



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

Alessandro Eronides de Lima Silva

Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80

Rio de Janeiro

2019

Alessandro Eronides de Lima Silva

Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos sólidos.

Orientador: Prof. José Brant de Campos

Coorientadora: Prof. Cecília Vilani

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Alessandro Eronides de Lima.
Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80 / Alessandro Eronides de Lima Silva. – 2019.
80f.

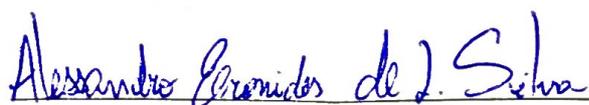
Orientador: José Brant de Campos.
Coorientadora: Cecília Vilani.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

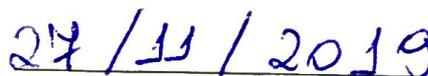
1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 3. Carbono - Teses. 4. Revestimento em metal - Teses. 5. Superfícies (Tecnologia) - Teses. 6. Resistência de materiais - Teses. 7. Aço inoxidável - Teses. I. Campos, José Brant de. II. Vilani, Cecília. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 669.058.4

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

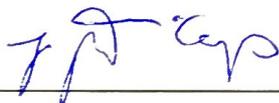
Alessandro Eronides de Lima Silva

Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos sólidos.

Aprovado em 21 de outubro de 2019.

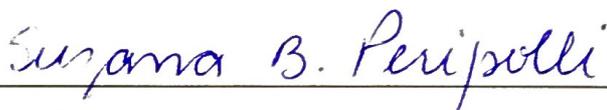
Banca Examinadora:



Prof. Dr. José Brant de Campos (Orientador)
Faculdade de Engenharia Mecânica – UERJ



Prof. Dra. Cecília Vilani (Coorientadora)
Departamento de Química – PUC-RIO



Prof. Dra. Suzana Bottega Peripolli
Faculdade de Engenharia Mecânica – UERJ



Prof. Dr. Juan Lucas Nachez
Faculdade de Física – UFF

Rio de Janeiro

2019

RESUMO

Silva, Alessandro Eronides de Lima. *Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos em aplicações de membranas para permeação de gases em recobrimentos do aço API 5L X80 de Poliuretano*. 2019. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

As pesquisas desenvolvidas no setor de revestimento têm como um dos principais focos a melhoria das propriedades da superfície como a diminuição do desgaste, e maior adesão. Nesse sentido, os nanocompósitos poliméricos têm atraído recentemente grande atenção. A produção de nanocompósitos é mais barata e é possível revestir substratos de aço com um processo simples. Nanocompósitos de grafeno oxidado combinado com polímero tem mostrado ser uma barreira impermeável a gases e líquidos, desta forma tem atraído um interesse particular para aplicações em componentes industriais de petróleo e gás. Em muitos casos, os nanorecobrimentos atuam como uma película protetora que pode prevenir futuros problemas de corrosão e prolongar a vida útil dos dispositivos. Neste trabalho, relatamos a influência da dispersão de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) na matriz do poliuretano para estudos de permeação de gás e de resistência ao atrito em aço inoxidável (X80 API 5L), para endossar seu uso para proteção mecânica e química. Verificamos a influência do uso da ponteira ultrassônica na dispersão dos nanocompósitos de grafeno/poliuretano. As amostras obtidas foram testadas em um sistema de permeação de gases e de análise de resistência ao desgaste. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman. As medições de atrito foram realizadas usando um microtribômetro CTER em uma geometria de contato bola sobre disco usando uma esfera de aço inox como contracorpo. Foi observado através das análises de microscopia que os filmes poliméricos com nanocompósitos dispersos em ponteira ultrassônica apresentaram superfícies livres de aglomerados, ao contrário daquelas amostras que foram sintetizadas a partir de GO e RGO dispersos em ultrassom de bancada. Os testes de atrito mostraram uma redução do COF (coeficiente de atrito) com o grafeno oxidado usando dispersão ultrassônica. Os testes de permeação de gases mostraram que filmes compostos por GO apresentaram uma redução de 19% em relação ao CO₂ e 26% em relação ao N₂. Os filmes modificados com RGO tiveram a permeabilidade reduzida em 13% em relação ao CO₂ e 25% em relação ao N₂.

Palavras-chave: Grafeno oxidado; Grafeno oxidado reduzido; Permeação de gases; Medições de atrito; Dispersão ultrassônica.

ABSTRACT

Silva, Alessandro Eronides de Lima. *Influence of dispersion of GO and RGO on polyurethane nanocomposites to applications of membranes in gas permeation and API 5L steel Coatings*. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The coating industry has been working to improve the surface properties as wear, adhesion and wettability. In this sense, polymer nanocomposites have recently attracted major attention. The nanocomposites production is cheaper and it is possible to coat over steel substrates with a simple step process. The graphene oxide, combined with polymers, has shown an impermeable nanocomposite barrier to gases and liquids and from this perspective it has attracted a particular interest for applications on oil and gas industrial parts. In many cases, nanocoating acts as protective film that may prevent future corrosion problems and extend the devices lifetime. The polymer membranes have a more efficient function than the polymer membranes. In this work, we report the influence of dispersion of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) on polyurethane for gas permeation and friction behavior studies on steel stainless (X80 API 5L), to endorse its use for mechanical and chemical protection applications. We have produced graphene/polyurethane nanocomposites and subsequently dispersed using an ultrasonic tip. The samples obtained have been tested in a permeation analysis system and friction analysis. The samples were studied by scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy. Force atomic microscopy and Raman Spectroscopy. Friction measurements were performed using a CTER micro-tribometer in a ball-on-disk contact geometry using an inox steel ball as counter body. Friction tests showed a reduction in COF (coefficient of friction) with graphene oxide using ultrasonic dispersion. Gas permeation tests showed that films composed by GO had a reduction of 19% in relation to CO₂ and 26% in relation to N₂. The modified films with RGO had the permeability reduced by 13% in relation to CO₂ and 25% in relation to N₂.

Keywords: Graphene oxide; Reduced graphene oxide; Gas permeation; Friction measurements; Ultrasonic dispersion.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo suporte que me deram ao longo de toda a vida.

Agradeço ao Professor José Brant pela orientação no desenvolvimento da presente pesquisa.

Agradeço a Professora Cecília Vilani pelos conhecimentos compartilhados e acompanhamento experimental.

Agradeço ao Professor Lucas Nachez por disponibilizar seu laboratório para parte da pesquisa.

Agradeço a professora Suzana Peripolli pelo direcionamento da linha de pesquisa no início do mestrado.

Agradeço ao Dr. Eric Cardona por compartilhar seus conhecimentos nesta linha de pesquisa.

Agradeço ao Engenheiro Laert Ferreira por todo suporte na construção de equipamentos eletrônicos para aquisição de dados.

Agradeço aos Professores e alunos integrantes do laboratório Van de Graff pelo o acolhimento.

Agradeço aos amigos Alex, Rodrigo, Adão, Anderson, Daniel e William pela companhia ao longo de toda a pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Artigos e patentes com a palavra grafeno no título no título entre 2004 e 2015. Adaptado de [8].	15
Figura 2 - Fracionamento de uma solução utilizando permeação por membrana. Adaptado de [14].	20
Figura 3 - Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas. Adaptado de [14].	21
Figura 4 - Mecanismo de sorção-difusão em membranas densas. Adaptado de [14].	23
Figura 5- Diagrama de permeabilidade x seletividade de membranas poliméricas em relação CO ₂ e N ₂ .	25
Figura 6 - Soluções com coloração alterada devido a diferentes tamanhos de partículas de seleneto de cádmio. Adaptado de [26].	28
Figura 7 - Ponteira ultrassônica Unique modelo DES500.	37
Figura 8 - Esquema do método de fabricação de membranas de grafeno com poliuretano sem utilizar ponteira ultrassônica.	38
Figura 9 - Esquema do método de fabricação de membranas de grafeno com poliuretano utilizando ponteira ultrassônica.	39
Figura 10 - Espectrômetro Raman NTegra Spectra Van der Graff, do departamento de física, PUC-Rio.	42
Figura 11 - Microscópio óptico do fabricante Zeiss, modelo Axio Scope A1, laboratório Van der Graff, PUC-Rio.	43
Figura 12 - MEV-FEG JSM-7100F (JEOL), laboratório Nanofab, departamento de engenharia mecânica, UERJ.	43
Figura 13 - Amostras no porta-amostras preparadas para caracterização no MEV.	44
Figura 14 - AFM acoplado ao espectrômetro Raman NT-MDT (laboratório Van der Graff, Puc-Rio)	45
Figura 15 - Desenho esquemático do experimento de permeação de gases.	46
Figura 16 - Amostra de preparada para o ensaio no tribômetro.	48

Figura 17 - Circuito analógico (amarelo) e Placa DSP (verde).....	51
Figura 18 (a e b) - DSP e circuito de conversão de sinal, software de aquisição e transdutor de pressão acoplado a célula de permeação.....	52
Figura 19 - Curva dp/dt, membrana de silicone com CO ₂ , pressão de entr 1,4 bar	53
Figura 20 - Espectro Raman GO/PU.....	54
Figura 21 - Espectro Raman RGO/PU	55
Figura 22 - (a) amostra de GO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, e (b) amostra de GO com PU utilização da ponteira ultrassônica. Aumento de 50x. 56	
Figura 23 - (a) amostra de GO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, (b) amostra de GO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento 100x.	56
Figura 24 - (a) amostra de RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, e (b) amostra de RGO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento 50x. .	57
Figura 25 - (a) amostra de RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, (b) amostra de RGO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento de 100x. 57	
Figura 26 - GO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, 1000x.	59
Figura 27 - GO com PU com ponteira ultrassônica, 1000x.	59
Figura 28 - RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, 1000x.	60
Figura 29 - RGO com PU com utilização da ponteira ultrassônica, 1000x.	60
Figura 30 - Topografia da amostra de GO/PU disperso sem ponteira ultrassônica.	61
Figura 31 - Topografia da amostra de GO/PU disperso sem ponteira ultrassônica.	62
Figura 32 - Topografia da amostra de GO/PU disperso com ponteira ultrassônica.	63
Figura 33 - Topografia da amostra de RGO/PU disperso sem ponteira ultrassônica.	64
Figura 34 - Topografia da amostra de RGO/PU disperso com ponteira ultrassônica.	64
Figura 35 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra GO/PU (sem ponteira ultrassônica).	65
Figura 36 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra GO/PU (com ponteira ultrassônica).	66

Figura 37 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra RGO/PU (sem ponteira ultrassônica).....	66
Figura 38 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra RGO/PU (com ponteira ultrassônica).....	67
Figura 39 - Permeabilidade média das amostras ensaiadas com Gás CO ₂	68
Figura 40 - Permeabilidade média das amostras ensaiadas com Gás N ₂	69
Figura 41 - Seletividade das membranas ensaiadas CO ₂ /N ₂	71
Figura 42 - Curvas de coeficiente de atrito das amostras x tempo.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações de compósitos poliméricos. Adaptado de [11].....	18
Tabela 2 - Principais técnicas de fabricação de grafeno. Adaptado de [35].....	33
Tabela 3 - Conjunto de amostras produzidas.....	40
Tabela 4 - Espessuras das amostras ensaiadas no sistema de permeação de gases.....	41
Tabela 5 - Permeabilidades ao CO ₂ das membranas ensaiadas.....	68
Tabela 6 - Permeabilidades ao N ₂ das membranas ensaiadas.....	69
Tabela 7 - Seletividade das amostras em relação ao CO ₂ e N ₂	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GO	Grafeno Oxidado
RGO	Grafeno Oxidado Reduzido
PU	Poliuretano
THF	Tetrahidrofurano
PDMS	Dimetil polissiloxano
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
UFF	Universidade Federal Fluminense
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
DSP	Processador de sinal digital
CO ₂	Dióxido de Carbono
N ₂	Dinitrogênio
MFA	Microscópio de Força Atômica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

J	Fluxo de Transferência do Componente
D	Coeficiente de Difusão
$d\mu/dx$	Gradiente de potencial Químico
p_{i0}	Pressão de alimentação
p_{if}	Pressão do lado permeado
e	Espessura
P	Permeabilidade
α	Seletividade
dp/dt	Taxa variação da pressão do permeado em relação ao tempo

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
Motivação da pesquisa.....	14
Escolha do tema.....	15
Objetivo da Pesquisa	16
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1. Aplicações industriais de compósitos poliméricos.....	18
1.2. Membranas Poliméricas.....	19
1.2.1. Membranas em processos de permeação de gases.....	22
1.2.2. Seletividades de membranas poliméricas ao CO ₂ e N ₂	25
1.3. Revestimentos a base de compósitos poliméricos.....	26
1.4. Nanomateriais	27
1.4.1. Classificação de nanomateriais.....	29
1.4.2. Grafeno e principais técnicas de síntese.....	30
1.4.3. Dispersão do grafeno em nanocompósitos poliméricos	33
2. MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.1. Materiais.....	35
2.2. Procedimentos experimentais	36
2.3. Síntese das amostras.....	36
2.3.1. Amostras para permeação de gases.....	37
2.3.2. Amostras para ensaio de tribologia	40
2.3.3. Determinação da espessura das amostras para ensaio de permeação de gases.....	41
2.4. Caracterização das amostras.....	41
2.4.1. Espectroscopia Raman	42
2.4.2. Microscopia óptica.....	42
2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	43
2.4.4. Microscopia de Força Atômica	44
2.4.5. Metodologia de Análise quantitativa da dispersão do GO e RGO no poliuretano	45

2.5.	Experimento de permeação de gases.....	46
2.6.	Ensaio de permeação de gases	47
2.7.	Ensaio de coeficiente de atrito dos revestimentos.....	47
3	RESULTADOS.....	50
3.1.	Recuperação da bancada de testes.....	50
3.1.1.	Calibração da bancada de testes.....	50
3.1.2.	Sistema de aquisição de dados.....	51
3.1.3.	Validação do experimento.....	53
3.2.	Análise de dispersão do grafeno.....	53
3.2.1.	Caracterizações do espectrômetro Raman.....	54
3.2.2.	Caracterizações do microscópio óptico.....	55
3.2.3.	Caracterizações do MEV.....	58
3.2.4.	Caracterizações do AFM.....	60
3.2.5.	Análise quantitativa da dispersão do GO e RGO.....	65
3.3.	Ensaio de permeação de gases	67
3.4.	Ensaio de tribologia.....	71
4	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS ..	73
4.1.	Conclusões.....	73
4.2.	Sugestões de trabalhos futuros.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75

INTRODUÇÃO

Motivação da pesquisa

A nanotecnologia é reconhecida como um dos campos de pesquisa mais promissores do século 21. O início da pesquisa em nanotecnologia e nanociência foi a mais de 40 anos, no entanto, foi nas últimas décadas que houve os maiores avanços desta tecnologia em várias áreas do conhecimento. Novos materiais estão sendo desenvolvidos rapidamente para uso em aplicações de tecnologia da informação, bioengenharia, energia e meio ambiente, etc. [1]. Dentre os novos nanomateriais descobertos, destaca-se o grafeno, suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas abrem possibilidades de aplicações em diversas áreas da engenharia [2].

Nanocompósitos referem-se a todos os tipos de materiais com adição de nanomateriais com o objetivo de melhorar suas propriedades dependendo da sua aplicação. Especificamente, polímeros que são reforçados com partículas que têm pelo menos uma das dimensões na faixa de tamanho nanométrico são denominadas nanocompósitos poliméricos [3].

A utilização de nanocompósitos poliméricos, em aplicações destinadas a reduzir o consumo de energia em diferentes processos industriais, vem sendo abordada na literatura nas últimas décadas. Como por exemplo, em membranas para separação e recuperação de gases [4] e em revestimentos de tubulações de águas profundas [5].

Membranas poliméricas vem sendo utilizadas para separação e recuperação de gases como alternativas aos processos industriais convencionais, como a destilação criogênica, devido ao seu baixo consumo de energia, baixo custo e baixa manutenção. O aumento da seletividade de determinados gases foi observado com o incremento de nanomateriais em membranas poliméricas [6].

Revestimentos de compósitos poliméricos em dutos de petróleo têm objetivo de proteger contra o ambiente corrosivo, entretanto a ação do desgaste abrasivo nestas tubulações diminui a vida útil destes materiais. Nanocompósitos poliméricos podem aumentar a resistência ao desgaste e promover aumento da vida útil destes revestimentos [7].

Escolha do tema

O grafeno é um nanomaterial que tem despertado grande interesse em diversas aplicações de engenharia devido as suas excelentes propriedades, físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Nos últimos anos, houve um grande aumento de número de publicações envolvendo o tema grafeno, como mostra a Figura 1.

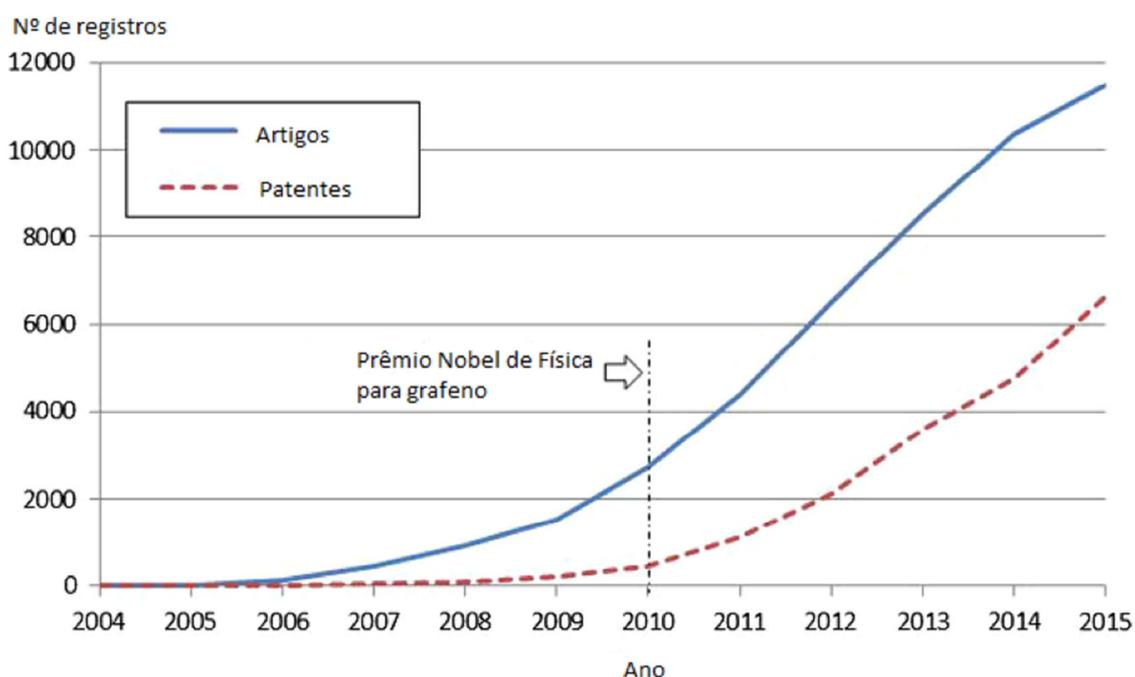


Figura 1 - Artigos e patentes com a palavra grafeno no título no título entre 2004 e 2015. Adaptado de [8].

