A aplicação de novas tecnologias nessa indústria será primordial para atender às necessidades das gerações futuras (EIA, 2016). De acordo com a Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Petróleo (ABESPetro) indica que os investimentos da indústria de petróleo e gás no Brasil alcançarão em torno de US\$ 24 bilhões por ano, ou o equivalente a R\$ 102 bilhões/ano, até 2025.

Entretanto, a indústria de E&P de petróleo e gás encontra uma difícil tarefa de procurar meios para enfrentar essas grandes demandas e, portanto, está buscando na nanotecnologia soluções inovadoras para enfrentar esse problema. Uma alternativa promissora é o grafeno e seus derivados, uma vez que mostrou um enorme potencial em todas as etapas da indústria de petróleos e gás nas áreas de reologia, fluido de perfuração, estabilizadores de emulsão, detecção, lubrificação, dessalinização, limpeza de derramamento e entre outros. (GENÓRIO, 2012)

Exclusivamente, a lubrificação é fator bastante importante para a indústria. A boa resistência mecânica do grafeno é de enorme interesse para resistência ao desgaste, além de sua alta condutividade térmica no qual proporciona uma alta dissipação do calor gerado pelo movimento de deslizamento. A propriedade impermeável do grafeno protege os tribopares da corrosão e oxidação. Portanto, os materiais à base de grafeno significam ótimos candidatos potenciais para lubrificantes e aditivos lubrificantes em múltiplas escalas.

Vale ressaltar que o preço do grafeno ainda é elevado por conta do complexo meio de produção que dificulta sua utilização em larga escala. Contudo o preço do material desde sua descoberta vem diminuindo devido os investimentos em pesquisas e tecnologias e por isso é importante cada vez mais avançar nesses pontos.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é discutir as principais propriedades do grafeno e derivados, sua aplicabilidade na indústria de petróleo e gás, abordando como um ótimo e promissor material para utilização no ramo de lubrificantes.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Aplicações na indústria de petróleo e gás;
- Grafeno como um ótimo aditivo para aumentar a lubrificação;
- Síntese de grafeno pelo método de Hummers no laboratório;

- Caracterização do OGr e OG;
- Aplicação do OG e OGr em uma base lubrificante parafínico
- Teste de desgaste

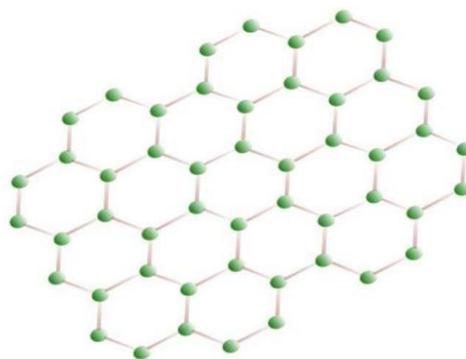
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Grafeno

A existência desse alótropo do carbono já era conhecido desde a década de 30, mas apenas em 2004 ganhou destaque quando os físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov (2007) isolaram e caracterizaram o grafeno puro. A descoberta rendeu o prêmio Nobel da física em 2010 no qual a técnica de microesfoliação mecânica o isolamento envolveu pedaço de fita adesiva para remover flocos de grafite de uma placa pirolítica, logo depois os flocos são esfoliado conseguindo isolar pequenos fragmentos onde se tratava de uma estrutura de uma única camada de carbono.

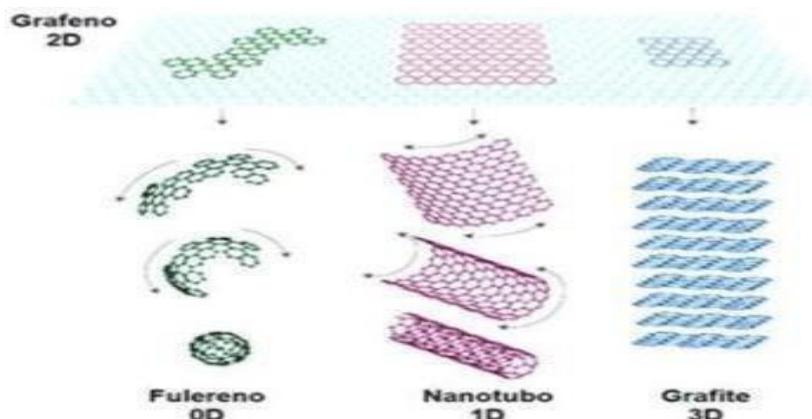
O grafeno consiste em um material bidimensional (2D) formado por átomos de carbono com uma espessura monoatômica de aproximadamente de 1nm. (MENDONÇA, 2018). De acordo com Geim e Novoselov (2007), o grafeno é uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 densamente empacotados parecendo um favo de mel. Vários outros ordenamentos grafíticos são baseados no grafeno, como os fulerenos, nanotubos de carbono e o grafite, conforme representados nas Figuras 1 e 2 respectivamente.

Figura 1 - Estrutura do grafeno



Fonte: Araújo (2011).

Figura 2 - Formas alotrópicas do carbono a partir de uma folha de grafeno



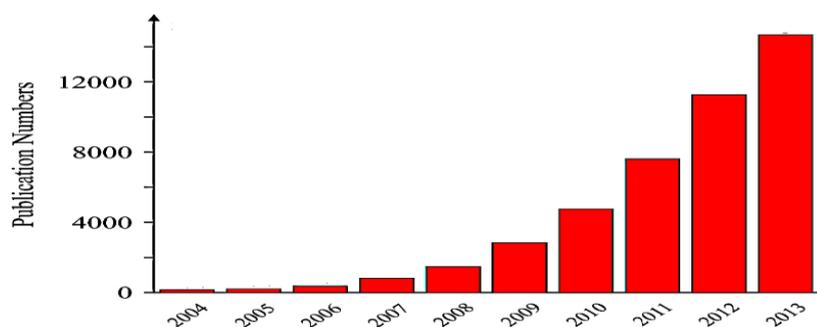
Fonte: Gein; Novoselov (2007).

O grafeno vem chamando muita atenção devido as suas propriedades físico-químicas, o que torna centro de interesse de muitos cientistas ao redor do mundo é a sua aplicabilidade em diversas áreas de estudo.

Tem capacidade de ser duzentas vezes mais resistente a tração que o aço, é leve, flexível, condutor de eletricidade e calor, transparente, um milhão de vezes menor que um fio de cabelo humano e é o primeiro material com a estrutura de moléculas formada em apenas duas dimensões. (ALENCAR, 2018, p.6)

Desde o isolamento e a caracterização do grafeno em 2004, o número de estudos e trabalhos científicos cresceram de uma forma exponencial devido seus enormes benefícios nos diversos ramos da nanotecnologia e das ciências dos materiais, tal aumento pode ser observado no seguinte gráfico da Figura 3.

Figura 3 - Pesquisas realizadas ao longo dos anos



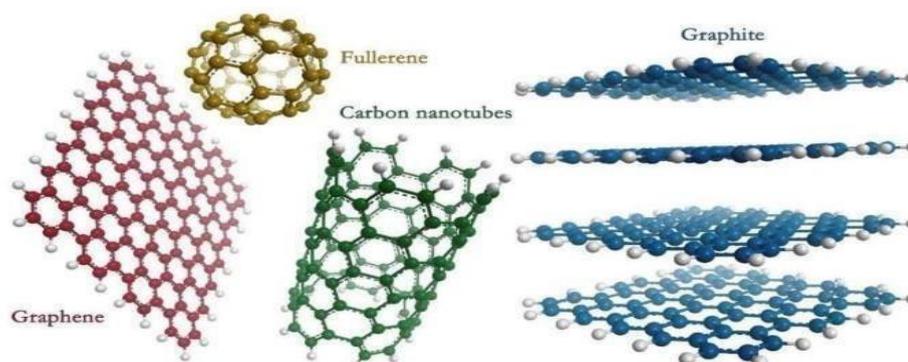
Fonte: Randviir et al. (2014).

3.2 Formas alotrópicas

O carbono é um dos elementos mais fascinantes e versáteis da natureza, é um componente fundamental para a manutenção dos seres vivos e principalmente em razão de sua ampla aplicação industrial no ramo dos materiais sintéticos e tecnologia. Desta forma umas de suas características mais relevantes, é a capacidade de o mesmo elemento químico se organizar em diferentes arquiteturas com configuração atômica diferente denominadas como formas alotrópicas, conforme ilustrado na Figura 4.

Tem capacidade de ser duzentas vezes mais resistente a tração que o aço, é leve, flexível, condutor de eletricidade e calor, transparente, um milhão de vezes menor que um fio de cabelo humano e é o primeiro material com a estrutura de moléculas formada em apenas duas dimensões. (ALENCAR, 2018, p.6)

Figura 4 - Formas Alotrópicas do carbono



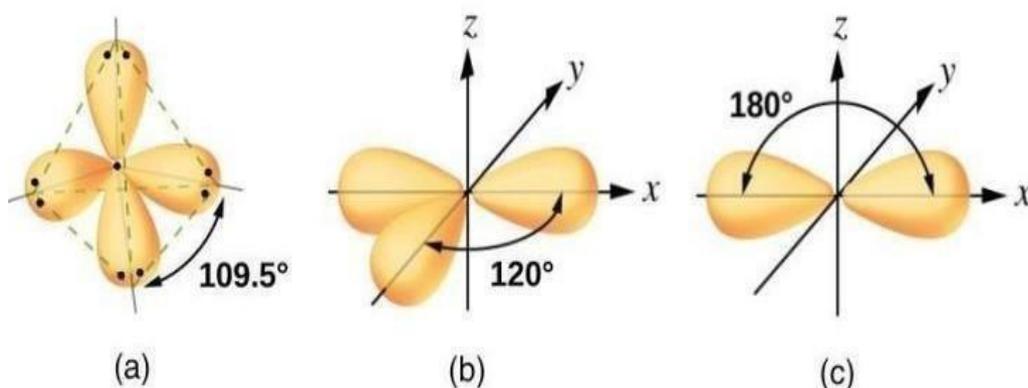
Fonte: Kumar. et al. (2021).

O carbono puro é a composição de todos esses alótropos, sua configuração e a natureza das ligações é o que determinam suas geometrias e suas diferentes propriedades (PIERSON,1993). A explicação por trás desse fenômeno se dá pelo fato do átomo do carbono possuir número atômico seis com configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$, dois desses elétrons estão na camada mais interna e quatro ocupam a camada $n=2$, desta forma o carbono possui quatro elétrons na camada de valência podendo compartilhar os elétrons com até quatro diferentes átomos sendo capaz de

unir com outros elementos ou com até mesmo o carbono formando suas formas alotrópicas.

As três possíveis formas de estado de hibridização do carbono são sp^3 , sp^2 e sp . Na hibridização do tipo sp^2 , um orbital 2s combina-se com dois orbitais 2p originando em três orbitais híbridos sp^2 , seus orbitais formam um ângulo de 120° entre si com uma geometria trigonal plana. Já na hibridização sp^3 a interação gera quatro orbitais com uma angulação de $109,5^\circ$ formando uma configuração espacial tetraédrica regular, e pôr fim a hibridização sp gera dois orbitais híbridos produzindo um ângulo de 180° e criando uma forma simétrica perpendicular entre si (Figura 5). (FUCHS; GOERBIG, 2008)

Figura 5 - Hibridização do carbono (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp

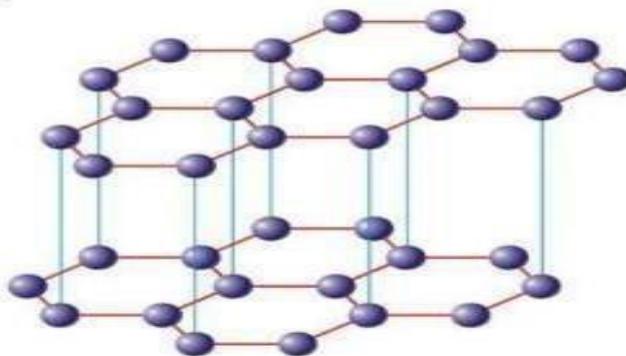


Fonte: Flowers; Theopold; Langley (2017).

3.2.1 Grafite

O grafite é uma forma alotrópica do carbono abundantemente distribuído na natureza, consistindo em uma rede cristalina ordenada em anéis hexagonais possuindo hibridização do tipo sp^2 sendo a configuração estrutural neste caso é do tipo trigonal plana (120°). A distância interplanar é de $3,3354 \text{ \AA}$ e entre átomos no plano basal é de $1,42 \text{ \AA}$, suas camadas planas estáveis são unidas por forças fracas de Van der Waals. (DRESSELHAUS et al., 1995). Essas fracas interações possibilitam que a folha de grafite possa deslizar sobre outra camada causando uma ótima propriedade de lubrificante, ilustrado na Figura 6.

Figura 6– Estrutura do grafite



Fonte: Generalic (2017).

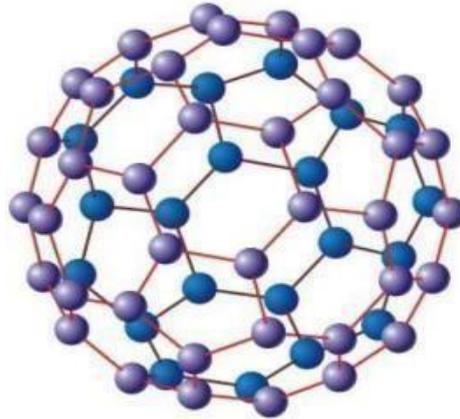
Dessa forma, o grafite é um semimetal de vasta aplicação no setor industrial e tecnológico tanto na forma natural quanto na sintética. Suas principais propriedades são alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de atrito, baixo coeficiente de expansão térmica, boa condutividade elétrica e de calor, clivagem, ductibilidade sobre larga faixa de temperatura, efeito lubrificante, flexibilidade, plasticidade, quimicamente inerte e não tóxica; essas características isoladas ou em conjunto qualificam o grafite com inúmeras aplicações industriais. (BELEM et al., 2018)

3.2.3 Fullerenos

Até a década de 80, o mundo tinha conhecimento apenas de duas formas alotrópicas do carbono, o grafite e o diamante. Porém em 1985 o carbono novamente surpreendeu a comunidade científica com a descoberta de uma nova forma alotrópica, que gerou um interesse nos cientistas não apenas por seu formato estrutural, mas também pelas suas propriedades e aplicações. (CHAVEZ et al., 2003). Esta nova forma ficou batizada de Fulereo.

Os fullerenos ou ‘buckminsterfullerenos’ recebe esse nome em homenagem ao arquiteto americano Richard Buckminster Fuller responsável pelas estruturas arquitetônicas em domos geodésicas, isto é, são compostas por uma rede de polígonos, na maioria das vezes triângulos que formam uma esfera bem parecida com a estrutura molecular do fulereo mostrado na Figura 7. (GARCIA et al.,2021)

Figura 7 - Estrutura do fulereno



Fonte: Generalic (2017).

Sua descoberta foi de forma acidental quando os químicos Harold W. Kroto, R. F. Curl e R. E. Smalley procuravam no experimento explicar a formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar no qual rendeu o prêmio Nobel de química em 1996. Nesse experimento, uma placa de grafite foi submetida a um laser pulsado de alta frequência e os agregados gerados no plasma foram analisados por espectrometria de massas. O experimento mostrou a formação de moléculas grandes constituídas exclusivamente por átomos de carbono, com fórmula C_n onde $n = 30-190$, sendo C_{60} e C_{70} os mais presentes. (SANTOS et al, 2010)

Em outras palavras, o fulereno, segundo Rocha Filho (1996) é um alótropo de carbono super aromática e simétrica seu número de átomo pode varia de 60 a milhares. O C_{60} consiste em um icosaedro com 60 átomos de carbono formando hexágonos e 12 pentágonos no estado de hibridização sp^2 semelhante a uma “bola de futebol”.

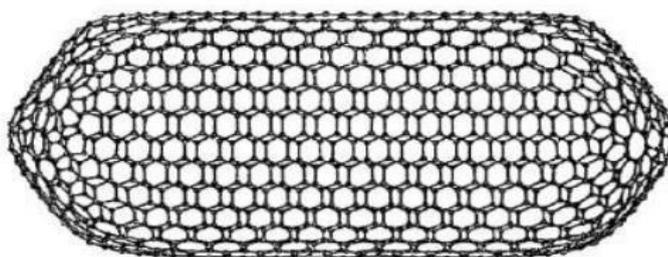
Os fulerenos se destacam principalmente na área de materiais com propriedades que estão relacionadas com sua simetria eletroquímicas e foto físicas interessantes (Rocha Filho ,2007). Entre as descobertas mais relevantes tem-se que a molécula C_{60} pode se tornar supracondutora em espécies do tipo M_3C_{60} (M= metal alcalino) além de características ópticas não lineares. (HOLCZER et al.,1991)

3.2.3 Nanotubos de carbono

Um dos maiores interesses dos cientistas, especialmente, na última década é a nanotecnologia. Muitos estudos foram realizados no sentido de alcançar o tão esperado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais e uma das consequências desse interesse pelo domínio das dimensões nanométricas foi a descoberta dos nanotubos de carbono (NC) produzido pela primeira vez em 1991 pelo físico japonês Sumio Iijima, por meio de um processo de pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. (LIJIMA,1991)

O nanotubo de carbono (NTC) como mostrado na Figura 8, é um alótropo de carbono com uma nanoestrutura cilíndrica e comprimentos variáveis chegando a gerar fios (TOMA, 2013). Em outras palavras de acordo com Iijima são formados de arranjos hexagonais de carbono em estado de hibridização sp^2 que originam pequenos cilindros. Eles usualmente têm uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento acima de vários centímetros.

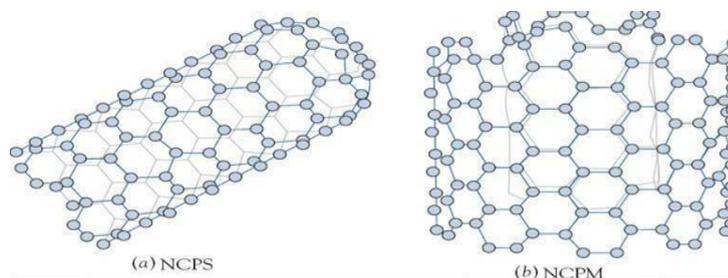
Figura 8 - Nanotubo de carbono



Fonte: Pereira (2012).

Os NTC podem ser divididos em duas categorias: os nanotubos de camada simples (NCPS), composta por carbonos simples ao passo que os nanotubos de paredes múltiplas (NCPM) são camadas concêntricas como um cabo coaxial, Figura 8. São os nanotubos de cadeia simples que tem maior aplicabilidade, porém, para sintetiza-los o custo é mais alto. (GEOFF e OVERTON, 2015)

Figura 9 - (a) Nanotubo de camada simples; (b) Nanotubo de parede múltiplas



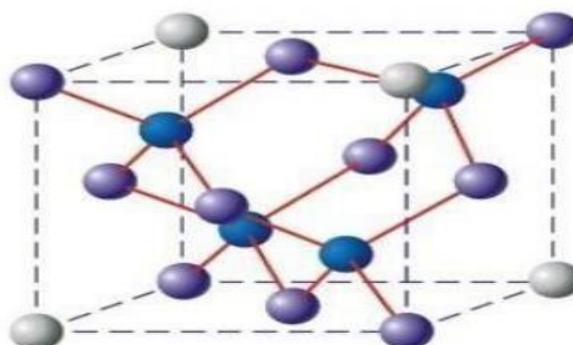
Fonte: Toma (2013).

Os nanotubos de carbono possuem propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e mecânicas muito interessantes (DRESSELHAUS et al,1996).Essas estruturas apresentam alta rigidez com módulo de Young e são excelentes condutores elétricos, portanto , sua aplicação tem sido utilizado na fabricação de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, pontas para microscópio de força atômica (AFM) ,e quando misturado a outros materiais, como polímeros e fibras, servem como componente de reforço formando compósitos com impressionantes propriedades mecânicas.(SOUZA FILHO, 2007)

3.2.4 Diamante

O diamante é uma forma densa do carbono cristalizada ($3,51 \text{ g cm}^{-3}$), sua estrutura é composta de uma rede de ligações covalentes com cada átomo de carbono formando quatro ligações simples com outros átomos, mantendo hibridização sp^3 em arranjo tetraédrico como na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura cristalina do diamante



Fonte: Generalic (2017)

Enquanto a grafita é um material relativamente macio, o diamante recebeu esse nome devido à sua dureza (do grego *adamas* = indomável); sendo o mineral mais duro conhecido na natureza, com uma dureza de 10 da escala de Mohr (POPP, 2017), essa escala é utilizada para quantificar determinada resistência do mineral ao risco.

Esse mineral ostenta alto índice de refração e durabilidade tornando-a uma pedra preciosa de alto valor. (SHIRIVER, 2008). Além de sua estética utiliza-se também industrialmente em ferramentas de corte, polimento e na indústria eletrônica sendo que os diamantes sintéticos têm maior demanda em relação aos naturais devido ao desempenho e o menor custo.

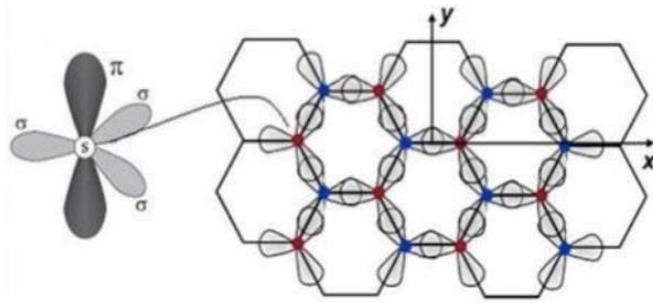
3.3 Propriedades do grafeno

As propriedades do grafeno estão diretamente ligadas com sua arquitetura molecular e sua hibridização. Formado por uma camada de carbono ordenado em forma hexagonal com átomos de hibridização sp^2 e um esquema de ligação entre os átomos de carbono e disposição geométrica dos orbitais p puro que formam as ligações π , tal como representada na Figura 11. (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2016).

Devido sua estrutura singular o grafeno é concedido com características únicas que fizeram dele um material promissor com diversas áreas de aplicações.

As características extraordinárias do grafeno se originam dos orbitais 2p, que formam as bandas de estado π que se deslocam sobre a folha de carbonos que constitui o grafeno. Como resultado, o grafeno é extremamente rígido, apresenta condutividade térmica muito alta, tem massa efetiva zero, é impermeável a gases, exibe alta mobilidade de portadores de carga, enquanto é opticamente transparente. (PAPAGEORGIOU, 2017). Todas essas propriedades conferem ao grafeno uma vantagem comparativa sobre materiais similares que têm sido usados em diferentes aplicações. Como resultado, há necessidade do grafeno de alta qualidade em grandes quantidades tanto para a indústria quanto para a comunidade científica, a fim de cobrir as demandas das partes envolvidas e impulsionar o material para aplicações comerciais.

