

Geovane Abraão Benfica Júnior

**Reologia de suspensões de grafeno na
Indústria do Petróleo**

Projeto de Graduação

Projeto de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio

Orientadora: Mônica Feijó Naccache
Co-orientadora: Lorena Rodrigues da Costa Moraes

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas até aqui e que me permitiram concluir mais esta etapa de minha vida.

Aos meus pais pela confiança inabalável e exemplos de vida, que me fazem ser quem sou, e que sem os quais nada disso seria possível.

À minha namorada pelo companheirismo e compreensão ao longo deste período e pelo apoio de sempre nos momentos mais conturbados.

A professora Mônica pela orientação e solicitude ao longo deste projeto, e os ensinamentos passados ao longo de toda a graduação.

A doutoranda Lorena pela orientação e solicitude ao longo deste projeto, e os ensinamentos passados ao longo de todo o projeto.

E de forma geral a todos os colegas, professores e profissionais da PUC-Rio que contribuíram e fizeram parte desta jornada.

RESUMO

Reologia de suspensões de grafeno na Indústria do Petróleo

Grafeno na sua forma pura ou derivada tem sido tópico recorrente e importante na comunidade científica. Tal material tem se destacado devido às suas raras propriedades química, elétrica e mecânica. Sua aplicabilidade e de seus derivados na área do Petróleo, destacando-se o óxido de grafeno (GO) que é hidrofílico, e tem se mostrado bastante promissora ao poderem ser utilizados nas várias etapas dos processos de exploração e produção como perfuração, lubrificação, dessalinização, revestimento contra corrosão, separação água e óleo, entre outros.

A perfuração é um passo crucial na exploração de novas fontes de hidrocarbonetos, sendo o fluido de perfuração um fator determinante para o sucesso da operação.

A partir deste contexto, neste trabalho, 3 diferentes concentrações de óxido de grafeno (0,1 mg/mL, 1 mg/mL e 5 mg/mL) foram adicionadas a um fluido modelo com propriedades reológicas similares a de um fluido de perfuração (dispersões aquosas de carbopol à 0,15% w/w), através de 3 diferentes métodos de suspensão. A fim de se verificar a influência do GO e do método de preparo das suspensões nas propriedades reológicas da dispersão de carbopol, testes de cisalhamento em regime permanente com variação da taxa de cisalhamento de 1000 a 0,01 s⁻¹ e, testes de cisalhamento oscilatório com varredura de tensão de 0,1 a 100 Pa foram realizados.

Uma análise visual indica que há a presença de óxido de grafite além de óxido de grafeno nas suspensões, o que pode estar influenciando as medidas reológicas das suspensões. Os resultados reológicos mostram que o fluido mantém seu comportamento, seguindo o modelo de Herschel-Bulkley, tendo uma tensão de escoamento e sendo pseudoplástico com a variação da taxa de cisalhamento. O aumento da concentração de óxido de grafeno diminui a viscosidade da suspensão. O aumento da concentração de GO também diminui o pH das amostras, mas o valor do pH não tem uma relação quantitativa com a viscosidade e sim qualitativa, variando com o método de preparo.

Palavras chaves: Grafeno. Óxido de Grafeno. Fluido de perfuração. Fluido Modelo. Nanofluido. Carbopol. Reologia. Propriedades reológicas.

ABSTRACT

Rheology of graphene suspensions in the Oil Industry

Graphene in its pure or derivative form has been a topic of increasing importance in the scientific community. It has been outstanding due to graphene's unique chemical, electrical, and mechanical properties. Its applicability and its derivatives in the area of Petroleum, has been highlighting the graphene oxide (GO) which is hydrophilic, and has been very promising to be used in the various stages of exploration and production processes such as drilling, lubrications, desalination, coating against corrosion, separation of water and oil, among others.

Drilling is a crucial step in the exploration of new sources of hydrocarbons, with the drilling fluid being a determining factor for the success of the operation.

From this context, in this present work, 3 different concentrations of graphene oxide (0,1 mg/mL, 1 mg/mL, and 5 mg/mL) were added to a model fluid with rheological properties similar to that of a drilling fluid (aqueous dispersions of carbopol with 0,15% w/w) by three different suspension methods.

In order to verify the influence of the GO and the method of preparation of the suspensions in the rheological properties of the carbopol dispersion, shear tests in permanent regime with variation of the shear rate of 1000 to $0,01\text{ s}^{-1}$ and, stress sweep test of 0,1 to 100 Pa were performed.

A visual analysis indicates that there is the presence of graphite oxide besides graphene oxide in the suspensions, which may be influencing the rheological measurements of the suspensions. The rheological results show that the fluid still has its behavior, following the Herschel-Bulkley model, having a yield stress and being pseudoplastic with the variation of the shear rate. The increase of GO concentration also decreases the pH of the samples, but the pH value has no quantitative to viscosity but qualitative relationship, varying with the preparation method.

Key-words: Graphene. Graphene Oxide. Drilling Fluid. Model Fluid. Nanofluid. Carbopol. Rheology. Rheology Properties.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Proposta.....	12
3. Conceitos Básicos	13
3.1 Fluido de Perfuração.....	13
3.2 Carbopol	16
3.3 Nanotecnologia e os Nanofluidos.....	17
3.4 Grafeno e Óxido de Grafeno.....	18
4. Materiais e métodos	22
4.1 Carbopol® Ultrez 10.....	22
4.2 Síntese do Óxido de Grafite	23
4.3 Preparo do Fluido Base	24
4.4 Preparo das Suspensões de Óxido de Grafeno em Dispersão Aquosa de Carbopol	25
4.4.1 Modo de Preparo 1	25
4.4.2 Modo de Preparo 2	26
4.4.3 Modo de Preparo 3	27
4.6 Caracterização reológica	27
4.7 Medição do pH.....	32
5. Resultados e análise	34
5.1 Análise Visual.....	34
5.2 Resultados do Carbopol Puro	35
5.3 Resultados do Modo de Preparo 1.....	40
5.4 Resultados do Modo de Preparo 2.....	44
5.5 Resultados do Modo de Preparo 3.....	48
5.6 Comparando Resultados	52
5.6.1 Resultado das amostras com concentração de 0,1 mg/mL	52
5.6.2 Resultado das amostras com concentração de 1 mg/mL	53
5.6.3 Resultado das amostras com concentração de 5 mg/mL	54
5.6.4 Comparando diferentes concentrações	56
6. Conclusões e Sugestões	58

Referências60

Lista de Figuras

Figura 1: Circulação do fluido de perfuração de um poço de petróleo. Adaptação de: https://www.newpark.com/deepwater/	13
Figura 2: Cascalhos sendo elevados pelo fluido.	14
Figura 3: Aumento da área de Superfície com nanopartículas. Adaptado de El-Diasty e Ragab (2013).	18
Figura 4: a) Estrutura idealizada de uma folha de grafeno; b) Ilustração de folhas de grafeno empacotando por meio de forças intermoleculares.	19
Figura 5: Exemplos de alguns modelos propostos ao longo dos anos para elucidar a estrutura do GO.	21
Figura 6: Fluido Base com GO antes da dispersão.	25
Figura 7: Banho sônico.	26
Figura 8: Equação de correção de Weissenberg-Rabinowitsch.	28
Figura 9: Reômetro Rotacional.	29
Figura 10: Geometria de placas paralelas ranhurada.	31
Figura 11: a) Dispersão do Carbopol acondicionada na geometria após a limpeza e com gap de 1 mm; b) Amostra coberta por capa térmica.	32
Figura 12: pHmetro	33
Figura 13: Soluções tampões usadas para calibração do pHmetro.	34
Figura 14: Indicativo da presença de óxido de grafite na suspensão.	35
Figura 15: Curva de Escoamento do Carbopol Ultrez 10 (Tensão x Deformação).	36
Figura 16: Curva de escoamento do Carbopol Ultrez 10 (Viscosidade x Deformação).	37
Figura 17: Testes oscilatórios conduzidos sob varredura de tensão de 0,1 Pa a 100 Pa.	38
Figura 18: Modo de Preparo 1: Curvas de escoamento com 0,1 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	41
Figura 19: Modo de Preparo 1: Teste oscilatório com concentração de 0,1 mg/mL de GO.	41
Figura 20: Modo de Preparo 1: Curvas de escoamento com 1 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	42
Figura 21: Modo de Preparo 1: Teste oscilatório com concentração de 1 mg/mL de GO.	42
Figura 22: Modo de Preparo 1: Curvas de escoamento com 5 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	43
Figura 23: Modo de Preparo 1: Teste oscilatório com concentração de 5 mg/mL de GO.	43

Figura 24: Modo de Preparo 2: Curvas de escoamento com 0,1 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	45
Figura 25: Modo de Preparo 2: Teste oscilatório com concentração de 0,1 mg/mL de GO.	45
Figura 26: Modo de Preparo 2: Curvas de escoamento com 1 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	46
Figura 27: Modo de Preparo 2: Teste oscilatório com concentração de 1 mg/mL de GO.	46
Figura 28: Modo de Preparo 2: Curvas de escoamento com 5 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	47
Figura 29: Modo de Preparo 2: Teste oscilatório com concentração de 5 mg/mL de GO.	47
Figura 30: Modo de Preparo 3: Curvas de escoamento com 0,1 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	49
Figura 31: Modo de Preparo 3: Teste oscilatório com concentração de 0,1 mg/mL de GO.	49
Figura 32: Modo de Preparo 3: Curvas de escoamento com 1 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	50
Figura 33: Modo de Preparo 3: Teste oscilatório com concentração de 1 mg/mL de GO.	50
Figura 34: Modo de Preparo 3: Curvas de escoamento com 5 mg/mL de concentração de GO: a) Tensão x Deformação; b) Viscosidade x Deformação.	51
Figura 35: Modo de Preparo 3: Teste oscilatório com concentração de 5 mg/mL de GO.	51
Figura 36: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 0,1 mg/mL de concentração de GO (Tensão x Deformação).	52
Figura 37: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 0,1 mg/mL de concentração de GO (Viscosidade x Deformação).	52
Figura 38: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 1 mg/mL de concentração de GO (Tensão x Deformação).	53
Figura 39: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 1 mg/mL de concentração de GO (Viscosidade x Deformação).	54
Figura 40: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 5 mg/mL de concentração de GO (Tensão x Deformação).	55
Figura 41: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 5 mg/mL de concentração de GO (Viscosidade x Deformação).	55
Figura 42: Curva de escoamento do Carbopol puro e de diferentes concentrações de GO (Tensão x Deformação).	56

Figura 43: Curva de escoamento do Carbopol puro e de diferentes concentrações de GO
(Viscosidade x Deformação).

Lista de tabelas

Tabela 1: Especificação do Carbopol Ultrez 10

23

1. Introdução

Atualmente, um considerável número de reservatórios localizados em ambientes subterrâneos altamente complexos tem sido explorado no mundo. As chamadas regiões de águas ultraprofundas, que podem atingir profundidades de 5.000 a 7.000 metros, são exemplos de tais ambientes. As condições de alta temperatura e alta pressão enfrentadas na perfuração de reservatórios em águas ultraprofundas representam grandes desafios para os fluidos utilizados nessas operações de poço. A degradação dos fluidos de perfuração e a variação das propriedades reológicas ao longo do poço são exemplos de como essas condições extremas podem afetar as funções do fluido de perfuração prejudicando a eficiência de perfuração ao diminuir as taxas de penetração e criando outros problemas graves que podem levar ao abandono do poço.