Estudos recentes relataram melhora na seletividade de membranas introduzindo grafeno na sua matriz polimérica, como apresentado no trabalho de YOO e et al (2017) [9]. Romani e colaboradores (2018) verificaram um ganho de resistência ao desgaste em revestimentos poliméricos com o uso do grafeno como reforço nanométrico [10]. Este trabalho visa empregar o grafeno com reforço nanométrico em matriz de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e revestimentos sobre o material metálico.

Objetivo da Pesquisa

O emprego do grafeno em compósitos poliméricos, requer uma boa dispersão deste nanomaterial na matriz polimérica afim de obter um novo material com propriedades homogêneas em toda sua extensão.

Este trabalho tem o objetivo de: avaliar a dispersão de grafeno oxidado e de grafeno oxidado reduzido em matriz de poliuretano utilizando a ponteira ultrassônica; analisar o comportamento da permeabilidade e seletividade em aplicações em membranas densas para sistemas de permeação de gases; verificar um possível incremento na resistência ao desgaste em aplicações de revestimento sobre material metálico.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver um sistema de aquisição de dados a fim de tornar funcional a bancada experimental de testes de permeação de gases.
- Avaliar a eficiência da ponteira ultrassônica para dispersão do grafeno oxidado (GO) e do grafeno oxidado reduzido (RGO) em matriz de poliuretano quando comparada a agitação magnética através das

técnicas de Espectroscopia RAMAN, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA).

- Sintetizar membranas de poliuretano com grafeno (GO e RGO) e verificar a influência da dispersão em sistemas de permeação de gases.
- Produzir revestimentos de poliuretano com grafeno (GO e RGO) depositados sobre o aço API 5L X80 (alta resistência e baixa liga) e avaliar o coeficiente de atrito.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A dispersão de nanomateriais em matriz polimérica é um fator importante para obtenção de nanomembranas poliméricas e nanorevestimentos poliméricos. Neste capítulo serão apresentados os conceitos e definições de membranas poliméricas, principais revestimentos poliméricos, conceitos de nanomateriais, grafeno e as principais técnicas de dispersão de nanomateriais em nanocompósitos.

1.1. Aplicações industriais de compósitos poliméricos

A necessidade de atender aos requisitos da indústria e, ao mesmo tempo, reduzir custos levaram ao desenvolvimento dos compostos poliméricos. São produtos envolvendo o uso de enchimento ou reforços na matriz polimérica a fim de melhorar determinadas propriedades (massa, força, durabilidade, rigidez, etc.) em relação ao polímero puro. Atualmente existem aplicações de compósitos poliméricos em praticamente todas as áreas da indústria, como exemplificado na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações de compósitos poliméricos. Adaptado de [11]

Indústria	Aplicações de compósitos poliméricos
Aeronaves/ Militares	Superfícies de controle e vigas de piso (Boeing 767); Estabilizador horizontal F-16, Casco, painéis de acesso dorsal e carenagem de vanguarda.
Eletrodomésticos	Peças de ar condicionado, peças internas de lava-louças interiores, bases de máquinas e caixas.
Equipamentos sujeitos a corrosão	Tanques de gasolina, tubos e acessórios de plástico reforçado; pavimentos para produtos químicos.

Elétrico/ Eletrônico	Cabo de fibra ótica; antena parabólica e antena, coberturas de proteção, postes de luz, isolantes elétricos.
Transporte Marinho	Veleiro, barco a motor, armário militar revestido com plástico reforçado.
Transporte terrestre	Peças de corpo exterior, suspensões, chassis, pisos de carga, para-choques, eixos de transmissão, molas de chumbo e componentes subterrâneos.
Separação petroquímica	Membranas poliméricas, microfiltração.

1.2. Membranas Poliméricas

A área de pesquisas relacionadas a polímeros recentemente atraiu muita atenção para o campo da tecnologia de separação. A variedade das estruturas e propriedades químicas de polímeros abre a possibilidade de criar diferentes membranas para aplicações especiais como purificação de água e separação de gases [12].

Uma membrana pode ser definida com uma barreira seletiva de fases, permitindo a passagem total ou parcial de uma determinada fase e bloqueando totalmente ou parcialmente a outra fase. Portanto, membranas são utilizadas em aplicações que tenham como objetivo separar um meio do outro. Processos de separação por membranas são caracterizados, pela utilização de uma força motriz que proporcione transporte de matéria seletiva e separação de componentes [13,14]. A Figura 2 ilustra um sistema alimentado por duas fases e a separação das fases pelo permeado através da membrana e concentrado (não permeado).

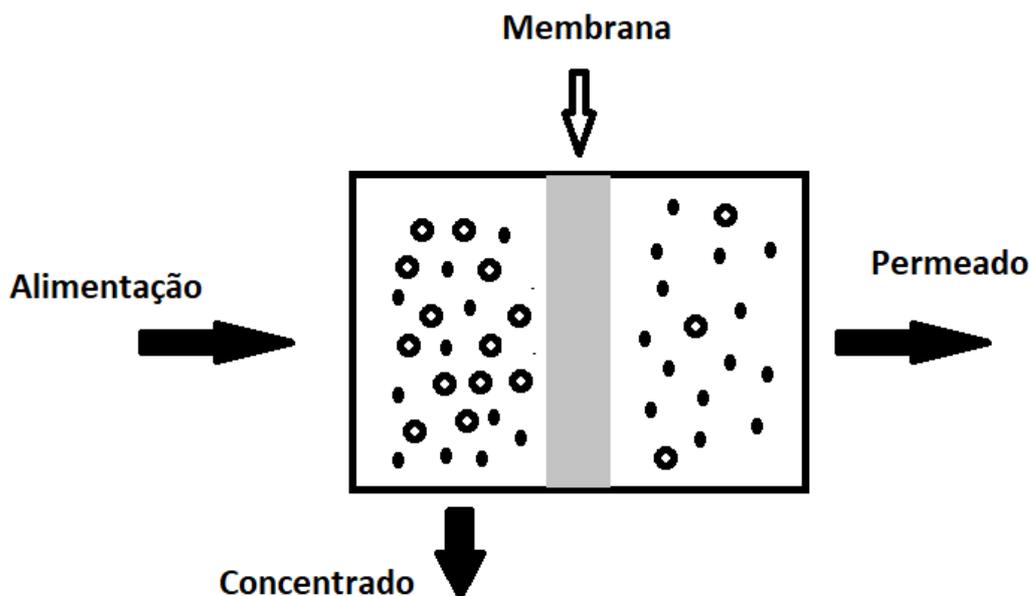


Figura 2 - Fracionamento de uma solução utilizando permeação por membrana.
Adaptado de [14].

Existem vários tipos de materiais de membrana, tais como materiais inorgânicos (cerâmica, metais, carbonos), materiais orgânicos (misturas de borracha, vidro e polímero). Devido aos altos custos para obter membranas inorgânicas e porosas diversos estudos têm como foco a modificação de polímeros para criar produtos sintéticos. As membranas poliméricas são baratas e podem ser fabricadas em larga escala [15]. A aplicação de membranas poliméricas como barreira seletiva para separação de gases abrange diversos setores da indústria, como por exemplo, a petroquímica e alimentícia. As membranas utilizadas para a separação de gases são as membranas densas e anisotrópicas [16].

Em relação às características físicas, as membranas podem ser densas ou porosas, isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas porosas são utilizadas em aplicações associadas à microfiltração. Membranas densas e anisotrópicas são utilizadas, por exemplo, em aplicações de separação gases.

Membranas isotrópicas possuem mesmo aspecto morfológico em toda sua espessura, enquanto as anisotrópicas podem possuir uma camada fina e mais fechada passando por uma região mais porosa (suporte poroso). Quando

a membrana anisotrópica tem o suporte poroso e a camada fina do mesmo material é dita como integral, caso contrário é dito como composta. A Figura 3 exemplifica os tipos de membranas citados.

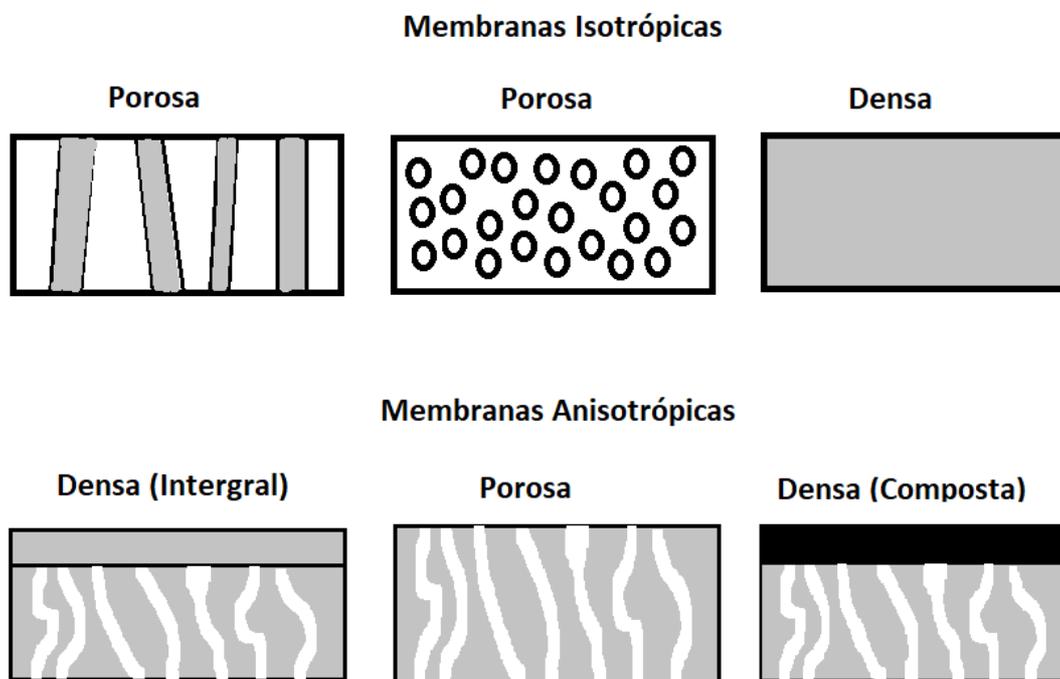


Figura 3 - Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas. Adaptado de [14].

Os principais parâmetros de uma membrana são as características morfológicas e propriedades de transporte. Em relação à morfologia, as membranas porosas podem ter diferentes distribuições de tamanho de poros, porosidade na superfície e espessura.

A seletividade, em uma membrana porosa, ocorre devido a diferenças de tamanho de poros em relação ao meio permeado. Em membranas densas, a seleção ocorre por diferenças de difusibilidade ou permeabilidade promovendo fluxo preferencial de um determinado meio, neste tipo de membrana a força motriz para separação é a diferença de pressão, como por exemplo, nos casos de permeação de gases e vapores [14].

1.2.1. Membranas em processos de permeação de gases

Atualmente, a tecnologia de separação de gás por membrana tornou-se uma das tecnologias mais empregadas na indústria por apresentar vantagens em relação às técnicas clássicas como as de destilação criogênica, absorção e adsorção, sendo sua aplicação dependente de análise econômica e viabilidade técnica [14].

Entre as vantagens da utilização das membranas para separação de gases, destacam-se: a flexibilidade operacional, fácil produção em larga escala, baixos custos operacionais, design compacto e alta qualidade do produto [15].

A separação de gases por membranas poliméricas depende do material empregado e de sua estrutura. Os fatores que determinam o tipo de membrana apropriada para separação de determinados gases são: a seletividade, a permeabilidade e o tempo de degradação da membrana [14].

Neste tipo processo, permeação de gases, a força motriz é o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado. Quando se trata de membranas densas o transporte do gás permeado segue as seguintes etapas, respectivamente: solubilização das moléculas pelo lado de maior pressão, difusão no interior da membrana e posterior dessorção para o lado de menor pressão parcial. A Figura 4 a seguir, demonstra o mecanismo de sorção e dessorção em sistemas de permeação de gases.

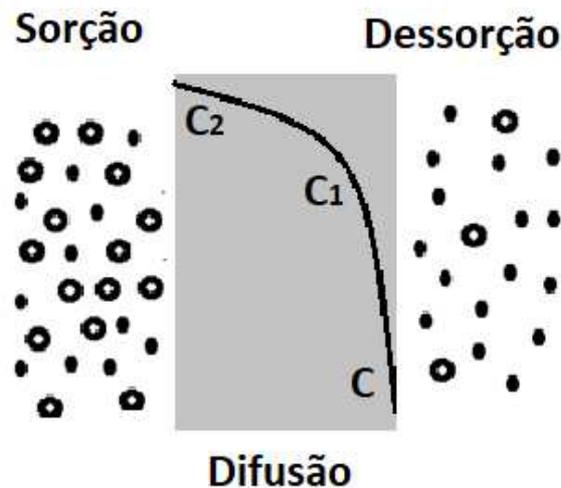


Figura 4 - Mecanismo de sorção-difusão em membranas densas. Adaptado de [14].

O equacionamento dos processos de separação de membranas densas é desenvolvido a partir da chamada de lei de difusão de Fick, representada pela equação (1), onde J_i é a taxa de transferência do componente i , ou fluxo, e $d\mu_i / dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i . O termo D_i é chamado de coeficiente de difusão (cm^2) e é uma medida da mobilidade das moléculas individuais [16].

$$J_i = -D_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

De maneira simplificada, o fluxo do componente i em membranas densas pode ser representado pela equação 2 .

$$J_i = D_i S_i \cdot \frac{(p_{i0} - p_{if})}{e} \quad (2)$$

Onde

S_i é o coeficiente de sorção do componente i na superfície da membrana

p_{i0} é a pressão de operação do lado da alimentação de gases,

p_{if} é a pressão do permeado e,

e é a espessura da membrana

O termo $D_i S_i$ é definido como permeabilidade P_i , logo:

$$J_i = P_i \frac{(p_{i0} - p_{if})}{e} \quad (3)$$

A equação anterior é utilizada para determinação do fluxo de um gás em uma determinada membrana de acordo com as considerações utilizadas. Ou seja, existe um gradiente de concentração na membrana e a sorção de um elemento na membrana é proporcional à sua atividade na fase gasosa adjacente [17].

A equação que determina a permeabilidade de uma membrana a um determinado gás pode ser obtida manipulando a equação (3), desta forma, obtém-se a seguinte expressão:

$$P_i = \frac{J_i e}{(p_{i0} - p_{if})} \quad (4)$$

A seletividade α de uma membrana a determinados gases **a** e **b** pode ser obtida pela razão entre os valores de permeabilidade destes gases.

$$\alpha_{ab} = \frac{P_a}{P_b} \quad (5)$$

A seletividade e a permeabilidade podem ser alteradas com aplicação de nanopartículas na síntese de membranas poliméricas para permeação de gases. Pesquisas recentes indicam desempenho superior quando se deseja

aumento na seletividade de determinados gases com introdução de nanopartículas no compósito polimérico original [18].

1.2.2. Seletividades de membranas poliméricas ao CO₂ e N₂

Em 1991, Lloyd M. Robeson elaborou diagramas de permeabilidade e seletividade de diversas membranas poliméricas produzidas na literatura. O diagrama o mede o desempenho permeabilidade versus seletividade e estabelece o conceito de “*upper-bond*” que é o limite superior desempenho das membranas [19].

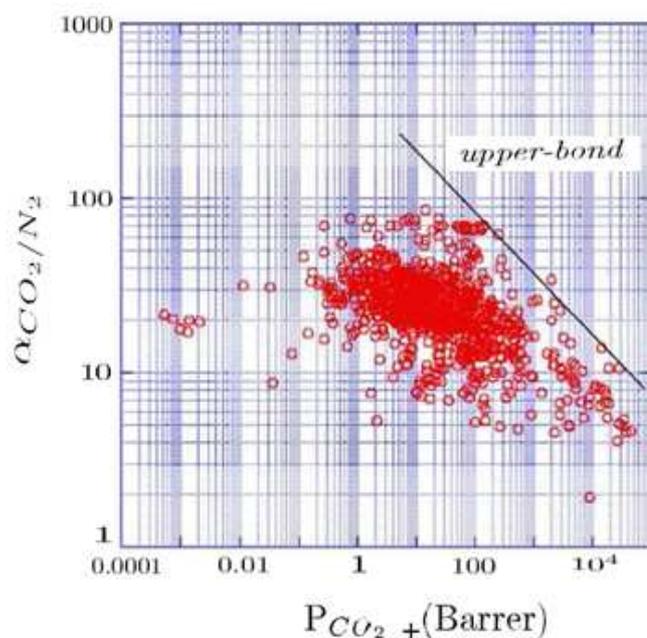


Figura 5 – Diagrama de permeabilidade x seletividade de membranas poliméricas em relação CO₂ e N₂

O diagrama da Figura 5 estabelece que as membranas poliméricas com os maiores valores de seletividade α_{CO_2/N_2} têm permeabilidades de CO₂

menores. É importante que as membranas, além de promoverem boa separação do CO₂, tenham bons valores de permeabilidade para que exija um menor tempo no processo. Membranas mistas, ou seja, com mais de uma fase (geralmente polímeros e partículas) podem ter seu desempenho melhorado [18].

1.3. Revestimentos a base de compósitos poliméricos

Polímeros aplicados como revestimento de metais para proteção contra a corrosão e ao desgaste vêm sendo utilizados em diversos setores da indústria. Na indústria do petróleo, por exemplo, tubulações flexíveis são utilizadas em larga escala como meio de condução de petróleo. Revestimentos de materiais poliméricos têm alta resistência à corrosão e flexibilidade de movimentação.

Para formação dos revestimentos são necessários dois componentes básicos. O aglutinante (compósito polimérico) responsável pela formação do revestimento e um líquido volátil (solvente) que adequa a viscosidade do revestimento e é evaporado após a aplicação. O termo revestimento é abrangente e englobam tintas, vernizes, esmaltes e lacas [20].