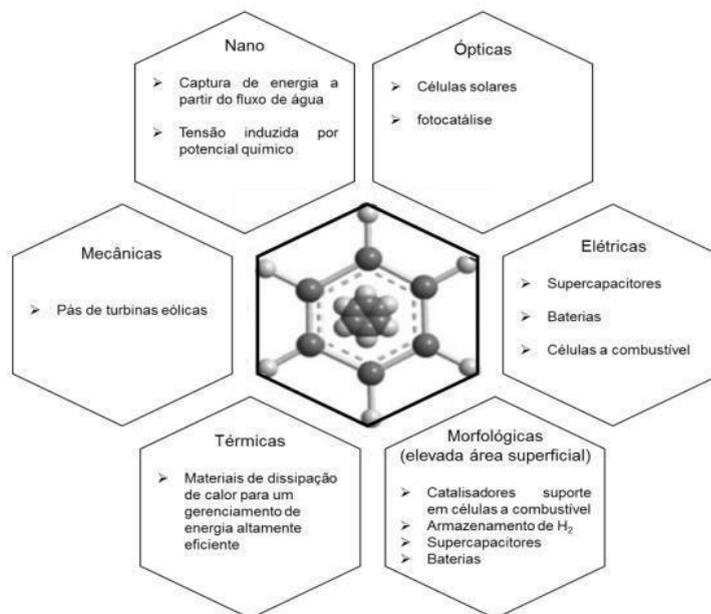
Figura 11 - Esquema de ligação



Fonte: Cadore (2013).

O grafeno, portanto, possui propriedades físicas especiais que o tornam como o material do “futuro” com possibilidades infinitas de aplicações em todos setores das indústrias principalmente na eletrônica. Destacam-se na Figura 12 as propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e ópticas.

Figura 12 - Aplicações do grafeno



Fonte: Vieira Segundo e Vilar (2016).

3.3.1 Propriedades mecânicas

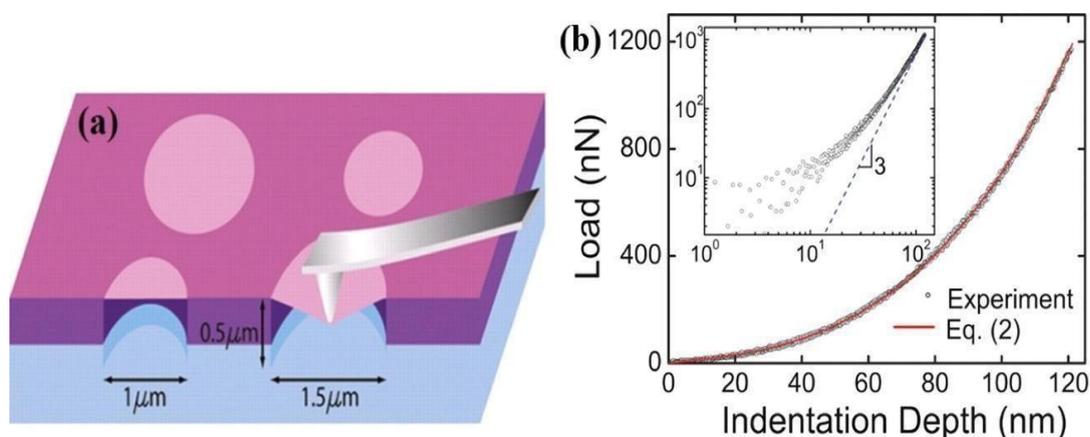
As propriedades mecânicas determinam o comportamento do material quando exposto à esforços mecânicos, uma vez que estas estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se

deformar de forma incontrolável. Algumas propriedades mecânicas importantes são a dureza, resistência, ductibilidade e a rigidez.

O entusiasmo mundial vem aumentando cada vez mais por esse “material maravilhoso” como pode ser percebido pelo número de pesquisas e investimentos na área. O motivo para as propriedades mecânicas impressionante do grafeno é devido sua estabilidade das ligações sp^2 que geram um arranjo hexagonal e se opõem a uma variedade de deformação do plano. (PAPAGEORGIU, 2017)

A primeira vez que mediram a propriedade mecânica macroscópicas do grafeno utilizando um método de nanoindentação sendo um procedimento ideal para estudar as propriedades, essa técnica consiste em aplicar um indentador em contato com a superfície da amostra da análise e definiram como “o material mais forte já medido” em suas palavras , para obter as propriedades elásticas e a tensão de ruptura o cientistas Hone e os demais colegas estabeleceram curvas de força- deslocamento (Figura 13) das membranas de grafeno no qual as curvas mostraram insensíveis ao raio da ponta enquanto a força de ruptura dependeu do raio da ponta. (LEE et al,2008)

Figura 13 - a) Ilustração da configuração de nanoindentação em uma membrana de grafeno monocamada suspensa, (b) curva de carga/descarga com o aumento da profundidade de indentação.

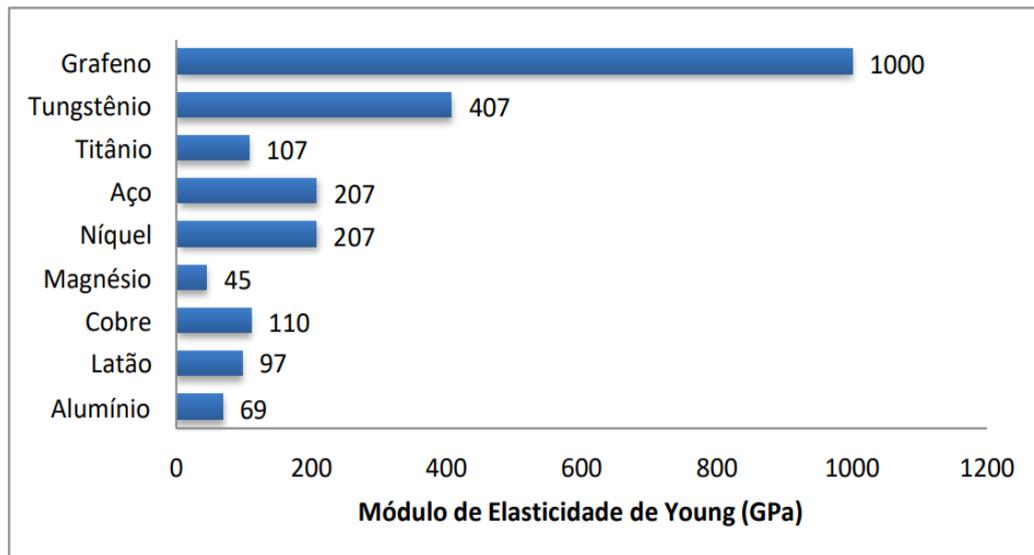


Fonte: Hone (2008).

Nesse sentido, segundo Lee et al. (2008) através de simulações e cálculos experimentais descobriu que o módulo de elasticidade de Young adotando um espessura de 0,335 nm é de $(1,0 \pm 0,1)$ TPa, sendo uma grandeza que mede a rigidez de um material por meio da razão entre a tensão aplicada (força por unidade de área da seção) e a deformação relativa (razão entre a variação do comprimento do

material pelo comprimento inicial ($\Delta L/L_0$). Na Figura 14 mostra uma comparação do valor do módulo de Young em relação a outros materiais onde é possível confirmar a superioridade do grafeno com os demais.

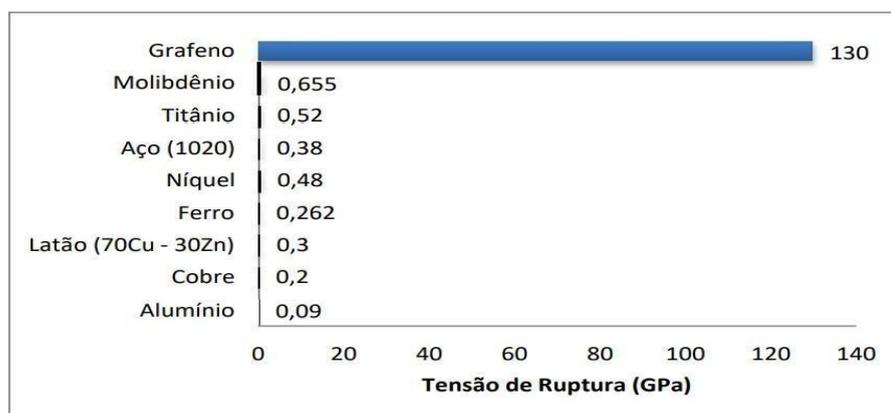
Figura 14 - Comparação do módulo Young com demais materiais



Fonte: Adriano (2017).

Outra característica interessante do grafeno calculado foi a resistência intrínseca sendo a tensão de ruptura determinado como a força máxima para o rompimento do corpo. De acordo (LEE et al., 2008) a resistência intrínseca da membrana da monocamada em 42 N/m o que corresponde a 130 ± 10 GPa em comparação ao aço que o valor é de 0,4 N/m, pode-se concluir que o grafeno é 100 vezes mais forte que o aço, além disso seu comportamento elástico é caracterizado por ausência de histerese. Na Figura 15 compara a tensão do grafeno com outros metais.

Figura 15 - Tensão de ruptura do grafeno com demais materiais



Fonte: Adriano (2017).

Dessa forma, um exemplo hipotético aplicado na vida real sobre as propriedades mecânicas do grafeno, Geim e Novoselov (2010) calcularam que para uma rede amarrada entre duas árvores com uma dimensão de 1 m^2 feita de uma única lâmina de grafeno. De acordo com os pesquisadores “a rede seria invisível ao olho humano e aguentaria um gato de aproximadamente 4 kg sem se romper. Além disso, a rede iria ter uma massa de menos de 1 mg, o que corresponde a 1 único pelo do gato”.

Portanto, o grafeno é o material mais fino e o mais forte já registrado do universo. Além de bastante resistente, o grafeno é muito leve com uma densidade em torno de $0,77 \text{ g/m}^2$ aproximadamente mil vezes mais leve que uma folha de papel. Por ser muito fino, o maior problema está na dificuldade de manusear e dobrar o grafeno sem danificar sua estrutura segundo estudo realizado por James Hone (2008), a perfuração do material se apresenta até o momento mais complexo: a força necessária para perfurar um filme do alótropo medindo 0,1 mm de espessura por um lápis é de aproximadamente 20.000N.

3.3.2 Propriedades Térmicas

A propriedade térmica compreende-se como a resposta de uma reação material à aplicação de calor, as duas principais espécies de energia térmica mais comuns nos sólidos são a energia cinética dos elétrons livres e a energia vibracional dos átomos.

Conforme o sólido absorve energia, a sua temperatura e suas dimensões aumentam, entre as propriedades térmicas dos sólidos destacam-se a capacidade calorífica, expansão térmica e a condutividade. (MACALLISTER, 2012).

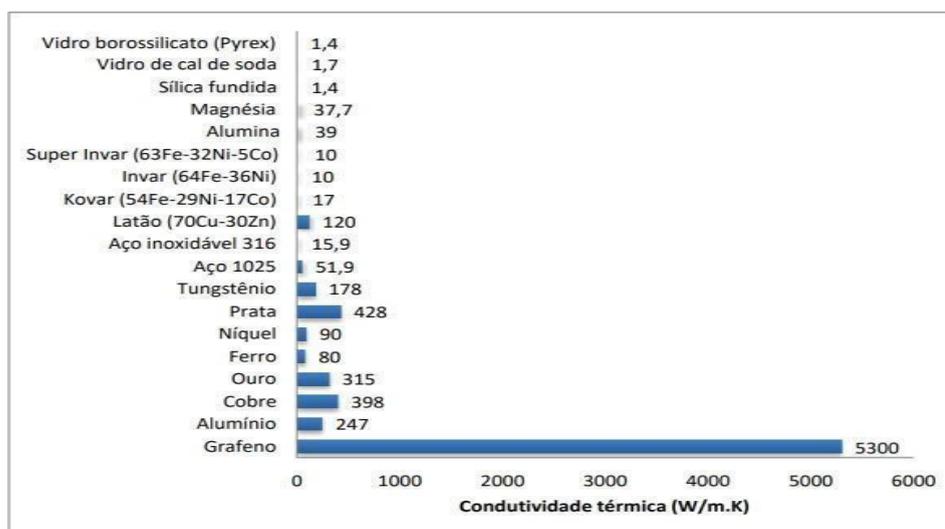
O grafeno é constituído por uma monocamada de grafite isolada, portanto a maioria de suas propriedades térmicas são derivadas do grafite. Esse material bidimensional possui mais de 100 vezes a anisotropia de fluxo de calor entre as direções dentro e fora do plano, além disso uma de suas características é a alta condutividade térmica gerada pelas ligações sp^2 covalente, ao mesmo tempo que o fluxo de calor fora do plano é determinada pelas ligações fracas de Van der Waals. (POP et al,2012)

A condutividade térmica entende-se como a capacidade de um material para transferir ou conduzir calor, em outras palavras é o fluxo de calor por unidade de área (W/mk). Esse transporte de calor nos sólidos se dá por meio tanto das ondas de vibração (fônons) como elétrons livres.

VIEIRA SEGUNDO (2016),

A condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir $5000 W/m.K$ (para comparação, a do cobre é $400 W/m.K$), o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações. Apresenta área superficial muito elevada ($2600 m^2/g$), muito maior do que as áreas superficiais do grafite ($10 m^2/g$) e nanotubos de carbono ($1300 m^2/g$). (VIEIRA, p. 24, 2016).

Figura 16 - Comparação da condutividade térmica do grafeno com alguns materiais



Fonte: Vieira Segundo e Vilar (2016).

Neste sentido, o grafeno por ser um excelente condutor térmico possuindo uma das melhores condutividades térmica conhecidas se destacando na indústria de condutores, sensores e principalmente no ramo de dispositivo eletrônico devido ter vantagens sobre demais materiais por causa da sua condutividade térmica. Além de ser um bom dissipador de calor e ter baixa elevação de temperatura durante o uso do dispositivo, conforme mostrado na Figura 16.

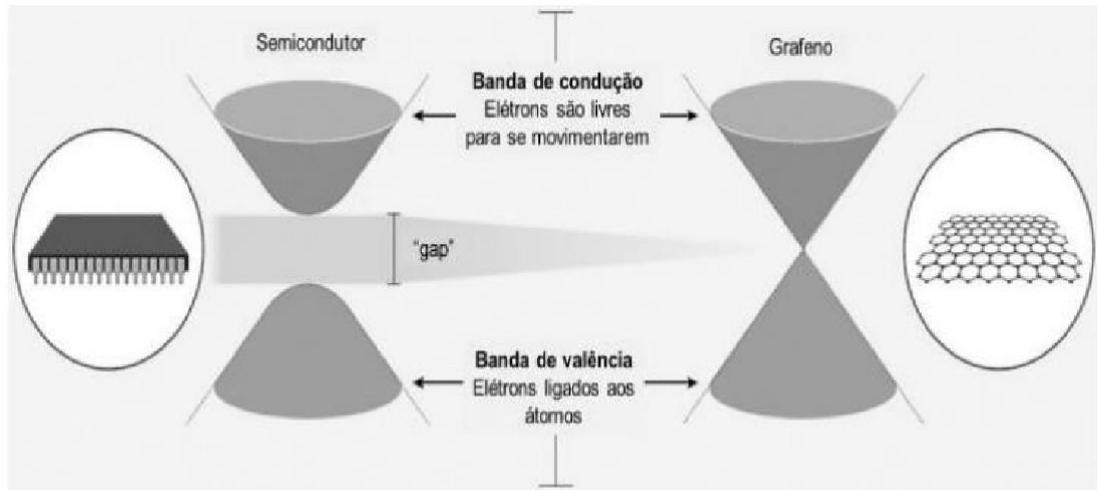
3.3.3 Propriedades eletrônicas

O grafeno é caracterizado por uma hibridização sp^2 , sua estrutura possui ligações covalentes chamadas de σ formando as bandas σ , essas ligações estão relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades mecânicas. Já no outro orbital, a banda π é formado pelo elétron que sobrou localizado no orbital pz ou π sendo responsável pelas suas principais propriedades eletrônicas.

Para ser capaz de entender as propriedades eletrônicas de qualquer material, é fundamental um estudo sobre a estrutura de bandas do material. Esse modelo científico de bandas mostra quais estados ou níveis de energia os elétrons podem ocupar em um determinado material, sendo ela o responsável por proporcionar o comportamento eletrônico ou de transporte e as características elétricas dos materiais. (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2016)

Ainda neste sentido, tais propriedades da monocamada de grafeno acontece em decorrência de sua estrutura eletrônicas, para materiais isolantes e semicondutores as bandas de valência e de condução possuem um “gap ”(espaço entre as bandas) maior ,ou seja, para que um elétron seja capaz de conduzir corrente elétrica , necessita de uma excitação para ele se tornar livre , portanto quanto maior o “gap” mais difícil de ser um condutor. Por sua vez, de acordo com Shen (2013) o “gap” do grafeno é infinitesimal na zona de Brillouin sendo um ótimo condutor principal motivo pelo qual os elétrons se movem facilmente e rápido como mostra na figura 17.

Figura 17 - Férmions de Dirac



Fonte: Vieira Segundo e Vilar (2017).

Além disso, outra característica surpreendente para compreender sobre as propriedades eletrônicas do grafeno, é que os elétrons desse material se comportam como férmions de Dirac sem massa nos pontos de Dirac, isto é, atuam como partículas relativísticas sem massa no espaço tempo dando uma alta mobilidade para os elétrons transitar com uma velocidade de aproximadamente 10^6m/s . (ORLITA; POTEMSKI, 2010)

Uma das principais virtudes do grafeno é a sua alta condutividade elétrica. Conforme Vieira Segundo e Vilar (2016) a condutividade elétrica do grafeno está na ordem (até $2 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$) como mostrado na Figura 18 e a mobilidade eletrônica ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), o que é mais de 100 vezes superior à do silício), e, portanto, utilizado na indústria eletrônica para supercapacitores, baterias e células combustíveis

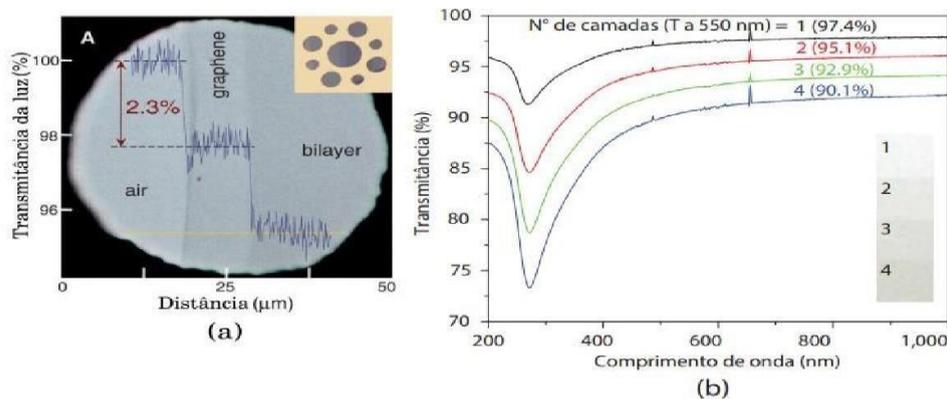
3.3.4 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas compreende como a resposta de um material a exposição de radiação eletromagnética, ou seja, a interação do material com a luz, particularmente a luz visível. As propriedades do grafeno estão diretamente associadas com suas propriedades eletrônicas e surgiram a partir delas.

Dessa maneira, analisando numericamente essas fórmulas, infere-se que o grafeno possui o valor de transmitância T 97.707% e o valor para a reflectância do

grafeno é de $R \approx 0.013\%$. Portanto o valor da absorção assumindo o grafeno na monocamada é de $A \approx 1 - T \approx \pi\alpha \approx 2.293\%$, vale ressaltar que esse resultado é para uma camada, contudo o grafeno pode ter várias camadas assumindo a expressão $A = n\pi\alpha$, sendo n o número de camadas, tal como mostrado na Figura 18 (BONACCORSO, 2010), (NAIR et al, 2018). Em outras palavras o grafeno apresenta uma transparência quase total, pode absorver uma fração de 2,3% da luz. (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2010)

Figura 18 - a) Transmitância para uma e duas camadas ; b) valores de transmitância de acordo com número de camadas

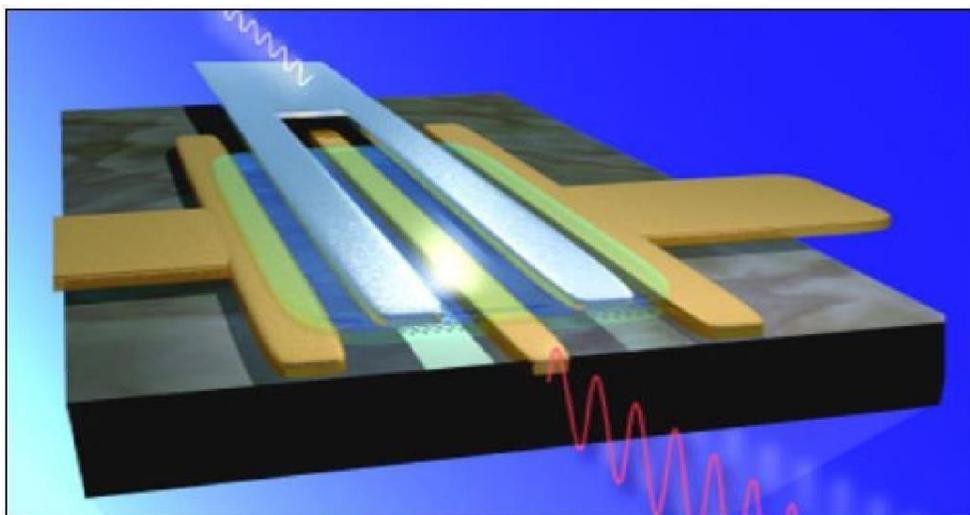


Fonte: Nair et al. (2008).

Segundo Limmer et al. (2013) os cientistas perceberam após experimentos usando várias camadas empilhadas denominado “grafeno de poucas camadas”, observaram uma taxa de resposta ultrarrápida de um detector óptico na ordem de 100 femtosegundos, aproximadamente 100 vezes mais rápido que os demais materiais. Essa característica do grafeno traz várias aplicações em dispositivo optoeletrônicos de alta velocidade, além do uso no ramo de segurança, medicina e principalmente as telecomunicações.

Além disto, conforme LIN et al (2010), graças suas propriedades ópticas e eletrônicas foi construído o transistor mais rápido do mundo a base de grafeno onde sua frequência é na faixa de 100 Ghz (Figura 19), e ainda sim este componente pode ser otimizado podendo substituir o silício como material básico da eletrônica.

Figura 19 - Transistor de grafeno



Fonte: Phaedon Avouris (2010).

Ainda nesse sentido, as propriedades óticas do grafeno permitem sua utilização na produção de Transistores para processadores, uma vez que, segundo Lin et al. (2010), estes podem alcançar frequência máxima de 100 Ghz, valor muito superior ao obtido em transistores a base de silício ou mesmo germânio.