Portanto, perfurar poços mais profundos, mais distantes e mais desafiadores exige o desenvolvimento e uso de fluidos de perfuração excepcionais que mantenham suas propriedades reológicas e de filtragem até mesmo em ambientes hostis. Indubitavelmente a melhoria do desempenho do fluido de perfuração e consequentemente a redução do custo de perfuração são fatores críticos na exploração de um poço.

O uso de nanofluidos para resolver esses problemas tem sido assunto de interesse de muitos cientistas em todo o mundo (Sadeghinezhad et al., 2016). Nanofluidos são fluidos contendo suspensões de nanopartículas com pelo menos uma de suas principais dimensões menor que 100 nanômetros, por isso o uso do prefixo nano. As nanopartículas possuem propriedades físico-químicas melhoradas em comparação com materiais macro e micro dimensionáveis, que podem ser atribuídas ao seu tamanho minúsculo juntamente com a sua relação superfície-volume extremamente alta. Essas propriedades fazem das nanopartículas os materiais mais promissores para o projeto de fluidos de perfuração com propriedades sob medida que atendam aos requisitos exigidos em ambientes tão complexos (Vryzas, 2017).

Dentre os vários nanomateriais que têm sido objeto de estudos, os mais abordados, são conhecidos como nanomateriais de carbono, dos quais o mais recente é o grafeno (Zarbin e Oliveira, 2013). O grafeno é um material bidimensional

(2D), com camada única da espessura de um átomo e constituída por átomos de carbono ligados entre si em uma estrutura hexagonal com ligações duplas (sp^2). Esta estrutura do grafeno lhe confere propriedades únicas, fato que tornou este material numa “estrela em ascensão” (Ray, 2015).

O grafeno pode ser um ótimo candidato como aditivos em fluidos de perfuração de petróleo. No entanto, a dificuldade de dispersar grandes flocos de grafeno em meios aquosos cria problemas em fluidos de perfuração à base de água. Em vez disso, o óxido de grafeno (folha de grafeno que possui ligações com grupos funcionais contendo oxigênio) fornece um material mais estável para dispersões aquosas e mantém a morfologia semelhante à de uma folha de grafeno (Kosynskin et al., 2011).

Devido às exigências ambientais, impostas por governos e agências reguladoras, a grande maioria dos fluidos de perfuração utilizados atualmente são fluidos a base de água. Um fluido de base aquosa e comportamento não-newtoniano muito utilizado entre os reologistas é a dispersão aquosa de poli (ácido acrílico) ou dispersão aquosa de carbopol®. Outros atributos do carbopol incluem transparência (que permitem o uso de técnicas experimentais com base óptica), falta de toxicidade e facilidade de manuseio. Essas características tornam uma dispersão aquosa de carbopol o fluido modelo ideal para um estudo desse tipo.

2. Proposta

A proposta desse trabalho é a produção de suspensões com diferentes concentrações de óxido de grafeno em dispersão aquosa de carbopol - um fluido pseudoplástico modelo que além de já ser conhecido e trabalhado no Laboratório de Reologia da PUC-Rio se assemelha muito com os fluidos de perfuração no tocante a propriedades reológicas. Diferentes procedimentos para a produção das suspensões também estão sob análise.

O objetivo é avaliar, por meio de testes reológicos por cisalhamento, a influência das diferentes concentrações de GO e dos métodos de produção no comportamento reológico das suspensões.

3. Conceitos Básicos

3.1 Fluido de Perfuração

Um fluido de perfuração de petróleo ou lama, como é também popularmente conhecido, é qualquer fluido usado na operação de perfuração de um poço. Durante a perfuração esse fluido é circulado ou bombeado a partir da superfície, descendo através da coluna de perfuração, passando pela broca e retornando à superfície através do espaço anular entre a coluna de perfuração e as paredes poço (ASME, 2005).

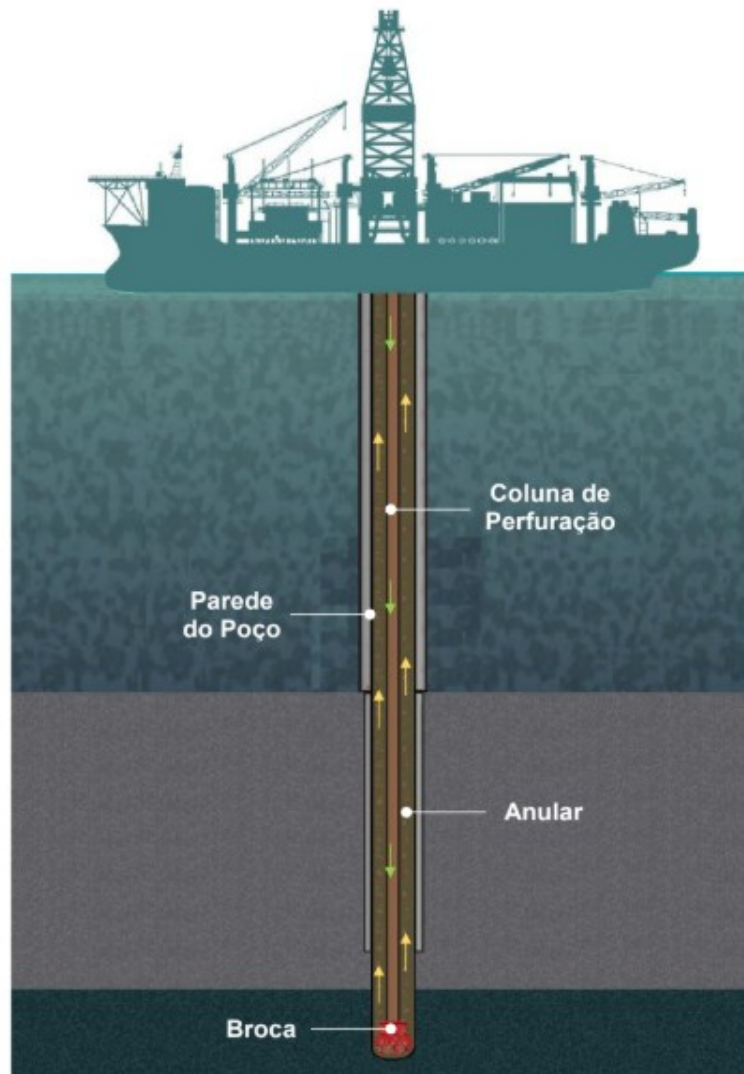


Figura 1: Circulação do fluido de perfuração de um poço de petróleo. Adaptação de:
<https://www.newpark.com/deepwater/>

Os fluidos utilizados na perfuração de poços são, geralmente, sistemas homogêneos, ou seja, possuem uma fase líquida e uma fase sólida, que é composta por diversos tipos de materiais tais como barita, argila, polímeros, sais, e outros, que são incorporados e dissolvidos na fase líquida (fase contínua composta por água ou óleo). O fluido de perfuração é utilizado na perfuração rotativa com o objetivo de desempenhar diversas funções de extrema importância. Tais funções são (Moreira, 2011):

- Retirar os cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície – Os cascalhos são pedaços de rocha gerados durante a perfuração de um poço. É muito importante a retirada destes fragmentos de rocha de dentro do poço de forma que haja uma redução dos esforços sobre a broca. O fluido de perfuração deve possuir uma viscosidade suficiente para equilibrar as pressões de poros e geomecânicas, para transportar os cascalhos até a superfície, além de, ser capaz de mantê-los suspensos quando em repouso;

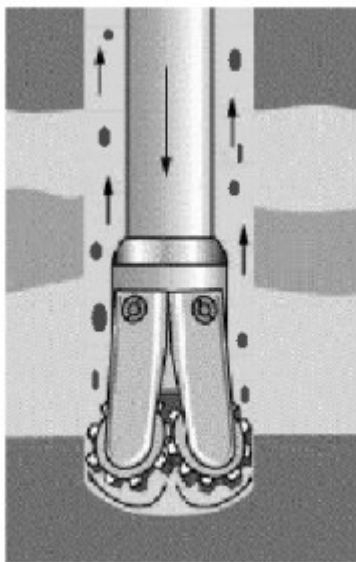


Figura 2: Cascalhos sendo elevados pelo fluido.

- Controlar as pressões no interior do poço, garantindo a estabilidade deste – A pressão hidrostática do fluido de perfuração não deve ser excessivamente

elevada, para que este não cause o fraturamento das formações ao redor do poço, e, nem muito baixa, pois acarretaria um kick;

- Resfriar e lubrificar os equipamentos de perfuração – Durante a perfuração, ocorrem muitos problemas devido ao atrito e ao aquecimento da broca e da coluna de perfuração. Para controlar estes problemas, o fluido de perfuração é formulado de maneira que possa exercer esta importante função de forma eficiente;
- Transmitir energia hidráulica para as ferramentas e para a broca;
- Permitir a avaliação das formações presentes ao redor do poço através de perfis gerados durante a perfuração – Durante a perfuração são utilizadas ferramentas específicas responsáveis pela coleta de dados da formação. Após a coleta dos dados, a ferramenta conhecida como MWD (Measurements While Drilling) transmite, através de pulsos de pressão gerados no fluido, estes dados para computadores localizados na superfície;
- Gerar o mínimo de impactos ao meio ambiente;
- Reduzir o atrito entre a coluna e as paredes do poço;

Para desempenhar de maneira eficiente as funções apresentadas acima, o fluido de perfuração deve apresentar características como: ser estável quimicamente; facilitar a separação dos cascalhos na superfície; não ser reativo; ser capaz de aceitar tratamento físico e/ou químico; ser passível de bombeamento; e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e a outros equipamentos desta; além de não ser agressivo à equipe e ao meio ambiente e, não interferir na avaliação das formações (MOREIRA, 2011).

São muitos os requisitos que o fluido de perfuração deve atender para que uma performance satisfatória seja obtida. A confecção de um fluido com as características ideais para cada aplicação é uma tarefa complexa, mas que tem evoluído. Atualmente, os fluidos de perfuração são formados por: um fluido base que pode ser aquoso, não aquoso (oleoso ou sintético) ou pneumático; material sólido ativo ou não ativo; e aditivos para manter as propriedades do sistema.

3.2 Carbopol

Em muitas Indústrias de processo químico como a alimentícia, farmacêutica, cosmética, mineradoras, perfuração de petróleo e outras, encontram-se líquidos cuja a reologia pode ser caracterizada como tendo um limite de escoamento aparente - ou seja, esses fluidos são capazes de suportar uma significativa tensão de cisalhamento (τ) sem dar início a um fluxo significativo (taxa de cisalhamento $\dot{\gamma} \simeq 0$) por um longo período de tempo. Quando τ excede um valor crítico designado como a tensão de escoamento (τ_y), a estrutura do fluido que estava suportando o carregamento muda de repente no sentido de se tornar mais fraco, então a resistência ao escoamento cai de modo que o fluido pareça um líquido moderadamente viscoso e começa o escoamento normal não-Newtoniano. A presença do τ_y é frequentemente uma característica desejável em alguns produtos para manter as partículas e gotículas suspensas e contribuindo também para a eficácia geral como um líquido muito espesso quando isso é desejado (Curran, 2002).