Tubulações submersas em geral são protegidas contra a corrosão por recobrimentos de alta espessura (até 400 mm). O mecanismo básico de proteção é por barreira entre o metal e o meio corrosivo. Para esta aplicação são desejadas características como: aderência ao tubo, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência à acidez e sais, boa flexibilidade, durabilidade.

Os principais revestimentos poliméricos empregados são:

- Esmalte de alcatrão e hulha
- Espuma rígida de poliuretano
- Fitas plásticas
- Polietileno extrudado
- Tintas à base de epóxi

- Polipropileno extrudado

A tribologia pode prever os comportamentos físicos empregados em sistemas mecânicos, como por exemplo, resistência ao desgaste. Portanto, para analisar o comportamento de revestimentos poliméricos é necessário compreender a aplicação da tribologia relacionada ao atrito e ao desgaste, a qual inclui estudos sobre o coeficiente de atrito, taxa de desgaste e durabilidade do filme. O tribômetro é o equipamento utilizado para medir propriedades de atrito e desgaste [21].

Diversas pesquisas comprovam a eficácia da utilização de nanopartículas nos revestimentos poliméricos para proteção ao desgaste por atrito em dutos de petróleo. Nanopartículas na matriz polimérica são responsáveis pela redução do desgaste, devido ao aumento de dureza em relação ao polímero puro [22].

Estudos utilizando nanopartículas de sílica em revestimentos a base de epóxi, foram comparadas em relação à resistência ao desgaste com o polímero puro. Os resultados indicaram maior resistência ao desgaste, assim como menor coeficiente de atrito, nas amostras com utilização de nanopartículas de sílica [23].

A utilização de grafeno como proteção ao desgaste do aço foi alvo de estudos recentemente. Amostras de aço com grafeno crescido na superfície pela técnica de deposição de vapor químico foram comparadas com aço puro. Os resultados demonstraram uma diminuição no coeficiente de atrito nas amostras cobertas pelo nanomaterial [10].

1.4. Nanomateriais

Nanomateriais começaram a ser rastreados na década de 1980, o termo foi usado para definir partículas em que ao menos uma de suas dimensões esteja no intervalo de 1 a 100 nanômetros. Na década de 1990 foi estabelecida a nanotecnologia como ciência dos nanomateriais. A nanotecnologia abrange

uma ampla gama de conteúdos desde a tecnologia de fabricação de nanomateriais até a aplicação de nanomateriais em vários setores da indústria [24].

O grande interesse no estudo e desenvolvimento de nanomateriais é devido a diferentes propriedades que o material exibe em escala “nano” quando comparada a escala “macro”. Dois principais fatores influenciam na mudança de propriedade do material quando o mesmo se encontra em escala nano: fatores relacionados à superfície e confinamento quântico.

O material à medida que vai diminuindo de tamanho apresenta maior relação de área sobre o volume, em escala nanométrica há um aumento de átomos próximo da superfície, tornando-o mais reativo, com isso pode ser alterado o ponto de fusão do material, por exemplo. O efeito quântico está relacionado às nanopartículas com dimensões de poucos nanômetros, ou seja, devido ao tamanho se aproximar ao atômico, espectros de energia são quantizados e dependem do tamanho da partícula [6]. Um exemplo de alteração de propriedade do material é mostrado na Figura 6, a qual demonstra variação na cor de uma solução de seleneto de cádmio devido a diferentes tamanhos de partículas utilizadas.



Figura 6 - Soluções com coloração alterada devido a diferentes tamanhos de partículas de seleneto de cádmio. Adaptado de [25]

1.4.1. Classificação de nanomateriais

A classe de nanomateriais é extremamente ampla porque pode incluir todos os materiais existentes, desde que sejam compostos por um componente em nanoescala ou exibir uma das dimensões na nanoescala. Os nanomateriais são normalmente divididos quanto ao número de dimensões que não estão em escala nanométrica, e são classificados em: 0-D (nanopartículas), 1-D (nanofios, nanotubos), 2-D (nanofilmes e nanorevestimentos), ou 3-D (bulk).

Nanomateriais 0-D exibem todas as dimensões em escala nanométrica, portanto o número 0 se refere à quantidade de dimensões acima dos 100 nm. Nesta categoria são enquadradas as nanopartículas. Estes nanomateriais apresentam seguintes características:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Monocristais ou policristais;
- Compostos de um único elemento ou por múltiplos elementos;
- Exibe várias formas e morfologias;
- Soltos ou incorporados a uma matriz;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

Nanomateriais 1-D apresentam uma dimensão fora da escala nanométrica, nesta classe se enquadram os nanotubos e nanofios. Apresentam as seguintes características:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Monocristais ou policristais;
- Quimicamente puros ou impuros;
- Independentes ou introduzidos em uma matriz;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

Nanomateriais 2-D apresentam duas dimensões acima de 100nm e exibem formas semelhantes a placas. Nesta classe estão incluídos nanofilmes, nanorecobrimentos e nanocamadas. Suas principais características são:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Produzidas com composições químicas distintas;
- Usadas com uma camada única ou em uma estrutura de multicamadas;
- Depositadas sobre um substrato;
- Inserida em uma matriz; e
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

Nanomateriais 3-D apresentam todas as dimensões em escala “macro”, são considerados nanomateriais por possuírem carga nanométrica em sua matriz. Nesta classe podem ser enquadrados, por exemplo, os nanocompósitos poliméricos. Apresentam as seguintes características:

- Estruturas amorfas ou cristalinas;
- Quimicamente puros ou impuros;
- Materiais compósitos;
- Compostos por múltiplas camadas nanométricas;
- Materiais metálicos, cerâmicos ou polímeros.

1.4.2. Grafeno e principais técnicas de síntese

A descoberta de novos nanomateriais possibilitou o desenvolvimento de diversas aplicações na área de engenharia. O carbono ganhou destaque no campo da nanotecnologia por ser um elemento químico abundante e por apresentar diferentes propriedades mecânicas em função do seu arranjo atômico. Nanotubos de carbono, por exemplo, com excelentes propriedades mecânicas e ópticas trouxeram um grande interesse no estudo de materiais a base de carbono.

Em 2004, Geim e Novoselov conseguiram obter uma monocamada atômica de carbono, o grafeno, e em 2010 ganharam o prêmio Nobel pela descoberta científica [26]. O método utilizado para obtenção desse novo material foi pela esfoliação mecânica do grafite através de uma fita adesiva, e assim, deram início aos primeiros estudos experimentais das propriedades do grafeno. [27].

O grafeno é formado por uma camada bidimensional de carbono, exibindo uma estrutura cristalina formada por um plano de átomos em um arranjo hexagonal com elétrons hibridizados em estados sp^2 . Sendo assim, o grafeno é considerado a estrutura básica que forma outros materiais de carbono, como fulerenos e nanotubos de carbono.

Devido a ser um material bidimensional, o grafeno apresentou propriedades, associadas à cristalinidade e estrutura eletrônica nunca antes encontradas em outros materiais, destacando-se: a excelente condutividade elétrica, alta resistência mecânica, transparência óptica e estabilidade térmica. Devido suas propriedades o grafeno pode ter diversas aplicações como: transistores de efeito de campo, dispositivos fotovoltaicos, receptores de elétrons e luz absorventes, supercapacitores e sensores.

Após a descoberta do grafeno foram criadas diferentes técnicas para realizar a síntese do grafeno, a esfoliação mecânica, primeiro método de obtenção de folhas isoladas de grafeno, é pouco reprodutível e pouco eficiente para produção em larga escala e inviável para aplicações tecnológicas. Os métodos mais utilizados para obtenção do grafeno são: esfoliação mecânica do crescimento epitaxial de carbeto de silício, deposição química de vapor (CVD) e oxidação química do grafite.

No grafeno obtido a partir do crescimento epitaxial utilizando carbeto de silício ocorre sublimação do silício e a formação de grafeno pelo carbono depositado sobre a superfície de carbeto de silício. O processo ocorre em vácuo ou em atmosfera inerte. Essa técnica, não possibilita o crescimento do grafeno em regiões maiores da amostra, abrindo a possibilidade aplicação na indústria de semicondutores. [28]

No processo de deposição química de vapor CVD (“Chemical Vapor Deposition”), descoberto em 2009, os hidrocarbonetos do vapor são separados

devido à alta temperatura e são absorvidos para a superfície do substrato. Durante o processo de resfriamento, o carbono é expulso para superfície produzindo um filme de grafeno sobre o material. O primeiro substrato utilizado no método CVD foi o níquel, porém a produção de grandes áreas com monocamada de grafeno se torna inviável. O crescimento de grandes áreas de grafeno foi possível a partir da utilização do cobre como substrato [29].

O grafeno produzido pelo método CVD sobre o substrato de cobre possibilitou o crescimento de grafeno em larga escala, explorando propriedades como: transparência, elevada condutividade elétrica e flexibilidade. Abriu-se a possibilidade de aplicações em campos de engenharia relacionados a filmes condutores e transparentes para tela sensíveis ao toque, supercapacitores, etc.

Além do método CVD, a obtenção do grafeno também se popularizou pela produção a partir da oxidação do grafite. Inicialmente o grafeno oxidado (GO) foi obtido pelo método Hummers que consiste em realizar a oxidação do grafite utilizando ácidos e oxidantes fortes, como KMnO_4 , NaNO_3 e H_2SO_4 . Em seguida, foi criado o método Hummers modificado, o qual utiliza maior concentração de KMnO_4 e mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, apresentando melhor rendimento, preservando a maior parte dos planos de átomos de carbono [30].

As propriedades do grafeno oxidado (GO) são diferentes do grafeno cristalino devido ao processo oxidativo que distorce a rede sp^2 do grafite. Dentre as diferenças de propriedades, destaca-se a condutividade, enquanto o grafeno cristalino é um supercondutor, o grafeno oxidado apresenta características próximas a de um material isolante. Apesar de o grafeno oxidado apresentar diferenças em relação ao grafeno cristalino, existem diversas aplicações de engenharia deste material, como por exemplo, em: supercapacitores [31], biossensores [32] e nanomembranas [33].

Métodos de redução do grafeno oxidado são utilizados para recuperar parte das propriedades no processo de oxidação, os quais eliminam grande parte dos grupos funcionais, e obtêm-se o óxido de grafeno reduzido (RGO), contendo ainda alguns grupos funcionais. A tabela 2 compara as vantagens e desvantagens das principais técnicas de fabricação do grafeno.

Tabela 2 - Principais técnicas de fabricação de grafeno. Adaptado de [34].

Método	Esfoliação mecânica	Redução Química	Crescimento epitaxial em SiC	CVD em metais
Tamanho	10~100 μm	Acima de 6"	Abaixo de 4"	Acima de 6"
Mobilidade	Alta	Baixa	Alta	Alta
Transferência	Sim	Sim	Não	Sim
Aplicação	Não	Sim	Pouca	Sim
Produção em larga escala	Não	Sim	Sim	Sim

1.4.3. Dispersão do grafeno em nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos são materiais que combinam uma matriz polimérica com enchimento de nanomateriais (reforço nanométrico). O objetivo é da síntese de um novo material com propriedades melhoradas, em relação ao polímero puro, devido à adição de nanomateriais. A matriz tem a função de dispersar o reforço nanométrico quando tensionada e transferir os esforços para o enchimento nanométrico. As propriedades do nanocompósitos como, por exemplo: dureza; e resistência à corrosão são influenciadas pela dispersão do reforço nanométrico [35].

Os principais métodos para fabricação de nanocompósitos poliméricos são: mistura por dissolução, mistura por fusão e polimerização in situ [31]. Na mistura por dissolução, utiliza-se um solvente para criar uma solução orgânica com o polímero acrescentando o nanomaterial para ser disperso, em seguida há a evaporação do solvente e precipitação do nanocompósito. No método de mistura por fusão, o polímero é fundido e em seguida é acrescentado o reforço nanométrico. No processo de polimerização in situ o nanomaterial é adicionado no reator durante a síntese polímero.

Diferentes métodos de síntese foram desenvolvidos para a preparação de nanocompósitos poliméricos com grafeno. Um grande desafio na preparação de amostras está na dispersão e homogeneização do grafeno na matriz polimérica.

O grafeno quando misturado a um polímero tende a se manter unido por forças de atração de várias naturezas físicas e químicas. As forças de atração devem ser superadas para desaglomerar e dispersar o grafeno no meio líquido [36]. Dentre as tecnologias utilizadas para dispersar nanomateriais, destaca-se a agitação por ponteira ultrassônica [33].

O efeito da dispersão pela ponteira ultrassônica está relacionada à cavitação localizada, onde ocorre em campos sonoros intensos. A cavitação forma microbolhas que crescem se tornam instáveis e implodem, isto provoca picos de temperatura e micro jatos que exercem tensão mecânica nos objetos de sua vizinhança, desta forma os aglomerados se fragmentam. As intensidades de tensão locais que atuam sobre partículas em um campo cavitacional são governadas principalmente pela solução da amostra. Porém a frequência de eventos de tensão é função da intensidade do campo sonoro [37].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os materiais utilizados no experimento de permeação de gases e no ensaio de tribologia, assim como suas especificações, estão listados a seguir:

- Grafeno Oxidado.

O Grafeno Oxidado (GO) utilizado foi produzido pelo o laboratório Van der Graff, obtido pelo método Hummers [38].

- Grafeno oxidado reduzido.

Grafeno Oxidado Reduzido (RGO) foi produzido pelo laboratório Van der Graff. A obtenção se deu pelo o processo de expansão do GO por 30 min a 200 °C dentro de uma estufa;

- Poliuretano (PU).

PU do fabricante BASF (nome comercial: Ellastolan[®] PU 85A10). Ellastolan PU 85A10 é composto de copolímeros em bloco com segmento suave alternado com base em tetrahidrofurano e segmento duro à base de 4,4 metilenodifenildiisocianato e 1,4 butanodiol, sem a adição de plastificantes;

- Solvente Tetrahidrofurano (THF).

O solvente THF utilizado do fornecedor Vetec[®], o qual tem composição C₄H₈O e peso molecular de 72,11g/mol;

- Aço API 5L X80

O substrato utilizado para ensaios de tribologia foi aço API 5L X80, que tem em sua composição 97,0% em peso de ferro, 1,9% em peso de manganês, 0,3% Sílicio, 0,06% em carbono e outros componentes em pequenas concentrações;

- Gases para ensaio de permeação.

O ensaio de permeação de gases foi realizado com seguintes gases:

- 1) Gás Nitrogênio (N_2), fornecido pela empresa Linde Gases, grau de pureza de 99,9%; e
- 2) Gás Dióxido de Carbono (CO_2) fornecido pela empresa Linde gases grau de pureza de 99,9%.

2.2. Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais foram divididos em: síntese de amostras para o sistema de permeação de gases e para revestimento sobre o aço; caracterização das amostras; experimento de permeação de gases; ensaios de permeação de gases; e ensaios de tribologia.

2.3. Síntese das amostras

Nesta etapa, foram produzidas diferentes amostras, utilizando poliuretano, grafeno oxidado, e grafeno oxidado reduzido, para aplicações de membranas densas em permeação de gases e de revestimentos sobre o substrato de aço. A técnica utilizada para a formação do compósito foi a da

evaporação do solvente, que constitui na dissolução do poliuretano no solvente tetrahidrofurano (THF), espalhando a solução em uma superfície plana para posterior evaporação do solvente em atmosfera inerte em relação à solução.

A ponteira ultrassônica marca Unique modelo DES500, 500 watts de potência, ilustrada na figura 7, pertencente ao Laboratório Van der Graff, PUC-rio, foi utilizada para avaliar seu efeito na dispersão do grafeno no poliuretano em comparação a agitação magnética.



Figura 7 - Ponteira ultrassônica Unique modelo DES500.

2.3.1. Amostras para permeação de gases

As membranas para sistemas de permeação de gases são do tipo densas e foram produzidas através de duas metodologias, uma utilizando apenas agitação magnética para dispersar o grafeno e a outra utilizando ponteira ultrassônica. Foram fabricados 5 tipos de amostras: PU sem grafeno; PU com GO sem utilizar a ponteira ultrassônica; PU com RGO sem utilizar ponteira ultrassônica; PU com GO utilizando a ponteira ultrassônica; e PU com RGO utilizando a ponteira ultrassônica. Para amostras com grafeno foi utilizada a concentração de 0,5% desse material. O método de fabricação de membranas sem ponteira ultrassônica segue as seguintes etapas:

- 1) Dissolução do poliuretano no solvente THF em agitação magnética (150 rpm) por 24 horas.
- 2) Acréscimo do grafeno para concentração estabelecida.
- 3) Agitação magnética por 24 horas.
- 4) Espalhamento da amostra sobre lâmina de vidro com espessura controlada.
- 5) Amostra é colocada em superfície saturada em THF por 24h para formação da membrana e em seguida é retirada do vidro.

A figura 8 esquematiza as etapas deste método.

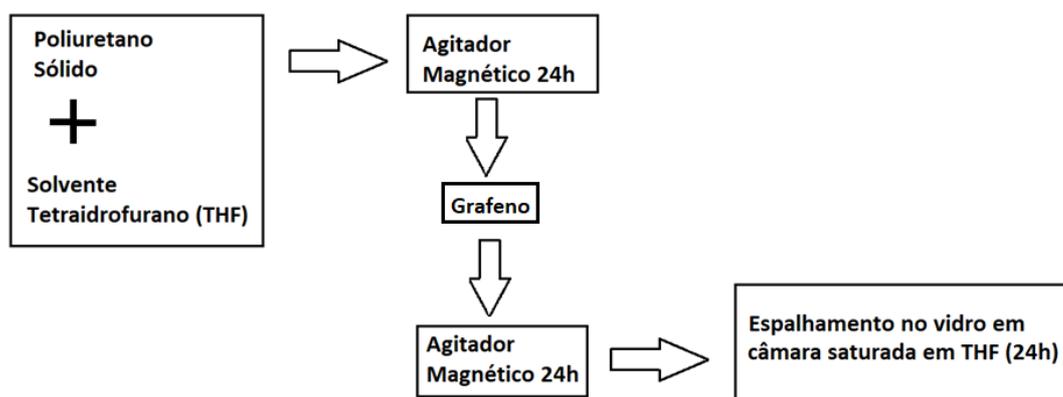


Figura 8 - Esquema do método de fabricação de membranas de grafeno com poliuretano sem utilizar ponteira ultrassônica.