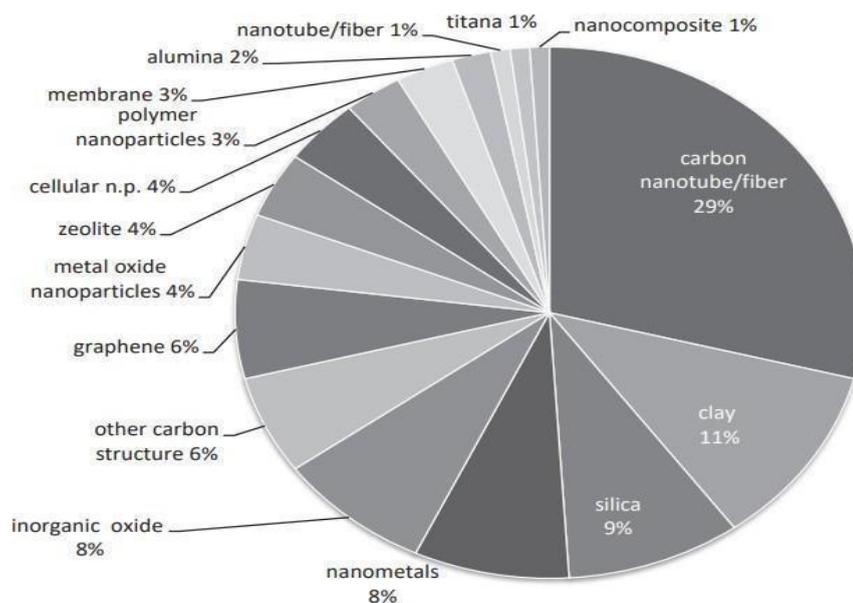
De acordo com Geim e Novoselov (2010) o custo baixo da fabricação de estruturas de grafeno junto com todas essas propriedades óticas e eletrônicas, fazem deste material um promissor concorrente para substituir as demais matérias primas utilizadas nos dispositivos tecnológicos de última geração de uma forma mais barata e eficiente. Algumas de suas aplicações serão no campo de tecnologia de fotodeteccção, circuitos integrados, moduladores de alta velocidade e nos componentes de células fotovoltaicas. (NAIR et al., 2008)

3.3 Aplicações na indústria do petróleo

O grafeno em sua forma pura ou derivada, com suas propriedades estruturais, químicas, e mecânicas do grafeno excepcionais têm sido um hotspot de estudo e pesquisas pelo mundo inteiro tanto na área acadêmica como na área industrial. As aplicações na indústria de petróleo e gás é recente, ocupando a sétima posição de nanomateriais utilizadas no setor segundo a imagem da Figura 20, contudo, vem ganhando destaque nos últimos dez anos na exploração e produção (E & P), bem

como na área de refinaria e distribuição de petróleo bruto e gás natural. (STATNANO, 2016)

Figura 20 - Nanomateriais usados pelas dez maiores empresas na área de petróleo



Fonte: StatNano (2016).

As áreas de aplicação incluem perfuração, lubrificação, dessalinização, revestimentos anticorrosivos, cimentação, separação óleo-água, limpeza de derramamento de óleo e estabilização de emulsões, entre outras. No entanto, a aplicação nessa indústria ainda é muito novo e vai demandar mais pesquisas e investimentos para uma implementação maior e mais eficiente.

3.3.1 Revestimento anticorrosivo

A corrosão pode ser estabelecida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Geralmente o processo de corrosão acontece de uma forma espontânea causada pela interação físico-químico do material com o meio causando modificações prejudiciais na estrutura do material de forma que

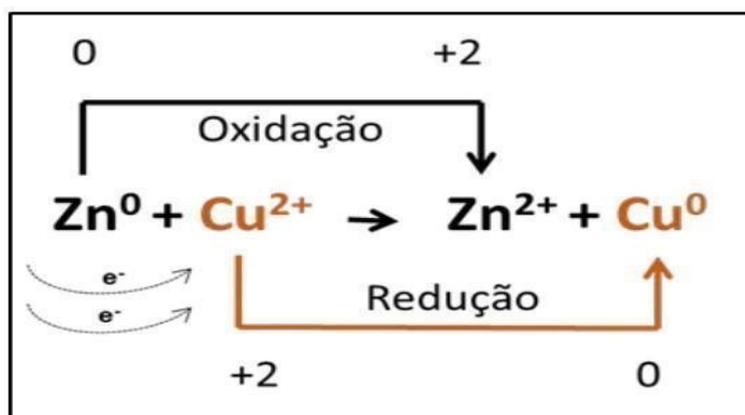
a durabilidade e o desempenho deixam de cumprir suas funcionalidades na qual o material foi proposto. (GENTIL, 2022)

Ainda hoje a corrosão provoca muitos problemas nas mais variadas áreas ocasionando prejuízos financeiros e materiais. Conforme Haroldo (2022) as perdas econômicas assumem cifras astronômicas sendo um problema com aspecto muito relevante, essas perdas podem ser classificadas como direta e indireta. As perdas diretas são aquelas em que os custos de substituição de peças que sofrem corrosão incluindo mão de obra e energia e custos de manutenção de processo (proteção catódica, recobrimento, pintura, etc.). As perdas indiretas são devido a paralisação acidentais, perda e contaminação do produto e perda de eficiência.

Os principais setores afetados pela corrosão são as áreas da indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia, na medicina e até em obras de artes e monumentos. (GENTIL,2022)

A corrosão é um processo de oxirredução, ou seja, quando um material no caso um metal sofre oxidação ocorre a perda de elétrons, já na redução ocorre o ganho de elétrons. Para sofrer oxidação, o metal deve apresentar um potencial de redução menor que o material em contato. Na figura 21 é mostrado um exemplo de reação de óxido-redução onde o Cu^{2+} sendo reduzido a cobre metálico (Cu^0) e o zinco (Zn^0) sofrendo oxidação a Zn^{2+} .

Figura 21 - Reação de Óxido-redução



Fonte: Ivana (2019).

Na indústria de petróleo e gás, vários equipamentos e tubulações metálicas são utilizados nas etapas da cadeia produtiva petróleo que vai desde a exploração até o

refino e transporte. Esses equipamentos sofrem diversos desgastes físico e químicos; conforme apresentado na Figura 22, a corrosão é o principal fator químico que incide no setor petrolífero gerando vários custos de controle e manutenção.

Figura 22 - Tubulação de aço sem corrosão (esquerda) e com corrosão (direita)



Fonte: www.metinox.it/produtti-tubi-senza-saldatura-inox.html

De acordo com Simon (2008), o prejuízo aproximado anual agregado causado pela corrosão é de US\$ 1.372 milhões, que é o total da tubulação de superfície e das instalações custos (US\$ 589 milhões), custos de tubulação de fundo de poço (US\$ 463 milhões), assim como despesas de capital (US\$ 320 milhões). Além disso, segundo Alberta (2013) houve mais de 9000 falhas devido à corrosão listados entre 1990 a 2020 o que representou cerca de 54,8% de todos os derramamentos.

Nesse sentido, a corrosão que mais afeta a área petrolífera é a eletroquímica, sendo ela mais comum em contato com água e ocorre nos metais por meio da presença de um eletrólito envolvendo a formação de corrente elétrica. (FRAUCHES, 2013). Além disso, o ambiente marinho é o mais corrosivo de todos os meios naturais prejudicando as plataformas, estruturas *offshore* e embarcações, isso porque o sal da água do mar contém 3,4 % de sais dissolvidos tornando-se um bom eletrólito. (HAROLDO, 2016)

As principais fontes de corrosão é a presença de gases como gás carbônico (CO_2) que ao se dissolver em água, forma o ácido carbônico (H_2CO_3) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) na produção de petróleo que aumentam a acidez e a corrosão.

Outros agentes corrosivos que vale destacar é o cloreto, ácido clorídrico, ácidos naftênicos, oxigênio e a atividade bacteriana. (TAMALMANI, 2020)

Assim, diante das possibilidades de riscos para que possa ocorrer a produção e a exploração de óleo e gás é fundamental existir o controle dos processos corrosivos na indústria petrolífera. Toda segurança é essencial se tratando desse ramo, visto que existem graves riscos com relação desastres e contaminação ambiental, explosões e perigos à integridade humana gerando enormes prejuízos financeiros e manchando a reputação e a marca da companhia. Por isso, a gestão é um controle eficaz da corrosão é um ponto primordial dentro das propriedades da confiabilidade de equipamentos e instalações usados na produção offshore de petróleo e gás. (FRAUCHES, 2013)

A aplicação de revestimentos protetores é uma das providências mais eficazes e empregada para prevenir a corrosão dos materiais, e apresenta-se como objeto de estudo e investimento entre vários pesquisadores na última década, por motivo de baixo custo de aplicação e manutenção comparado a outros métodos o revestimento é a melhor solução para diminuir os prejuízos e combater o desgaste metálico. (PHILIP, 2005)

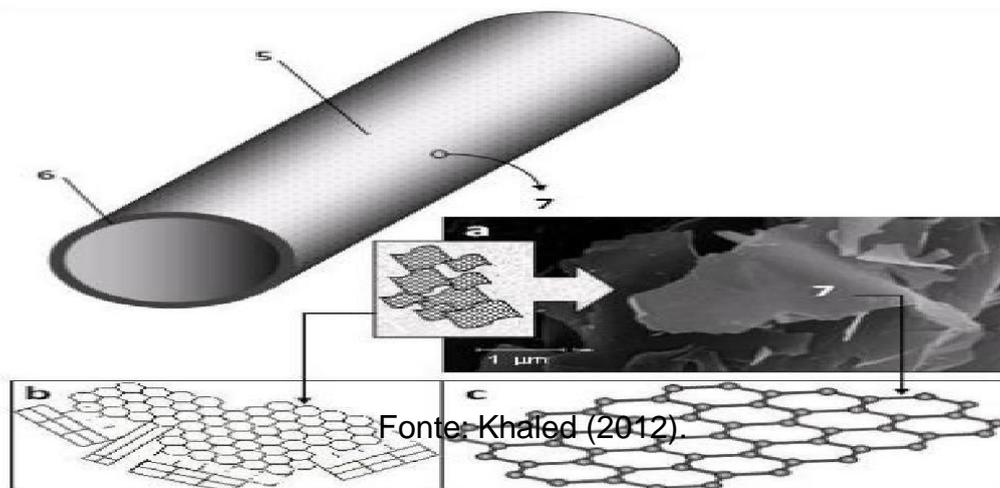
Em geral os revestimentos anticorrosivos não metálicos podem ser divididos em orgânicos (tintas, resinas ou polímeros, etc.) e inorgânicos (cimento, esmalte, entre outros). Essa tecnologia atua como filme de substrato metálico conservando sua durabilidade e contribuindo para o aumento de resistência química, umidade, à abrasão e entre outras. (POPOV, 2015). Em outras palavras conforme Zhu (2018) o revestimento funciona como uma barreira física entre o substrato e o meio corrosivo, sendo essa barreira decorrente de um processo da formação de películas de óxidos, hidróxidos e outros compostos que atuam retardando a velocidade das reações.

Segundo Bayer (2013), os principais requisitos de um revestimento são: baixa permeabilidade, resistência química ao meio agressivo, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas adequadas aos abusos que receberá por abrasão, tráfego, impacto, flexão, etc. Suas características são: monolítico (sem emendas), remota ocorrência de trincas ou fissuras, não permite infiltrações, fácil e rápida aplicação, aceita reparos localizados, equipamentos de suporte simples e baixo custo. (BAYER, p. 375, 2013).

A descoberta de nanotubos de carbono e o grafeno com maior resistência faz com que a o uso de nano compósitos na indústria do petróleo se transforme em um

novo hotspot. Diversas pesquisas promissoras vêm sendo realizadas em revestimentos a base de grafeno, representada na Figura 23, onde pode ser muito bem aplicada na indústria de óleo e gás devido suas vantagens em comparação aos demais materiais.

Figura 23 - Tubulação revestido com grafeno



Fonte: He et al. (2013).

A adição do grafeno no revestimento ganha vários benefícios para combater a corrosão em virtude da grande área superficial, boa tenacidade e boa propriedade autolubrificante. O revestimento modificado com grafeno tem uma resistência forte à corrosão e ao desgaste sendo uma boa solução para a proteção de tubos de óleo e aos dutos de petróleo (LIAO et al.,2020), outro ponto importante é que o grafeno junto com nanocompósitos as vedações de fundo do poço podem tratar com a descompressão explosiva e falhas de vedação, danos à rosca, desgaste a degradação térmica.

Singhbabu et al. (2015) constatou que em ambiente com alta salinidade em comparação com aço laminado a frio não revestido o revestimento com óxido de grafeno (OG) reduziu em mais de 10.000 vezes a taxa de corrosão. De acordo com Cao et al (2019) pesquisou sobre esse revestimento modificado para oleodutos e comprovou que devido à grande área superficial do grafeno pode melhorar o desempenho dos tubos e em relação a comparação aos outros tipos de revestimento anticorrosivos o grafeno mostrou-se ser mais barato e com mais ampla aplicação.

O grafeno tem características únicas e extraordinárias o que faz ser um ótimo revestimento, o material possui de estabilidade térmica e química, em um ambiente inerte, é estável a temperaturas extremamente altas (acima de 1500 °C) e também

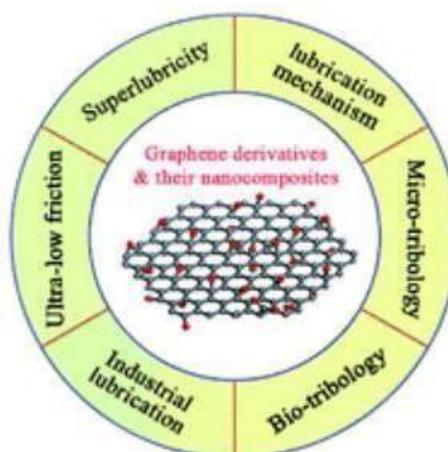
sob muitas situações onde outros substratos passariam por rápidas reações químicas. Juntas, estas duas propriedades (impermeabilidade e estabilidade térmica/química) concedem ao grafeno uma opção excepcional para uma nova camada de proteção. (KIRKLAND et al., 2012)

3.3.2 Lubricidade

O grafeno possui excelentes propriedades lubrificantes por isso pode ser usado em diversas áreas na sociedade, por exemplo: na composição de lubrificantes automotivos; em fluido empregado na indústria do petróleo e gás (ex.: na perfuração de poços); no fluido que lubrifica ferramentas industriais; ou em aditivos de fluidos, óleos e graxas para reduzir atritos entre componentes mecânicos de máquinas industriais.

A sua lubricidade está diretamente ligada com sua estrutura, o grafeno possibilita propriedades especiais de atrito e desgaste em relação com outros materiais convencionais no qual pode servir como lubrificante sólido ou líquido coloidal. As principais virtudes favoráveis para seu fantástico comportamento tribológico, conforme mostrado na Figura 24, decorre pelo fato desse material bidimensional possuir uma alta inércia química, forte resistência e uma fácil capacidade de cisalhamento em uma superfície densamente compactada e atômica lisa. (EL-GHAZALY, 2017)

Figura 24 - Vantagens do grafeno



Fonte: Jianlin (2019).

A estrutura ultrafina do grafeno e sua capacidade de ser espalhado uniformemente em microescala e nanoescala, exclusivamente usando flocos de grafeno em solução, possibilita que o grafeno seja usado muito mais do que apenas aplicações de perfuração (BERMAN, 2014). Além disso o grafeno pode ser usado para melhorar o desempenho da broca na hora da perfuração.

Segundo Zhao, depois de experimentos realizados com lubrificantes os pesquisadores constataram que ao adicionar aditivos com partículas à base de grafeno no óleo lubrificante PAO4 por meio de um tribômetro, os resultados mostraram que a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito podem ser reduzidos em torno de 78% e 95%.

Taha et al. (2015) produziu partículas de nanografeno que cristalizam sobre alta pressão formando um filme protetor, os testes mostraram que o coeficiente de lubrificação em um ambiente de alta pressão do fluido de perfuração de polímero a base de água pode diminuir em 80% após a adição de grafeno enquanto em comparação com adição de éster reduziu apenas 30 a 40%.

Além disso, a taxa de recuperação de permeabilidade após interação do fluido de completação com grafeno alcançou 41% ao passo que um fluido de completação normal conseguiu apenas 5%. Um estudo feito em um campo em Mianmar mostrou que ao adicionar 2% de grafeno no fluido de perfuração a resistência ao atrito reduziu em de 70-80% e a vida útil da broca aumentou em 75% gerando ótimos resultados. (TAHA, 2015) (AHMAD et al., 2017)

Conforme Liu et al. demonstra em um estudo que o óxido de grafeno (OG) gerou efeitos melhores nas propriedades lubrificantes na redução de atrito do fluido de perfuração em relação ao grafeno em si. Experimento foi realizado em um campo no nordeste da China, onde constatou que adicionando 0,0075% em peso de OG em um fluido de perfuração o fator de lubrificação diminuiu em 15,6 %, a taxa de redução do coeficiente de atrito cresceu 24,3% e o desgaste do disco de alumínio reduziu em 20,5% em comparação ao grafeno. (LIU, et al, 2017)

3.3.3 Tratamento de efluentes oleosos

O petróleo é a principal fonte de energia no mundo atualmente. Entretanto, vazamentos de óleo e a contaminação da água acontecem frequentemente todo ano

causando sérios problemas ambientais não somente nos oceanos e nas costas, mas também nas águas subterrâneas. Estima-se que 120 milhões de galões de petróleo bruto e seus produtos refinados são derramados no meio ambiente em todo o mundo a cada ano (PETERSON et al., 2003). Essa poluição fez com que se tornasse um dos problemas globais mais urgentes, há um interesse mundial na prevenção desses incidentes em toda cadeia do petróleo. Portanto, o desenvolvimento de métodos para a limpeza de vários poluentes de óleo da água está atraindo milhares de investimentos e pesquisas principalmente com uso de nanomateriais.

Figura 25 - Limpeza de derrames de petróleo utilizando nanomateriais



Fonte: Mahajan (2016).

Normalmente, quando acontece um derramamento de óleo existem três procedimentos distintos para limpeza de derramamento de óleo e conter a contaminação, isto é, químico, mecânico e biológico. A limpeza mecânica compreende técnica como skimming e a utilização de sorventes. A limpeza química envolve métodos com a utilização de dispersão, solidificantes e a queima in situ no qual é a queima controlada do óleo no mar. O tratamento biológico ou biorremediação consiste em acelerar a degradação microbológica do óleo, no entanto esse método é mais lento. (YANG et al., 2009) (SWANNELL et al., 1996)R, 2001)

Assim, há uma necessidade urgente de novas tecnologias ecológicas e de baixo custo para limpar o derramamento de óleo. Uma das principais estratégias para melhorar a eficiência da limpeza utilizados hoje é a recuperação do óleo por materiais

com uma alta capacidade de adsorção, bastante poroso, alta seletividade e com ótima reutilização. (YANG et al., 2017)

Implementação de aerogéis, espumas, nanoesponjas e membranas vêm ganhando força no decorrer dos anos, conforme ilustrado na Figura 25.

Resultados experimentais demonstraram que a inclusão de superhidrofobicidade em materiais adsortivos ampliaram muito a seletividade do material para adsorção de óleo. (WANG et al., 2015) (YAO et al., 2011). Isso ocorre por razão dos materiais super oleofílicas e super-hidrofóbicos admitir a penetração do óleo, e a imiscibilidade inerente entre óleo e água fez com que o material repelisse a água, ocasionando a separação adequada do óleo da mistura composta por óleo e água, conforme ilustrado na Figura 26. (JIN et al., 2015) (LI et al., 2016)

Figura 26 - Esponja de grafeno



Fonte: Li et al. (2016).

Dentre diversos materiais de adsorção super-hidrofóbicos estudados, foram consideradas adsorvente promissoras os materiais bidimensionais pelo fato de sua maior área de superfície e sua porosidade (LIANG; GUO, 2013). O material que mais vem se destacando entre os pesquisadores é o grafeno, esse alótropo de carbono possui as características de poros ricos, alta área superficial e propriedades hidrofóbicas e lipofílicas apresentando vantagens únicas na adsorção e separação. Além disso, as propriedades hidrofóbicas e lipofílicas da superfície do grafeno têm potencial para produzir uma camada de adsorção de superfície para separação óleo-água e ainda sim é um material que possui uma boa característica de reciclagem.

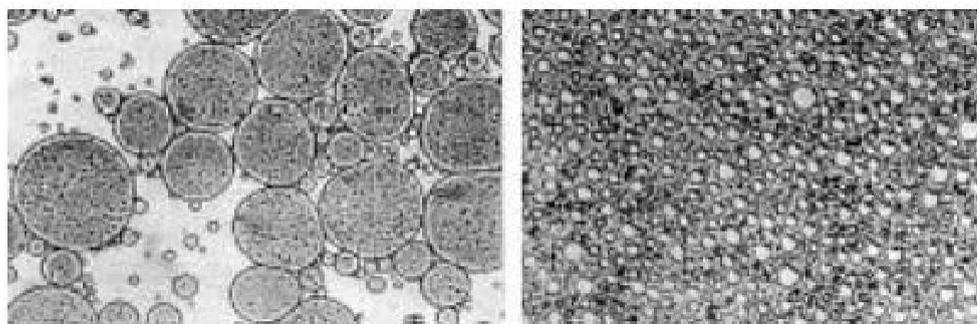
A utilização dessas tecnologias a base de grafeno vem tendo resultados promissoras. De acordo com Nguyen et al as esponjas feito com nanofolhas de

grafeno apresentou uma boa seletividade e reciclabilidade com uma capacidade de adsorção de 165 vezes seu peso (NGUYEN et al., 2012). Além disso Qiu et al. preparou esponja de óxido de grafeno com características super hidrofóbica apresentou uma ótima capacidade de adsorção tanto para petróleo leve quanto pesado sendo capaz de após 50 testes ainda sim mantém um aproveitamento de 90% de adsorção (QIU et al., 2018). Além do mais, espumas de grafeno foram sintetizadas sendo capaz de adsorver 196 vezes seu próprio peso.

3.3.4 Estabilizador de emulsões

De acordo com Andrade (2009) emulsão identifica-se por uma espécie de dispersão coloidal entre dois líquidos imiscíveis, onde as gotículas apresentam uma fase fragmentada (dispersa) e estão dentro de outra fase (contínua) apontado na Figura 27. Existem geralmente duas formas de emulsão, sendo a primeira do tipo é a óleo em água (O/A), quando a fase interna é oleosa e a externa aquosa. De maneira oposta a segunda é a água-em-óleo (A/O) sendo a fase interna aquosa e a externa oleosa.

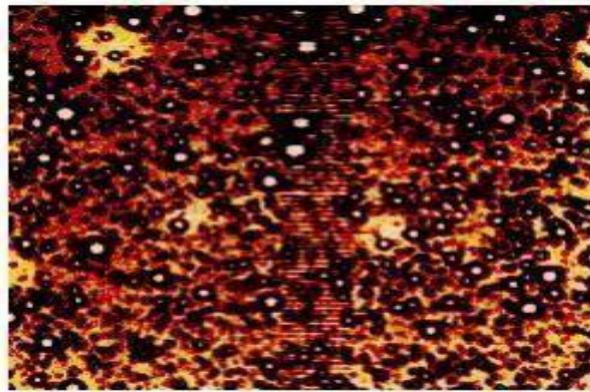
Figura 27- Emulsões: esquerda O/A; direita A/O



Fonte: Oliveira e Carvalho (1998).

As emulsões estão presente em várias etapas da indústria de petróleo e gás, a emulsão mais frequente encontrada nesse ramo é do tipo água em óleo, ilustrado na Figura 28, isso ocorre pelo fato da agitação e cisalhamento durante o escoamento em dutos, estrangulamentos e válvulas de tubulação formando as gotas. (ANDRADE, 2009)

Figura 28 - Emulsão de petróleo do tipo água em óleo.



Fonte: Ramalho et al. (2006).