Muitas vezes é necessário realizar estudos laboratoriais sobre como esses fluidos se comportam quando se está envolvido no projeto de equipamentos. Embora as razões para a existência e a magnitude do τ_y variem muito entre diferentes materiais, há muitas situações em que o experimento com um líquido modelo de escoamento seria útil, principalmente se a magnitude do τ_y e subsequente o caráter viscoso pudessem ser previstos e modificados como desejado (Curran, 2002).

Isto explica a popularidade das dispersões aquosas de CarbopolTM (B.F. Goodrich Co., Cleveland, Ohio, U.S.A.), um polímero que tem sido usado como uma dispersão espessante por muitas décadas. Carbopol tem uma reputação única entre os reologistas como sendo um polímero que na dispersão aquosa apresenta desempenho próximo ao de fluidos ideais de tensão de escoamento sem muitas das complicações da alta viscoelasticidade frequentemente associadas a dispersões e fusões de polímeros de alto peso molecular (Curran, 2002).

O Carbopol®, uma marca comercial da Lubrizol Corporation, é uma família de polímeros de ácido poliacrílico, hidrofílico, reticulado e com alto peso molecular. É

bem conhecido que este polímero forma uma dispersão coloidal quando hidratado em água a pH e temperatura controlados (VARGES et al., 2018).

3.3 Nanotecnologia e os Nanofluidos

O século XXI é uma era de desenvolvimento tecnológico e já tem visto muitas mudanças em quase todas as áreas da ciência. A primeira referência à nanociência tem por base a famosa frase dita, em 1959, pelo físico Richard Feynman: *There's plenty of room at the bottom!*

Em 1974 usou-se, pela primeira vez, o termo nanotecnologia, pelo cientista Norio Taniguchi. Após a concessão do conceito de nanofluidos, a comunidade científica tem vindo a realizar descobertas não só no que diz respeito às inesperadas propriedades térmicas dos nanofluidos mas também na sua aplicação a novas áreas, como a catálise, biologia e captura de CO₂ (Matias, 2016).

Os nanofluidos, considerados como uma nova classe de fluidos da Engenharia consiste na dispersão de nanomateriais, como por exemplo, nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanofios, nanofolhas (2D), nanocilindros (3D) ou partículas nanométricas em forma de gotas (nanodroplets), em fluidos base, como por exemplo etilenoglicol, água, óleos ou até mesmo líquidos iónicos. Dito por outra forma, nanofluidos são suspensões coloidais numa escala nano que contêm nanomateriais (diâmetro da partícula menor que 100 nm).

Estes fluidos representam sistemas inicialmente em duas fases, a parte sólida (nanométrica) e o fluido base, que após dispersão uniforme formam uma mistura estável e com propriedades diferentes das dos componentes isolados (Matias, 2016).

Esta forma de minituarização de misturas ainda se encontra nos seus primórdios. Em investigações anteriores, observou-se que os nanofluidos possuem melhores propriedades termofísicas como condutividade térmica, difusividade térmica, viscosidade e coeficientes de transferência de calor por convecção, quando comparados com os respectivos fluidos base, como água, etilenoglicol, líquidos iónicos, entre outros (Matias, 2016).

O uso da nanotecnologia na indústria de petróleo e gás foi aprimorado rapidamente nas últimas décadas (Rafati, 2017). A relação extremamente alta entre a área superficial e o volume das nanopartículas, em comparação com os macros e micromateriais de mesma fonte de origem, proporciona aos nanomateriais um potencial de interação significativamente maior, com uma concentração significativamente mais baixa dos materiais num sistema. Uma ilustração explicativa é apresentada na Figura 3. Esta propriedade dos nanomateriais desempenha um papel importante para o desenvolvimento de um fluido (Amanullah e Al-Tahini, 2009).

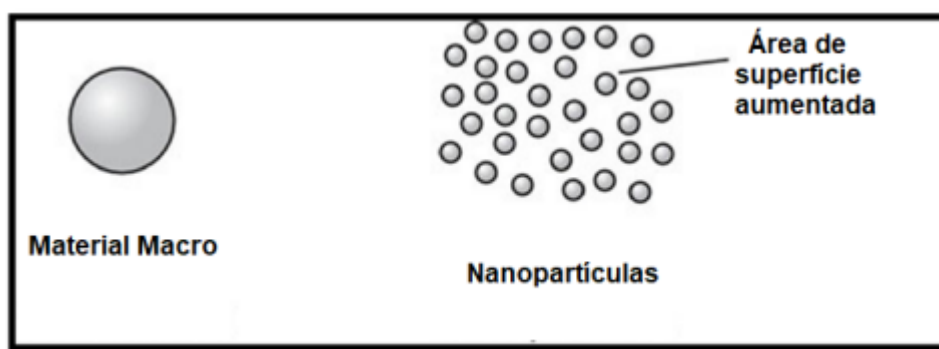


Figura 3: Aumento da área de Superfície com nanopartículas. Adaptado de El-Diasty e Ragab (2013).

3.4 Grafeno e Óxido de Grafeno

O grafeno é um material a base de carbono que tem sido bastante estudado e utilizado em diversas áreas dentro da Química e da Física, principalmente na Eletroquímica. A estrutura cristalina idealizada do grafeno é completamente bidimensional (2D) e compreende uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados covalentemente para formar uma estrutura plana hexagonal que pode ser vista como sendo uma enorme “molécula” aromática policíclica, tal como ilustrado na Figura 4a). Sendo assim, é possível perceber que outros materiais também a base de carbono, mas com diferentes dimensionalidades, possuem o grafeno em sua estrutura, por exemplo, o grafite, que é um material tridimensional (3D), consiste em diversas folhas de grafeno empacotadas umas

sobre as outras (Figura 4b)), mantidas unidas através de forças de van der Waals (Camargo, 2015).

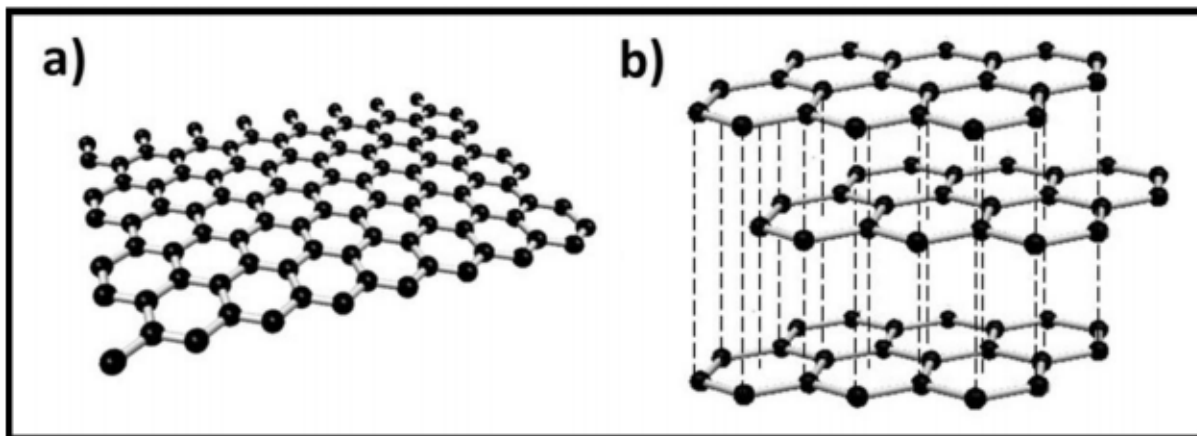


Figura 4: **a)** Estrutura idealizada de uma folha de grafeno; **b)** Ilustração de folhas de grafeno empacotando por meio de forças intermoleculares.

A estrutura do grafeno é responsável pelas suas propriedades, tais como alta flexibilidade, elevada condutividade elétrica e térmica, impermeabilidade a gases, transparência óptica e elevada área superficial, entre outras. Devido a essas características, o grafeno se tornou um material promissor para ser aplicado nas áreas de eletroquímica (sensores, biossensores e geração/armazenamento de energia), eletrônica (transístores, aparelhos flexíveis e telas touch screen), fotônica (fotodetectores, moduladores ópticos) e até no processo de produção de materiais como tintas, em que ele agirá como uma barreira para evitar corrosões (Camargo, 2015).

Recentemente, vários estudos têm sido conduzidos sobre o uso de nanoestruturas à base de carbono para preparação de nanofluidos (Sadeghinezhad et al. 2016). O grafeno vinha sendo estudado por grupos de cientistas teóricos há mais de 50 anos. Tido como impossível de ser obtido em sua forma livre, foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, através de sucessivas etapas de esfoliação mecânica de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva, trabalho que rendeu o prêmio Nobel de física de 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester (Zarbin e Oliveira, 2013). Desde seu isolamento o grafeno tem sido um dos materiais mais estudados do mundo devido

às suas propriedades excepcionais. Hoje o grafeno e seus derivados possuem vários métodos de síntese bem desenvolvidos, o que torna sua aplicação na indústria viável.

O óxido de grafeno pode ser visto como sendo uma folha de grafeno com vários grupos funcionais oxigenados (GFOs) ligados covalentemente na sua superfície, os quais são os responsáveis pela hidrofiliabilidade do material (Camargo, 2015).

Diferentemente do grafeno, que só foi isolado recentemente, os primeiros estudos relacionados ao óxido de grafeno (GO) datam dos anos de 1840, com os trabalhos do cientista alemão Schafhaeuti, que estudou a intercalação e esfoliação das camadas de grafite com moléculas de ácido sulfúrico e nítrico. Em 1859, quando o Prof. Brodie estudava as propriedades do grafite, ele fez a mistura deste com HNO_3 fumegante e KClO_3 . Com isso, não só ele conseguiu fazer a esfoliação do grafite, mas também a oxidação química das superfícies, resultando no óxido de grafite e bem provavelmente no óxido de grafeno (o qual não foi caracterizado) (Camargo, 2015).

Apesar de vários pesquisadores terem proposto modelos diferentes para elucidar a estrutura do GO, alguns dos quais estão ilustrados na Figura 5, esse assunto gera debate até hoje, e um dos principais motivos é que diferentes rotas de síntese resultam em GOs não só com diferentes tipos de GFOs, mas também com diferentes proporcionalidades entre eles. No entanto, o modelo que é atualmente mais aceito e citado é o que foi proposto por Lerf-Klinowski em 1996, que considera a presença de grupos álcoois e epóxidos, além de grupos carboxilas (não mostrados na ilustração da Figura 5) (Camargo, 2015).