O método de fabricação de membranas utilizando ponteira ultrassônica para dispersar o GO e o RGO segue as seguintes etapas:

- 1) Dissolução do poliuretano no solvente THF em agitação magnética (150 rpm) por 24 horas.
- 2) Misturação de grafeno com THF utilizando a ponteira ultrassônica em 60% de sua potência máxima durante 9 minutos.
- 3) Acréscimo da mistura de grafeno com THF a solução com poliuretano.
- 4) Agitação magnética por 24 horas.
- 5) Espalhamento da amostra sobre lâmina de vidro com espessura controlada.
- 6) Amostra é colocada em superfície saturada em THF por 24h para formação da membrana e em seguida é retirada do vidro.

A figura 9 esquematiza as etapas deste método.

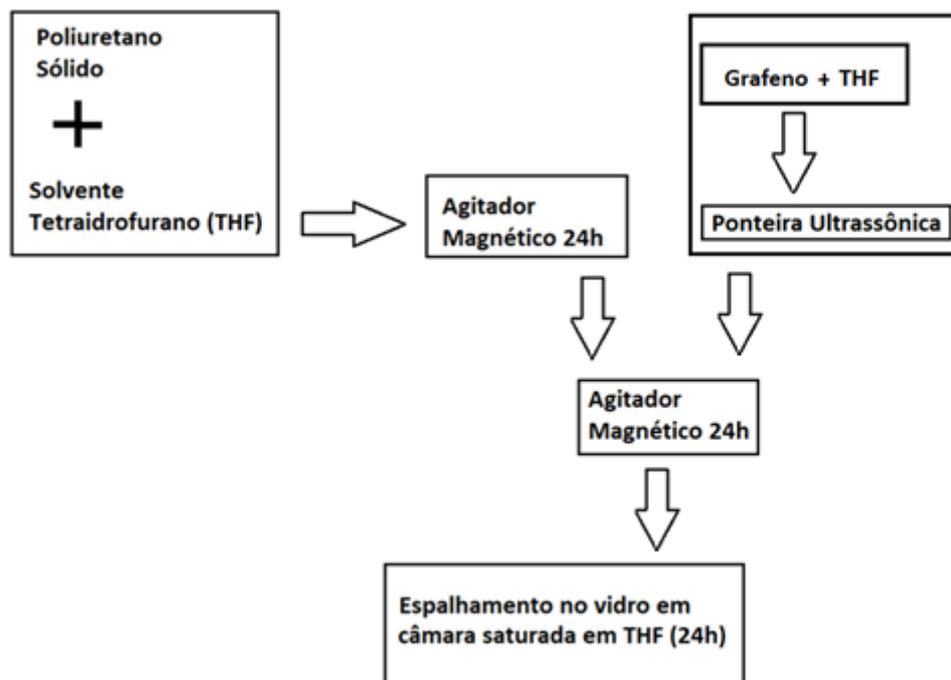


Figura 9 - Esquema do método de fabricação de membranas de grafeno com poliuretano utilizando ponteira ultrassônica.

2.3.2. Amostras para ensaio de tribologia

As amostras para ensaios de tribologia foram feitas de forma semelhante às amostras para o sistema de permeação nas primeiras etapas, a distinção está na etapa de espalhamento da amostra para formação do revestimento sobre o aço. Para a formação do revestimento sobre o aço, o espalhamento seguiu a as seguintes etapas:

- Corte dos substratos de aço API 5L X80 para obter volumes e áreas iguais.
 - 1) Inserção dos substratos em 5 recipientes de mesma forma e volume.
 - 2) Espalhamento controlado sobre o aço API 5L X80 (previamente polidos) das 5 soluções com volumes iguais nos 5 recipientes.
 - 3) Depósito das amostras em superfície saturada de THF até a formação do revestimento sobre o aço.

Tabela 3 - Conjunto de amostras produzidas

	Amostra	% de grafeno na matriz de PU	Ponteira ultrassônica
Amostras para ensaio de permeação	1	0	Sem ponteira
	2	0,5% GO	Sem ponteira
	3	0,5% RGO	Sem ponteira
	4	0,5% GO	Com ponteira
	5	0,5% RGO	Com ponteira
Amostras depositas no substrato de aço X80	6	0	Sem ponteira
	7	0,5% GO	Sem ponteira
	8	0,5% RGO	Sem ponteira
	9	0,5% GO	Com ponteira
	10	0,5% RGO	Com ponteira

2.3.3. Determinação da espessura das amostras para ensaio de permeação de gases

As amostras produzidas em forma de membranas para serem utilizadas no experimento de permeação de gases tiveram suas espessuras determinadas através de um micrômetro antes de serem ensaiadas. Foram conferidos 5 pontos por amostra e adotado o valor médio com padrão para determinação da permeabilidade. A tabela 4 mostra os valores médios das espessuras encontradas para amostras ensaiadas com CO₂ e com N₂.

Tabela 4 - Espessuras das amostras ensaiadas no sistema de permeação de gases

	Amostra	Espessura (mm) (ensaio com CO ₂)	Espessura (mm) (ensaio com N ₂)
Amostras para ensaio de permeação	1	0,046 ± 0,005	0,045 ± 0,004
	2	0,032 ± 0,004	0,035 ± 0,004
	3	0,044 ± 0,004	0,049 ± 0,005
	4	0,036 ± 0,003	0,029 ± 0,002
	5	0,035 ± 0,003	0,045 ± 0,004

2.4. Caracterização das amostras

As amostras de poliuretano com grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido com utilização, ou sem utilização, da ponteira ultrassônica foram caracterizadas por espectroscopia Raman para verificar a presença de grafeno nas amostras. A análise de dispersão do grafeno nas amostras foi realizada pela microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A microscopia de força atômica foi utilizada para avaliar possíveis diferenças de topografia.

2.4.1. Espectroscopia Raman

Neste trabalho, foi utilizado o Espectrômetro Raman do laboratório Van der Graff, do departamento de física, PUC-Rio, modelo NTegra Spectra, configuração Upright, fabricante NT-MDT, equipado com laser azul com comprimento de onda 473 nm, figura 10.



Figura 10 - Espectrômetro Raman NTegra Spectra Van der Graff, do departamento de física, PUC-Rio.

2.4.2. Microscopia óptica

O emprego deste tipo de microscópio não possibilita observar a estrutura do grafeno, porém é possível avaliar a formação de aglomerados nos casos de GO e RGO mal dispersos na matriz polimérica. O microscópio óptico utilizado para visualizar as amostras de grafeno disperso em poliuretano foi do fabricante Zeiss, modelo Axio Scope A1 pertencente ao laboratório Van der Graff do departamento de física, PUC-Rio, figura 11.



Figura 11 - Microscópio óptico do fabricante Zeiss, modelo Axiolab A1, laboratório Van der Graff, PUC-Rio.

2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os nanocompósitos fabricados em matriz de poliuretano foram caracterizados pelo microscópio MEV-FEG modelo JSM-7100FT do fabricante JEOL, do laboratório Nanofab da UERJ, figura 12, para avaliar a dispersão do grafeno em ampliações maiores que as produzidas que o microscópio óptico.



Figura 12 - MEV-FEG JSM-7100F (JEOL), laboratório Nanofab, departamento de engenharia mecânica, UERJ.

As amostras foram colocadas no porta amostra, ilustrado na figura 13, com um adesivo condutor e foram submetidas a aceleração de feixe de elétrons de 0,5 KV. As distâncias de trabalho que possibilitaram melhores imagens foram compreendidas entre 3,9 mm e 5,2 mm. As imagens foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundários.



Figura 13 - Amostras no porta-amostras preparadas para caracterização no MEV.

2.4.4. Microscopia de Força Atômica

As amostras produzidas neste trabalho foram analisadas pelo AFM, figura 14, acoplado ao espectrômetro Raman NT-MDT modelo NTEGRA SPECTRA, pertencente ao laboratório Van der Graff, PUC-Rio.

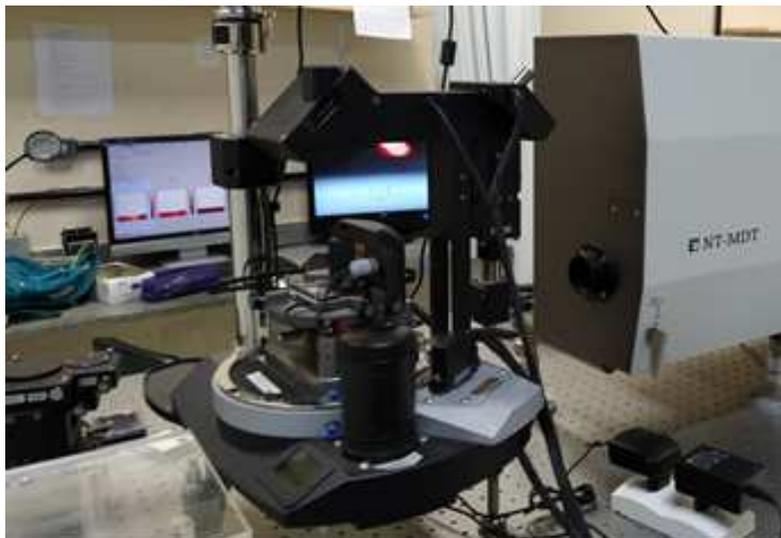


Figura 14 - AFM acoplado ao espectrômetro Raman NT-MDT (laboratório Van de Graff, Puc-Rio)

2.4.5. Metodologia de Análise quantitativa da dispersão do GO e RGO no poliuretano

O método utilizado para realizar a análise quantitativa da dispersão do GO e RGO no poliuretano foi por meio de um algoritmo de processamento de imagens implementado no software Matlab. A rotina foi desenvolvida pelo o pesquisador Cristian Potosi da COPPE na UFRJ e têm as seguintes etapas: seguinte:

- Estabelecer o contraste necessário entre os aglomerados e o restante da matriz binarizando a imagem nos valores máximos ou mínimos da intensidade para cada pixel (preto e branco).
- Inverter as cores, de modo que o fundo seja completamente escuro e os aglomerados brancos.
- Identificar o contorno dos aglomerados a partir da mudança na intensidade entre o fundo e os aglomerados.
- Identificar o a posição do centroide, e as dimensões dos eixos maior e menor de cada objeto.

- Calcular o diâmetro equivalente a partir da média entre os eixos para cada objeto.
- Introduzir o fator de escala entre as dimensões pixel/milímetros a partir da resolução da imagem e a escala subministrada pelo microscópio.
- Exportar os dados e realizar o histograma da distribuição de tamanho para cada amostra.

2.5. Experimento de permeação de gases

O aparato experimental empregado para realizar testes de permeabilidade de membranas em sistemas de permeação de gases é uma bancada constituída de duas linhas de alimentação de gases, regulador de pressão e válvula de alimentação da célula de permeação. A célula de permeação, onde é colocada a membrana, é constituída de uma válvula para alívio de pressão e um transdutor de pressão ligado ao sistema de aquisição de dados. A figura 15 mostra o modelo esquemático do aparato experimental.

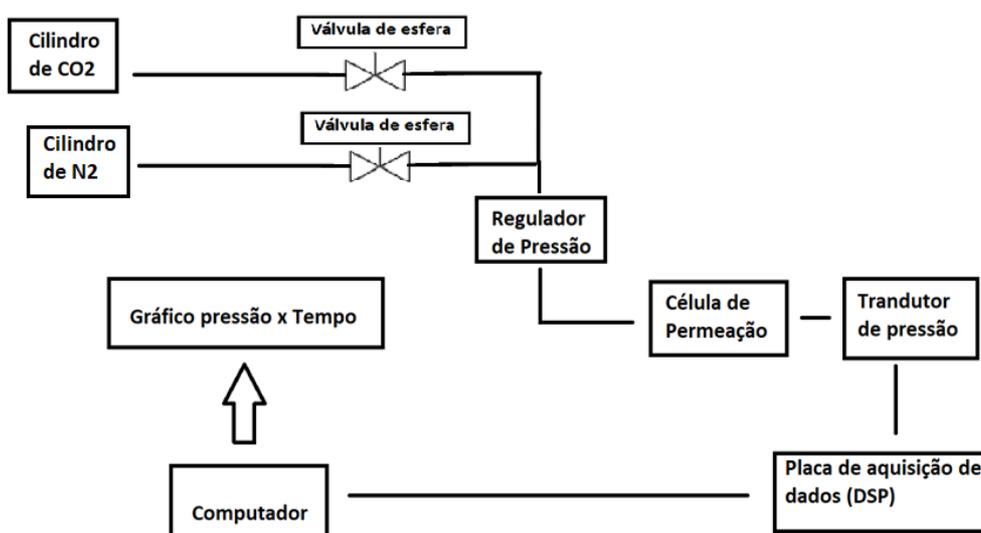


Figura 15 - Desenho esquemático do experimento de permeação de gases.

Para realizar os ensaios de permeação de gases foi necessário recuperar a bancada de testes, para isso foram levantadas curvas de calibração do transdutor de pressão e realizado aprimoramento no sistema de aquisição de dados.

2.6. Ensaios de permeação de gases

O ensaio de permeação de gases tem o objetivo de verificar diferenças na permeabilidade das membranas conforme o método empregado na síntese (com ponteira ultrassônica ou apenas agitação magnética). Os gases utilizados para os ensaios foram o CO₂ e N₂, a pressão padronizada na alimentação da célula de permeação foi de 4 bar.

Os testes de permeabilidade das membranas fabricadas foram realizados na bancada de permeação de gases. Para o cálculo das permeabilidades das membranas foi necessário previamente determinar a área da membrana permeada e o volume da célula de permeação.

A área da membrana permeada foi determinada pela medição através de um paquímetro. O diâmetro interno do o-ring, o qual veda a célula de permeação e fica em contato membrana, permitie a passagem do gás pela a sua área interna, onde o valor da área de permeação encontrado foi de 59 mm².

O volume foi medido introduzindo água com pipeta de precisão na célula de permeação; uma seringa foi utilizada para retirar o ar da célula ar e preencher toda a célula com água, em seguida foi o procedimento repetido 10 vezes e calculado a média dos volumes obtidos. O volume encontrado foi de 4,575 ml com um desvio 0,075 ml.

2.7. Ensaios de coeficiente de atrito dos revestimentos

As amostras produzidas e depositadas sobre o aço API X80 foram submetidas a ensaios de tribologia. Nessa etapa, foi realizada análise comparativa da influência da dispersão do grafeno com a utilização da ponteira ultrassônica na resistência ao desgaste. Os revestimentos fabricados e depositados sobre o aço API X80 foram compósitos de poliuretano com grafeno oxidado e poliuretano com grafeno oxidado reduzido, ambas fabricadas pelos dois métodos, utilizando a ponteira ultrassônica e sem utilizar ponteira ultrassônica. Também foi realizado o ensaio de uma amostra de poliuretano sem grafeno depositado no aço X80.

Os coeficientes de atrito das amostras foram determinados pelo Tribômetro CTER-UMT do departamento de física da UFF, figura 16.



Figura 16 - Amostra de preparada para o ensaio no tribômetro.

A configuração utilizada no tribômetro foi de deslizamento recíproco linear realizada em carga constante para acessar o coeficiente de atrito. A força aplicada sobre a amostra foi de 3 N, correspondendo à pressão de contato de 398 e 598 MPa, respectivamente, considerando uma superfície plana. Foi utilizada uma esfera de aço inoxidável AISI302 de 6 mm de diâmetro com uma dureza de 4,1 GPa para realizar o contato com a amostra. A velocidade de deslizamento durante o teste foi de 10 mm/s, e a amplitude de deslizamento foi de 10 mm e a duração de ensaio foi de 2 horas.

3 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos. Os resultados foram divididos em: Recuperação da bancada de testes; fabricação das membranas para permeação de gases; fabricação dos revestimentos para ensaio de tribologia; análise de dispersão do grafeno; ensaios de permeação de gases; e ensaio de tribologia.

3.1. Recuperação da bancada de testes

A bancada de testes de membranas para sistemas de permeação de gás pertencente ao laboratório Van der Graff, a qual foi utilizada durante esta pesquisa, encontrava-se inoperante. Foi necessário realizar atualização do aparato experimental para realizar o ensaio nas membranas produzidas.

A bancada apresentava um display (miliamperímetro) de medição de corrente dos sinais do transdutor de pressão desconfigurado e um sistema de aquisição de dados defeituoso, o que impossibilitava a realização dos experimentos. A solução encontrada foi o incremento de um sistema de medição de sinal do transdutor de pressão personalizado para esse experimento. Para isso, foi necessário calibrar o transdutor de pressão e empregar um novo sistema de aquisição de dados.

3.1.1. Calibração da bancada de testes

A calibração do transdutor de pressão para o sistema de permeação de gases foi realizada conectando um manômetro de coluna d'água (cmH₂O) no lado do permeado da célula de permeação hermeticamente fechada sem

membrana, onde encontra-se o transdutor de pressão. O miliamperímetro foi empregado para leitura do sinal de corrente do transdutor.

A variação da pressão na célula de permeação provoca deslocamento na coluna d'água e variação no sinal de corrente (4 a 20 mA) no transdutor de pressão. O miliamperímetro foi configurado para leitura de sinal HART (4 a 20 mA), desta forma, foi possível fazer a correspondência entre o sinal medido pelo transdutor de pressão e a pressão do lado permeado e levantar a curva de calibração.

3.1.2. Sistema de aquisição de dados

A realização de um novo sistema de dados foi necessária, uma vez que o pertencente à bancada não operava corretamente. A placa utilizada para fazer a conversão do sinal foi um DSP (Processador Digital de Sinais, Texas Instruments), o qual faz a conversão do sinal analógico para digital. O DSP opera com sinais de 0 a 3 Volts e tem fácil comunicação com o computador via porta USB, o seu uso se justifica pelo o seu baixo custo comparado aos sistemas de aquisição comerciais existentes.



Figura 17 - Circuito analógico (amarelo) e Placa DSP (verde).

Um circuito de condicionamento sinal do transdutor de pressão HART, que opera com sinais de 4 a 20 mA, para transformar em 0 a 3 Volts foi integrado ao sistema para utilização do DSP, figura17. O circuito é composto por: Resistor de 470 Ohms para transformar o sinal de corrente, proveniente do transdutor de pressão, em sinal de tensão (Volts); filtro de ruídos compostos por resistores e capacitores; amplificador de instrumentação para ajuste do zero; e amplificador para proteção na entrada do DSP.

A leitura e interpretação dos sinais digitais foram realizadas através de um software personalizado para o sistema de aquisição de dados. O programa permite introduzir os coeficientes angulares e lineares da reta de calibração, intervalo entre tomada de pressão e duração do experimento. Além disso, permite o acompanhamento em tempo real da variação de pressão na escala de medição em bar e em função do tempo. Os dados podem ser posteriormente salvos em formato Excel. A figura 18 (a) mostra a caixa com a placa DSP e o circuito de conversão de sinal e a figura 18 (b) exhibe a bancada com a célula de permeação acoplada ao transdutor de pressão.