A desestabilização de emulsões de água em petróleo é um interesse de extrema importância para indústria de petróleo, com sua desejada separação de fases. A formação desses fenômenos é indesejada nos diversos estágios do processo produtivo como produção, perfuração, transporte e o processamento do óleo. Além de aumentar o custo operacional e diminuir a qualidade do petróleo, também contribuem para a corrosão das instalações e contaminação dos catalisadores usados no refino devido a presença de sais, cloretos, sulfatos e contaminantes. (WONG; LIM, 2015)

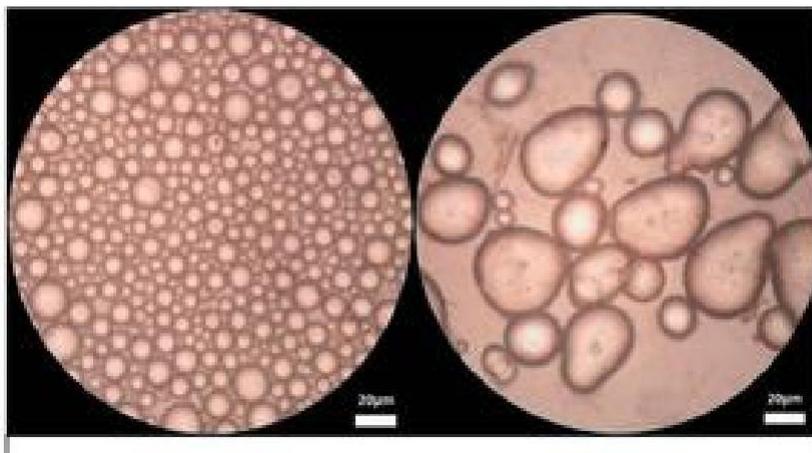
Conforme as emulsões trazem vários prejuízos para a indústria de óleo e gás, é indispensável fazer uma revisão sobre a geração de emulsões na cadeia para que as pesquisas e descobertas sejam realizadas na área de emulsificação, e como resultado, as medidas preventivas possam ser investigadas e aplicadas.

A principal forma de estabilização das gotas no meio contínuo é por meio dos surfactantes naturais encontrados no óleo cru. Surfactantes são agentes químicos emulsificantes com ação de reduzir a tensão interfacial entre óleo e água, ou seja, estes compostos apresentam em sua estrutura molecular regiões polares e apolares, o que concedem uma afinidade hidrofílica e lipofílica, respectivamente. Isso ocorre quando as gotículas d'água são geradas, estas moléculas se movem e se hospedam na superfície destas gotículas, criando um tipo de película ou filme interfacial que impossibilita as demais gotículas da mesma fase se juntarem facilitando a separação das fases. (SILVA et al., 2007)

Grafeno vem sendo objeto de estudo na comunidade científica, isso porque óxido de grafeno (OG) pode interagir com compostos orgânicos através de coordenações, interações hidrofóbicas e eletrostáticas. Na Figura 29, observou-se,

que devido a suas propriedades hidrofóbicas (presença de anéis aromáticos de carbono) e hidrofílicas (existência de grupos funcionais oxigenados nas bordas), o GO tem a capacidade de agir como surfactante, que pode ter aplicações promissoras na estabilização de emulsões.

Figura 29 – Emulsão estabilizada com OG



Fonte: He et al. (2013).

As emulsões de Pickering são definidas como emulsões coloidais sólidas que são estabilizadas por partículas sólidas em oposição a surfactantes orgânicos, a sua alta resistência a coalescência é uma das principais vantagens da estabilização por partículas sólidas. O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido podem estabilizar emulsões de Pickering utilizando das técnicas de sonicação ou ultrassom. (PICKERING, 1907)

O grupo Shih constatou que o óxido de grafeno agindo como estabilizador de emulsões reduziria a tensão superficial da água em valores de pH baixos, entretanto não haveria redução em níveis de pH altos em razão da mudança da hidrofobicidade dos grupos carboxila (SHIH, 2012). Essas conclusões convergem com os estudos de Monash no qual o pH é um fator que influencia na estabilização das emulsões, assim como polaridade, concentração de OG, tipo de óleo e misturas das partículas. (MCCOY, 2014)

Segundo Zhang (2014), a partir de experimentos descobriu-se que adicionando outras substâncias no óxido de grafeno percebeu um aumento de eficiência na estabilização das emulsões em comparação com o óxido de grafeno sozinho. Ao misturar NaCl em várias quantidades de 0,5% a 3% a estabilização melhorou (ZHANG, 2014). Já o grupo Binks concluiu que adicionando partículas de sílica com

diferentes proporções de SiOH, as emulsões foram estabilizadas de uma forma mais eficaz. (BINKS, 2002)

Pesquisadores da Unicamp realizaram um experimento inicialmente com uma emulsão O/A com óleo de girassol e água na proporção (30/70, m/m), diante disso foi inserido surfactante tween 20 (1% m/m) e os resultados mostraram que a separação de fases começou após 9 horas com índice de separação de 60 %. Em seguida foi avaliado o experimento com adição (0,067% m/m) de óxido de grafeno e foi observado que a separação das fases iniciou após 2,5 h com índice de separação de 58% acelerando o processo e tornando mais eficaz. (PAIXÃO; GUSTAVO, 2019)

3.3.5 Dessalinização

A dessalinização é uma etapa de extrema importância na indústria de óleo e gás, esse processo promove a remoção dos sais dissolvidos no petróleo. Segundo JB Mariano:

Antes da separação em frações na refinaria, o petróleo cru precisa ser tratado para a remoção de sais corrosivos. Isto é feito através de um processo denominado dessalinização. O processo de dessalinização também remove alguns metais e os sólidos em suspensão que podem: a) causar danos às unidades de destilação ou reduzir a sua eficiência, b) provocar corrosão nos equipamentos, c) se depositar nas paredes dos trocadores de calor, causando entupimentos e reduzindo a sua eficiência, além de catalisar a formação de coque nas tubulações, d) danificar os catalisadores que serão usados nas posteriores etapas de processamento.

Nessa fase são injetados água e aditivos no petróleo, sujeitando a um elevado campo elétrico que auxilia a coalescer as gotas de água de uma forma mais rápida favorecendo a separação das fases água e óleo. O dessalinizador opera primeiramente, desemulsificante o petróleo bruto e, em seguida, dessalinizando-o. (FRANUS et al., 2006).

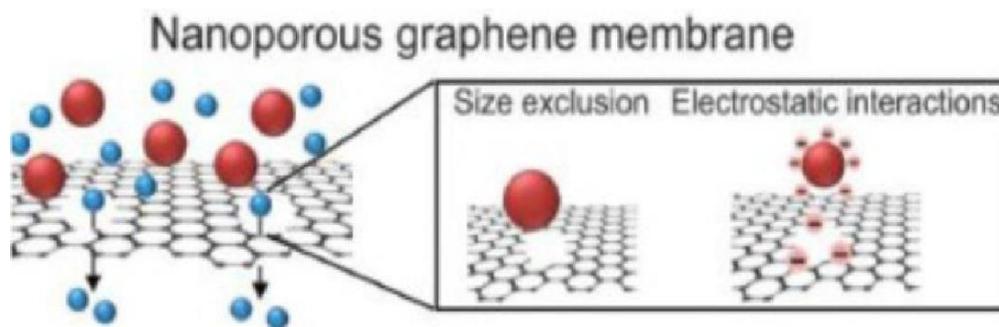
O mercado de dessalinização no mundo é multibilionário, a indústria de óleo constitui cerca de 14% desse mercado, representando uma boa parcela de sua aplicação (ADÃO, 2015). O progresso e o investimento na tecnologia de dessalinização possibilitará que a água produzida seja transformada de um problema ambiental e econômico para as empresas de energia em um subproduto de valor e

vantajoso que pode ser utilizado para reinjeção, irrigação, usos industriais, controle de incêndios ou em aquíferos. (VEIL, 2004)

O grafeno e seus derivados vêm sendo amplamente introduzidos no processo de dessalinização nos últimos anos. Membranas nanoporosas à base de grafeno e uso de folhas empilhadas de óxido de grafeno demonstraram ser extraordinariamente eficazes na rejeição do sal, isso ocorre pelas características especiais do grafeno em sua forma pura de ser extremamente impermeável a líquidos e gases. (YOU, 2015)

A membrana nanoporosa na dessalinização ela atua devido ao grafeno ser impermeável, mesmo sendo muito fino os nanoporos de camada única são capazes de permitir a passagem da água e bloquear a passagem de íons maiores, portanto os poros da membrana possuem uma seletividade primeiro de acordo com o tamanho e segundo, por repulsão eletrostática entre íons de sal e poro. Este mecanismo está resumido na Figura 30. (ALEXIADIS, 2008)

Figura 30 - Seletividade de membrana de grafeno



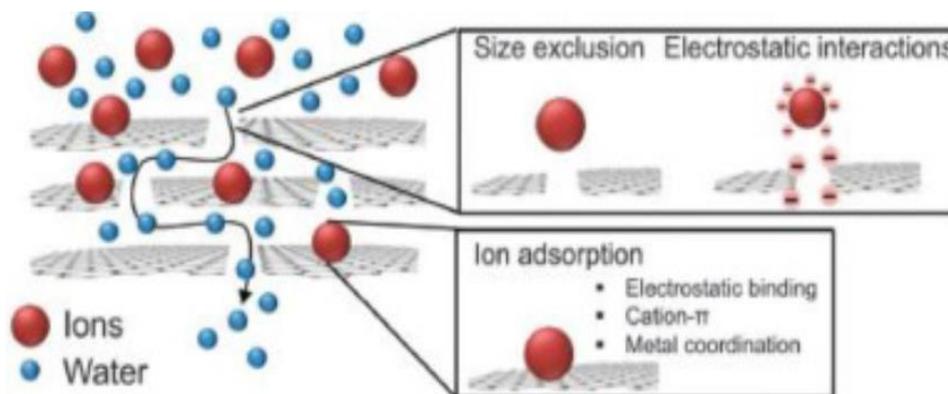
Fonte: Perrearult (2015).

De acordo com Cohen (2012) às membranas nanoporosas mostraram resultados melhores em comparação com as membranas de osmose reversa, produzindo taxas de purificação de na faixa de 400-4000 Lm²/hbar. Além disso a membrana nanoporosa possui uma eficiência maior que a de osmose para a rejeição do sal, entretanto um dos maiores problemas com esse tipo de membrana é a manipulação do tamanho dos poros de forma consistente e reprodutível. (COHEN, 2012)

Outra alternativa para processo de dessalinização é o método de óxido de grafeno empilhadas, mostrado na Figura 31. O grupo Nair descobriu que ao empilhar

óxido de grafeno, “canais” hidrofóbicos são formados com base nas regiões não oxidadas permitindo a passagem de água enquanto impossibilita a permeação dos sais e outras moléculas orgânicas de maneira similar da membrana nanoporosa. (NAIR, 2012)

Figura 31 - Seletividade de membrana de Óxido de grafeno



Fonte: Perrearult (2015).

Experimentos realizados com a membrana de óxido de grafeno empilhadas constataram que o uso dela pode alcançar uma taxa de tratamento de água na faixa de 22-71 Lm²/hbar (COHEN, 2012). Em comparação com a membrana nanoporosa, as taxas são bem menores em relação ao grafeno puro, as larguras dos seus canais são maiores, portanto, sua seletividade é menor provocando uma diminuição da qualidade e a quantidade de água filtrada, entretanto a membrana empilhada feita de óxido de grafeno é mais barata e mais fácil de ser sintetizada.

3.4 Síntese

Desde sua descoberta, junto com investimentos e avanços científicos, vários métodos de produção de grafeno foram desenvolvidos e são constantemente aprimorados para obtenção de folhas de qualidade. Entretanto a síntese dessas folhas na faixa de nanômetros além de caro é um grande desafio para ciência.

A tabela da Figura 32 mostra os principais meios de obtenção do grafeno sendo o primeiro e mais básico é a esfoliação mecânica partindo para os outros com técnicas mais novas levando em conta materiais, técnicas de operação, vantagens e desvantagens.

Figura 32 - Comparação de diferentes métodos de preparação

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H - SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (<i>ultrahigh</i> vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, optico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

Fonte: Vieira Segundo e Vilar (2016).

3.4.1 Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica é o primeiro e o mais simples método de obtenção do grafeno, no qual não precisa de equipamentos especiais e foi o experimento que consagrou a descoberta em 2004 pelos cientistas. Essa técnica consiste em utilizar uma fita adesiva com grafite em um grafite pirolítico orientado (HOPG), e remover a fita adesiva cautelosamente de forma que seja visível a esfoliação do grafite como mostrado na Figura 33, logo depois transfere a fita em cima do substrato de óxido de silício (SiO₂) com objetivo de retirar qualquer vestígio de ar entre a amostra e o substrato. (CASTRO, 2011)

Esse processo que é realizado basicamente limpando a superfície do grafite pelo ato de grudar e desgrudar várias vezes uma fita adesiva resulta na quebra de das forças de ligações de Van der Waals entre as camadas, a força exigida para quebra e para esfoliação é da ordem 300 nN/μm², o que é atingida com uma fita adesiva. (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010)

Figura 33 - Esfoliação mecânica



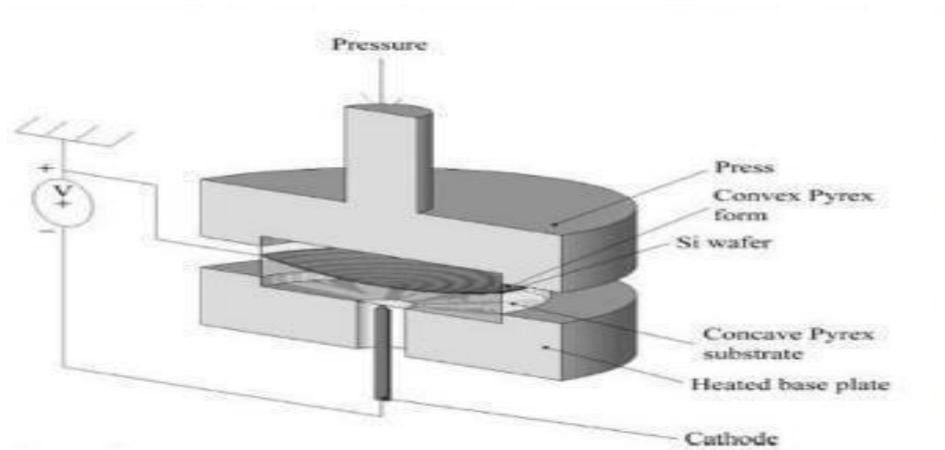
Fonte: <https://mundodiversoti.blogspot.com> (2016).

Outro tipo de técnica de esfoliação mecânica fundamenta-se na colagem anódica. Esse tipo de método diferente da esfoliação mecânica, neste caso a grafita é colada em um barosilicato ou em qualquer substrato isolante e fragmentada em poucas camadas revelado na Figura 34.

Vieira Segundo e Vilar, o grafite pode ser colado em borosilicato ou qualquer substrato potencialmente isolante com condutividade iônica e, em seguida, fragmentada para deixar uma ou poucas camadas de grafeno sobre o substrato, identificadas opticamente e com espectroscopia Raman. Aplicando-se uma diferença de potencial (1,2-1,7 kV) a uma interface aquecida de Pirex/Si, promove-se um contato muito íntimo entre o substrato e o silício, que se traduz na formação de ligações químicas permanentes e irreversíveis na interface.

Em altas temperaturas (200-400°C), o Na_2O no Pirex se decompõe em íons O_2^- e Na^+ . Os íons, menores, migram através do substrato de vidro sob a influência do campo elétrico aplicado em direção ao cátodo. Os íons de oxigênio estáticos criam um espaço de carga negativa na superfície do vidro e um elevado campo eletrostático com o silício positivamente carregado. Este campo resulta num contato atômico muito íntimo entre o substrato e silício e na formação de ligações Si-O-Si.

Figura 34 - Colagem anódica



Fonte: Vieira Segundo e Vilar (2016).

3.4.2 CRESCIMENTO EPITAXIAL SOBRE SiC

Um segundo processo de obtenção de grafeno é feito por métodos de crescimento epitaxial utilizando substrato de carbeto de silício. O grafeno é produzido em um monocristal pela dessorção térmica do silício formando poucas camadas sendo muito utilizado na indústria de microeletrônica.

Esse mecanismo de adquirir o grafeno resulta de submeter cristal de SiC a altas temperaturas de maneira que átomos de silício que se encontram no topo do cristal dessorvam e átomos de carbono ordenam-se gerando estruturas gráficas. Conforme o Si vai sublimando novas camadas surgem e vão se sobrepondo.

No que tange ao crescimento epitaxial, muito já se foi estudado em especial ao método de crescimento em ultra-alto vácuo ("Ultra High Vacuum" – UHV), inicialmente ataque ou oxidação com H₂ é realizado em superfície. Posteriormente, as amostras são aquecidas por bombardeamento de elétrons em vácuo ultra alto vácuo (UHV; pressão 1×10^{-10} Torr) até 1000°C. Logo em seguida, são aquecidas a temperaturas que variam de 1250 a 1450°C por 1- 20 min. Nestas condições, são formadas camadas de grafeno com a espessura da camada determinada predominantemente pela temperatura. (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2016)

3.4.3 Clivagem ultrassônica

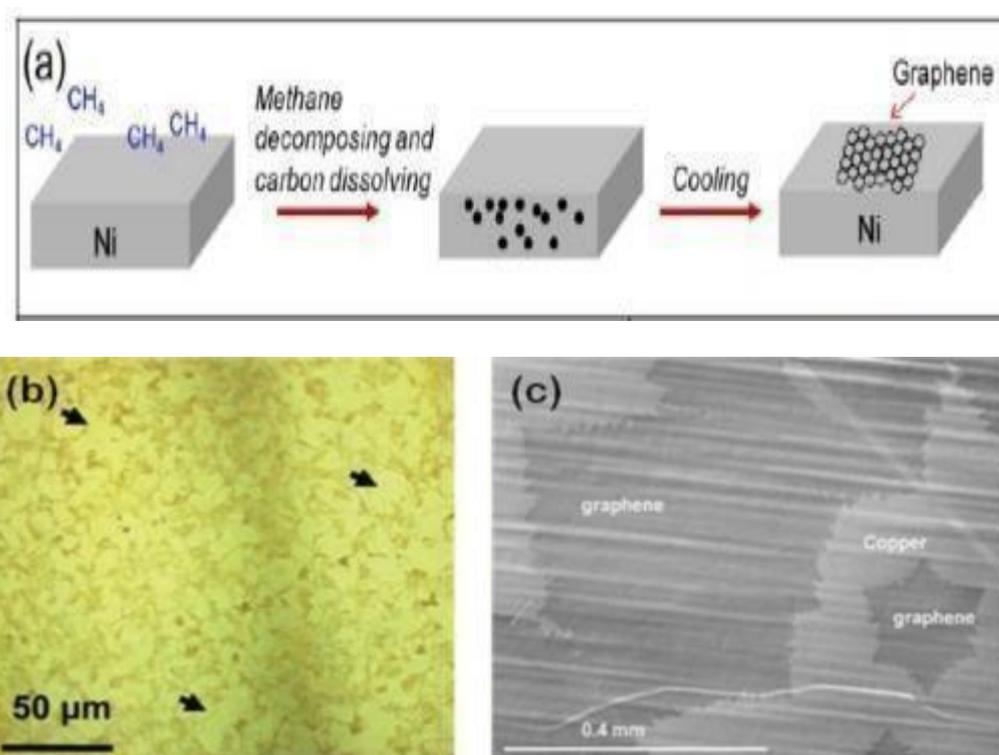
Folhas de grafeno podem ser produzidas por uma técnica de dispersão de grafite em soluções surfactantes na água com o auxílio de ultrassons, no qual os resultados obtidos nesse processo são esfoliações em larga escalas de grafeno multicamadas (com menos de cinco camadas) e pequenas quantidades de uma camada. No que se refere as dispersões são relativamente estáveis e os flocos esfoliados alcançados são estabilizados por meio da repulsão eletrostática causada pelas moléculas dos surfactantes adsorvidas na estrutura dos flocos. (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2016).

3.4.4 Deposição química em fase vapor (chemical vapor deposition-CVD)

Outra possibilidade de sintetizar o grafeno é a partir da deposição química na fase de vapor (CVD). Entre todas alternativas de produção desse material esse método em substratos de metais de transição, e as recentes pesquisas utilizando vários metais de transição (Ni, Cu, Co, Ru, etc.), entre esses metais o níquel e o cobre são é uma das mais promissoras devido seus excelentes resultados.

No decorrer do processo CVD é realizado depois de aplicar um tratamento térmico na superfície do substrato, utiliza-se uma mistura de espécies gases onde são alimentadas no reator e passam pela zona quente, onde os precursores de hidrocarbonetos tem as suas ligações quebradas em radicais de carbono na superfície do substrato metálico e, então, geram grafeno de camada única e poucas camadas. Durante a reação, o substrato metálico não só funciona como um catalisador para diminuir a barreira de energia da reação, mas também define o mecanismo de deposição do grafeno, que acaba afetando a qualidade do grafeno, como observado na Figura 35. (ZHANG et al.,2013).

Figura 35 - a) Diagrama esquemático da formação de grafeno em substrato de Ni b) grafeno sintetizado pelo método CVD sobre filme de Ni e c) sobre filme de Cu.



Fonte: Zhang et al., 2013

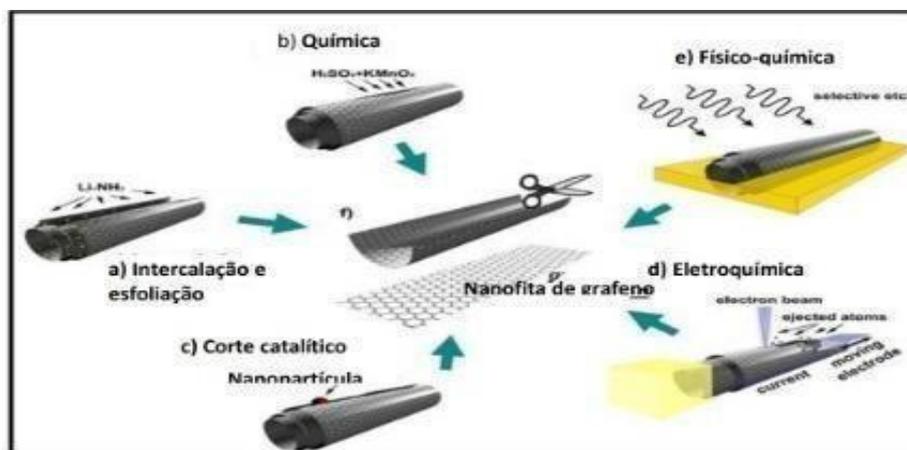
3.4.5 Desenrolamento de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são basicamente folhas de grafeno enroladas, a perspectiva de desenrolá-los seria uma ideia natural para adquirir as folhas, no entanto os primeiros estudos focaram na esfoliação do grafite. (GEIM e NOVOSELOV, 2007). Apenas a partir de 2009 começaram os estudos e pesquisas utilizando técnicas de abertura de nanotubos de carbono com propósito de produzir nanofitas de carbono (TERRONES et al., 2010).

Existem várias técnicas de abertura de nanotubos de carbono uma delas é conhecida por intercalação e esfoliação de lítio no qual o desdobramento dos NTC se dá pela dispersão em NH_3 líquido com lítios gerando um sal de NTC que absorve os elétrons e reage com a água (CANO-MÁRQUEZ et al., 2009).