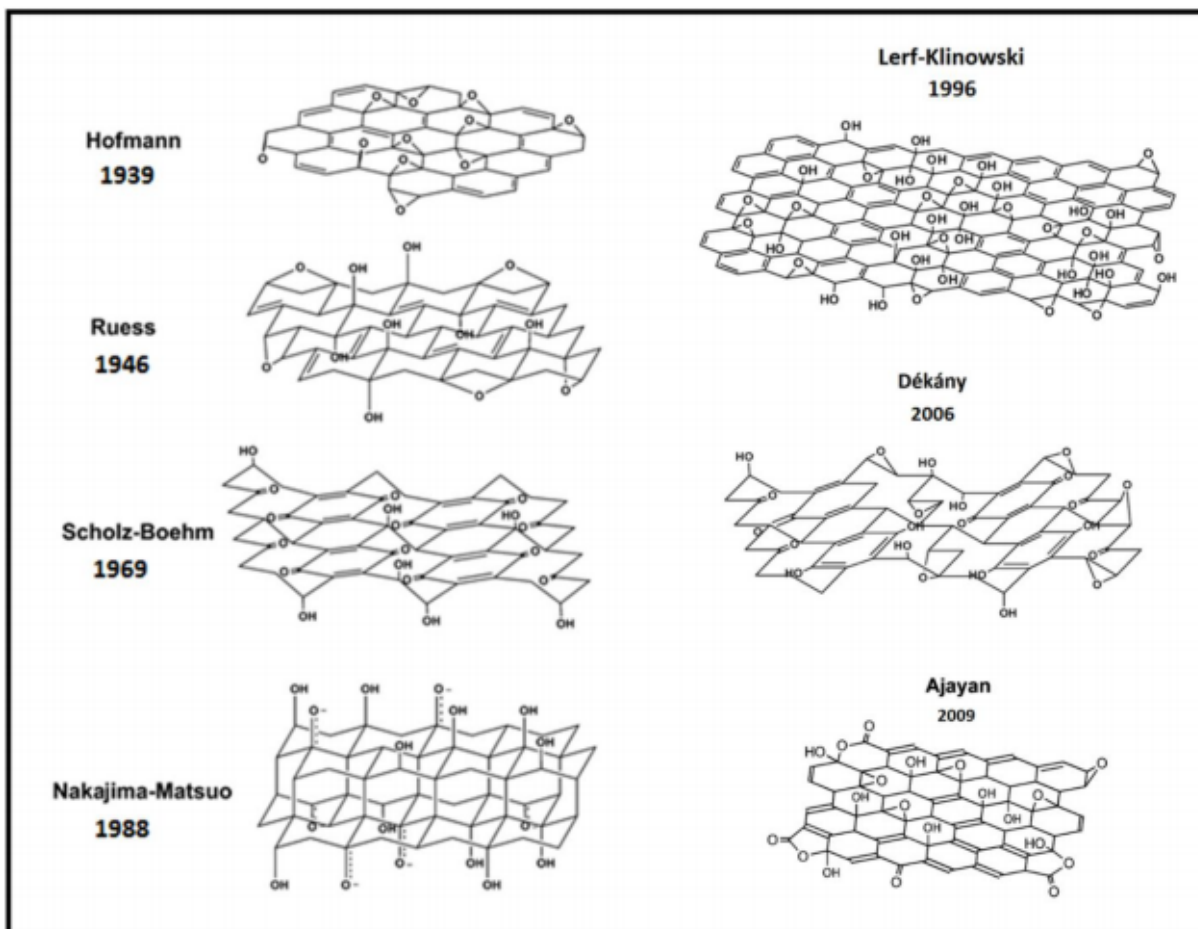


Figura 5: Exemplos de alguns modelos propostos ao longo dos anos para elucidar a estrutura do GO.

O óxido de grafeno tem duas características importantes: (i) pode ser produzido usando grafite barato como matéria-prima e usando métodos químicos econômicos com alto rendimento e (ii) é altamente hidrofílico e pode formar coloides aquosos estáveis para facilitar a montagem de estruturas macroscópicas por processos de solução simples e baratos (Ray, 2015).

Sendo materiais tão versáteis, o grafeno e seus derivados podem substituir outros materiais em muitas aplicações e, obviamente é um material robusto para atividades de exploração e perfuração de petróleo (Zhong et al., 2017; Taha e Lee, 2015).

Ho et al. (2016) investigaram o efeito reológico de suspensões de nanofolhas de grafeno em fluido de perfuração a base de óleo hidrogenado e perceberam um aumento da viscosidade em relação ao fluido base, mesmo em dispersões com

baixa concentração de nanofolhas, quanto maior a concentração de grafeno maior a viscosidade observada.

Taha e Lee (2015) realizaram pesquisas com suspensões de grafeno funcionalizado (folhas de grafeno contendo ligações com grupos funcionais) em fluidos de perfuração a base de água. Os resultados foram tão satisfatórios que testes em campo também foram conduzidos. O nanofluido a base de grafeno funcionalizado apresentou uma redução no torque de perfuração de 70 a 80 % em relação ao fluido base. Em campo, na perfuração de um poço com 176°C, a utilização o nanofluido produzido melhorou em 125% a taxa de perfuração, proporcionou uma redução de 30% para perda de fluido e permitiu uma redução de 40% dos aditivos poliméricos utilizados no fluido base. O nanofluido estudado também aumentou o tempo de vida útil da broca e mostrou estabilidade térmica.

Kumar et al. (2014) avaliaram as propriedades reológicas da dispersão aquosa de óxido de grafeno. Já Shu et al. (2016) estudaram os efeitos da concentração de óxido de grafeno e poli (etilenoglicol) (PEG) sobre o comportamento reológico e coloidal de dispersões aquosas. Ambos concluíram que existe uma concentração crítica de óxido de grafeno onde, independentemente da taxa de cisalhamento, a viscosidade apresenta queda súbita, demonstrando transição de fase isotrópica-nemática coloidal típica. Acima de tal concentração o fluido altera seu comportamento reológico de newtoniano para pseudoplástico.

4. Materiais e métodos

4.1 Carbopol® Ultrez 10

O Carbopol® Ultrez 10 é um polímero muito versátil da família do Carbopol. Ele é um polímero extremamente fácil de dispersar que oferece uma grande variedade de propriedades de desempenho.

Enquanto vários aditivos reológicos são selecionados por propriedades específicas, como gel, loção ou creme, o polímero Carbopol Ultrez 10 pode ser usado nos 3 casos. Por causa das suas propriedades na dispersão que são únicas,

o Carbopol Ultrez 10 permite ter uma grande versatilidade na formulação e no processamento.

O polímero Carbopol Ultrez 10 é um produto fornecido pela empresa “THE LUBRIZOL CORPORATION” em que ele é definido com as seguintes especificações:

General

Appearance: Fluffy, white powder

Odor: Slightly acetic

INCI Name: Carbomer

	ACTIVE (%)	MINIMUM	MAXIMUM	TEST FREQUENCY	LUBRIZOL TEST PROCEDURE NUMBER
Wetting Time: (Minutes)	0.5 (Dispersion)	--	8	Each Lot	TP-SA-051A
Brookfield RVF or RVT Viscosity, (mPa·s): (20 rpm at 25°C, spindle #7)	0.5 (mucilage* at pH 7.3 - 7.8)	45,000	65,000	Each Lot	TP-SA-051A
Loss On Drying / Moisture Content (%):	--	--	2.0	Once/10 Lots	TP-SA-004
Clarity, % Transmission: 420 nM wavelength	0.5 (mucilage* at pH 7.3 - 7.8)	88	--	Each Lot	TP-485-D
Heavy Metals Pb, As, Hg, Sb (ppm)	--	0	10	Once/200 Lots	TP-SA-012
Residual Solvent %: Ethyl Acetate + Cyclohexane	--	--	0.45	Each Lot	TP-SA-009

Tabela 1: Especificação do Carbopol Ultrez 10.

4.2 Síntese do Óxido de Grafite

Para a síntese do óxido de grafite, será utilizado o método Hummers. Então para o preparo do óxido de grafite, foi necessário um balão de fundo redondo com 500 mL, em que se adicionou 1 g de grafite (Graflake, 95%, $\leq 150 \mu\text{m}$ - Nacional de Grafite) e 60 mL de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich - 99%) sob agitação e baixa temperatura

(banho de gelo) durante 15 minutos. Após esse período foram adicionados 3,5 g de KMnO_4 (Sigma-Aldrich) a reação lentamente de por um período de aproximadamente 15 minutos. Ao término da adição do permanganato, o sistema foi retirado do banho de gelo e deixado sob agitação por 120 minutos. O sistema foi colocado novamente em banho de gelo, e adicionou-se 200 mL de água deionizada lentamente, ao término da diluição uma porção de solução aquosa de H_2O_2 (synth - 30%) foi adicionada a reação. Ao final da síntese o balão foi retirado do banho e deixado para decantar. O produto gerado então foi filtrado à vácuo e lavado com uma série de solventes: 500 mL de água deionizada, 250 mL de solução aquosa de HCl 10%, 500 mL de etanol (Sigma-Aldrich) e por último 250 mL de água deionizada. O sólido obtido foi seco à 100°C por um período de 24 horas.

4.3 Preparo do Fluido Base

O primeiro passo para preparar a dispersão aquosa de carbopol é definir a sua concentração. A porcentagem de 0,15wt% de carbopol foi estabelecida com o objetivo de se produzir um fluido com viscosidade suficiente para que o reômetro rotacional utilizado tivesse as condições necessárias para atingir o torque mínimo exigido pelo equipamento.

Ademais, para neutralizar a dispersão e se chegar a viscosidade máxima que esse fluido pode possuir, foi utilizada uma dispersão aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,18wt%.

A partir disso, para o preparo da dispersão consistiu em pesar a quantidade necessária de cada componente. Definida a quantidade final de fluido desejada, foi pesada a quantidade correspondente para 0,15wt% de carbopol. A quantidade de NaOH exigida consistiu em 2,3 vezes a quantidade de carbopol, ou seja, foi pesada a quantidade em gramas correspondente a 0,345wt% de NaOH . E finalmente foi pesada a quantidade de água deionizada relativa a 99,505wt% da quantidade total.

Então, no recipiente com a água deionizada adicionou-se vagorosamente o carbopol, essa mistura deve ficar em repouso por 5 minutos. Passado esse tempo a mistura foi agitada à 300 rpm por 1 hora. Finalmente, adicionou-se, vagorosamente também, o NaOH e o fluido continuou sendo agitado à 300 rpm por mais 3 dias.

4.4 Preparo das Suspensões de Óxido de Grafeno em Dispersão Aquosa de Carbopol

4.4.1 Modo de Preparo 1

Ao fluido base preparado foi adicionada uma quantidade de óxido de grafite suficiente para produzir uma suspensão com concentração mestre de 10 mg/mL. A Figura 6 apresenta essa mistura.



Figura 6: Fluido Base com GO antes da dispersão.

Em seguida, foi esfoliado óxido de grafite diretamente na dispersão de carbopol em banho ultrassônico por 2 horas, a fim de se obter uma dispersão de

óxido de grafeno. Posteriormente, diluições da suspensão com concentração mestre foram preparadas para a obtenção de amostras com concentrações de 0,1 mg/mL, 1,0 mg/mL e 5,0 mg/mL. As diluições foram submetidas a banho ultrassônico por 16 minutos a fim de se obter suspensões homogêneas.



Figura 7: Banho sônico.

4.4.2 Modo de Preparo 2

Para o Modo de Preparo 2 houve uma alteração no preparo do fluido base que foi utilizado para esfoliar o óxido de grafite. A quantidade de NaOH adicionada à dispersão foi duplicada (quantidade de NaOH 4,6 vezes a quantidade de carbopol), a fim de se obter uma dispersão com pH básico na tentativa de que a suspensão final apresentasse um pH neutro.

Então, adicionou-se a esse fluido base modificado uma quantidade de óxido de grafite tal que fosse produzida uma suspensão com concentração mestre de 10 mg/mL. Posteriormente foi esfoliado óxido de grafite diretamente nesta dispersão

básica de carbopol em banho ultrassônico por 2 horas, a fim de se obter uma dispersão de óxido de grafeno.