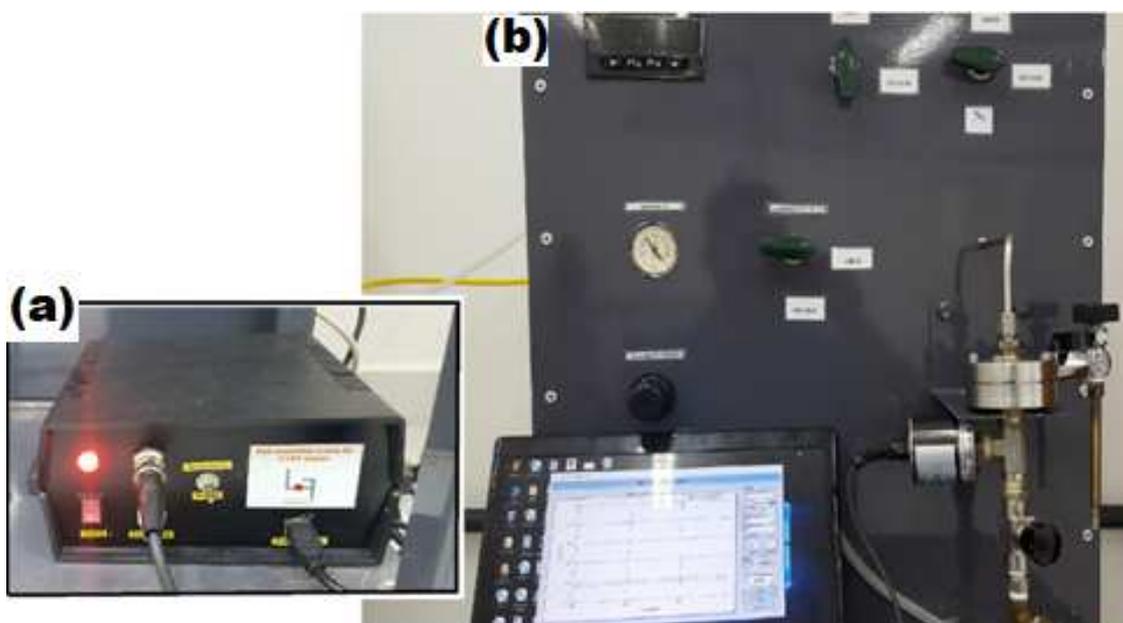


Figura 18 (a e b) - DSP e circuito de conversão de sinal, software de aquisição e transdutor de pressão acoplado a célula de permeação.

3.1.3. Validação do experimento

A validação do experimento foi realizada a partir do ensaio de uma membrana de silicone produzida no laboratório com gás CO_2 . A amostra de espessura de 0,56mm foi ensaiada com pressão de entrada de 1,4 bar. Foi obtida a curva da figura 19 com dp/dt de 0,00004761 bar/segundos, o valor de permeabilidade encontrado foi de 1770 Barrer, mesma ordem de grandeza dos valores conhecidos para membranas de silicone ensaiadas com CO_2 .

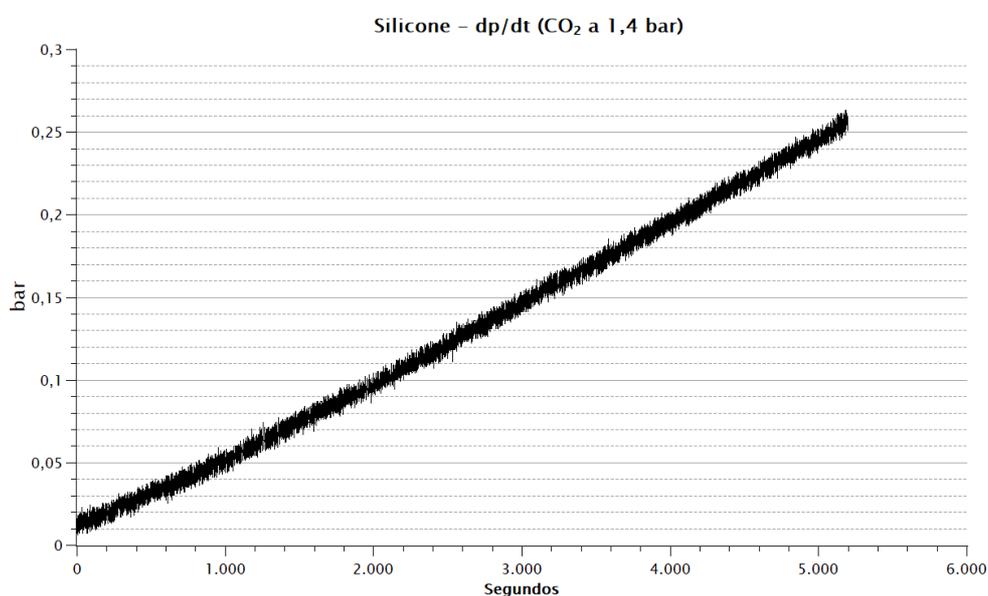


Figura 19 - Curva dp/dt , Silicone com gás CO_2 , pressão de entrada 1,4 bar.

3.2. Análise de dispersão do grafeno

A análise da eficiência dos métodos de fabricação de amostras com ponteira ultrassônica na dispersão do grafeno e apenas agitação magnética foi realizada pelas caracterizações de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Foi realizada uma análise de dispersão quantitativa através de um algoritmo reproduzido no software Matlab.

O espectrômetro Raman foi utilizado para verificar a presença de grafeno nas amostras.

3.2.1. Caracterizações do espectrômetro Raman

As amostras fabricadas foram caracterizadas pelo Espectrômetro Raman para corroborar a presença de GO e RGO através da visualização de seus picos característicos. A figura 20, amostra de GO com PU, e a figura 21, amostra de RGO com PU, apresentam as bandas características D e G para o GO e o RGO, assim como as bandas 2D, entre 2700-3000 $1/\text{cm}$, respectivamente. É possível verificar na amostra de GO com PU presença da banda de defeitos D+D', indo de encontro a caracterização estabelecida na literatura [39].

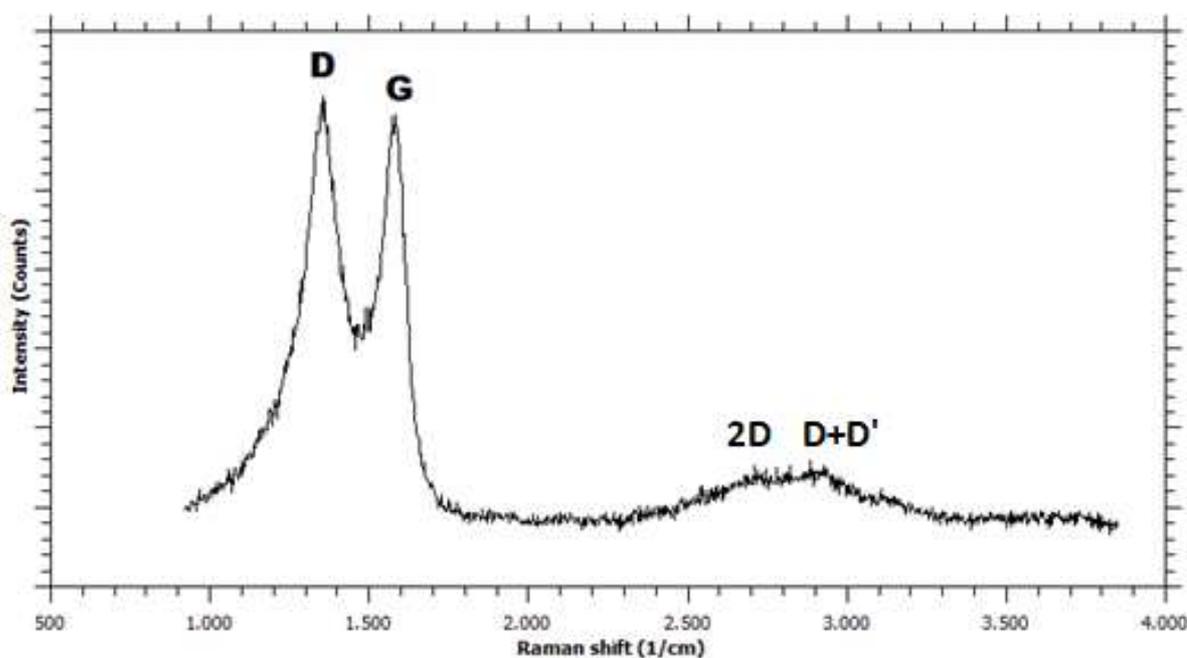


Figura 20 - Espectro Raman GO/PU.

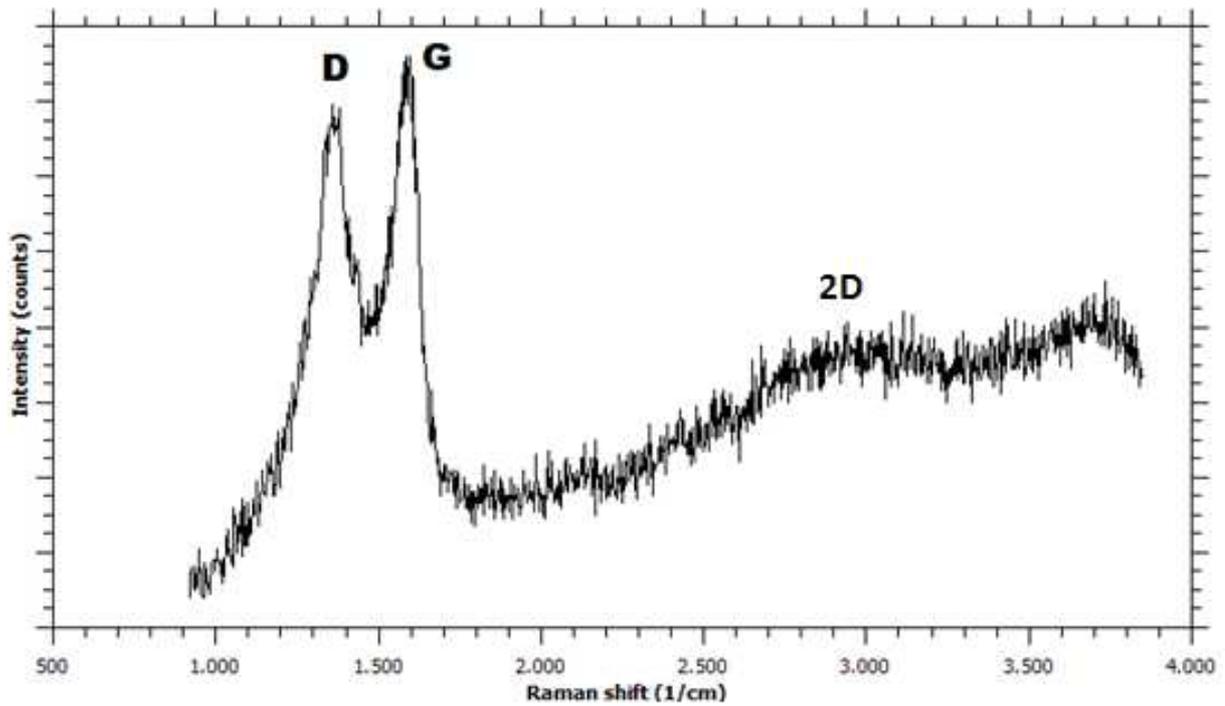


Figura 21 - Espectro Raman RGO/PU.

3.2.2. Caracterizações do microscópio óptico

Avaliação da dispersão do grafeno por meio da microscopia óptica foi realizada em ampliações de 100x e 50x para avaliação de possíveis aglomerados mal dispersos. As imagens das amostras de grafeno oxidado utilizando ponteira ultrassônica e grafeno oxidado sem utilizar ponteira ultrassônica foram comparadas a seguir nas figuras 22 (a e b) e 23 (a e b).

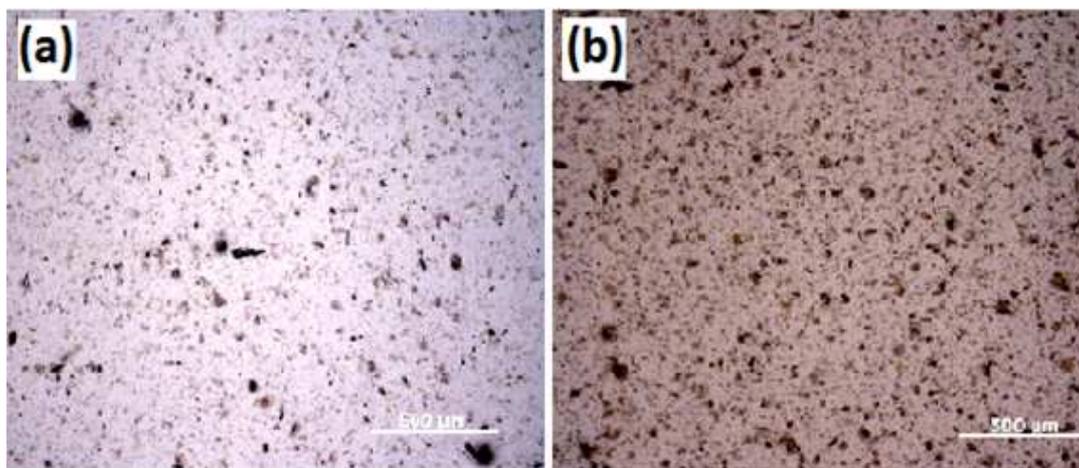


Figura 22 - (a) amostra de GO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, e (b) amostra de GO com PU utilização da ponteira ultrassônica. Aumento de 50x.

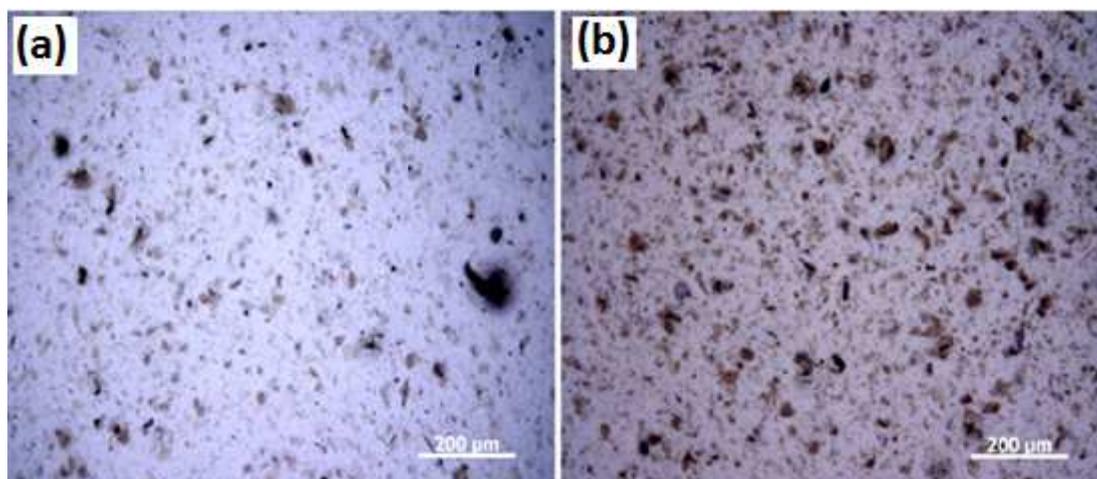


Figura 23 - (a) amostra de GO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, (b) amostra de GO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento 100x.

Observando imagens das amostras de GO com PU sem ponteira ultrassônica e GO com ponteira ultrassônica nas ampliações de 50X, na figura 24 (a) é possível verificar a presença de aglomerados maiores na amostra que não utilizou a ponteira ultrassônica, o que indica uma dispersão não eficiente do grafeno. As ampliações de 100X, figura 24 (b), corroboram a presença de aglomerados maiores nas amostras que não utilizaram a ponteira ultrassônica.

A avaliação da dispersão RGO no PU, em ambos os métodos de fabricação, pelo microscópio óptico foi realizada na sequência. As imagens das amostras de grafeno oxidado reduzido utilizando ponteira ultrassônica, figura 24 (a) e grafeno oxidado reduzido sem utilizar ponteira ultrassônica com ampliações de 50x, figura 24 (b), assim como as imagens das mesmas amostras com aumento de 100x foram comparadas a seguir nas figuras 25 (a) e figura 25 (b):

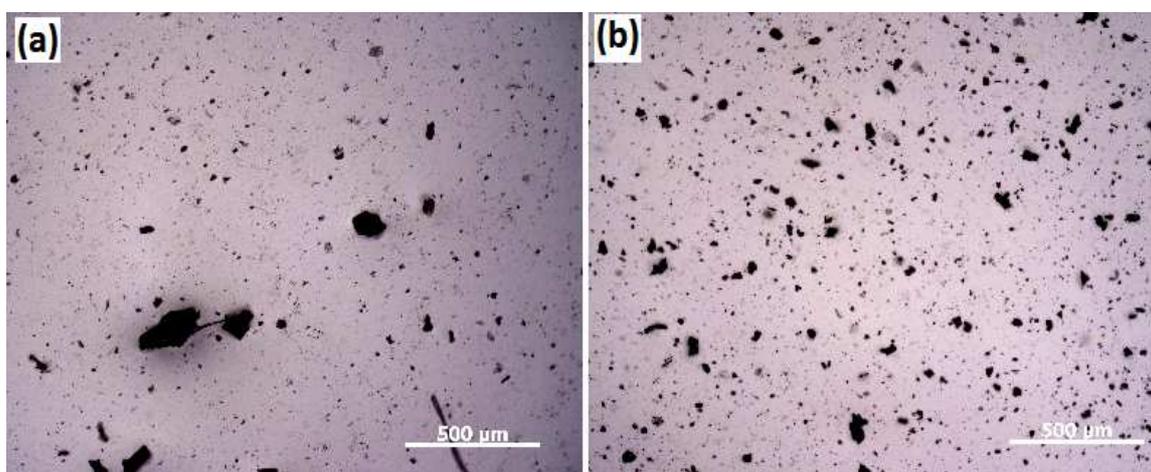


Figura 24 - (a) amostra de RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, e (b) amostra de RGO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento 50x.