Outras alternativas de produção de grafeno a partir de NTC são reações com ácido e agentes oxidantes, ataque de nanopartículas metálica, oxidação eletroquímica, oxidação pela ação de plasma e ataque através de calcinação e sonificação. Cada uma dessas técnicas mostrados na Figura 36 possuem características diferentes com vantagens e desvantagens, mas todos visando a produção de nanofitas. (TERRONES et al., 2010).

Figura 36 - Técnicas de abertura de NTC

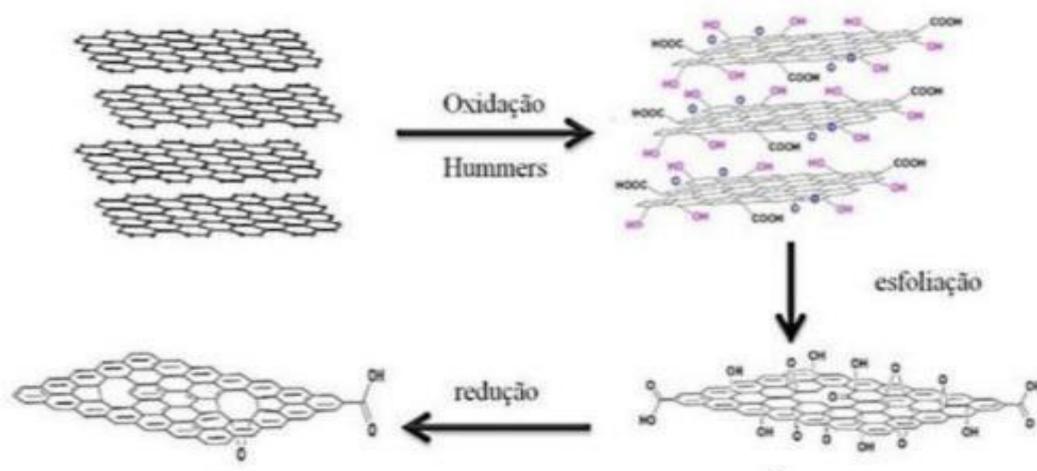


Fonte: Terrones et al. (2012).

3.4.6 Óxido de grafeno (OG) e Óxido de grafeno reduzido (OGr)

E por fim, é um dos principais e mais utilizado, a microesfoliação química. Em 1958 uma técnica foi criada por Hummers e Hoffman fundamentada na oxidação do grafite para óxido de grafite e, em seguida, a óxido de grafeno e grafeno ilustrada na Figura 37.

Figura 37 - Reação do grafite para obtenção do óxido de grafeno e grafeno



Fonte: Oliveira e Zardin (2013).

Em outras palavras, o método Hummers consiste na conversão de grafite em um derivado de grafite e, logo após, por meio de um tratamento químico viável, tornar esse derivado em grafeno isolável. A oxidação do grafite é devido, principalmente, pelo tratamento químico utilizando o ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

O óxido de grafeno é considerado a forma oxidada do grafeno. A descoberta do óxido de grafeno vai muito antes da descoberta do grafeno em 1859, o OG foi sintetizado pela primeira vez por oxidação e esfoliação de grafite. A retirada de grupos funcionais oxigenados origina em óxido de grafeno reduzido (rGO), sendo uma estrutura química parecida com grafeno. Existem várias técnicas de obtenção de óxido de grafeno reduzido, dentre eles pode-se citar os métodos químicos, térmicos, fototérmicos e induzidos por laser. Todos esses processos mencionados visam remover alguns grupos funcionais do óxido de grafeno e convertem os átomos de carbono do plano basal da hibridização sp^3 para sp^2 (GAO, 2017).

A redução do óxido de grafeno é considerada uma rota atraente para obter um comportamento semelhante ao do grafeno. Métodos de redução química, térmica ou fototérmica são usados para obter estruturas reduzidas de óxido de grafeno. No entanto, o rGO não consegue alcançar a estrutura original do grafeno.

É importante ressaltar que, devido às diferenças químicas e estruturais, OG e OGr apresentam diferentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas. A condutividades do GO e do rGO abre portas distintas possibilidades de aplicação para

esses materiais. Outra diferença significativa entre as estruturas GO e rGO é a área superficial específica, o OG apresenta uma área superficial inferior ($890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação com a estrutura OGr, que quase alcança a área superficial bastante alta do grafeno puro ($\sim 2.600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A resistência mecânica do GO também é menor à resistência mecânica da estrutura do rGO com módulo de Young de quase metade do rGO e do grafeno. Outro ponto interessante dos compostos contendo oxigênio é o comportamento hidrofílico induzido pelo aumento da carga superficial. Por isso, as estruturas OG mostram comportamento hidrofílico, enquanto OGr apresenta comportamento hidrofóbico devido à perda de compostos contendo oxigênio. As diferenças entre o comportamento hidrofílico/hidrofóbico também influenciam uma diferença na dispersibilidade do GO e do rGO.

3.4.7 Vantagens e desvantagens

O principal motivo que impossibilita a efetivação do grafeno na indústria de petróleo e gás não é científico, mas econômico e industrial. Encontrar maneiras de ampliação, pesquisas e investimentos de laboratório de grafeno para ser viável na aplicação da indústria do petróleo de uma forma mais econômica será o maior obstáculo a ser superado no futuro. (NEUBERGER et al., 2018).

Segundo FU, Lipei, et al (2020) pesquisas para implementação do grafeno e seus derivados na indústria de óleo e gás devem ser conduzidas nessas seguintes áreas: alargamento do escopo de pesquisa na indústria de petróleo e gás, como a aplicação de materiais de grafeno em gás de xisto, estudo de compatibilidade do grafeno com outros aditivos para melhorar os resultados, apresentar requisitos de desempenho para grafeno e seus derivados utilizados na indústria de óleo e gás, como modificação funcional de grafeno para diferentes finalidades e a redução do custo de aplicação em larga escala.

Apesar de ser promissor, o grafeno possui alguns obstáculos relacionados com sua produção, manipulação, comercialização e características no qual ainda precisam ser superados. Através de pesquisas e investimentos que se pode vencer os desafios para que o mesmo seja viável, seguro e ampliado sua utilização na sociedade.

Um dos grandes problemas do grafeno é seu elevado preço de produção, hoje em dia o preço comercial do grafeno está na faixa de US\$ 67.000 a US\$200.000 por

tonelada métrica. Entretanto nos últimos anos os custos diminuíram consideravelmente o preço por grama e por centímetro quadrado caiu um quarto e um terço respectivamente. (ZURUTUZA; CLAUDIO, 2014).

Outra desvantagem do grafeno que é necessário abordar é sobre sua toxicidade nos seres humanos e seus impactos no sistema biológico. Estudos mostraram que nanomateriais à base de grafeno podem se tornar perigoso para saúde, o óxido de grafeno e seu derivado reduzido são citotóxicos e genotóxicos atacando principalmente o pulmão (GUO; MEI, 2014).

Além disso, o grafeno pode ser tóxico ao meio ambiente também gerando impactos negativos ao ecossistema. Quando esse material é imerso na água, as nanopartículas possuem alta mobilidade, tornando um grande poluidor, ou seja, se esses resíduos materiais chegassem nos rios e nos mares geraria poluição e intoxicação nos animais.

Ademais, outra adversidade importante de citar é a ausência do gap de energia, no qual proporciona o desligamento do semicondutor. Em outras palavras devido o gap do grafeno ser nulo gera um obstáculo para aplicações em dispositivos eletrônicos por causa do dos férmions de Dirac sem massa (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

O custo do material necessário para comercialização depende da aplicação e do método de produção. O grafeno tem várias técnicas de produção como citados na seção de síntese de grafeno, cada meio de obtenção tem suas características próprias levando algumas diferenciações no grafeno produzido com algumas vantagens e desvantagens.

A esfoliação mecânica é uma técnica simples que utiliza fita adesiva para extrair o grafeno, esse processo mostrou ser confiável e possibilitou produzir filmes de multicamadas de grafeno até 10 μm , outra característica da esfoliação mecânica é que suas amostras são quase livre de defeitos estruturais e alta mobilidade eletrônica. Porém, esse método é limitado pelo tamanho dos flocos, controle de camadas sendo inviável para produção em larga escala sendo adequado para estudar em escalas laboratorial e para pesquisas básicas e demonstração de dispositivos (VIEIRA SEGUNDO e VILAR, 2016)

A colagem anódica é um tipo de esfoliação mecânica embasado na utilização de ânodo e cátodo que promove a colagem de grafita, esse método é simples, barato e rápido no qual foi criado para corrigir alguns problemas da esfoliação mecânica tradicional como o tamanho da amostra e a produção em larga escala. Diferente do

método anterior este tem a capacidade de produzir poucas camadas e bicamadas com comprimento entre 100nm e alguns μm , entretanto o material apresenta impurezas carbonáceas. (COMPTON; NGUYEN, 2010).

Já a clivagem ultrassônica é um processo versátil que para obter sucesso depende de alguns fatores como escolha certa para solventes, agentes tensoativos, frequência sônica, amplitude e tempo. Além disso o grafeno produzido é muito bem aplicado em transistores de película fina, eletrodos transparentes e para energia fotovoltaica (KHAN et al., 2010).

Outro tipo de produção apontado é o crescimento epitaxial sobre um substrato SiC, esse meio de síntese demonstra resultados positivos em relação a qualidade, porém com custo mais elevado em relação aos outros descritos (GONÇALVES, 2012). Uma das desvantagens do crescimento epitaxial é a interação com o substrato SiC onde modifica as propriedades eletrônicas deslocando o nível de Fermi afastando do ponto de Dirac, outro problema é a incapacidade de controlar a espessura do grafeno e o número de camadas, mas estudos mostraram que uma combinação de temperatura e pressão adequada pode controlar com precisão o crescimento de uma única camada. (RUTTLER, 2008)

Seus pontos positivos é que o grafeno se desenvolve sobre um substrato isolante, neste sentido elimina a etapa de transferência prevenindo qualquer dano estrutural que o processo pode causar. Além disso, o grafeno epitaxial tem sido importante aplicação na nanoeletrônica, transistores e apresenta aplicabilidade e reprodutibilidade para produção em larga escala. (VIROJANADARA, 2010)

Uma das melhores técnicas e um dos mais utilizados e estudados é a deposição química em fase de vapor (CVD). Este processo é reprodutível em maior escala com a possibilidade de gerar grandes áreas de filmes na faixa de m^2 e além de produzir grafeno com alta qualidade com poucos defeitos estruturais com propriedades eletrônicas adequadas para o uso de transistores.

De forma geral a capacidade de produzir filmes finos de grafeno de alta qualidade com mais uniformidade e que podem ser transferidos para outro substrato, junto com o custo relativamente menor e com a simplicidade e rapidez do processo têm conquistado o mercado e os pesquisadores no qual se tornou o método mais próspero para produção em larga escala e na aplicação em vários setores. (MATTEVI, 2010)

O óxido de grafeno, um derivado do grafeno com várias aplicações, sobretudo, por causa de sua condutividade e rigidez ainda que tenha alguns defeitos gerados na rede cristalina devido às modificações químicas. Estas características, junto ao baixo custo do grafite, transformam o óxido de grafeno como uma ótima alternativa para a produção de nanocompósitos poliméricos.

Segundo os estudos do Serviço Geológico do Brasil (SGB-CPRM) sobre a grafita, colocam o Brasil em um cenário de destaque no mundo com a segunda maior reserva de grafita do mundo e o país é o terceiro maior fornecedor mundial no mineral. Neste sentido, a obtenção de óxido de grafeno pelo grafite vira um grande potencial e um método mais barato por viabilizar muita quantidade de matéria prima. (MME, 2021)

4. METODOLOGIA

Este capítulo descreve as etapas realizadas na parte experimental deste trabalho. Inicialmente é mostrado a produção de grafeno e óxido de grafeno pelo método de Hummers. Em seguida, ocorre a caracterização das amostras para ver se produziu amostras de qualidade, e por fim a aplicação dos aditivos em um lubrificante à base parafínica no qual vão ser testadas em um equipamento de desgaste.

4.1 Método de Hummers

Para a produção do óxido de grafeno foi utilizada a metodologia baseada no trabalho MARCANO et al.;(2010) no qual apresentam um método de Hummers melhorado. Este método difere dos demais, uma vez que eles removem o agente oxidante NaNO_3 e adicionam o ácido fosfórico (H_3PO_4) com objetivo de manter a mesma oxidação do método tradicional. Diante deste fato, essa modificação mostrou ser bastante positiva, dado que os resultados evidenciaram a produção de um grafeno hidrofílico, ocorreu ausência de formação de gases $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$.

A obtenção do óxido de grafeno começa a partir do grafite em pó sintético, permanganato de potássio (KMnO_4), ácido sulfúrico 95-98%, ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% e ácido fosfórico 85%. Todos esses materiais foram fornecidos pelo laboratório da UNB.

A primeira etapa na produção de óxido de grafeno é a oxidação do grafite. Adiciona-se 360 mL de ácido sulfúrico em um becker dentro de um vaso com gelo para manter a temperatura em 5 °C e baixa rotação, posteriormente misturou 40 mL de ácido fosfórico mantendo a temperatura mencionada. Ainda nesse processo adicionou 6 g de grafite até o meio reacional ficar homogêneo e também a temperatura chegar a 0 °C de acordo com a figura 38.

Figura 38 - Banho de gelo



Fonte: Imagem do autor

Em seguida é misturado 18g de permanganato de potássio (KMnO_4) mantendo a agitação por 1 hora, esse processo é exotérmico e foi feito de uma maneira lenta para impedir a liberação de calor. Posteriormente, a solução foi aquecida até $50\text{ }^\circ\text{C}$ e agitada por cerca de 12h, depois foi resfriada novamente até $0\text{ }^\circ\text{C}$ e adicionada 1L água deionizada gelada controlando a temperatura de reação não ultrapassar $50\text{ }^\circ\text{C}$. Logo que foi diluída essa solução, adicionou-se peróxido de hidrogênio com a pipeta até a mudança de sua coloração de violeta-marrom a amarelo-dourado de acordo com a figura 39.

Figura 39 - Processo oxidação



Fonte: Imagem do autor

A próxima etapa é a lavagem do óxido de grafite em que as amostras foram transferidas para um béquer de 2,0 L e esperou 24 horas para decantação da amostra, a parte decantada foi para o fundo e o sobrenadante foi removido e adicionou 1L de solução de ácido clorídrico na proporção 1:10. Ocorreu outro processo de decantação e de novo foi retirado o sobrenadante. Logo depois, o precipitado foi colocado em frascos de amostras de 10 mL e a lavagem ocorreu por meio de água

deionizada com ajuda de uma centrífuga Daiki por 20 min a 4000 rpm. Cada procedimento o sobrenadante era retirado e o processo de lavagem era repetido até o pH atingir valores entre 5 e 6.

Após a lavagem, o óxido de grafite foi colocado no freezer a uma temperatura de $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e liofilizado sendo um processo de sublimação da água por 96h no laboratório de engenharia mecânica da UNB e depois levado para um dessecador .

Para a produção do óxido de grafeno mostrado na imagem 40, neste caso foram preparadas dispersões de 1 mg/mL de água. As amostras foram esfoliadas em um ultrassom modelo Kondortech por 60 minutos com potência de 320 W para uma melhor dispersão, em seguida a amostra foi separado em vários frascos de 10 mL e foi novamente para centrífugadora até a precipitação e a remoção do sobrenadante e por último foi colocado na estufa por $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

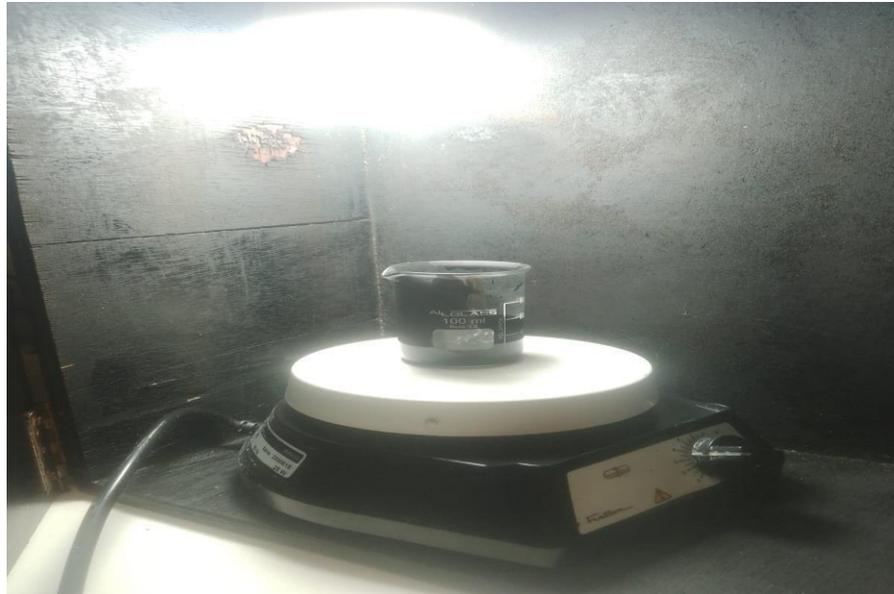
Figura 40 - Óxido de grafeno



Fonte: Imagem do autor

Por fim , o óxido de grafeno foi macerado até se tornar algo mais perto de um pó preto e disperso em água destilada , em seguida foi para ultrassom para um melhor dispersão e depois foi o becker foi inserido em uma caixa de madeira (figura 41) contendo uma lâmpada ultravioleta de 300 W por cerca de 5 horas com intuito de quebrar as ligações oxigenadas produzindo óxido de grafeno reduzido (OGr).

Figura 41 - Óxido de grafeno reduzido



Fonte: Imagem do autor

4.2 Caracterização das amostras

A caracterização de amostra é uma parte importante para um trabalho científico em várias áreas, como ciência dos materiais , química , física , biologia , engenharia e etc. Ela permite compreender as características e propriedades de uma amostra , deste modo é possível ter conhecimento sobre a composição do produto, estrutura, microestrutura e comportamento diante certos estímulos e aplicabilidade em diversas situações.

4.2.1 Difração de Raio X

A técnica de difração de raio X mostrado na figura 42 é um método não destrutivo usado principalmente para determinar a estrutura cristalográfica. É possível por meio desse método identificação qualitativa e quantitativa ,definir tamanho de nanopartículas além das tensões na sua rede cristalina e suas fases.

Esse método consiste em um equipamento com emissão de feixes de raio X incidir na superfície do material a ser analisado e detecta-se o feixe de raios no qual emerge dele. Ao interagir com a estrutura atômica o feixe é difratado carregando

diversas informações sobre sua estrutura, uma vez que cada estrutura tem um padrão específico e para interpretar os dados compara-se com um banco de dados já conhecido de difratogramas.

Figura 42 - Difratorômetro de raios-X



Fonte: Imagem do autor

4.2.2 FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma metodologia analítica que fornece informações sobre a presença de grupos funcionais encontrados na estrutura. O ensaio é realizado diante de um espectrômetro de infravermelho com um interferômetro de Fourier, basicamente a amostra é exposta a uma luz infravermelha no qual interage com as moléculas da amostra provocando absorção em frequências próprias correspondente às vibrações moleculares já a transformada de fourier é uma equação matemática que transforma o interferograma em um espectro.

Deste modo , a luz refletida e transmitida pela amostra de acordo com o comprimento de onda é coletada pelo espectrômetro. Quando a energia de ligação da vibração e a energia da luz de infravermelho médio são parecidos, a ligação pode absorver essa energia. Contudo ,diferentes ligações em uma molécula vibram em distintas energias e, por isso, absorvem diferentes comprimentos de onda da radiação IV.

Figura 43 – Equipamento FTIR



Fonte: Imagem do autor

4.2.3 UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis baseia-se na medidas de absorção de radiação eletromagnética da região visível e ultravioleta do espectro , ou seja, regiões que possuem comprimentos de onda entre 190-800 nm que permitem a quantificação de componentes orgânicos e inorgânicos proporcionando a caracterização qualitativa e quantitativa das amostras.

Esse equipamento é composto por uma fonte de luz que vai emitir um feixe de luz visível/ultravioleta na amostra, a radiação passa por um monocromador, e em seguida incide na amostra, que é colocada no caminho óptico do equipamento, entre o monocromador e o detector. Os detectores são responsáveis por identificar quais comprimentos de onda foram absorvidos durante o ensaio, coletando as informações geradas nos resultados da análise.

Figura 44 – Equipamento UV-vis



Fonte: Imagem do autor

4.3 Dispersão

Esta etapa consiste em dispersar o óxido de grafeno e OGr em um lubrificante à base mineral parafínica fornecido no laboratório da FGA. Como foi visto, é de extrema importância uma boa dispersão do nanoaditivo para obter seus ganhos e melhorar a eficiência do produto.

Um lubrificante mineral parafínico ISO 46 possui características físicas e químicas específicas que são importantes para seu desempenho e aplicação. A classificação ISO 46 indica a viscosidade do lubrificante onde possui uma viscosidade média, ponto de fulgor geralmente varia, mas é relativamente alto adequada para aplicações industriais e equipamentos, ponto de fluidez adequado para operação em uma faixa de temperatura específica. Sua composição química são compostos principalmente por hidrocarboneto saturados de cadeia longa, derivados do petróleo

A proporção usado neste trabalho é de 0,25% g/mL, ou seja, introduzimos 100 mL de lubrificante em uma recipiente e 0,25 g de grafeno reduzido, depois utilizou-se outro recipiente adicionando novamente 100 mL de lubrificante e 0,25 de óxido de grafeno misturando cada um. Logo depois, a dispersão continuou com a inserção dos recipientes em um ultra-som e posteriormente foi colocado em um agitador potente.

4.4 Teste de desgaste

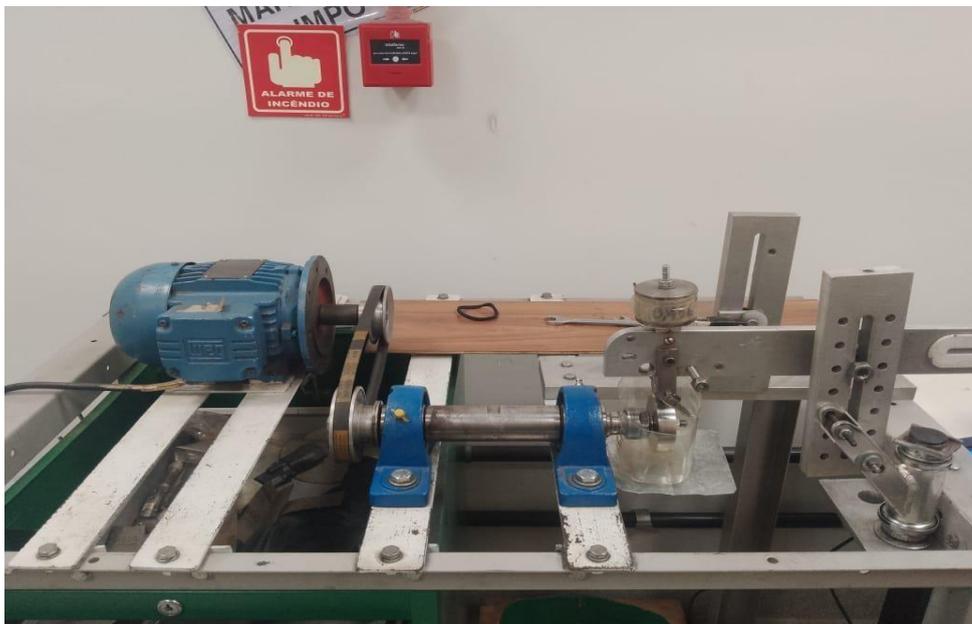
Conforme DIN 50320 (2001), desgaste é a perda progressiva de material de superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica, ou seja, é um processo de deterioração que ocorre em materiais ou superfícies por meio do uso, fricção, exposição ou por outras forças.