Para as diluições da suspensão, a suspensão de concentração mestre foi diluída no fluido base sem alterações (com quantidade de NaOH de 2,3 vezes a quantidade de carbopol). Foram preparadas amostras com concentrações de 0,1 mg/mL, 1,0 mg/mL e 5,0 mg/mL. As diluições foram submetidas a banho ultrassônico por 16 minutos a fim de se obter suspensões homogêneas.

4.4.3 Modo de Preparo 3

Para o modo de preparo 3, antes de preparar o fluido base, as três diferentes concentrações de óxido de grafite (0,1 mg/mL, 1 mg/mL e 5 mg/mL) foram esfoliadas em água deionizada, através do banho ultrassônico por 2 horas. Posteriormente, foi realizada a dispersão do carbopol em cada uma das suspensões de diferentes concentrações, seguindo o procedimento descrito na seção de preparo da dispersão de carbopol. A única diferença que deve ser salientada é que neste procedimento a agitação do fluido ocorreu em agitador magnético, enquanto a agitação do carbopol realizada para os outros modos de preparo ocorreu através de batedeira com pá em âncora.

Vale destacar que o processo de síntese do óxido grafeno produz apenas 1g do material, por isso todas as amostras confeccionadas foram feitas em pequenas porções para que fosse possível confeccionar todos os fluidos descritos.

4.6 Caracterização reológica

Para realizar os testes reológicos foi utilizado o reômetro rotacional AR-G2, da TA Instruments, de tensão controlada. Para garantir que o intervalo mínimo em toda a amostra é de cerca de dez vezes o tamanho característico da fase dispersa, a utilização da geometria placa-placa é a mais indicada (BARNES, 2000). Uma vez que deslizamento aparente pode ocorrer a baixas taxas de cisalhamento na maioria

dos materiais de dispersões, devido a existência de uma tensão de escoamento, a geometria utilizada nos ensaios foi a de placa-placa ranhurada, com 60 mm de diâmetro, e a distância de 1mm foi definida como gap.

Uma desvantagem da geometria de placa-placa é a falta de homogeneidade do fluxo, no sentido de que a taxa de cisalhamento em toda a amostra não é uniforme. Pelo contrário, varia linearmente com a posição radial e, portanto, para líquidos não-newtonianos, a viscosidade também varia com a posição radial. Para fluxo constante, a equação de Weissenberg-Rabinowitsch contorna esse problema fornecendo a tensão de cisalhamento na borda. Na Figura 8 podemos ver a equação de correção de Weissenberg-Rabinowitsch:

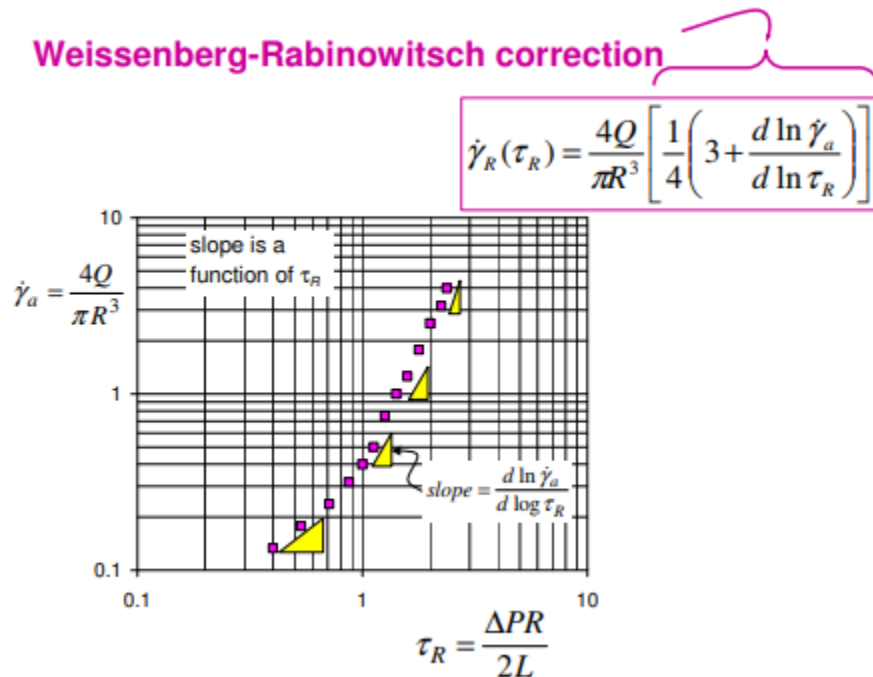


Figura 8: Equação de correção de Weissenberg-Rabinowitsch.

A correção da tensão resultante foi realizada diretamente através do software de análises da TA Instruments compatível com o AR-G2. Uma foto do AR-G2 é apresentada na Figura 9.

Dando sequência aos preparativos para realização dos ensaios, primeiramente deve-se verificar se a linha de ar comprimido está aberta e se o banho térmico está ligado. Essas são medidas de segurança para evitar danos ao

reômetro. Feito isso, liga-se o computador e o reômetro. Após fixar a placa peltier - para controle da temperatura - e acoplar a geometria ao reômetro, é necessário dar início ao processo de calibração do instrumento a fim de que a geometria seja reconhecida e a obtenção dos dados seja precisa.



Figura 9: Reômetro Rotacional.

Realizadas todas essas etapas de condicionamento do equipamento deve-se programar o reômetro para que o mesmo realize os testes pretendidos dentro das especificações escolhidas. Foram realizados testes de escoamento em regime permanente com o objetivo de se obter a “flow curve” e testes oscilatórios com varredura de deformação que retornam o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') que representam a parcela viscosa e a parcela elástica do fluido.

No teste de escoamento em regime permanente a taxa de cisalhamento é variada a fim de se analisar o comportamento da viscosidade e tensão. Assim é possível definir qual modelo melhor representa o fluido (Power-Law, Carreau, Cross,

Herschel-Bulkley, Equação SMD). Foi definido que a taxa de cisalhamento mínima é $0,001 \text{ s}^{-1}$ e que a taxa de cisalhamento máxima é de 1000 s^{-1} . Além disso o reômetro foi programado para marcar 6 pontos por década. Todos os testes foram conduzidos à temperatura ambiente, assim antes de iniciar a variação da taxa de cisalhamento foi imposto ao equipamento que o mesmo estabilizasse a temperatura em 25°C . Foi estabelecido em 17 minutos o tempo máximo para equilíbrio do ponto a ser medido.

O teste oscilatório configurado foi uma varredura de tensão e o mesmo consiste na análise do comportamento dos módulos de armazenamento (G') e viscosos (G'') com a variação da tensão. O objetivo deste teste é verificar a presença ou não de elasticidade no fluido e podemos concluir esse fato caso o módulo de armazenamento não seja nulo ($G' > 0$). Para realizar esse teste, foi definido uma variação de deformação entre 0,01 Pa e 100 Pa com 6 pontos por década. A frequência foi fixada em 1Hz.

Devido a restrita quantidade de óxido de grafite produzida, o volume final de fluido produzido também foi pequeno, por isso os testes foram repetidos duas vezes com a mesma amostra. A amostra é cuidadosamente retirada do seu recipiente por uma seringa de vidro e, em seguida, colocada no centro da placa inferior do reômetro. Eventualmente a amostra pode conter bolhas de ar, que necessariamente devem ser eliminadas. Para realizar esta missão, outra seringa de vidro, vazia, deve ser utilizada para puxar as bolhas para fora da amostra, uma de cada vez.



Figura 10: Geometria de placas paralelas ranhurada.

Esse passo é de extrema importância, pois bolhas de ar na amostra violam o princípio do meio contínuo. Uma vez que as bolhas forem removidas, a placa superior pode ser vagarosamente rebaixada. Quando o gap atingir 1,1 mm, a amostra excedente se derramou em volta das placas. Então o material excedente foi limpo do entorno das placas com cotonetes, de modo que a limpeza foi realizada sem a aplicação de força sobre a geometria, evitando um aumento no torque medido no transdutor. Finalmente, o gap em 1,00 mm foi fixado e cobriu-se a amostra com a capa térmica, que ajuda a manter a temperatura da amostra e diminui a evaporação da mesma. Na Figura 11 temos a ilustração dessas etapas.

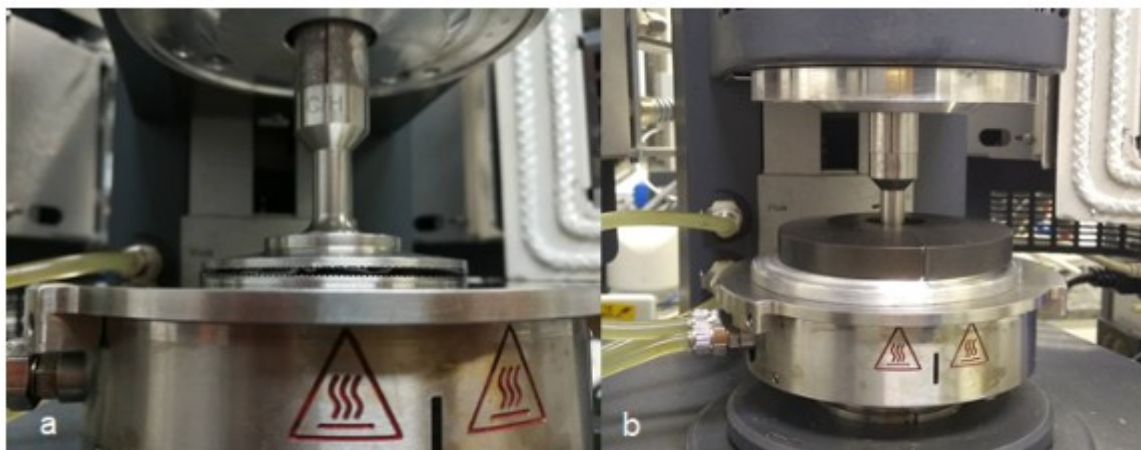


Figura 11: **a)** Dispersão do Carbopol acondicionada na geometria após a limpeza e com gap de 1 mm; **b)** Amostra coberta por capa térmica.

Para fins de verificação dos resultados obtidos, foi realizada a repetição de todas as medições de cada amostra, assim tentando eliminar qualquer erro na medição por algum fator.

4.7 Medição do pH

Para realizar a medição do pH foi usado um pHmetro de bancada do modelo Q400AS. O pHmetro é um aparelho usado para medição de pH em que é constituído basicamente por um eletrodo e um circuito potenciômetro. O aparelho precisa ser calibrado com soluções tampões que é fornecido junto com o instrumento.



Figura 12: pHmetro

Para que se conclua a calibração é necessário de 2 ou mais pontos de referência. Nesse caso foram usados tampões de pH 4,01, 9,18 e 6,86 como pode ser observado na Figura 13. Uma vez calibrado o instrumento está pronto para uso. A leitura do aparelho é feita quando o eletrodo é submerso na amostra e é feita uma leitura da tensão que é convertida pra uma escala de pH que vai de 0 até 14.



Figura 13: Soluções tampões usadas para calibração do pHmetro.

Depois de realizado todas as etapas de calibração do equipamento, foram realizados testes do pH de todas as amostras antes e depois da esfoliação ultrassônica. Essas medições foram feitas com a intenção de verificar a correlação do pH com o comportamento reológico das suspensões.