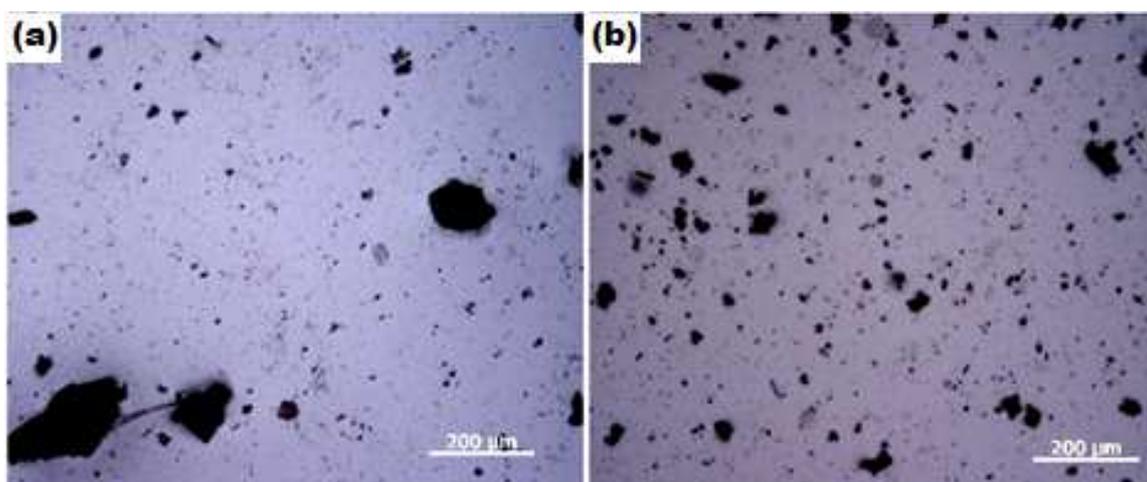


Figura 25 - (a) amostra de RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, (b) amostra de RGO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento de 100x.

As amostras de RGO com PU tiveram melhor dispersão utilizando a ponteira ultrassônica, observando as imagens do microscópio óptico é possível perceber aglomerados maiores na amostra que não utilizou ponteira ultrassônica em ambas magnificações, 50x e 100x.

Observando as imagens das amostras com GO e com RGO e comparando suas dispersões em ambos os métodos, com ponteira ultrassônica e sem ponteira ultrassônica, percebe-se uma menor dispersão do RGO no PU em comparação do GO com PU em ambos os métodos. Entretanto, o desempenho da dispersão utilizando a ponteira ultrassônica foi melhor em ambos os casos.

3.2.3. Caracterizações do MEV

As amostras analisadas pelo microscópio óptico foram caracterizadas pelo microscópio eletrônico de varredura na sequência, o objetivo foi visualizar com maiores aumentos o comportamento nos aglomerados do grafeno e sua morfologia. As amostras apresentaram problema de carregamento de elétrons, impossibilitando a visualização em maiores aumentos. Não foi possível utilizar acelerações de feixe de elétrons maiores do que 0,5 kV. Acima dessa condição, a energia do feixe de elétrons poderia danificar a amostra.

Avaliando as imagens das amostras de GO com PU em ambos os métodos, com ponteira ultrassônica e sem ponteira ultrassônica com aumento de 1000x. Na figura 26, é percebido grandes aglomerados de GO sobre a superfície, enquanto na figura 27, amostras que utilizaram ponteira ultrassônica, os aglomerados são menores e em menor quantidade sobre a superfície o que indica uma maior dispersão no interior da amostra.

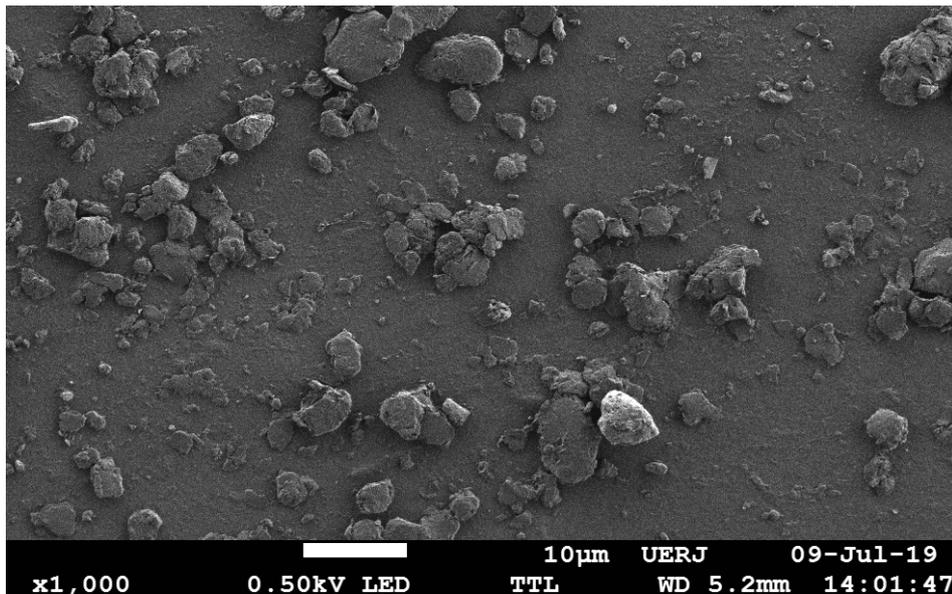


Figura 26 - GO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, 1000x.

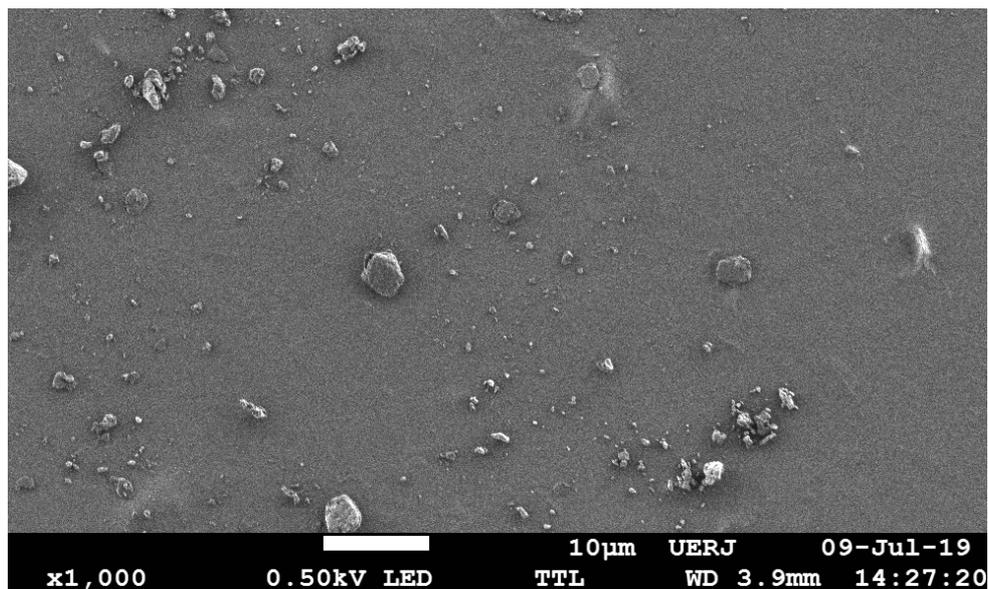


Figura 27 - GO com PU com ponteira ultrassônica, 1000x.

As imagens do MEV-FEG das amostras fabricadas com RGO e PU apresentaram comportamento semelhante as amostras de GO com PU, ou seja, aglomerados maiores e em maior quantidade na superfície nas amostras que não utilizaram a ponteira ultrassônica, como é percebido na comparação entre as figuras 28 e figura 29.

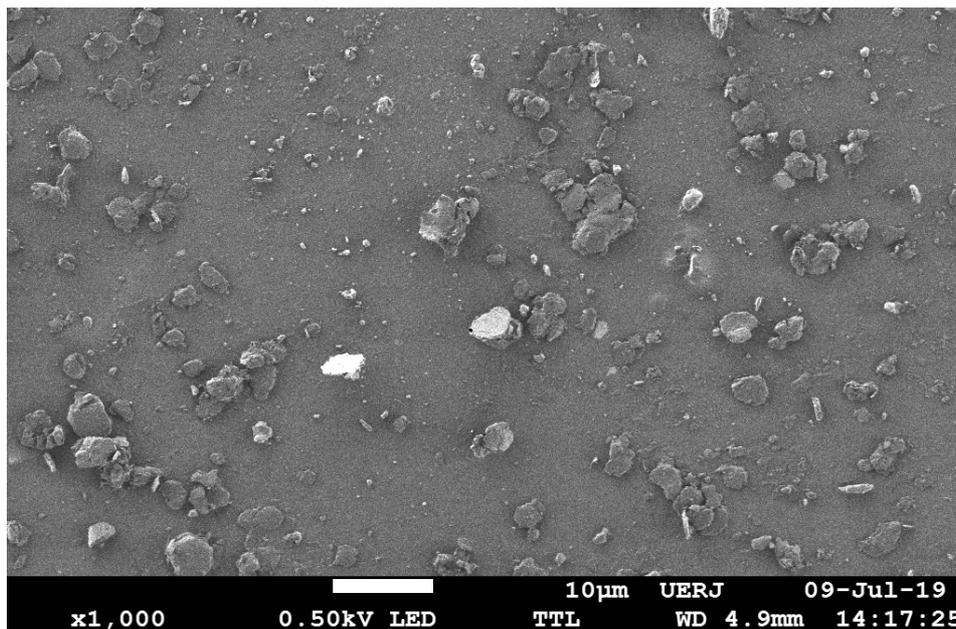


Figura 28 - RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, 1000x.

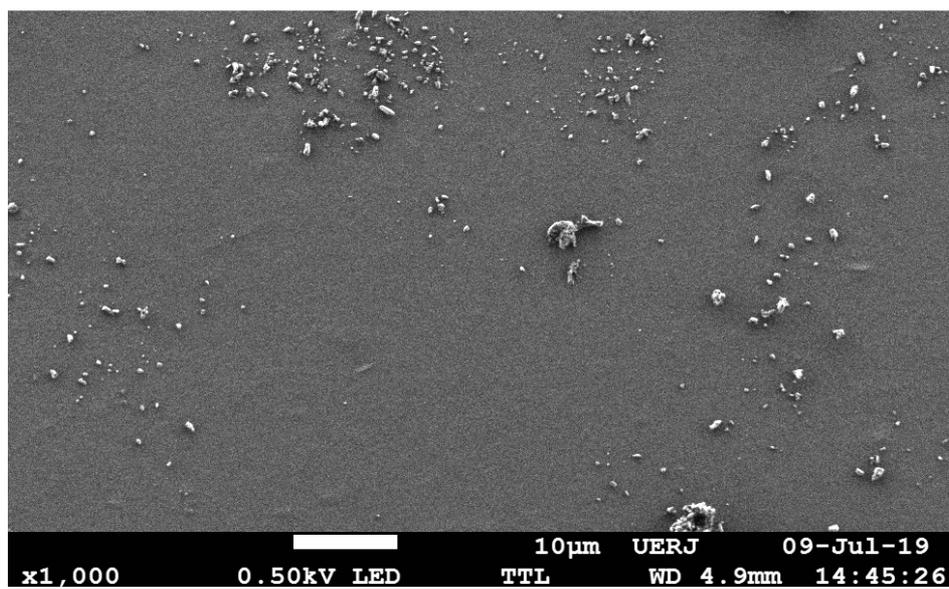


Figura 29 - RGO com PU com utilização da ponteira ultrassônica, 1000x.

3.2.4. Caracterizações do AFM

A caracterização pelo microscópio de força atômica nas amostras foi realizada com o objetivo verificar uma possível influência na topografia em função do método empregado na fabricação e da composição. Foram realizados ensaios em diferentes pontos da amostra e levado em consideração a média das rugosidades em cada amostra. A imagem produzida pelo AFM da figura 30, da amostra com apenas poliuretano, numa área de 10,0 x 10,0 micrômetros, apresentou rugosidade média de 7,2 nm.

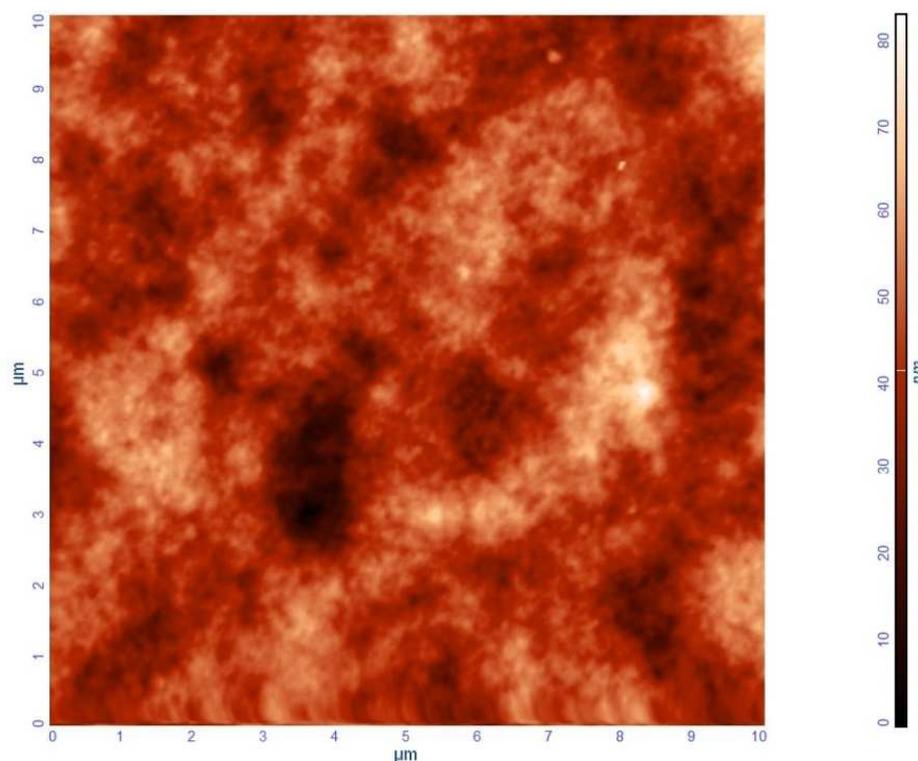


Figura 30 - Topografia da amostra do PU .

Nas figuras 31 e 32 foram produzidas imagens das amostras de GO com PU, sem ponteira e com ponteira ultrassônica, respectivamente. É percebido a maiores topos de aglomerados na amostra que não utilizou ponteira ultrassônica. A amostra da figura 31 apresentou rugosidade média de 29,08nm, enquanto a amostra da figura 32 apresentou rugosidade média 24,2nm, corroborando a importância da utilização da ponteira ultrassônica para melhor dispersão.

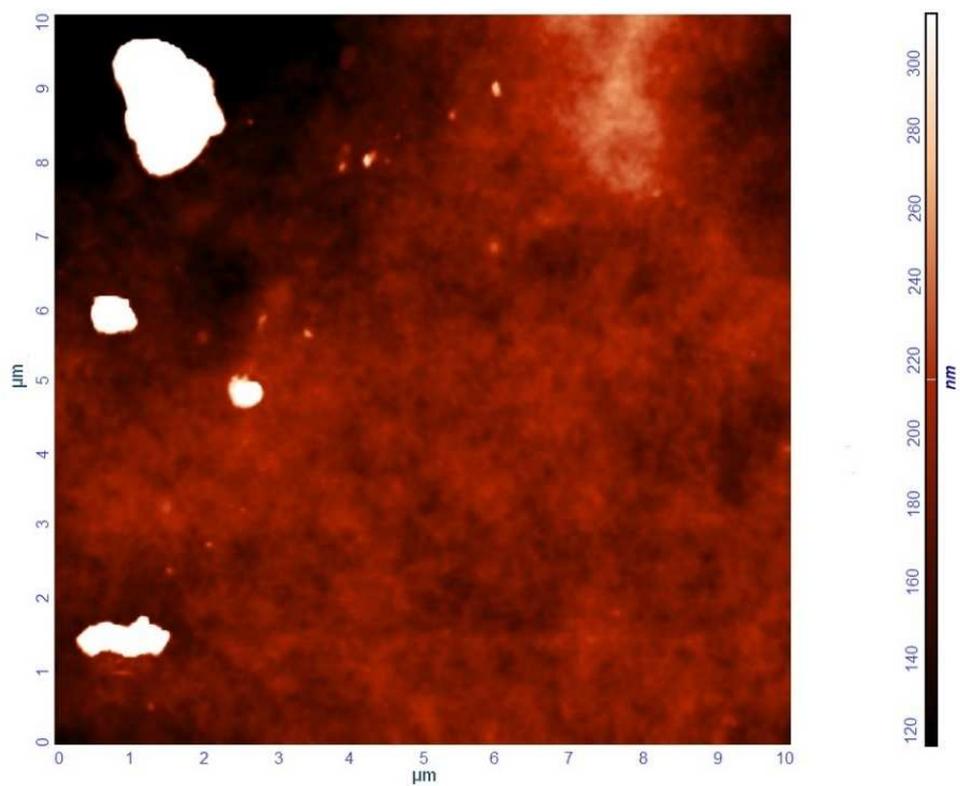


Figura 31 - Topografia da amostra de GO/PU disperso sem ponteira ultrassônica.

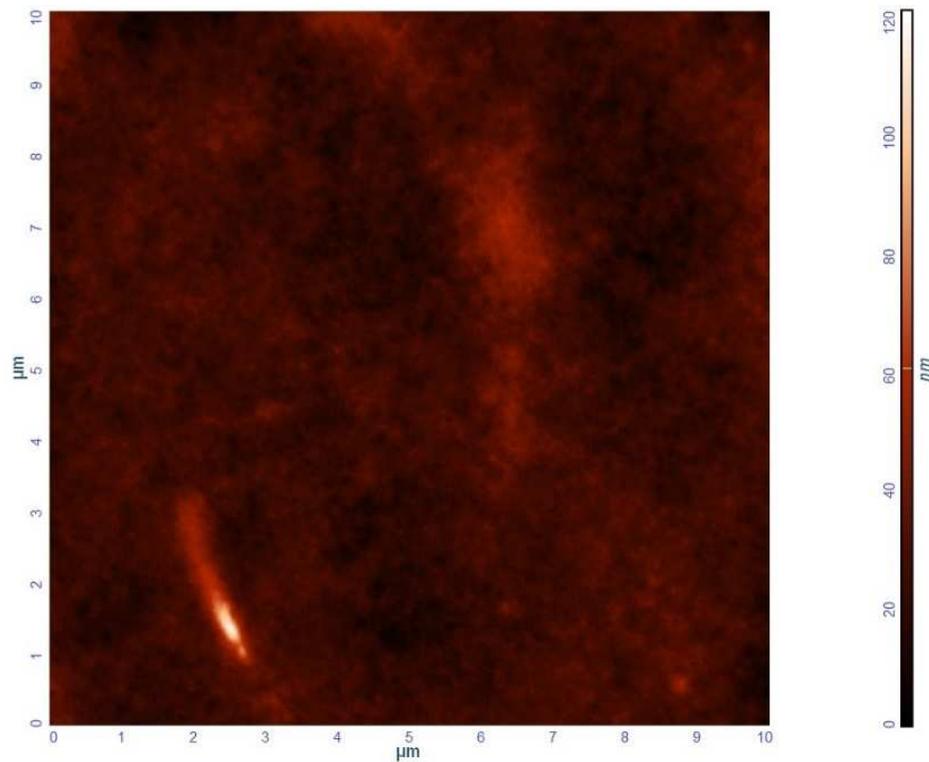


Figura 32 - Topografia da amostra de GO/PU disperso com ponteira ultrassônica.