Os testes de desgaste desempenham um papel importante na garantia de qualidade, segurança e eficiência dos materiais. Vale ressaltar que o ensaio permite a identificação precoce de problemas e desenvolvimento de soluções para prolongar a vida útil de materiais e produtos economizando tempo e recursos

O teste de desgaste foi realizado no laboratório de tribologia da FGA, antes de iniciar o teste, a superfície dos corpos de prova foram lixados com oito lixas diferentes até a granulometria 2500 e o pino até 400. Esse procedimento é importante para garantir a padronização das peças e ter um resultado melhor.

O ensaio é realizado em uma bancada através de um tribômetro (Fig 44) no qual possui sensores que possibilitam a coleta de dados e informações da força de atrito por meio de uma célula de carga. Esses dados são fornecidos por um arduino conectado ao computador.

Figura 45 - Bancada de teste



Fonte: Imagem do autor

Um reservatório de óleo feito de plástico foi colocado abaixo do disco. O lubrificante foi transportado para região de contato entre o pino e o disco por meio do arraste em consequência da rotação. A fig 45 mostra o esquema experimental do disco/pino e o reservatório do óleo.

As condições de Ensaio de desgaste :Os testes foram realizados nas seguintes condições:

- Base lubrificante sem aditivo
- Base lubrificante + óxido de grafeno
- Base lubrificante + óxido de grafeno reduzido

Foram utilizados nos ensaios três diferentes cargas, 5N, 10N e 25N para verificar-se o comportamento diante dessas forças. Cada ensaio teve duração de 20 minutos e somando todos testes foram feitos 12 ensaios, mais os respectivos contra testes para obter melhores resultados.

O nanolubrificante foi agitado por 30 minutos antes de cada ensaio para um melhor dispersão das partículas. A força de atrito é medido por um sensor como já foi dito, já o desgaste foi calculado pela diferença de massa do pino antes e após o teste com auxílio de uma balança de precisão, sendo que, depois do teste o pino sempre é

limpo com ar comprimido. Logo depois , os pinos foram levados a um microscópio para analisar a superfície.

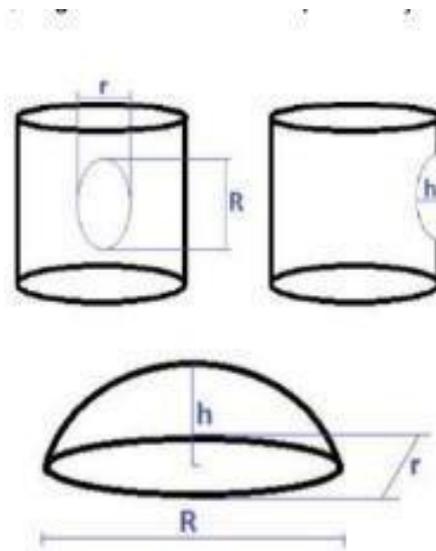
4.5 Cálculo de massa

Como já foi dito , o desgaste é calculado pela diferença de massas. Entretanto alguns testes a perda de massa foi significativamente bem pequena que nem a balança de precisão foi capaz de captar o peso perdido. Para esses casos foi adotada uma metodologia diferente , o cálculo do desgaste foi feito de forma geométrica , de acordo no volume do material perdido conforme a seguinte equação:

$$V = \frac{r * R * h}{3}$$

A ilustração da figura 45 representa as medidas usadas para o cálculo do volume perdido . Para calcular a massa perdida (em gramas) foi considerado o valor de 7,87 g/cm³ de densidade para o aço 1045.

Figura 46 - Cálculo do volume



Fonte: Imagem do autor

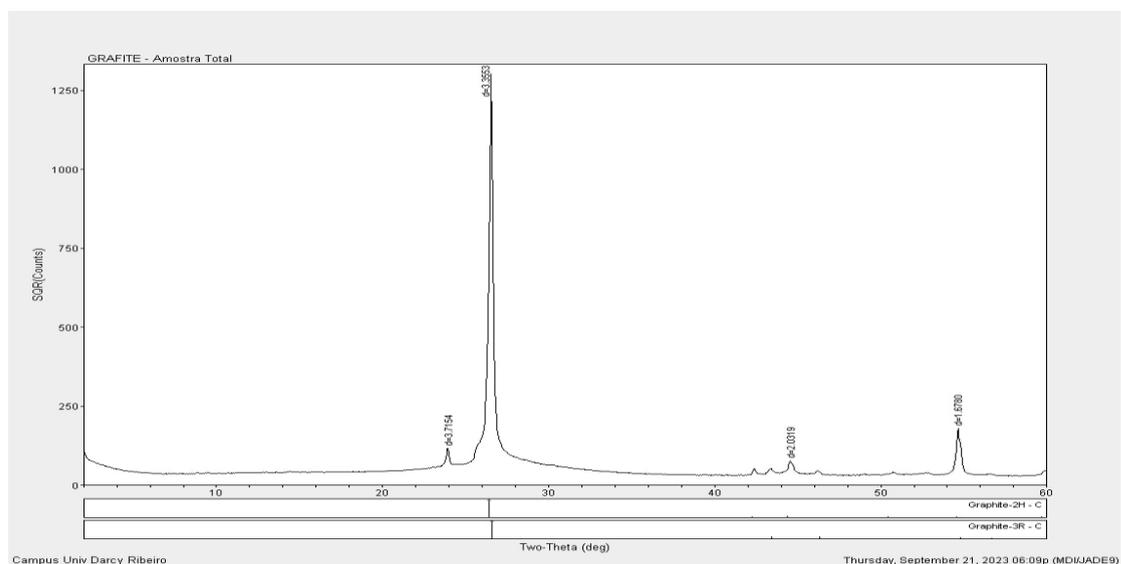
5. DISCUSSÃO

Neste capítulo foram apontados aspectos importantes e resultados obtidos da caracterização estrutural do grafeno e do óxido de grafeno. Assim como os dados e gráficos adquiridos no teste de desgaste subdividido por cargas de ensaio, 5N,10N e 25N junto com a análise da adição de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzida no lubrificante. Por fim, é apresentado um comparativo entre os aditivos.

5.1 Análise da Difração de Raio X

5.1.1 Grafite

Figura 47 - DRX do grafite

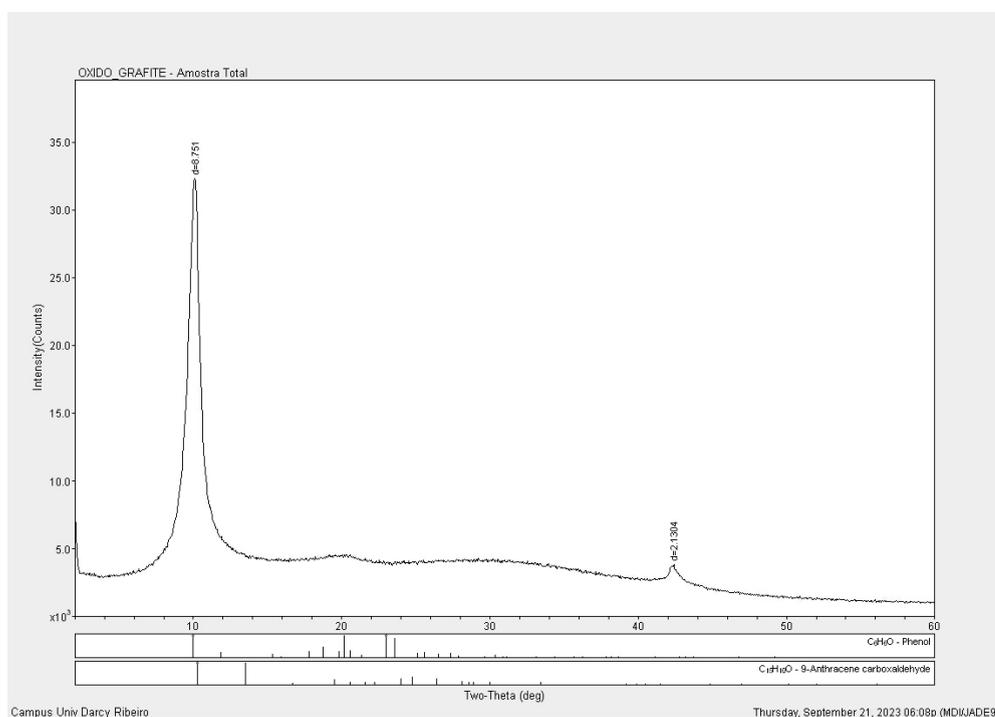


Fonte: Imagem do autor

A técnica de difração de raio-X permite investigar a fase e a estrutura cristalina. O grafite mostrado na figura 47 mostra um pico nítido e estreito em $2\theta=26,5^\circ$ e um outro pequeno pico de baixa intensidade em $2\theta=23,0^\circ$, com um espaçamento intercelular respectivamente 3,36 e 3,72 Å respectivamente, que pode ser calculado pela equação de Bragg. Este padrão revela uma estrutura típica cristalina de grafite puro sem impurezas com uma estrutura de camada bem organizada(DIVYA et al.,2018).

5.1.2 Óxido de Grafite

Figura 48 - DRX óxido de grafite



Fonte : Imagem do autor

Nesta etapa o grafite é oxidado através de métodos químicos e/ou térmicos, obtendo o óxido de grafite onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , e vários grupamentos funcionais oxigenados (carbonilas, carboxilas e hidroxilas e epoxilas) são adicionados à estrutura do material.

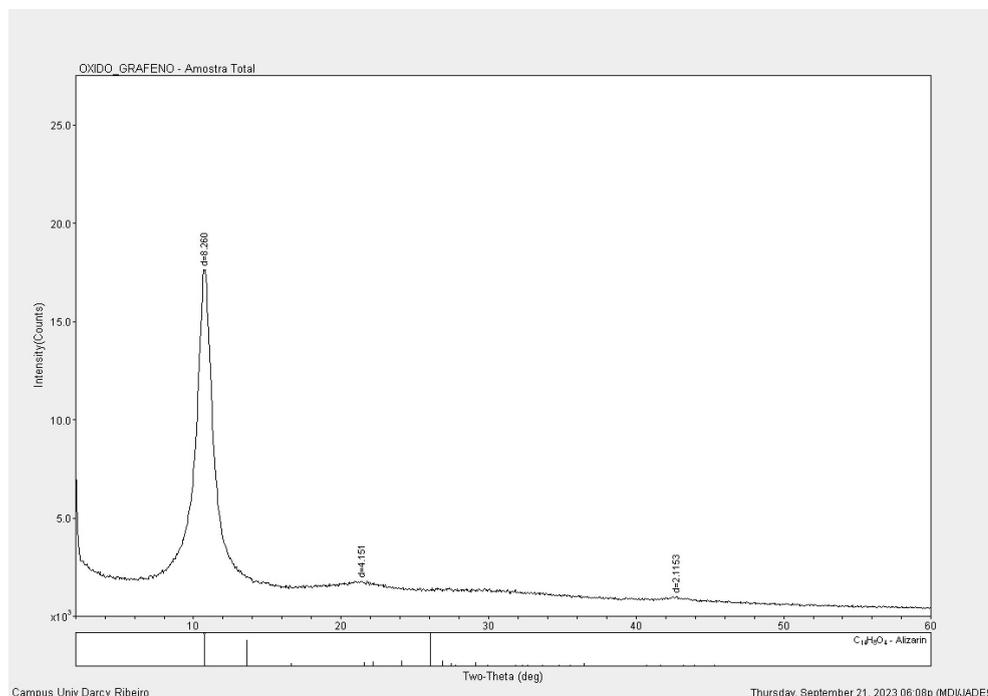
Na Figura 47 pode ser observado que o difratograma do grafite possui um pico característico em $2\theta = 26,5^\circ$, e que após o processo de oxidação pelo método de Hummers se desloca para a posição $2\theta = 10,1^\circ$ (Figura 48). Essa evidência está diretamente associado a um aumento no espaçamento interlamelar ($8,751 \text{ \AA}$), apresentando que ocorreu uma mudança na estrutura cristalina do pó de grafite, ou seja, um aumento na distância entre as camadas devido a presença de grupos oxigenados entre as folhas de grafite. (LI et al., 2014; JAURIS et al., 2016)

Sabe-se que após o processo oxidativo do grafite, grupos oxigenados se ligam entre as camadas do grafite aumentando assim a distância interplanar, que desloca o pico de reflexão para valores de 2θ menores. Segundo RIBEIRO et al.; (2015), no processo de oxidação do grafite, grupos oxigenados podem ser inseridos entre os planos basais do grafite, causando um aumento da distância interplanar e a

consequente redução da força de interações de van der Waals que mantém estas camadas empilhadas.

5.1.3 Óxido de Grafeno

Figura 49 - DRx óxido de Grafeno



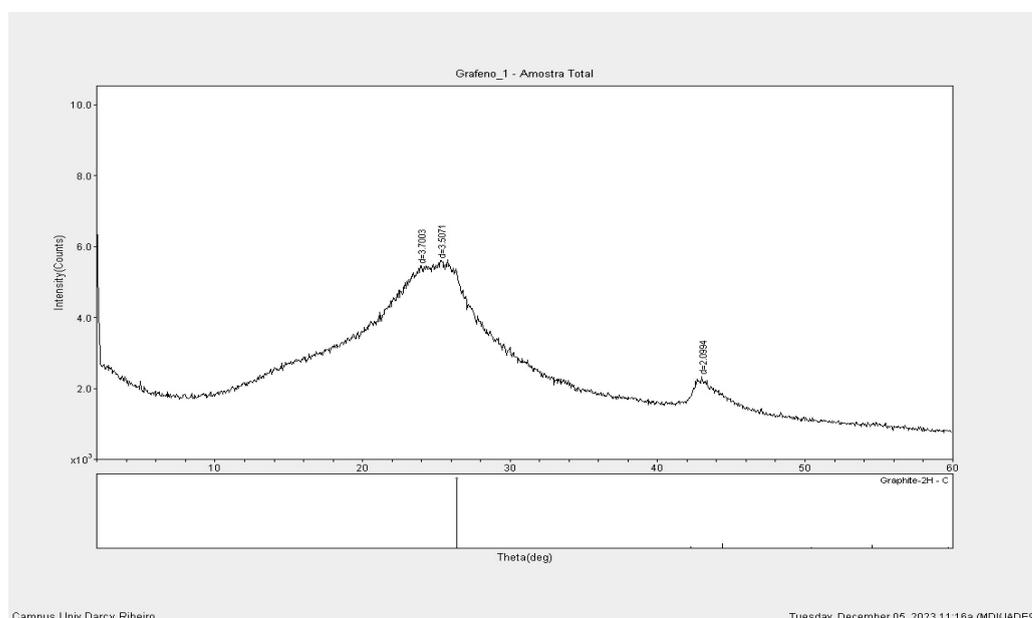
Fonte: Imagem do autor

O óxido de grafeno (Fig.49) mostra um amplo pico de difração que está em $2\theta = 11,6^\circ$ com o espaçamento entre o plano (d) de 8,1 Å. O aumento da distância entre os campos no óxido de grafeno em relação ao grafite é devido à presença de grupos funcionais de oxigênio e moléculas de água na estrutura da camada de carbono.

Pode ser observado duas pequenas bandas $2\theta = 23^\circ$ e 43° relacionado à ordem estrutural gráfitica dentro das camadas de óxido de grafeno demonstrando que a amostra não foi completamente oxidada e uma indicação de orientação específica dentro das camadas.

5.1.2 Óxido de Grafeno reduzido

Figura 50 - DRX do OGr



Fonte: Imagem do autor

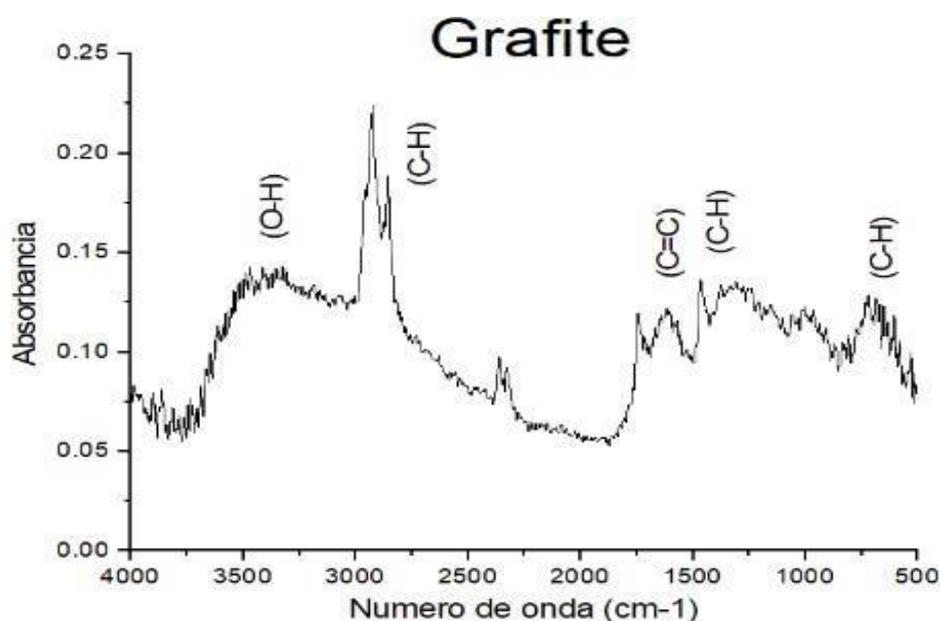
Depois da incidência da radiação UV o OG tornou-se OGr e apresentou pico em torno de 25.38° , o que representa uma distância interplanar de aproximadamente 0,35 nm e evidencia a eliminação de alguns grupos funcionais de oxigênio com consequente reaproximação dos planos de grafeno.

Este procedimento é marcado pela eliminação dos grupos funcionais oxigenados indicando que a ligação π conjugada da estrutura do grafeno se reestruturou, na leitura do perfil apresentado pelo OGr isso significa que a banda referente ao OG em $2\theta = 11,65^\circ$ diminuiu (CUI et al., 2011; HIDAYAH et al., 2017; STOBINSKI et al., 2014; THAKUR; KARAK, 2012).

5.2 Análise do FTIR

5.2.1 Grafite

Figura 51 -FTIR do grafite



Fonte: Imagem do autor

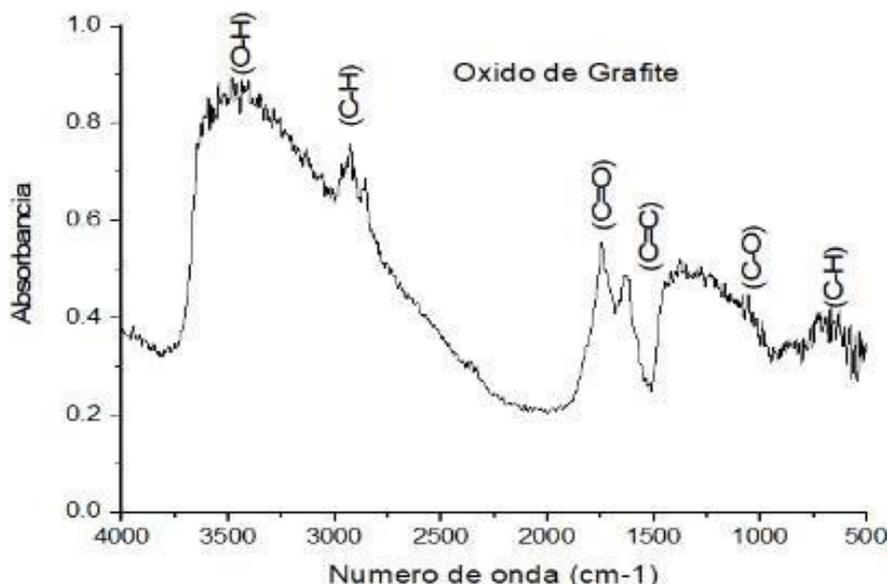
O espectro FTIR do grafite é capaz de constatar o elemento carbono sendo que a estrutura do grafite é composta por um empilhamento de camadas de átomos de carbono sem a presença de grupos funcionais oxigenados (NASCIMENTO, 2018).

O grafite é composto principalmente por átomos de carbono unidos por ligações covalentes. Como resultado, foi observada uma banda de estiramento da ligação C=C em torno de 1580 cm⁻¹ no espectro FTIR. Essa é a banda característica do grafite.

Alem disso, foram observada as bandas de de ligações C-H em torno de 2900-3000 cm⁻¹, 1470- 1370 cm⁻¹ e 780 cm⁻¹ entretanto essas bandas são geralmente fracas, pois o grafite é um material composto pelo elemento químico carbono.

5.2.2 Óxido de Grafite

Figura 52 - FTIR óxido de grafite



Fonte: Imagem do autor

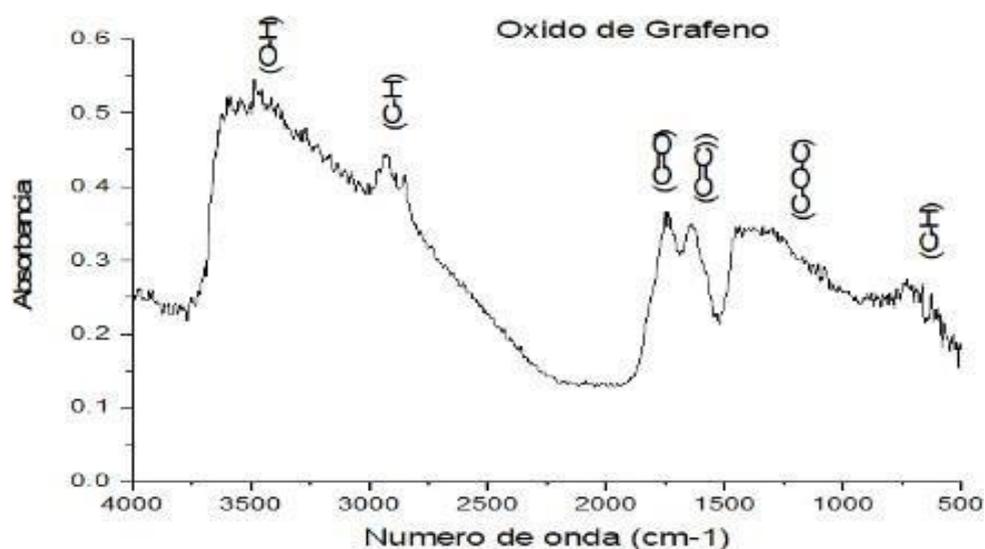
No espectro da Fig 52 é possível observar três bandas que estão relacionadas ao estiramento dos grupos funcionais, carboxilas, hidroxilas e as moléculas de água residual que estão absorvidas entre as camadas de grafeno. Na faixa entre 600-2000 cm^{-1} , observa-se a presença de bandas relacionadas a grupos oxigenados acoplados ao plano.

A banda da ligação C=O (Carbonila) introduz os grupos funcionais de oxigênio no decorrer do processo de oxidação que resulta em bandas de estiramento de ligação C=O no espectro FTIR. Essa banda aparece em torno de 1700-1750 cm^{-1} .