5. Resultados e análise

5.1 Análise Visual

Como comentado, uma das grandes vantagens de se trabalhar com o Carbopol é que sua dispersão é transparente. Assim, após o processo de esfoliação do óxido de grafite foi possível perceber ainda a presença de grandes partículas pretas, como pontos. Esse fato indica que o óxido de grafite não foi completamente esfoliado, já que o óxido de grafeno é um material com espessura atômica, não

sendo possível sua visualização a olho nu. A Figura 14 apresenta uma foto do ocorrido. Essa condição foi observada em todas as amostras.



Figura 14: Indicativo da presença de óxido de grafite na suspensão.

A existência de óxido de grafite nas suspensões pode ter influenciado os resultados dos testes reológicos.

5.2 Resultados do Carbopol Puro

O carbopol caracterizado estava presente na concentração de 0,15% em água. A Figura 15 apresenta o gráfico de Tensão Cisalhante (τ) x Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) das duas medidas da dispersão de Carbopol. A partir do gráfico observa-se que conforme a taxa de cisalhamento se aproxima de zero a tensão cisalhante se aproxima de um valor diferente de zero, ou seja, o fluido apresenta tensão limite de escoamento. Acima dessa tensão, a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não é linear, sendo bem representada pela função Power-Law. Portanto, pode-se concluir que o fluido é bem representado pelo modelo de Herschel-Bulkley.

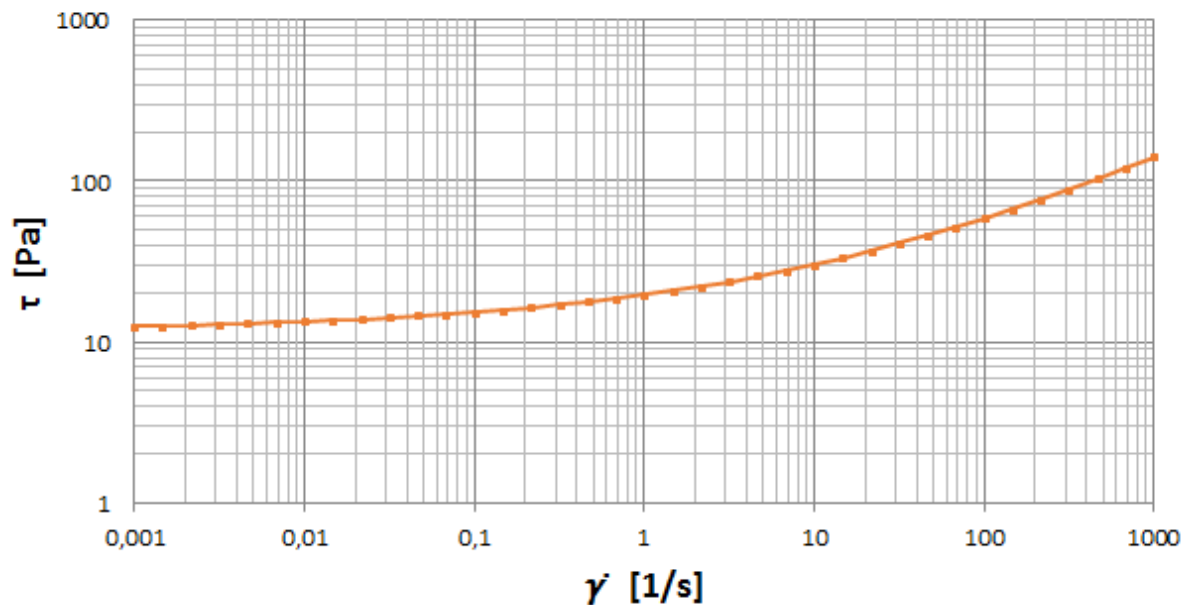


Figura 15: Curva de Escoamento do Carbopol Ultrez 10 (Tensão x Deformação).

Também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, este tem três parâmetros reológicos (Machado, 2002). A equação que define é:

$$\begin{cases} \eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1}, & \text{se } \tau > \tau_0 \\ \infty, & \tau < \tau_0. \end{cases}$$

O índice de comportamento (n) indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano. K é o índice de consistência e indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento. O valor de $0 < n < 1$, indica que o fluido se comporta como pseudoplástico.

A Figura 16 apresenta o gráfico da Viscosidade Aparente (η) X Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Observa-se que conforme a taxa de cisalhamento aumenta a

viscosidade aparente diminui, portanto, quando em escoamento, essa dispersão é um fluido pseudoplástico. Vale ressaltar o quanto a viscosidade aumenta conforme a taxa de cisalhamento diminui (na ordem de 10^4 Pa.s para taxas de $0,001 \text{ s}^{-1}$) o modelo de Herschel-Bulkley determina que a viscosidade é infinita.

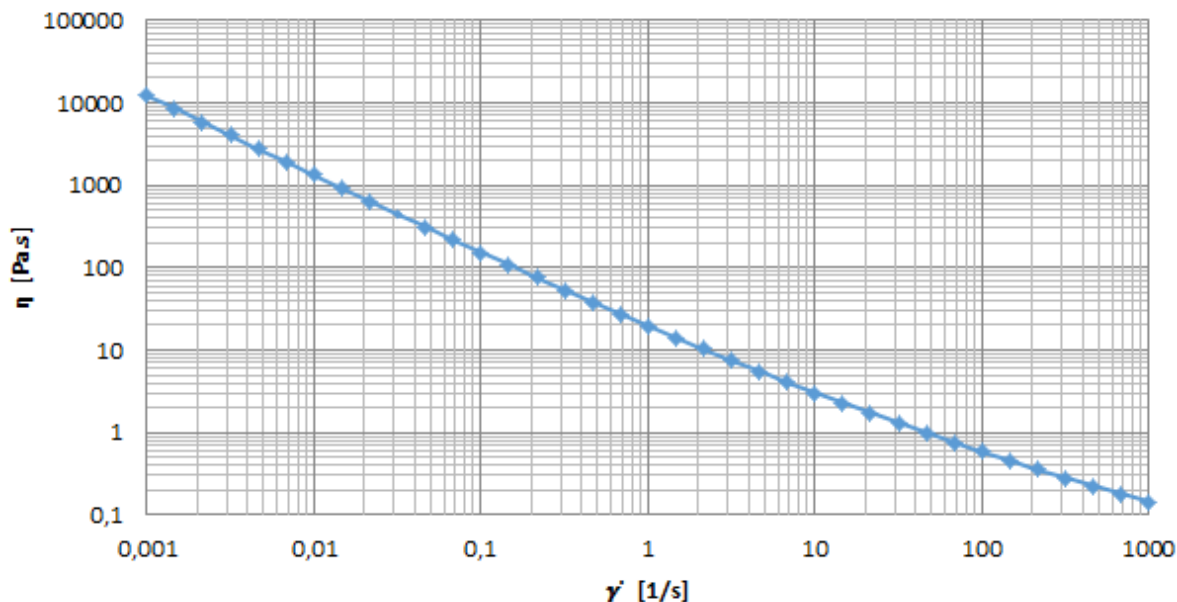


Figura 16: Curva de escoamento do Carbopol Ultrez 10 (Viscosidade x Deformação).

Os sistemas pseudoplásticos, apesar de aparência homogênea, na verdade partículas dispersas com formas irregulares, tais como filamentos, placas planares e gotas, são dispersões ou emulsões. Em repouso, estes materiais mantêm uma certa ordem interna irregular, sendo caracterizados, portanto, por uma alta resistência interna contra o fluxo, isto é, a sua viscosidade. Com o aumento da taxa de cisalhamento, muitas partículas dispersas, lineares ou laminares alinham-se na direção da força que o sustenta. Este alinhamento entre partículas (ou moléculas) facilitam o deslizamento em fluxo, reduzindo a viscosidade. O “afinamento” de muitos materiais líquidos se manifesta reversivelmente, isto é, eles recuperam a sua viscosidade original alta quando o cisalhamento é reduzido ou cessado (Machado, 2002).

Testes oscilatórios consistem basicamente na imposição de um sinal senoidal de tensão (stress sweep) ou deformação (strain sweep) a certa frequência fixa. A partir desses testes são medidos os valores do módulo de armazenamento (G') - que

diz respeito ao caráter elástico do material, ou seja, à energia armazenada durante a deformação - e do módulo de perda (G'') – que por sua vez se refere ao comportamento viscoso, ou seja, à energia dissipada durante o escoamento.

Neste trabalho, o módulo de armazenamento G' e módulo de perda G'' são dados como uma função da amplitude de tensão de cisalhamento imposta. A Figura 17 apresenta os resultados do teste oscilatório por varredura de tensão para a dispersão de Carbopol com concentração de 0,15 wt% sem a adição de óxido de grafeno.

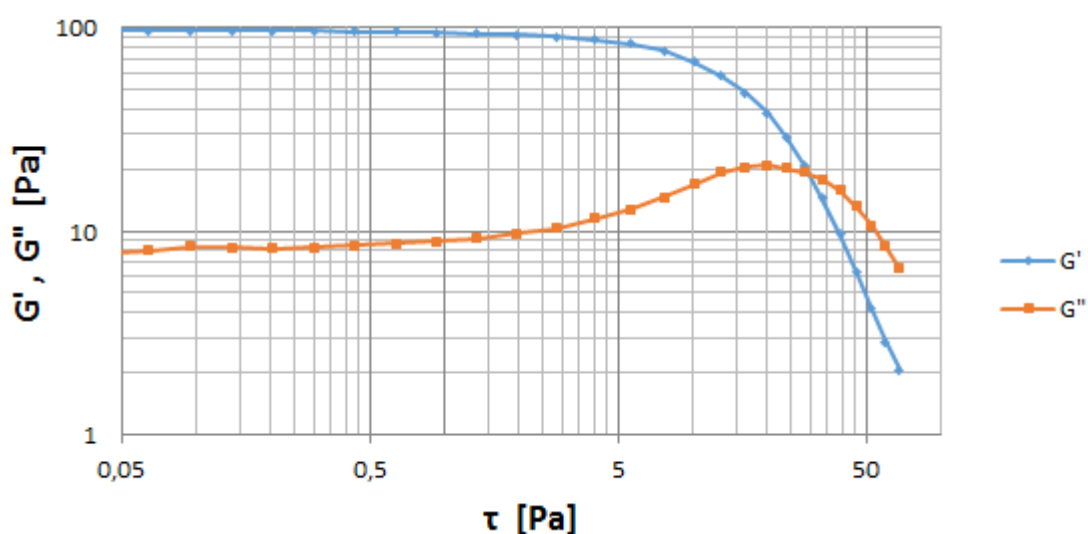


Figura 17: Testes oscilatórios conduzidos sob varredura de tensão de 0,1 Pa a 100 Pa.

O gráfico apresentado na Figura 17 pode ser dividido em três regiões, a região viscoelástica linear (LVR), a região de transição e a região não linear. A LVR ocorre no intervalo de baixa amplitude de tensão e é caracterizada por apresentar módulos constantes (isto é, independentes da amplitude de tensão). Na LVR, a tensão imposta é pequena em comparação com a força das ligações que sustentam a microestrutura, de modo que sua integridade não é afetada. Os microgéis permanecem nas suas disposições iniciais, isto é, podem deformar-se elasticamente, mas não se movem significativamente em relação uns aos outros. Esta microestrutura confere um comportamento predominantemente elástico ao material, indicado pelo valor de G' ser maior que o de G'' . A predominância elástica indica uma baixa dissipação interna dentro dos microgéis (Piau, 2007).