As amostras de RGO com PU analisadas pelo AFM produziram as imagens das figuras 33 e 34, sem ponteira ultrassônica e com ponteira ultrassônica, respectivamente. A amostra que utilizou ponteira ultrassônica, figura 34, também apresentou topos de menor amplitude e em menor quantidade, quando comparada a figura 35, demonstrando melhor dispersão no RGO interior da matriz de PU. A rugosidade média da amostra da figura 33 foi de 10,65 nm, enquanto da amostra da figura 34 foi de 3,08nm.

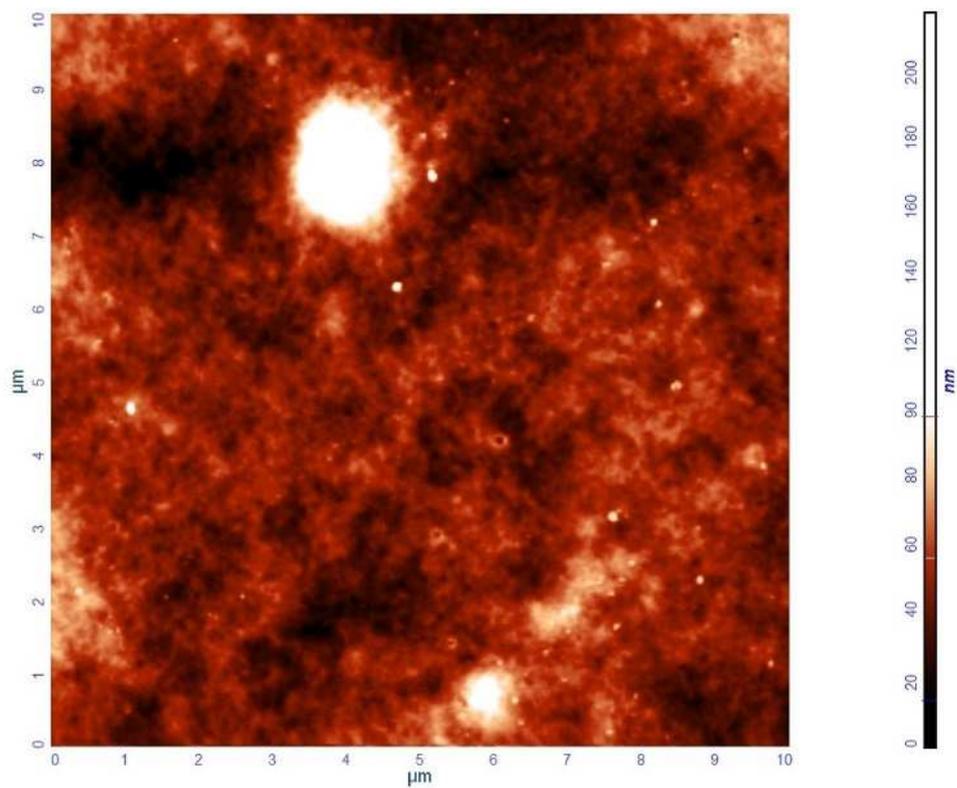


Figura 33 - Topografia da amostra de RGO/PU disperso sem ponteira ultrassônica.

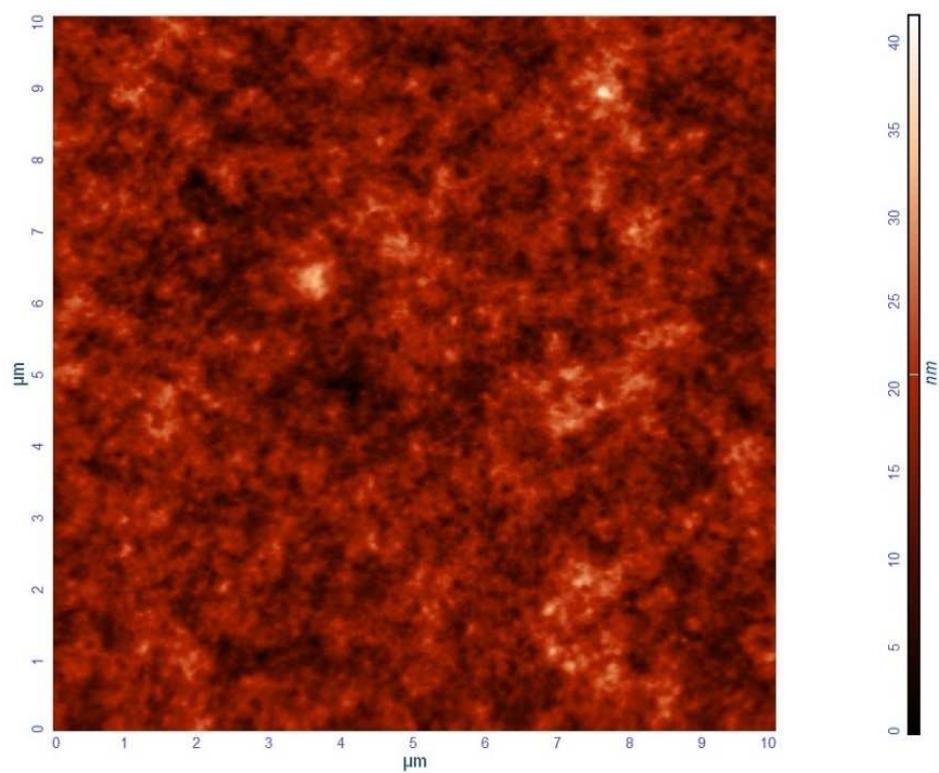


Figura 34 - Topografia da amostra de RGO/PU disperso com ponteira ultrassônica.

3.2.5. Análise quantitativa da dispersão do GO e RGO

Foram realizados histogramas de tamanho de aglomerados dispersos nas amostras que continham GO e RGO, pelas as imagens do microscópio óptico. Analisando a figura 35 e comparando com a figura 36, percebe-se uma porcentagem maior de aglomerados menores na amostra GO com PU, a qual utilizou ponteira ultrassônica, figura 36. Comportamento semelhante ocorre nas amostras que continham RGO com PU, nas figuras 37 e figura 38, com uma concentração maior de aglomerados menores na amostra que utilizou a ponteira ultrassônica, figura 38.

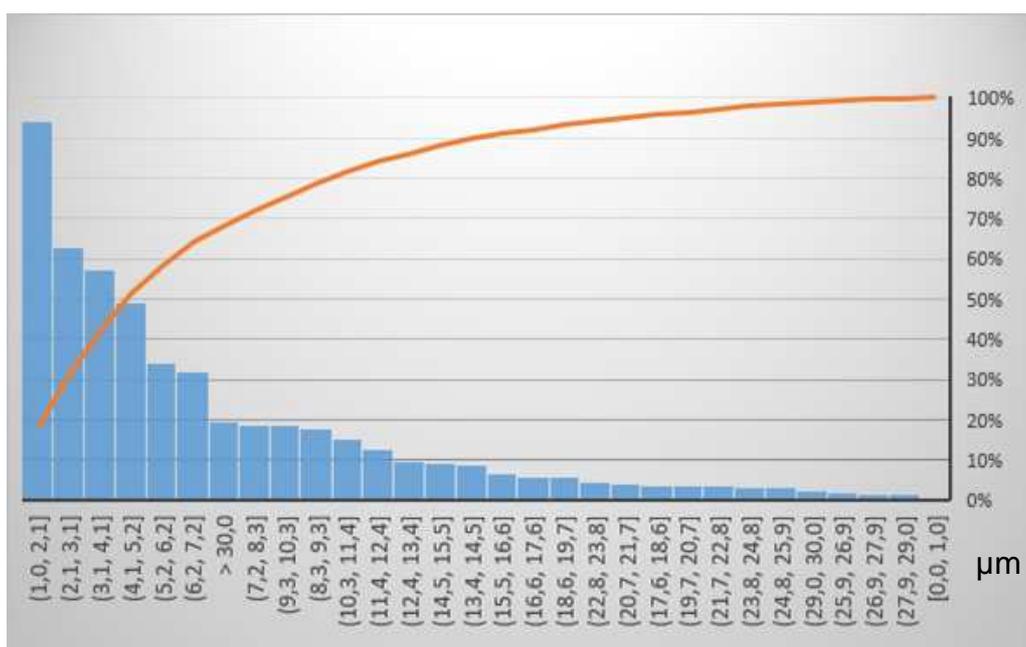


Figura 35 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra GO/PU (sem ponteira ultrassônica).

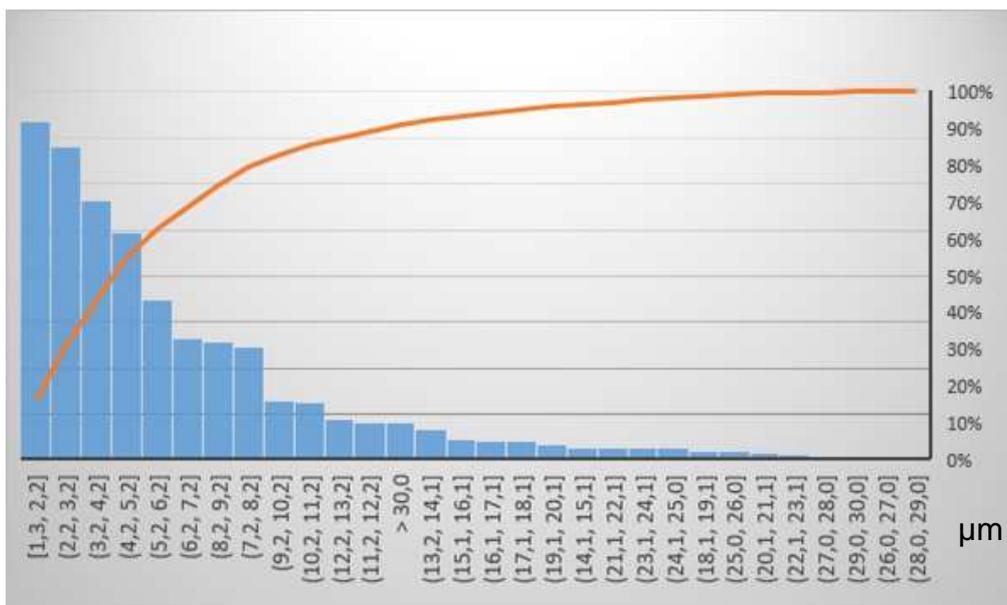


Figura 36 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra GO/PU (com ponteira ultrassônica).

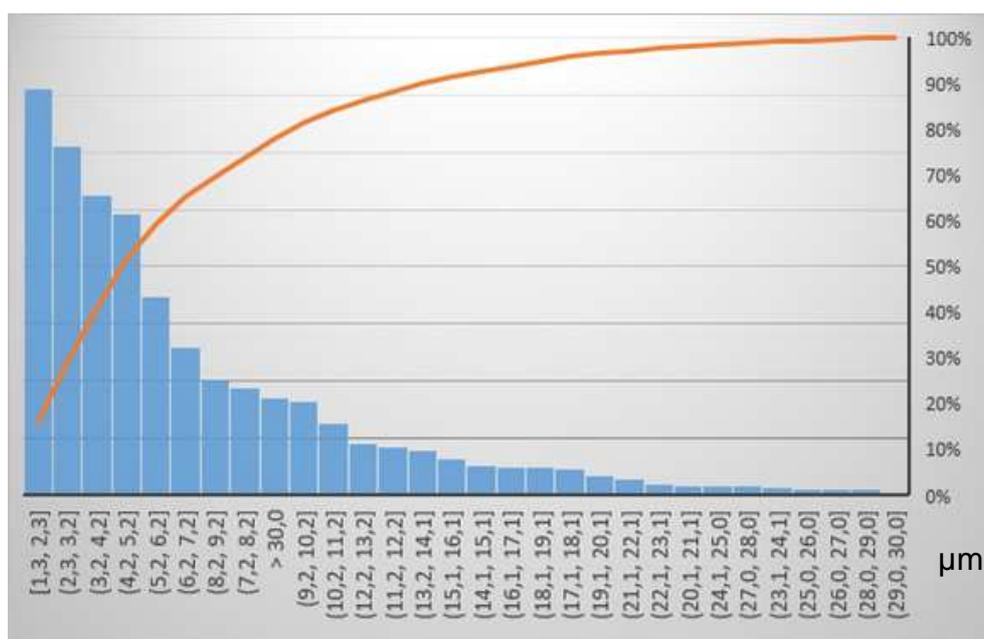


Figura 37 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra RGO/PU (sem ponteira ultrassônica).

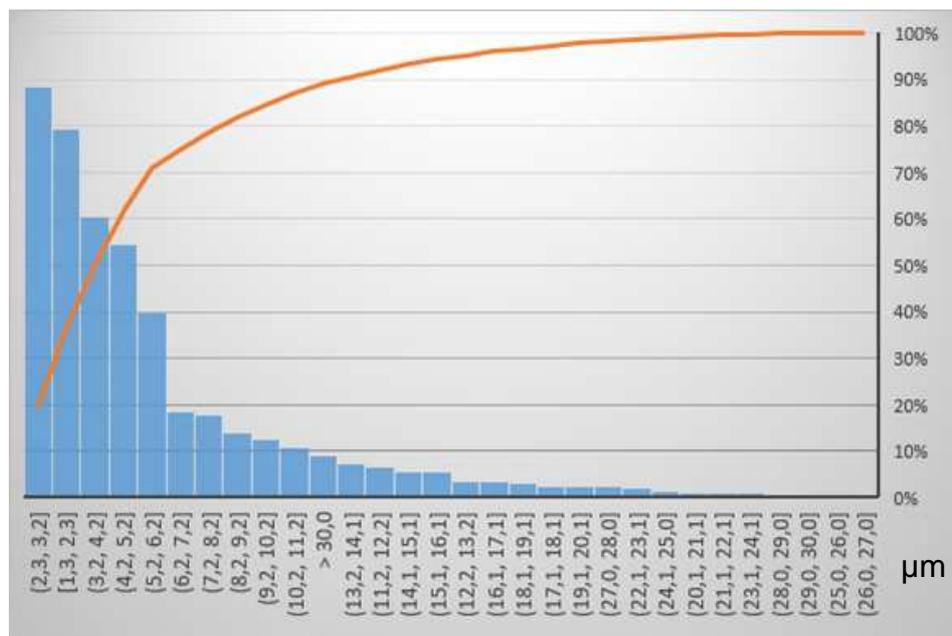


Figura 38 - Histograma de dispersão de aglomerados, amostra RGO/PU (com ponteira ultrassônica).

3.3. Ensaios de permeação de gases

As amostras produzidas em forma de membranas foram ensaiadas no experimento de permeação de gases.

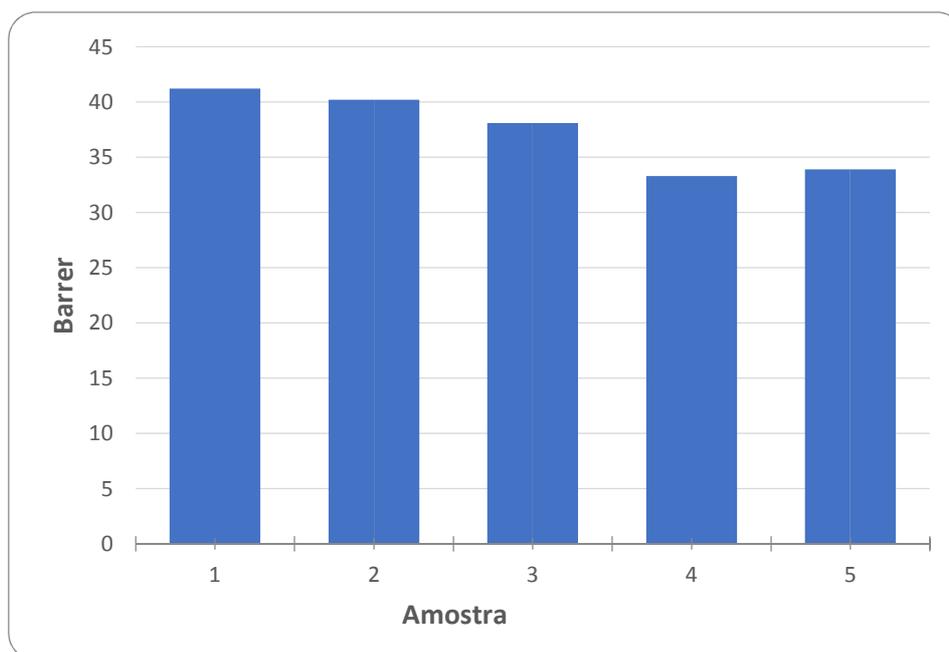
O ensaio com o gás CO_2 e de N_2 possibilitou levantar as curvas de permeação com a pressão padrão de 4 bar. Utilizando os dados de espessura da membrana, temperatura do ensaio e dp/dt da curva levantada foi possível determinar as permeabilidades das membranas em relação ao CO_2 e o N_2 .