Observou-se o aparecimento de grupos hidroxila (-OH) na banda 3350 cm^{-1} e bandas de estiramento de ligação C-O em torno de 1000-1200 cm^{-1} . Assim como a ligação C-H grupos alquilas não oxigenados na estrutura em torno de 2900-3000 cm^{-1} e 780 cm^{-1} , da mesma forma do grafite puro há presença da ligação C=C em torno de 1580 cm^{-1} .

5.2.2 Óxido de Grafeno

Figura 53 - FTIR do Óxido de grafeno



Fonte: Imagem do autor

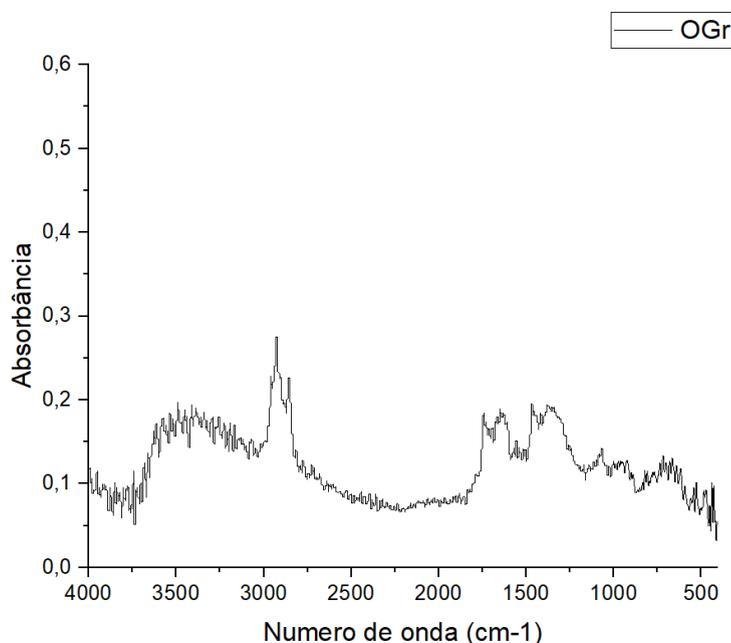
No espectro de OG (Figura 53) foram observadas as bandas correspondentes ao estiramento do grupo C=C (1631 cm^{-1}) e o estiramento do grupo C-O-C (1215 cm^{-1}). Além disso, o espectro apresenta uma banda característica do estiramento do grupo C=O (1741 cm^{-1}).

A presença de grupos funcionais polares, principalmente o grupo -OH localizado no comprimento de onda de 3400 cm^{-1} . Devido as ligações de hidrogênio entre a estrutura do grafite e da água que confere características hidrofílicas ao OG (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017).

Assim, é evidente que o óxido de grafeno sintetizado possui uma estrutura com vários grupos funcionais, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres e confirmou-se que as moléculas de oxigênio (O) estavam grandemente ocupadas na borda e no plano basal do OG, o que pode concluir que o OG foi sintetizado com sucesso.

5.2.3 Óxido de Grafeno reduzido

Figura 54 - FTIR OGr



Fonte: Imagem do autor

O espectro do OGr da figura 54 permitiu analisar a modificação do perfil em relação ao OG. Em relação às bandas desta amostra foi possível identificar a presença da banda em 1740 cm⁻¹ referente ao grupo carboxilo (C=O), uma banda em 1580 cm⁻¹, também presente na estrutura do OG que representa a vibração do grupo C=C e duas bandas localizadas em 1230 e 1040 cm⁻¹ onde ambas se referem ao grupo carbóxico (C–O) (LOW; LAI; ABD HAMID, 2015; NASCIMENTO, 2018).

A avaliação do espectro do OGr permitiu verificar algumas diferenças em relação ao OG. Teoricamente o espectro do OG deve apresentar mais grupos oxigenados se comparado ao OGr. Entretanto, espera-se que a estrutura do OGr apresenta uma quantidade mínima de grupos funcionais oxigenados (HIDAYAH et al., 2017).

Ao verificar os espectros mostrados neste trabalho com o que foi encontrado na literatura, pode-se observar que apesar da estrutura do OGr apresentar alguns grupos funcionais oxigenados, esta quantidade foi bem menor àquelas apresentadas pelo OG. O desaparecimento da intensidade da banda da hidroxila localizada em 3400 cm⁻¹ pode ser interpretada como a eliminação deste grupo funcional durante o processo de redução térmica (HIDAYAH et al., 2017). A redução de banda entre os

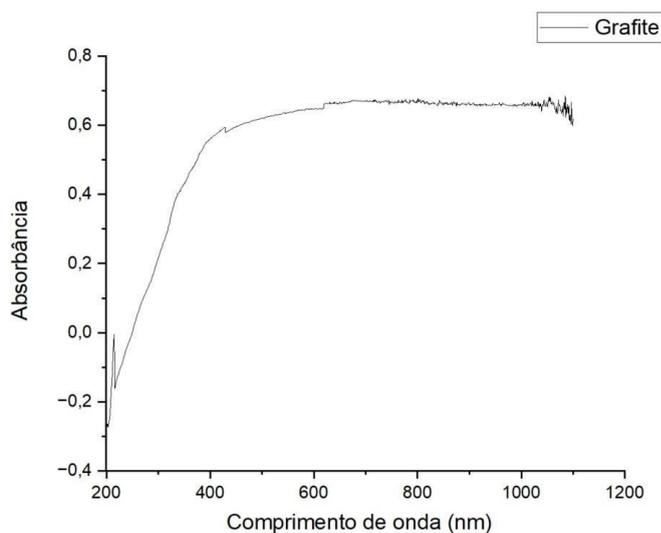
espectros de OG e OGr foi observada por ALAM; SHARMA; KUMAR, (2017) ao confirmar a diminuição da intensidade da banda de C=O para o comprimento de 1720 cm^{-1} .

Para OGr, a banda em 3420 cm^{-1} tornou-se menos intensa em comparação com OG, provando que o grupo hidroxila foi removido significativamente. Também é perceptível que outros picos em 1739, 1226 e 1015 cm^{-1} tornaram-se menos intensos do que aqueles picos no mesmo local nos espectros de FTIR do OG, o que também foi devido à remoção de oxigênio. Logo, os grupos funcionais contendo oxigênio foram parcialmente removidos com sucesso e as baixas quantidades de resíduos de grupos funcionais ainda permanecem na borda e no plano basal do OGr.

5.3 Análise UV-Vis

5.3.1 Grafite

Figura 55 - UV-Vis do grafite

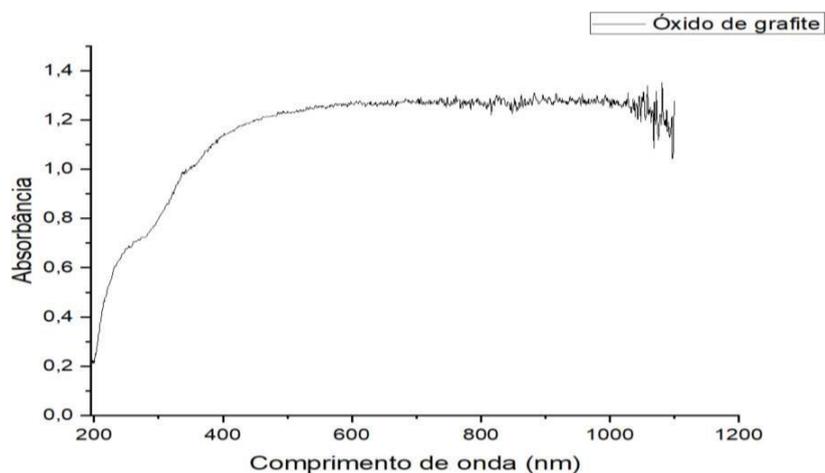


Fonte: Imagem do autor

O espectro UV-Vis do grafite mostra uma absorvância que se incrementa de 0-0,6 na faixa UV (200-400 nm), na faixa Visível (400-700 nm) a absorvância se mantém constante em 0,6. O grafite é altamente transparente nesta faixa.

5.3.2 Óxido de grafite

Figura 56 - UV-vis Óxido de grafite

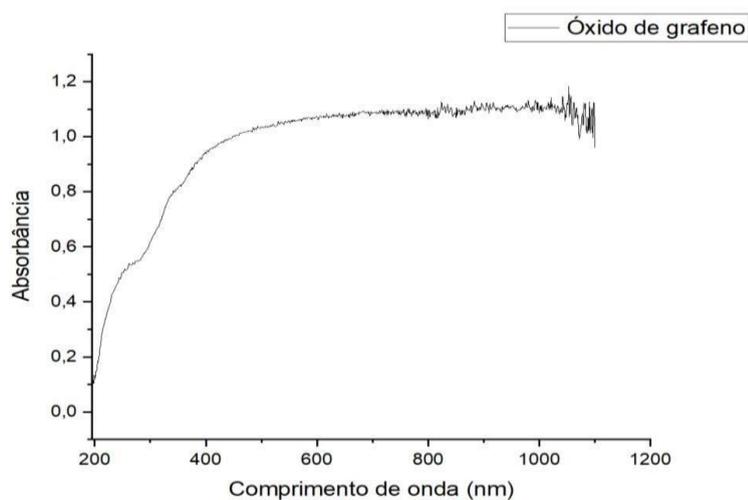


Fonte: Imagem do autor

No espectro UV-Vis do óxido de grafite (Figura 56), pode observar-se a oxidação do grafite com o surgimento bandas de absorção em torno de 230 nm e 303 nm. Além disso quanto maior a intensidade em 303 nm, maior será o grau de oxidação, portanto, essa banda poderia ser utilizada como indicador para estimar grau de oxidação e surgimento de grupos oxigenados.

5.3.2 Óxido de grafeno

Figura 57 - UV-Vis Óxido de grafeno

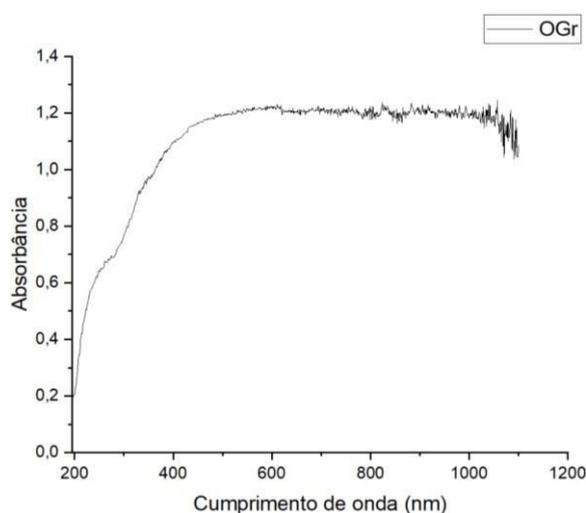


Fonte: Imagem do autor

O espectro UV-vis do GO exibe dois picos característicos, um máximo em 230 nm, correspondendo a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C-C aromáticas, e um ombro em 303 nm é atribuído a transições $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C=O. A banda em 274 nm no espectro é atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C-C aromáticas. À medida que o grafite em flocos é oxidado, átomos de carbono sp^2 são convertidos em átomos com hibridização sp^3 , causando diminuição no tamanho médio das conjugações da rede gráfica identificado na figura 57.

5.3.2 Óxido de Grafeno reduzido

Figura 58 - UV-vis OGr



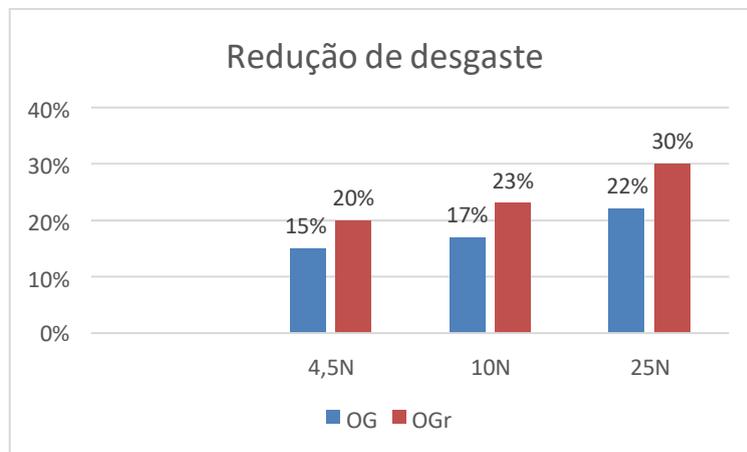
Fonte: Imagem do autor

Os espectros de absorção óptica do OG e OGr se diferenciam em alguns detalhes. Como foi dito na seção anterior o espectro UV-Visível do material de óxido de grafeno mostrou pico característico em 230 nm devido às transições $\pi - \pi$ e um pequeno pico na faixa de 303 nm, observou-se um deslocamento do pico de absorção nos espectros OGr em 266,5 nm confirmando a redução do óxido de grafeno devido à restauração da conjugação eletrônica dentro das nanofolhas de grafeno que mudou de 230 nm para 266,5 nm.

5.4 Análise do teste de desgaste

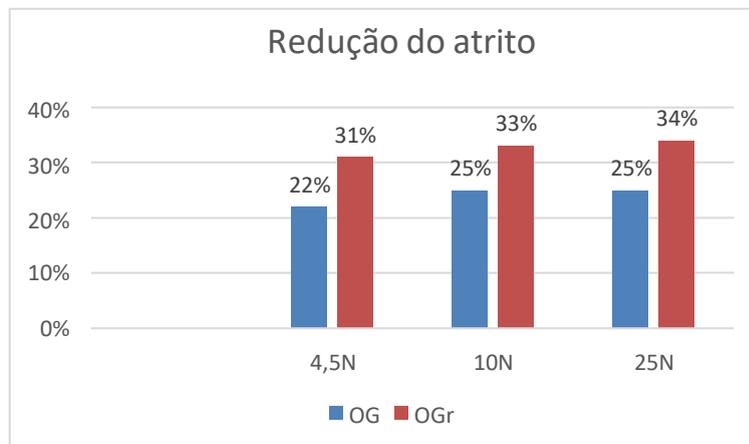
Nesta seção foram abordados os principais resultados obtidos no trabalho. As Tabelas abaixo apresentam a redução média de desgaste e atrito de acordo com a aplicação dos nanoaditivos em relação ao resultado do ensaio sem aditivo.

Figura 59 - Desgaste



Fonte: Gráfico do autor

Figura 60 - Atrito

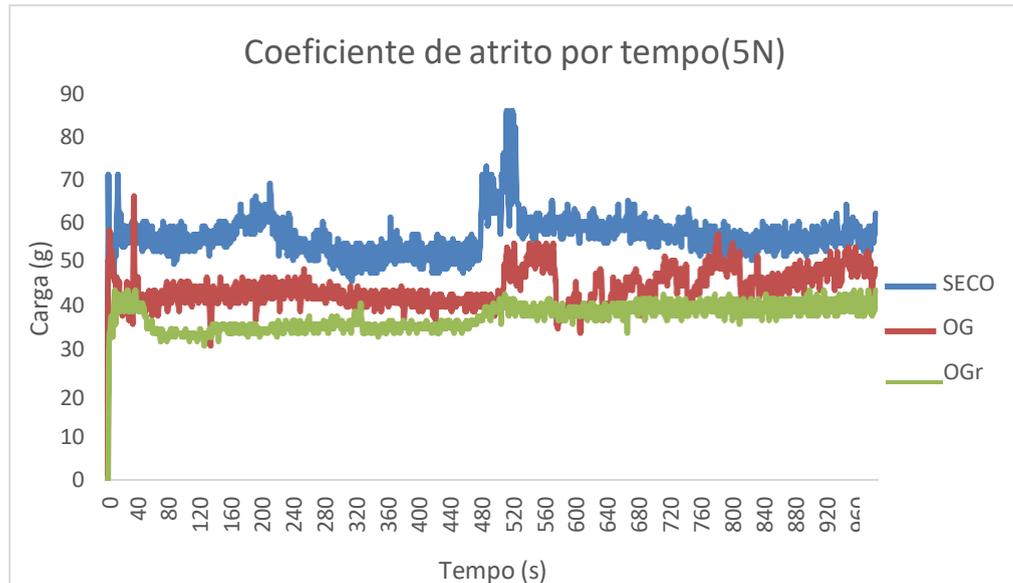


Fonte: Gráfico do autor

As figuras 61 ,62 e 63 ilustram o comportamento da força de atrito ao longo do tempo nos ensaios realizados com lubrificante puro sem aditivos e lubrificante aditivado com óxido de grafeno e OGr. De maneira geral, as curvas correspondentes ao lubrificante aditivado mostram uma notável redução da força de atrito em todos os

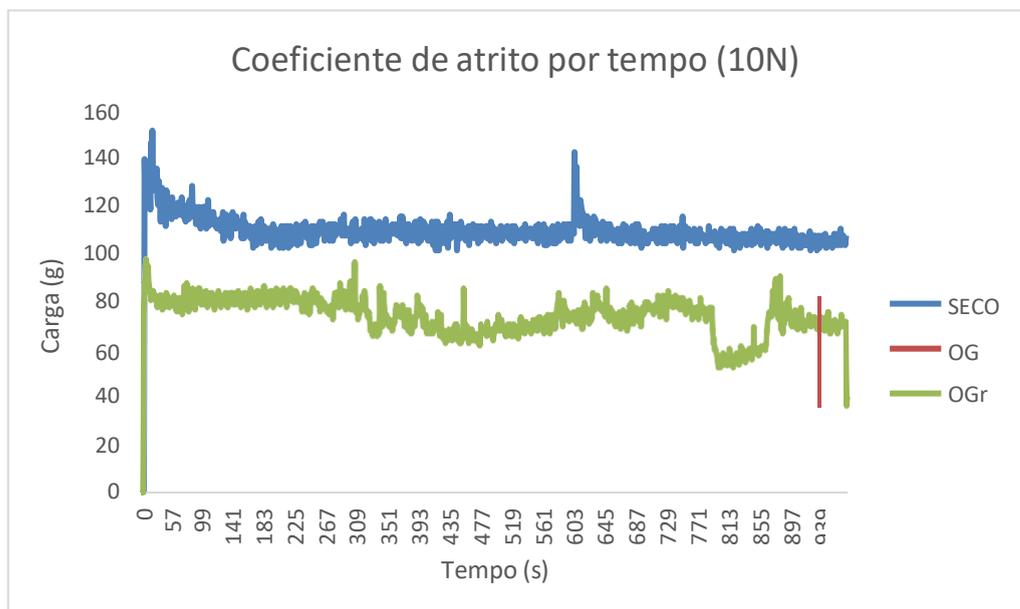
testes. Isso sugere que as nanopartículas presentes no lubrificante têm um impacto significativo na minimização do desgaste das superfícies em atrito, reduzindo a ocorrência de contato direto entre os materiais de aço envolvidos no processo.

Figura 61 - Coeficiente de atrito(5N)



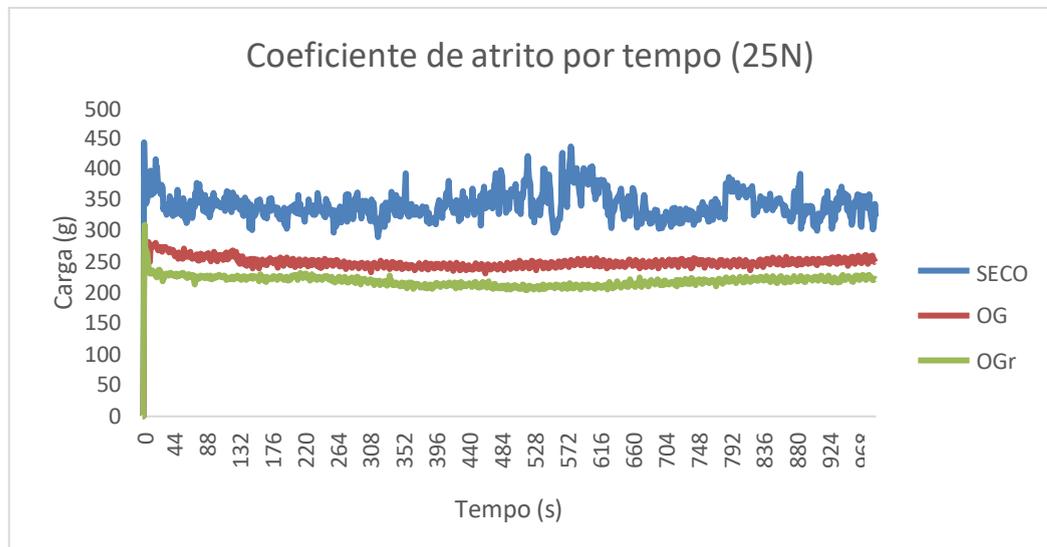
Fonte: Gráfico do autor

Figura 62 - Coeficiente de atrito(10N)



Fonte: Gráfico do autor

Figura 63 - Coeficiente de atrito (25N)



Fonte: Gráfico do autor

Picos de instabilidade estão presentes em todos os testes,. Esses picos se apresentam de forma aleatória, influenciando também nos valores apresentados na redução de atrito. Sua presença pode sugerir o contato metal-metal durante o ensaio, alguma falha na lubrificação naquele período ou mesmo a interferência de partículas de desgaste que retornaram à região de contato disco-pino.

A eficácia do nanoaditivo no lubrificante depende de vários fatores, incluindo a qualidade da redução, a forma como é processado, a dispersão ,as condições de aplicação no teste de desgaste assim como levando a carga e a velocidade que foi realizada nos ensaios.

Para analisar os resultados do gráfico , é importante apontar que os resultados obtidos mostraram que a adição de OG e OGr no lubrificante apresentaram ser um ótimo aditivo para melhorar o desempenho do lubrificante. Como foi dito anteriormente, o grafeno e seus derivados possuem uma alta inércia química, alto limite de escoamento,alta condutividade térmica, forte resistência e uma fácil capacidade de cisalhamento além de ser um material extremamente fino.

Os resultados do experimento foram bastante satisfatórios , o gráfico mostra uma redução sinificativa do atrito na faixa de 22% a 34% dependendo da carga e das condições de ensaios. Vale destacar , que não necessariamente a redução de atrito vão ser iguais em todos os ensaios e com todas cargas e que os resultados poderiam

ser melhores devido a dificuldade de dispersar os aditivos no lubrificante a base parafínica.

Além disso, outro dado interessante evidenciado, foi a diminuição do desgaste com OG e o OGr. Houve uma atenuação dessa deterioração da peça em cerca de 15-30 % comprovando a característica antidesgaste dos derivados de grafeno com uma destaque maior para OGr que obteve um melhor desempenho.

Os nanomateriais à base de grafeno como aditivo lubrificantes possuem um ótimo comportamento tribológico no qual pode ser explicado principalmente pelos seguintes aspectos: formação de tribofilmes, efeito auto-reparador e efeito de rolamento (KONG et al, 2017).

Portanto, óxido de grafeno e o OGr podem adentrar de maneira fácil na interface de fricção e impede o contato de superfícies de fricção por meio de sua estrutura laminada fina, propriedades de autocisalhamento e sua alta área superficial específica. Ele pode ser adsorvido nas superfícies dos materiais de fricção formando um tribofilme robusto protetor e redutor de atrito durante o processo (LIU et al, 2022).

A dispersão do aditivo é um aspecto relevante que vai influenciar diretamente nos resultados. Em concentrações suficientemente baixas, a lubrificação é ineficaz e o atrito/desgaste é dominado pelo óleo base. Em contraste, em concentrações suficientemente mais altas, as folhas de OGr agregam-se no óleo e o fraco deslizamento intercamada característico das folhas de grafeno não é mais ativo para fornecer lubrificação.