Portanto, a dispersão de Carbopol a 0,15 wt% possui um comportamento elástico para baixas tensões ou baixas deformações, abaixo e em torno da tensão limite de escoamento. Este resultado corrobora com o resultado das curvas de escoamento que mostraram que a dispersão possui uma tensão limite de escoamento. A região em que as curvas se cruzam indica o nível da tensão limite de escoamento.

Quanto maior a amplitude de tensão, menor o nível de estruturação, o que resulta em menor elasticidade, como indicado pelo decréscimo da G' à medida que a amplitude de tensão é aumentada. Na região de transição, localizada na faixa média da amplitude de tensão e ao redor do ponto de cruzamento, a amplitude de tensão é alta o suficiente para causar alguma quebra de ligação, ou seja, alguns microgéis saem do seu posicionamento físico e ocorre mais movimento relativo. As forças de atrito que surgem devido ao movimento relativo dissipam mais energia mecânica, o que explica o aumento em G'' . Dentro dessa amplitude de tensão o nível de estruturação ainda é alto o suficiente para reter uma microestrutura percolada e uma resposta de elasticidade considerável, como indicado pelos ainda altos valores de G' encontrados nesta região (Varges et al., 2018).

É tentador determinar uma amplitude de tensão característica na região de transição como sendo a tensão de escoamento, porque é nessa região que o fluido começa a sofrer deformação. Uma escolha óbvia da amplitude de tensão característica seria aquela em que as curvas G' e G'' se cruzam. No entanto, a amplitude da tensão na intersecção dos módulos depende em grande parte da frequência de oscilação, enquanto a definição de tensão de escoamento impede essa dependência. Essa dependência de frequência ocorre porque o processo de quebra de vínculo depende tanto da intensidade do estresse quanto do período de tempo durante o qual o estresse imposto persiste, em consonância com a discussão acima sobre o tempo característico necessário para mudanças no estado microscópico (Varges et al., 2018).

A região não linear começa além do ponto de cruzamento, onde G'' atinge seu máximo e começa diminuindo, e onde G' começa a diminuir muito mais rápido que G'' . As amplitudes de alta tensão encontradas nesta região causam uma quebra massiva da ligação, de modo que a microestrutura não é mais percolada. Isso confere um comportamento líquido ao material. Quanto maior a amplitude de tensão,

menor o nível de estruturação, levando a um comportamento mais viscoso e menos elástico (Vargues et al, 2018).

5.3 Resultados do Modo de Preparo 1

Em pesquisas na tentativa de descobrir porque a viscosidade das suspensões cai de acordo que aumenta a concentração de GO, foi descoberto que o Carbopol por ser um polieletrólito possui grupos funcionais similares ao do GO.

Com isso, eles podem ser concorrentes no meio contínuo (água), e o meio não possuir a capacidade de retirar o hidrogênio dos grupos funcionais, desse modo os dois materiais perdem a capacidade de ficarem carregados negativamente, tornando o fluido menos viscoso, visto que as forças de repulsão entre as moléculas se tornam mais fracas.

Apesar da diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de GO, é possível observar que a tendência do comportamento reológico das suspensões continua o mesmo. Com intuito apenas qualitativo, foi medido o pH das amostras nas diferentes concentrações de GO, e se pode observar que quanto maior a concentração de GO, menor era a viscosidade e menor era o pH das amostras.

Podemos observar nos resultados oscilatórios, que ainda há uma região viscoelástica linear, mas a microestrutura começa a se desfazer em amplitudes de tensão menores de acordo que a concentração de GO aumenta, o que corrobora com os resultados da curva de escoamento.

Podemos observar nas Figuras 18 até 23 os resultados que mostram as curvas de escoamento e dos módulos viscoso e de armazenamento para as soluções de Carbopol com óxido de grafeno, com concentrações de 0,1 mg/mL, 1 mg/mL e 5mg/mL.

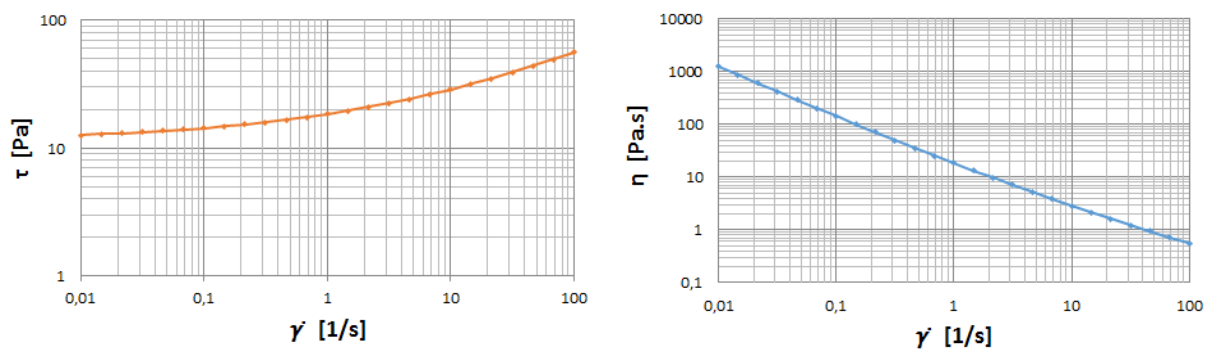


Figura 18: **Modo de Preparo 1:** Curvas de escoamento com 0,1 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

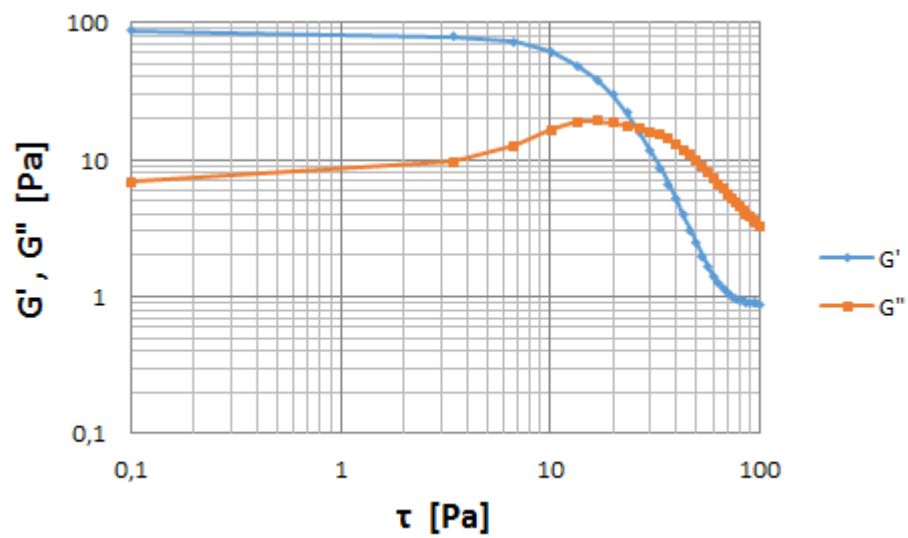


Figura 19: **Modo de Preparo 1:** Teste oscilatório com concentração de 0,1 mg/mL de GO.

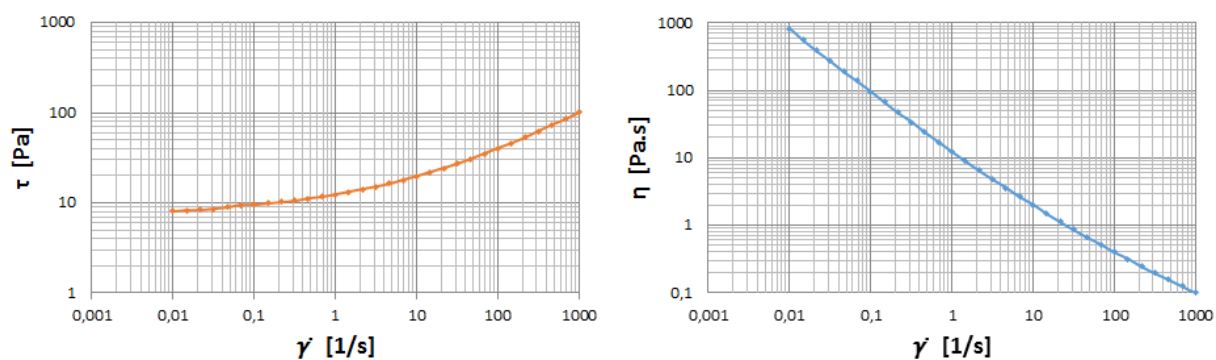


Figura 20: **Modo de Preparo 1:** Curvas de escoamento com 1 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

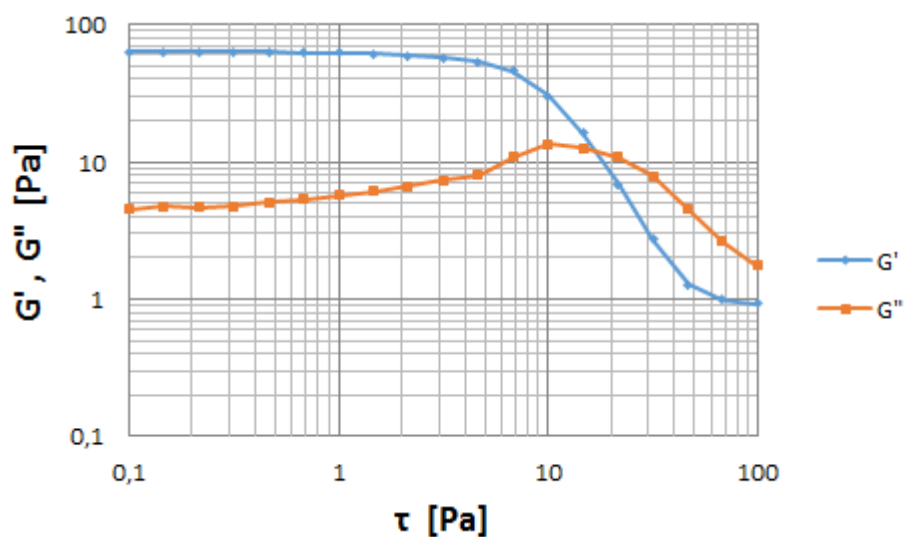


Figura 21: **Modo de Preparo 1:** Teste oscilatório com concentração de 1 mg/mL de GO.