As amostras foram primeiramente ensaiadas com gás CO_2 . A tabela 5 mostra as permeabilidades do CO_2 calculadas para cada dp/dt das membranas ensaiada:

Tabela 5 - Permeabilidades ao CO₂ das membranas ensaiadas

Amostra	Permeabilidade (Barrer)
1 - PU puro	41,2 ± 0,6
2 – PU/GO (sem ponteira)	40,2 ± 1,8
3 – PU/RGO (sem ponteira)	38,1 ± 1,3
4 – PU/GO (com ponteira)	33,3 ± 0,7
5 – PU/RGO (com ponteira)	33,9 ± 0,6

O gráfico comparativo entre as permeabilidades do CO₂ Nas diferentes amostras ensaiadas é apresentado na figura 39, a seguir:

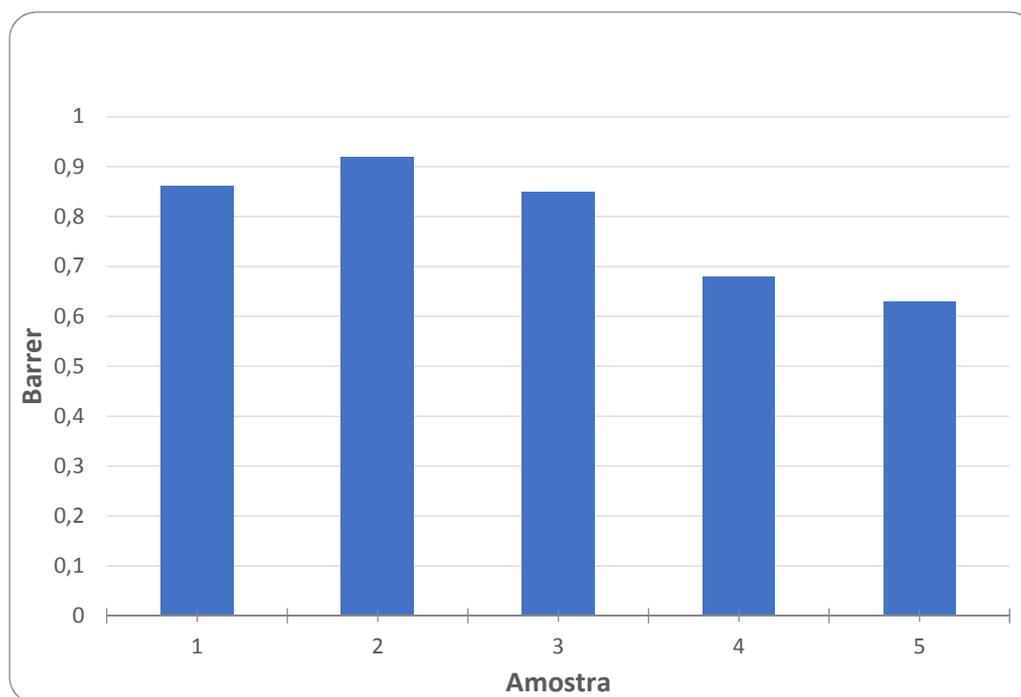
**Figura 39 - Permeabilidade média das amostras ensaiadas com Gás CO₂**

Após os ensaios com gás CO₂, as amostras foram ensaiadas com gás N₂ na sequência. A tabela 6 mostra as permeabilidades do N₂ calculadas para cada membrana ensaiada:

Tabela 6 - Permeabilidades ao N₂ das membranas ensaiadas

Amostra	Permeabilidade (Barrer)
1 - PU puro	0,86 ± 0,01
2 – PU/GO (sem ponteira)	0,92 ± 0,03
3 – PU/RGO (sem ponteira)	0,85 ± 0,03
4 – PU/GO (com ponteira)	0,68 ± 0,02
5 – PU/RGO (com ponteira)	0,63 ± 0,01

O gráfico comparativo entre as permeabilidades do N₂ nas diferentes amostras ensaiadas é apresentado na figura 40, a seguir:

**Figura 40 - Permeabilidade média das amostras ensaiadas com Gás N₂.**

Os resultados encontrados mostram um decréscimo na permeabilidade das amostras com adição de GO e RGO em relação a membrana de PU puro tanto para o CO₂ quanto para N₂. As amostras que utilizaram a ponteira ultrassônica, consideradas mais dispersas, apresentaram menor permeabilidade ao CO₂ e ao N₂ em comparação as amostras que não utilizaram a ponteira ultrassônica, isto indica que a adição de GO e RGO no PU promove o bloqueio a passagem destes gases através das membranas e com uma melhor dispersão há aumento do bloqueio.

A utilização do GO como reforço nanométrico em membranas de base PMDS foi estudada por Heonjoo Ha, os ensaios de permeabilidade relataram que o GO funcionou como barreira a passagem de diversos gases, incluindo CO₂ e N₂ [40]. Estes resultados vão de encontro aos obtidos nesta pesquisa.

A obtenção dos valores de permeabilidade das amostras ensaiadas com N₂ e CO₂ possibilitou determinar os valores de seletividade em relação a estes gases. A tabela 7 mostra a seletividade das amostras em relação ao CO₂ e N₂.

Tabela 7 - Seletividade das amostras em relação ao CO₂ e N₂.

Amostra	Seletividade CO₂/N₂
1 – PU puro	47,53
2 – PU/GO (sem ponteira)	42,76
3 – PU/RGO (sem ponteira)	43,84
4 – PU/GO (com ponteira)	48,39
5 – PU/RGO (com ponteira)	52,92

O gráfico comparativo entre a seletividade CO₂/N₂ das amostras ensaiadas é apresentado na figura 41, a seguir

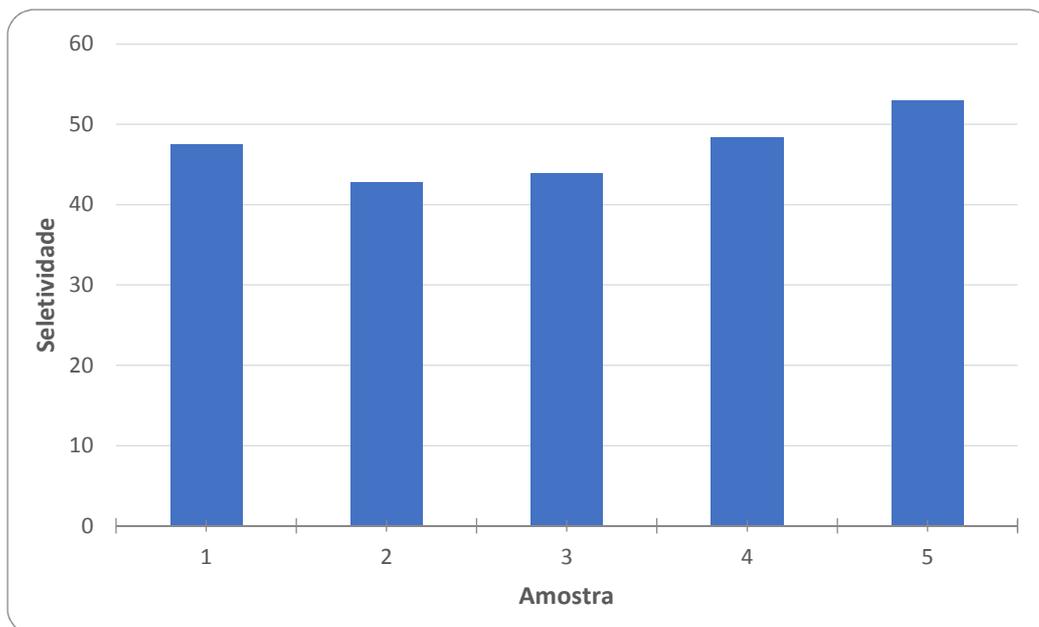


Figura 41 - Seletividade das membranas ensaiadas CO₂/N₂.

Os dados de seletividade das amostras ensaiadas permitem verificar uma piora na eficiência de separação dos gases nas membranas que não utilizaram a ponteira ultrassônica. Nas amostras que utilizaram a ponteira ultrassônica, a amostra de GO com PU não promoveu aumento de significativo de seletividade, enquanto a amostra de RGO com PU obteve um ganho em torno de 11% na seletividade, portanto mais eficiente em relação a amostra de poliuretano puro. Apesar desta melhora da seletividade, ao analisar o diagrama de Robeson a amostra não ultrapassou a linha de limite de desempenho de membranas poliméricas, devido à baixa permeabilidade encontrada.

3.4. Ensaio de tribologia

As amostras em forma de revestimentos depositados sobre no aço API X80 passaram pelo o ensaio de resistência ao desgaste através do tribômetro, o qual mediu o aumento do coeficiente de atrito em função do tempo destas amostras.

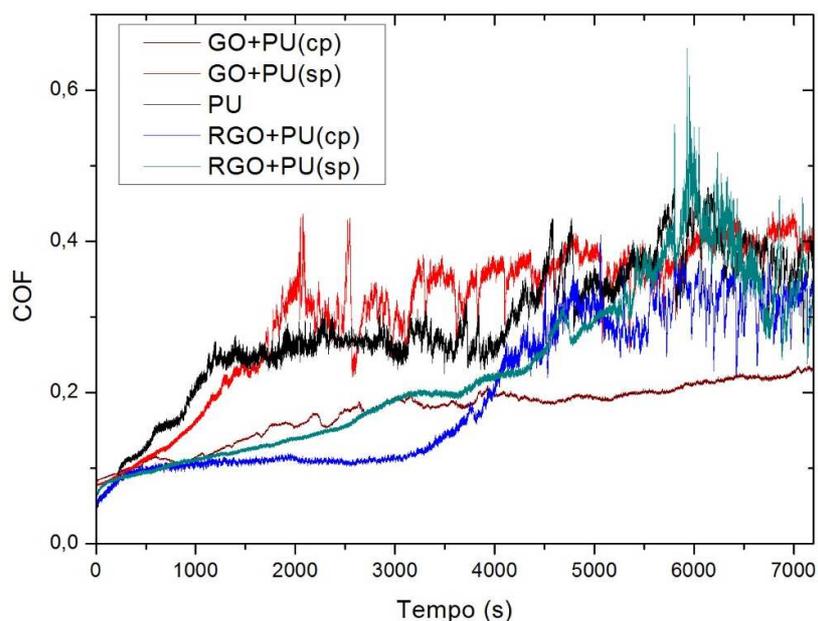


Figura 42 - Curvas de coeficiente de atrito das amostras x tempo.

Analisando as curvas de coeficiente de atrito em função do tempo da figura 42, as amostras que apresentaram melhor comportamento de resistência ao desgaste foi a de GO com PU utilizando a ponteira ultrassônica e RGO com PU utilizando a ponteira ultrassônica. Como visto anteriormente, estas amostras foram as que apresentaram dispersão mais homogênea, isto indica que uma boa dispersão do GO e do RGO em matrizes de poliuretano melhora as propriedades de resistência ao desgaste quando utilizado como revestimento sobre o aço.

Na literatura, existem estudos com bons resultados de resistência ao desgaste utilizando grafeno produzido pelo método CVD diretamente sobre o substrato do aço [7], corroborando a eficácia do grafeno para fins de proteção ao desgaste por atrito.

4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

4.1. Conclusões

O objetivo inicial deste trabalho foi produzir e estudar o comportamento de nanocompósitos de poliuretano com grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido em aplicações de permeação de gases e recobrimentos sobre o aço. Foram desenvolvidas metodologias que possibilitaram a utilização e análise de eficiência da ponteira ultrassônica como forma de dispersar o grafeno na matriz de poliuretano.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas, por microscópio óptico, MEV, AFM e espectrômetro Raman. As caracterizações do Raman confirmaram a presença de grafeno nas amostras. As imagens produzidas pelo microscópio óptico, MEV-FEG e AFM permitiram verificar diferenças de dispersão entre as amostras. Foi constatada uma melhor dispersão em todas as amostras que utilizaram a ponteira ultrassônica na sua síntese.

A realização dos ensaios de permeação nas membranas produzidas foi precedida da recuperação da bancada do sistema de permeação de gases, para isso, foi introduzido um sistema de aquisição de dados personalizado para esta aplicação, o que possibilitou a obtenção de curvas com baixo erro devido à quantidade de pontos aquisitados com baixa incerteza, para um experimento com duração de horas.

As amostras em forma de membranas foram ensaiadas no sistema de permeação de gases. A curva obtida com a membrana de silicone com gás CO₂ permitiu concluir que o sistema estava apto para fazer análises de permeação de gases. As membranas de GO/PU e RGO/PU produzidas e ensaiadas com os gases CO₂ e N₂ apresentaram menor permeabilidade que a membrana de PU puro, entretanto a seletividade da amostra RGO/PU melhor dispersa foi superior a membrana de PU puro. Portanto, é possível afirmar que

o RGO introduzido na matriz de poliuretano provoca um bloqueio maior a passagem de N_2 em relação ao CO_2 .

O Ensaio de resistência ao desgaste das amostras produzidas para revestimento do aço API 5L X80 foi realizado pela determinação do coeficiente de atrito através de um tribômetro. Foram analisadas amostras produzidas pelos diferentes métodos de dispersão, assim como amostra de poliuretano sem grafeno disperso. Foi possível observar um melhor desempenho das amostras de GO e RGO dispersos com ponteira ultrassônica em comparação com às outras amostras.

Dessa forma, é possível concluir que a utilização de GO e RGO, quando bem dispersos em nanocompósitos de poliuretano, com a finalidade de melhorar a resistência ao desgaste, pode ser uma excelente opção visando aplicações na indústria.

4.2. Sugestões de trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos e dificuldades encontradas durante a pesquisa pode-se propor as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolver membranas com concentrações diferentes de RGO e GO e verificar possíveis diferenças de permeabilidade e seletividade.
- Aumentar a área de permeação no experimento de permeação de gases para que se possa realizar mais ensaios em menor tempo e diminuir a incerteza de medição.
- Verificar a eficácia de separação das membranas produzidas em relação a outros gases.
- Realizar ensaio de adesão nas amostras em forma de revestimento e verificar a influência no tempo de resistência ao desgaste.

REFERÊNCIAS

- [1] HUSSAIN, Farzana et al. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*, v. 40, n. 17, p. 1512-1516, 2006.
- [2] SEGUNDO, J. E. D.V.; VILAR, E. O. Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, 2016.
- [3] KOO, Joseph H. *Polymer nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*. McGraw-Hill Professional Pub. v. 1, p. 1-5, 2006.
- [4] HU, Q. et al. Poly (amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: Fabrication and characterization. *Journal of Membrane Science*, v. 135, n. 1, p. 65-79, 1997.
- [5] BALARIM, C. V. M. et al. Desenvolvimento de nanocompósitos poliamida 11/dióxido de titânio para aplicação na indústria petrolífera. 2015. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos. 2015.
- [6] FREEMAN, B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, v. 32, n. 2, p. 375-380, 1999
- [7] MEDEIROS, D. G. Produção e Caracterização de Nanocompósitos de Nylon 11 Reforçados por Nanocargas a base de TiO₂. **2012**. Dissertação. Pós-graduação em Ciências dos Materiais. PUC-Rio, 2012.

- [8] SHAPIRA, P.; GÖK, A.; SALEHI, F. Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 18, n. 9, p. 269, 2016.
- [9] YOO, B. M. et al. Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 16, p. 39-47, 2017.
- [10] ROMANI, E. C. et al. Graphene grown by chemical vapour deposition on steel substrates: Friction behaviour. *Tribology Letters*, v. 65, n. 3, p. 96, 2017.
- [11] FRIED, Joel R. *Polymer science and technology*. Pearson Education. Edição 3. 2014.
- [12] KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy. *Springer Science & Business Media*, p. 6-12, 2007.
- [13] ARMOA, M. H.; JAFELICCI JR, M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. *Ciência & Tecnologia Fatec-JB*, v. 2, n. 1, p. 11, 2011.
- [14] HABERT, A. C. *Processos de separação por membranas*. Editora E-papers, 2006.
- [15] REZAKAZEMI, M.; SADRZADEH, M.; MATSUURA, T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 66, p. 1-41, 2018.

- [16] POLLO, L. D. Síntese e caracterização de membranas de poliuretano contendo transportadores metálicos para a separação da mistura propeno/propano. 2008. Tese de Doutorado. Tese (doutorado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [17] OLIVEIRA, D. R. de. Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Química. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. p, v. 127, 2007.
- [18] FREEMAN, B.; YAMPOLSKII, Y. Membrane Gas Separation. John Wiley & Sons, 2011.
- [19] ROBESON, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. Journal of membrane science, v. 62, n. 2, p. 165-185, 1991.
- [20] COUTINHO, F. M.B.; DELPECH, M. C. Poliuretanos como materiais de revestimento e superfície. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 9, n. 1, p. 41-48, 1999.
- [21] RADI, P. A. et al. Tribologia, conceitos e aplicações. Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA–XIII ENCITA/2007, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Anais do 13º, 2007.
- [22] STACHOWIAK, G. W. BATCHELOR. Engineering Tribology. Great Britain. 2000.
- [23] MENDONÇA, Rannier M. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósito de resina epóxi com nanopartículas de sílica para

revestimento de dutos para transporte de petróleo. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

- [24] SCHODEK, D. L.; FERREIRA, P.; ASHBY, Michael F. Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [25] RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical society Reviews*, v 35, n. 7, p. 583-592, 2006.
- [26] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.; The rise of graphene. In: *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. 2010. p. 11-19.
- [27] SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, 2016.
- [28] HASS, J.; DE HEER, W. A.; CONRAD, E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 32, p. 323202, 2008.
- [29] NANDAMURI, G.; ROUMIMOV, S.; SOLANKI, R. Chemical vapor deposition of graphene films. *Nanotechnology*, v. 21, n. 14, p. 145604, 2010.
- [30] PEREGRINO, Priscilla. Tratamento dos primeiros produtos da síntese de óxido de grafeno. 2015.
- [31] ABOUTALEBI, S. H. et al. Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 5, p. 1855-1865, 2011.

- [32] MORALES-NARVÁEZ, E.; MERKOÇI, A. Graphene oxide as an optical biosensing platform. *Advanced Materials*, v. 24, n. 25, p. 3298-3308, 2012.
- [33] HUANG, J. et al. Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium–sulfur batteries. *Acs Nano*, v. 9, n. 3, p. 3002-3011, 2015.
- [34] BAE, S. et al. Towards industrial applications of graphene electrodes. *Physica Scripta*, v. 2012, n. T146, p. 014024, 2012.
- [35] KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, Christopher W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 43, n. 16, p. 6515-6530, 2010.
- [36] PINHEIRO, Adriana Castro. Desenvolvimento de processo tandem visando a produção de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade via polimerização in situ. 2010.
- [37] INCE, N. H. et al. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29, n. 3, p. 167-176, 2001.
- [38] HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- [39] YANG, D. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, v. 47, n. 1, p. 145-152, 2009.

- [40] Ha, H.; Park, J.; Ando, S.; Kim, C. B.; Nagai, K.; Freeman, B. D.; Ellison, C. J. (2016). Gas permeation and selectivity of poly (dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomer membranes. *Journal of Membrane Science*, 518, 131-140.