A dispersão influencia diretamente nos resultados de desgaste e atrito isso porque no trabalho em questão o OG e OGr não foi totalmente disperso no lubrificante utilizado por causa do tipo de lubrificante usado. No experimento o processo de sonificação mostrou que as amostras tiveram uma dificuldade de homogeneizar no lubrificante e precipitados ficaram em evidências no fundo do recipiente.

Contudo, foi utilizado no trabalho 0,25% de nanoaditivo uma concentração otimizada, o coeficiente de atrito e o desgaste são consideravelmente reduzidos gerando menor resistência ao cisalhamento do tribofilme limite. Além disso, uma concentração mais elevada é responsável pelo espessamento por cisalhamento e colisão entre folhas que pode produzir alto atrito e desgaste (GUPTA et al, 2016). Entretanto, em pequenas concentrações de grafeno, a lubrificação efetiva torna-se fraca devido à escassez de folhas de grafeno e nesta condição a lubrificação é governada principalmente pelo meio lubrificante. Portanto, uma concentração

otimizada como aditivo no lubrificante torna-se uma das questões intrigantes para uma lubrificação eficaz interferindo pontualmente nos resultados.

Para a dispersão em óleo, o óxido de grafeno reduzido (rGO) geralmente é mais adequado do que o óxido de grafeno (GO) não reduzido. Isso ocorre porque o rGO, devido à sua estrutura química parcialmente restaurada em relação ao grafeno puro, tende a ser mais hidrofóbico e menos propenso a formar aglomerados de óleo. (XIE et al; 2018)

O GO é conhecido por ter grupos funcionais altamente oxigenados na sua estrutura, o que o torna mais hidrofílico, ou seja, tem afinidade pela água apresentando alta dispersibilidade em lubrificantes aquosos. Isso pode dificultar sua dispersão eficaz em óleo, pois as moléculas de óleo e água tendem a se separar. Em contraste, o rGO possui menos grupos oxigenados e, portanto, é mais compatível com líquidos não polares, como óleos, isso foi um dos motivos do OGr ter tido um desempenho melhor que o OG nos testes.

Em outras palavras, a interferência dos grupos funcionais do OG é de fato da presença de grupos funcionais de oxigênio na superfície que podem afetar a capacidade de lubrificação. O OGr, com menos desses grupos funcionais, pode ter uma superfície mais favorável para a lubrificação.

Acredita-se que essa diferença surja porque o grafeno oxidado não tem uma cobertura bidimensional tão boa quanto o grafeno, e a presença de oxigênio no óxido de grafeno pode causar corrosão do aço, aumentando assim o desgaste, enquanto o deslizamento entre as camadas de óxido de grafeno garante baixo coeficiente de atrito. Portanto, o coeficiente de atrito comparativamente baixo do óxido de grafeno não fornece uma proteção tão boa contra o desgaste. (BERMAN et al, 2014)

O OGr mantém essa estrutura laminar, o que o torna mais eficaz como lubrificante permite que as camadas deslizem umas sobre as outras com relativa facilidade, reduzindo o atrito em comparação com o óxido de grafeno não reduzido, que ainda contém uma quantidade significativa de grupos oxigenados em sua estrutura. Os grupos oxigenados podem interferir nas propriedades de lubrificação do material, tornando-o menos eficaz (GUPTA et al ; 2017).

Como mencionado anteriormente, o OGr tem uma estrutura mais próxima ao grafeno puro do que o GO, devido ao processo de redução que remove parcialmente os grupos funcionais de oxigênio. Essa estrutura laminar do OGr pode permitir um

melhor deslizamento das camadas, reduzindo o atrito e o desgaste em comparação com o OG.

O processo de redução pode eliminar algumas das impurezas e defeitos estruturais presentes no OG, tornando o OGr mais puro em termos de estrutura. Menos impurezas e defeitos podem resultar em uma superfície mais suave e menos asperezas que podem causar desgaste.

Em resumo, a eficiência do OGr em comparação com o OG como lubrificante em um teste de desgaste pode ser atribuída a uma combinação de fatores, incluindo a estrutura, a composição química, as propriedades de superfície e as condições específicas do teste. É importante analisar esses fatores em detalhes para entender por que o OGr se mostrou mais eficiente neste trabalho.

Depois dos testes de desgaste, os pinos de aço foram submetidos a limpeza com jatos de ar comprimido e, em seguida, pesados utilizando uma balança eletrônica. Na Tabela 1, estão registradas as variações na massa dos pinos após 20 minutos de exposição a três diferentes níveis de carga. Os valores apresentados representam a média obtida a partir das medições e cálculos realizados, considerando também as situações em que a balança não pôde determinar a massa dos pinos e erros de medição $\pm 0,000001$.

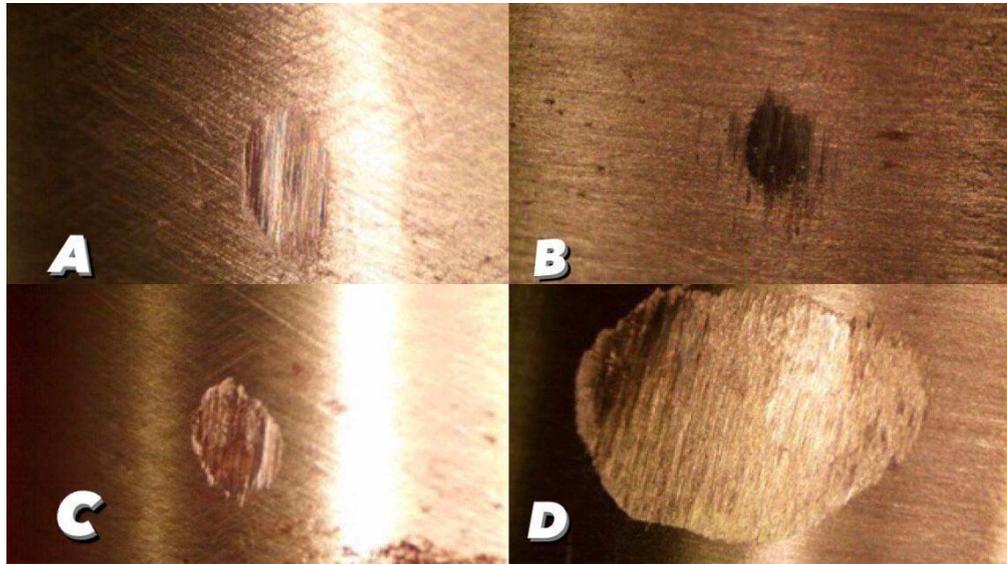
Tabela 1- Perda de massa

PESO	S/ADITIVO	OG	OGr
4,5N	0,00015	0,000127	0,00012
10N	0,00023	0,00019	0,000175
25N	0,0005	0,00039	0,00035

Fonte: Gráfico do autor

As imagens da superfície desgastada nos ensaios sem aditivos e com aditivos podem ser observadas na Figura 64 com auxílio de um microscópio de alta resolução. É possível reparar nas fotos que a superfície do pino sem lubrificante foi mais desgastada e mais profunda em comparação com os aditivados.

Figura 64 - a) sem aditivo; b) sem aditivo; c) aditivado com OG; d) aditivado com OGr



Fonte: Imagem do autor

Marcas de deformação estão presentes nas superfícies dos pinos, sendo mais profundas nos pinos sem aditivo na lubrificação. Em alguns ensaios sem aditivos ocorreu na superfície um tipo de desgaste abrasivo, em contraste com o aditivados, surge uma superfície mais lisa com menos asperezas, irregularidades e menor formação de resíduos pois as nanopartículas agem como uma barreira entre as superfícies de atrito.

5. CONCLUSÃO

As pesquisas mostradas nas referências bibliográficas possibilitaram um ganho de conhecimento para a realização do trabalho de conclusão (TCC-2) na área de engenharia de energia, mais precisamente um estudo do grafeno e sua aplicação em um lubrificante à base parafínico I. Portanto, de acordo com o que foi citado é possível concluir:

- Sua aplicação é vasta sendo possível sua utilização em todas as áreas revolucionando o setor de nanotecnologia e ciência dos materiais. Não menos importante, este trabalho focou no uso do grafeno para indústria de petróleo especificamente no uso de lubrificantes

- Como mostrado alguns resultados na revisão bibliográfica da sua aplicação no setor da indústria do petróleo, conclui-se que sua utilização mostrou ser bastante positiva com resultados surpreendentes e próspero, porém precisa de mais investimentos e pesquisas para sua consolidação.

- A obtenção de grafeno pelo método de Hummers melhorado se mostrou bastante interessante pelos resultados e por manter um mesmo nível de oxidação com as demais formas sem liberar gases tóxicos.

- A caracterização das amostras por meio do FTIR, DRX e UV-Vis do grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido ficou condizente com a literatura.

- É importante salientar que a dispersão do OGr e OG no lubrificante depende de diversos fatores, as amostras não dispersaram de modo efetivo no meio pelo fato do tipo de base lubrificante utilizado e conseqüentemente afetou nos resultados que poderiam ser melhores em outras bases lubrificantes.

- A adição usado neste trabalho de 0,25% g/mL de OGr e OG mostrou ter um resultado anti desgastante e antifricção em relação ao lubrificante puro, isso confirma as propriedades autolubrificantes da família do grafeno. Pesquisas mostram que proporções diferentes utilizadas afetam os resultados, até hoje existem estudos nessa área para determinar uma melhor proporção a usar em lubrificantes e em outros objetos de estudos.

- O óxido de grafeno reduziu cerca de 15%-22% do desgaste e 22%-25% do atrito já o OGr diminuiu respectivamente 20%-30% e 31%-34%, logo o OGr é um aditivo mais eficiente devido possuir menos grupos oxigenados e ter uma melhor

dispersibilidade em óleos ao contrário do OG, entretanto o resultado poderia ser maior se fosse utilizado grafeno puro

REFERÊNCIAS

AHMAD, H.M.etal. Improving the drilling fluid properties using nanoparticles and water-soluble polymers. **OnePitro Jornal**, abr. 2017.,

ALENCAR, E.; SANTANA, D. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO, SUAS APLICAÇÕES E SUA IMPORTÂNCIA PARA O BRASIL. Revista Oswaldo Cruz, São Paulo, ano 4, n.16 out. 2017.

ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 108, n. 12, p. 5014-5034, nov. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr078140f>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

ANDRADE, G. H. **Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. 2009. 144 f. Dissertação de Mestrado - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em:<<http://epqb.eq.ufrj.br/download/previsao-das-propriedades-do-petroleo.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2022.

BANERJEE, A. N. Graphene and its derivatives as biomedical materials: Future prospects and challenges. **Interface Focus**, v. 8, n. 3, abr. 2018. Disponível em:<<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsfs.2017.0056>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

BAYER, R. F. Critérios para especificação de revestimentos anticorrosivos.

ALCOOLbrás, v.41, jan/fev. 2001. Disponível em:<https://www.narus.com.br/_files/ugd/95172b_47ca672f8751467f891a8d63038f2bd5.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2022.

BELEM, J. Grafita. In: PEDROSA-SOARES, A. C.; VOLL, E.; CUNHA, E. C. (org.). **Recursos Minerais de Minas Gerais: Síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais**. Belo Horizonte: companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CONDEMG), 2018. Disponível em: <<http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Grafita.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

BERMAN, D.; ERDEMIR, A.; SUMANT, A. V. Graphene: a new emerging lubricant. **Materials Today Journal**, v. 17, n. 1, p. 31-42, jan. 2014. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113004574>>. Acesso em: 10 nov. 2022.

BINKS, B. P. Particles as surfactants—similarities and differences. **Current opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 1-2, p. 21-41, mar. 2002.

BONACCORSO, F. et al. Graphene photonics and optoelectronics. **Nature Photonics Journal**, v. 4, n. 9, p. 611-622, ago. 2010.

CANO-MARQUEZ, A. G. et al. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. **Nanoletters**, v. 9,n.,p.1527-1533,mai.2009.

CHAN, K. T.; NEATON, J. B.; COHEN, Marvin L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. **Physical Review B**, v. 77, n. 23, p. 235430, jun. 2008.

CHEN, Xinchun; LI, Jinjin. Superlubricity of carbon nanostructures. **Carbon**, v. 158, p. 1-23, 2020.

COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. C. Water desalination across nanoporous graphene. **Nano Letters**, v. 12, n. 7, p. 3602-3608, jun. 2012..

CUI, P. et al. **One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures**. *Chemical Communications*, v. 47, n. 45, p. 12370–12372, 2011.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their properties and Applications**. 1. ed. Elsevier, 1996.

EL-GHAZALY, A.; ANIS, G.; SALEM, H. G. Effect of graphene addition on the mechanical and tribological behavior of nanostructured AA2124 self-lubricating metal matrix composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 95, p. 325-336, abr. 2017.

FENG, C. et al. Performance of coating based on APTMS/GO/Epoxy composite for corrosion protection of steel. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 13, n. 9, p. 8827-8837, ago. 2018.

FRANUS, A.; KONO, F. G.; CARLI, F.; SOARES, P.S. **Emissões atmosféricas no processamento de petróleo e identificação de técnicas de abatimento e controle**. Monografia, Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FU, L. et al. Applications of graphene and its derivatives in the upstream oil and gas industry: A systematic review. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1013, mai.

FUCHS, Jean-Noel; GOERBIG, M. O. Introduction to the physical properties of graphene. **Lecture Notes**, v. 10, p. 11-12, 2008.

GARCIA, I. A. G.; BENÍTEZ, A. P.; VERGARA, E. G. La nueva y sorprendente química Del carbono: Los fulerenos. **Science**. p. 24-28, 1991.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3,p. 183-191, mar. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat1849>>

GENORIO, B. et al. Synthesis of dispersible ferromagnetic graphene nanoribbon stacks with enhanced electrical percolation properties in a magnetic field. **ACS Nano**, v. 6, n. 11, p. 10396-10404, out. 2012.

GUO, X.; MEI, N. Assessment of the toxic potential of graphene family nanomaterials. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 22, n. 1, p. 105-115, mar. 2014.

GUPTA, Bhavana et al. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 45030, 2017.

HOLCZER, K. et al. Alkali-fulleride superconductors: synthesis, composition, and diamagnetic shielding. **Science**, v. 252, n. 5009, p. 1154-1157, mai.1991.

HUMMERS, W. S. J.; OFFERMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 2002. 2.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, nov. 1991. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/354056a0>>.

JIN, Y. et al. Superhydrophobic and superoleophilic polydimethylsiloxane-coated cotton for oil–water separation process: an evidence of the relationship between its loading capacity and oil absorption ability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 175-181, jul. 2015.

KHAN, Umar et al. High- concentration solvent exfoliation of graphene. **Small**, v. 6, n. 7, p. 864-871, 2010.

KIM, F.; COTE, L. J.; HUANG, J. Graphene oxide: surface activity and two-dimensional assembly. **Advanced Materials**, v. 22, n. 17, p. 1954-1958, abr. 2010.

KIRKLAND, N. T. et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier. **Corrosion Science**, v. 56, p. 1-4, mar. 2012.

KONG, Linghui; SUN, Jianlin; BAO, Yueyue. Preparation, characterization and tribological mechanism of nanofluids. **Rsc Advances**, v. 7, n. 21, p. 12599-12609, 2017.

LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, jul. 2008

LI, W.; YANG, Y. J. J. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.18, 24 Avila et al *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, v.3, n.1, p.19-24, abr. 2017. p.1621-1626, 2014

LI, J. et al. Robust superhydrophobic attapulgite coated polyurethane sponge for efficient immiscible oil/water mixture and emulsion separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 40, p. 15546-15553, set. 2016.

LIU, Yanfei et al. Graphene-family lubricant additives: Recent developments and future perspectives. **Lubricants**, v. 10, n. 9, p. 215, 2022.

LIANG, W.; GUO, Z. Stable superhydrophobic and superoleophilic soft porous materials for oil/water separation. **RSC Advances**, v. 3, n. 37, p. 16469-16474, jul. 2013.

LIMA, D. B. de. **Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais**. 2012. 170 f. Tese de Doutorado em Ciências – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012

LIMMER, T.; FELDMANN, J.; DA COMO, E. Carrier lifetime in exfoliated few-layer graphene determined from intersubband optical transitions. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 21, p. 217406, mai. 2013.

LIN, Y.-M. et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. **Science**, v. 327, n. 5966, p. 662-662, fev. 2010

LIU, S. Q. et al. Effect of graphene and graphene oxide addition on lubricating and friction properties of drilling fluids. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 9, n. 4, p. 446-452, abr. 2017

MAK, K. F. et al. Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. **Solid State Communications**, v. 152, n. 15, p. 1341-1349, ago. 2012.

MARGESIN, R.; SCHINNER, F. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, n. 5, p. 650-663, set. 2001.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. 289 f. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MATAR, S.; HATCH, L. F. **Chemistry of petrochemical processes**. Elsevier, 2001.

MATTEVI, C.; KIM, H.; CHHOWALLA, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3324-3334, 2011.

MCCOY, T. M.; POTTAGE, M. J.; TABOR, R. F. Graphene oxide-stabilized oil-in-water emulsions: pH-controlled dispersion and flocculation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 8, p. 4529-4535, fev. 2014.

MENDONÇA, L. H. P. **Grafeno e a sua Produção a Partir da Grafita Natural**. 2018. 47 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Minas) – Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308-1308, jun. 2008.

NAIR, R. R. et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. **Science**, v. 335, n. 6067, p. 442-444, jan. 2012.

NEUBERGER, N.; ADIDHARMA, H.; FAN, M. Graphene: A review of applications in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 152-159, ago. 2018.

NGUYEN, D. D. et al. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. **Energy & environmental science**, v. 5, n. 7, p. 7908-7912, mai. 2012.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, out. 2004

PAIXÃO, G. et al. Estudo da influência de compósitos baseados em óxido de grafeno/fibrilas de nanocelulose na estabilidade de emulsões óleo/água. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, n. 27, p. 1-1, 2019. Trabalho apresentado no XXVII Congresso de Iniciação Científica UNICAMP, Campinas, out. 2019.

PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75-127, out. 2017.

PETERSON, C. H. et al. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. **Science**, v. 302, n. 5653, p. 2082-2086, dez. 2003

PERES, N. M. R. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 3, p. 2673, set. 2010

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: processing, properties and applications**. NP, 2012.

PICKERING, S. U. CXCVI.—Emulsions. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 91, p. 2001-2021, 1907.

POP, E.; VARSHNEY, V.; ROY, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. **MRS bulletin**, v. 37, n. 12, p. 1273-1281, nov. 2012.

POPOV, B. N. **Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems**. Elsevier, 2015.

POPP, J. H. **Geologia Geral**. 7. ed. LCT, 2017.

QIU, L. et al. Preparation and application of superhydrophobic and robust graphene composites oil/water separation material. **Chem. J. Chin. Univ.-Chin**, v. 39, p. 2758-2766, 2018.

RANDVIIR, Edward P.; BROWNSON, Dale AC; BANKS, Craig E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. **Materials Today**, v. 17, n. 9, p. 426-432, 2014.

RAYNER-CANHAM, G.; Overton, T. **Química Inorgânica Descritiva**, 5. ed. LTC, 2015.

ALBERTA ENERGY REGULATOR. **Report 2013-B: Pipeline Performance in Alberta, 1990-2012**. Alberta Energy Regulator, ago. 2013. Relatório

ROCHA-FILHO, R. C. Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular. **Química Nova na Escola**, v. 4, p. 7-11, 1996

RUTTER, G. M. et al. Structural and electronic properties of bilayer epitaxial graphene. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 26, n. 4, p. 938-943, mai. 2008.

S, A. V. **Desalination needs and opportunities in the oil & gas industry**. International Conference on Emerging Water Desalination, 2015.

SANTOS, L. J. dos. et al. Fulereno[C60]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 3, 2010.

SCHWEITZE, P. E.; PHILIP, A. **Paint and Coatings: applications and corrosion resistance**. CRC Press, 2005.

SHIH, Chih-Jen. et al. Understanding the pH-dependent behavior of graphene oxide aqueous solutions: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 235-241, 2012.

SHIRIVER, D.; ATIKINS, P. **Química inorgânica**. 4. ed. Bookman, p.340-244, 2008.

SILVA, A. L. F. da. et al. **Processamento primário de petróleo**. Universidade Petrobras – Escola de Ciências e Tecnologias E&P. Rio de Janeiro, 2007

SIMONS, M. R. Report of offshore technology conference (OTC) presentation. **NACE International oil and gas production**, 2008. Relatório.

SINGHBABU, Y. N. et al. Efficient anti-corrosive coating of cold-rolled steel in a seawater environment using an oil-based graphene oxide ink. **Nanoscale**, v. 7, n. 17, p. 8035-8047, mar. 2015.

SOUZA FILHO, A. G. de.; FAGAM, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

STARTNANO. **Report on Application of Nanotechnology in Petroleum Industry Based on Active Enterprises**. Jan, 2016. Relatório.

SWANNELL, R. P.; LEE, K.; MCDONAGH, M. Field evaluations of marine oil spill bioremediation. **Microbiological reviews**, v. 60, n. 2, p. 342-365, jun. 1996.

TAHA, N. M.; LEE, S. Nano graphene application improving drilling fluids performance. **OnePetro**, 2015. Trabalho apresentado na International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, dez. 2015.

TAMALMANI, K.; HUSIN, H. Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues. **Applied Sciences**, v. 10, n. 10, p. 3389, mai. 2020..

TERRONES, M. Nanotubes Unzipped. **Materials Science**, v. 458, p.845-846, 2009.

TOMA, H. E. **Elementos químicos e seus compostos**. Editora Blucher, 2013. 46 p.

TUTT, L. W.; KOST, A. Optical limiting performance of C60 and C70 solutions. **Nature**, v. 356, n. 6366, p. 225-226, mar. 1992.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane**. VEIL, J. A. et al (autores), jan. 2004.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.

VIROJANADARA, C. et al. Epitaxial graphene on 6 H-SiC and Li intercalation. **Physical Review B**, v. 82, n. 20, p. 205-402, nov. 2010.

WANG, Ben et al. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 336-361, 2015.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 498-504, nov. 2015

YOU, Y. et al. Graphene and graphene oxide for desalination. **Nanoscale**, v. 8, n. 1, p. 117-119, 2016

SI-ZHONG, Y. et al. Bioremediation of oil spills in cold environments: a review. **Pedosphere**, v. 19, n. 3, p. 371-381, jun. 2009.

YANG, S. et al. Surface roughness induced superhydrophobicity of graphene foam for oil-water separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 254- 262, dez. 2017.

YAO, X.; SONG, Y.; JIANG, L. Applications of bio- inspired special wettable surfaces. **Advanced Materials**, v. 23, n. 6, p. 719-734, 2011.

ZHANG, L. et al. Pickering emulsion polymerization of styrene stabilized by the mixed particles of graphene oxide and NaCl. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 22, n. 8, p. 726-737, mar. 2014.

ZHANG, Y. I.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p. 2329-2339, mar. 2013.

ZHAO, L. et al. Tribological properties of graphene as effective lubricant additive in oil on textured bronze surface. **Chinese Journal of Materials Research**, v. 30, n. 1, p. 57-62, 2016..

ZURUTUZA, A.; MARINELLI, C. Challenges and opportunities in graphene commercialization. **Nature nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 730-734, 2014.