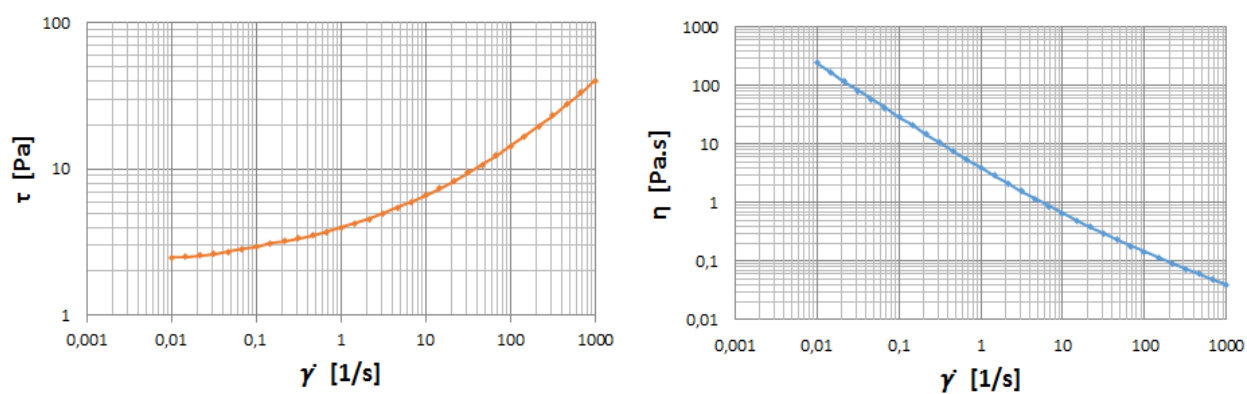


Figura 22: **Modo de Preparo 1:** Curvas de escoamento com 5 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

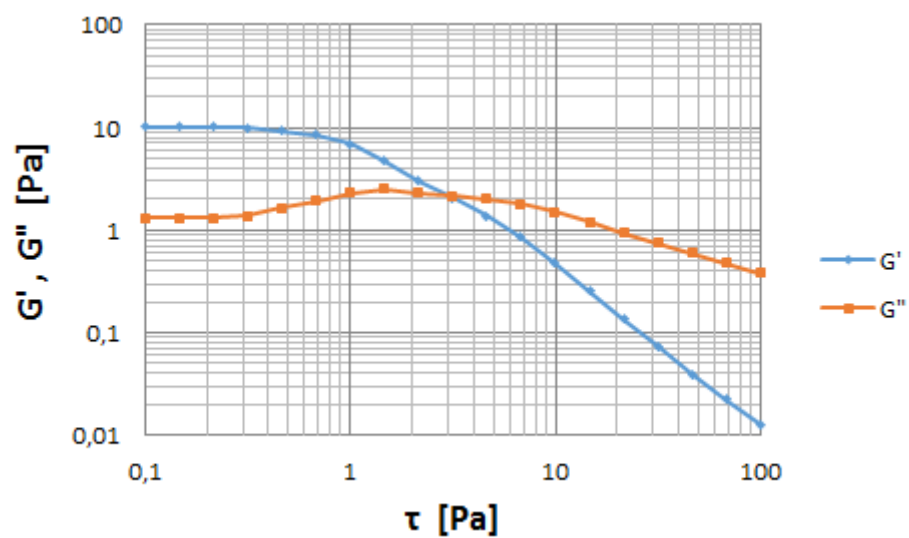


Figura 23: **Modo de Preparo 1:** Teste oscilatório com concentração de 5 mg/mL de GO.

5.4 Resultados do Modo de Preparo 2

Como já explicado antes, o Modo de Preparo 2, foi preparado utilizando-se o dobro da quantidade de NaOH para a preparação do fluido com concentração mestre. Esse método foi utilizado com a intenção de confeccionar suspensões que possuísem o pH elevado a fim de elevar a concentração de ânions nas moléculas de Carbopol e nas partículas de GO.

Do mesmo modo que ocorre no Modo de Preparo 1, ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de GO, e é possível observar que a tendência do comportamento reológico das suspensões continua o mesmo. Com o mesmo intuito apenas qualitativo, foi medido o pH das amostras nas diferentes concentrações de GO, e se pode observar que quanto maior a concentração de GO, menor era a viscosidade e menor era o pH das amostras.

Então mesmo tendo o pH das amostras do Modo de Preparo 2 maior que os do Modo de Preparo 1, ainda temos que a viscosidade diminui em relação ao Carbopol Puro.

Assim como no Modo de Preparo 1, podemos observar nos resultados oscilatórios, que ainda há uma região viscoelástica linear, mas a microestrutura começa a se desfazer em amplitudes de tensão menores de acordo que a concentração de GO aumenta, o que corrobora com os resultados da curva de escoamento.

Do mesmo modo podemos observar nas Figuras 24 até 29 os resultados que mostram as curvas de escoamento e dos módulos viscoso e de armazenamento para as soluções de Carbopol com óxido de grafeno, com concentrações de 0,1 mg/mL, 1 mg/mL e 5mg/mL do Modo de Preparo 2.

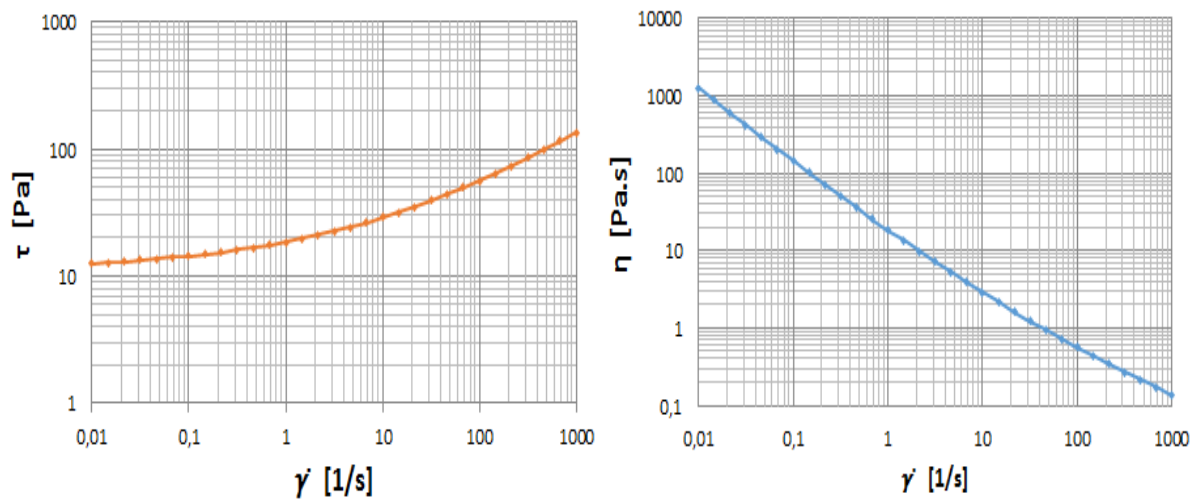


Figura 24: **Modo de Preparo 2:** Curvas de escoamento com 0,1 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

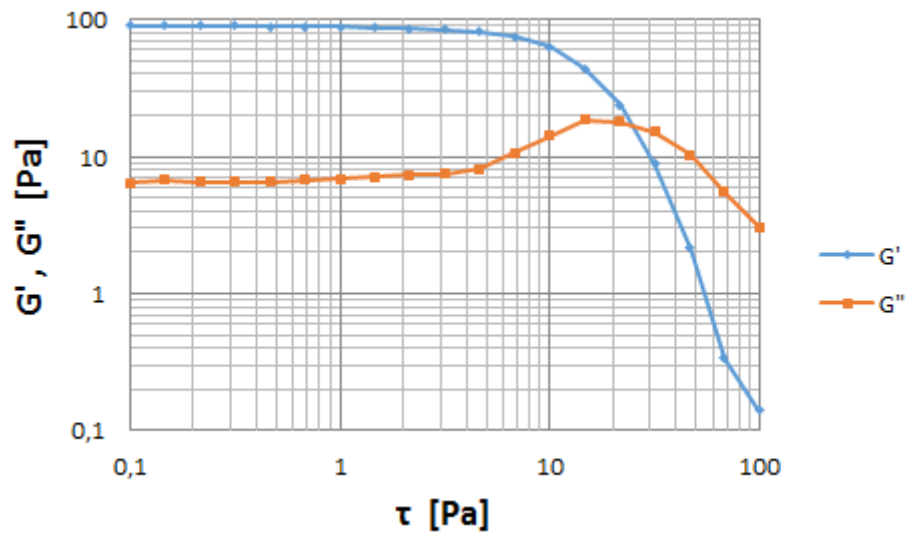


Figura 25: **Modo de Preparo 2:** Teste oscilatório com concentração de 0,1 mg/mL de GO.

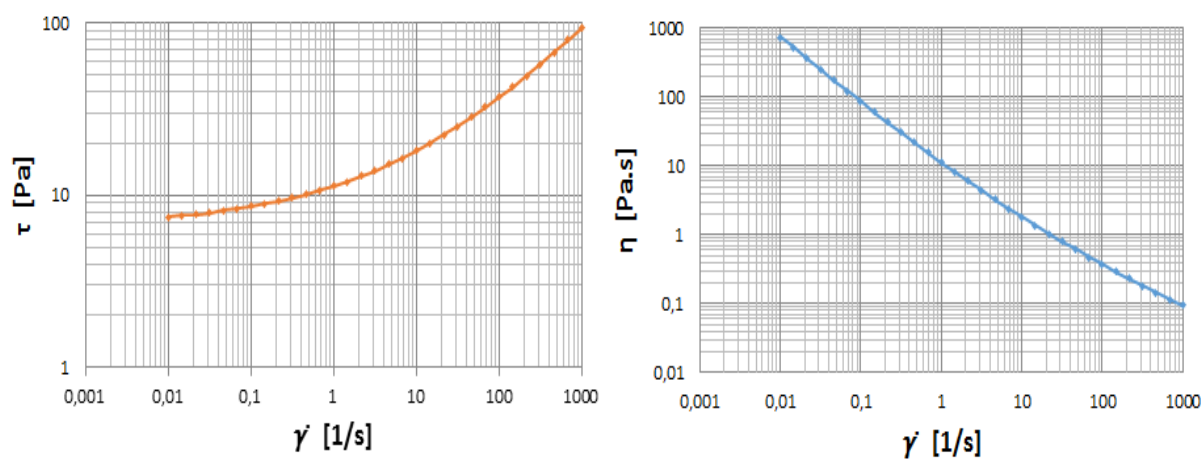


Figura 26: **Modo de Preparo 2:** Curvas de escoamento com 1 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

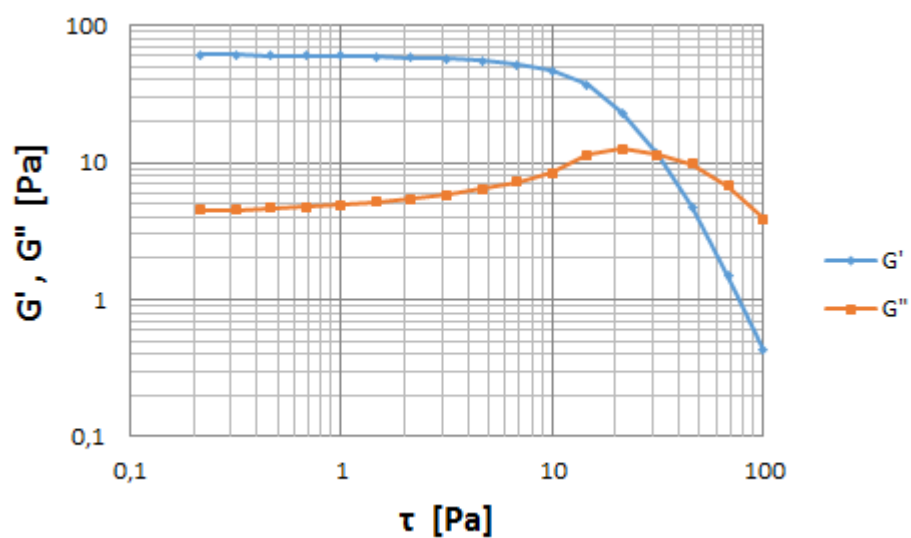


Figura 27: **Modo de Preparo 2:** Teste oscilatório com concentração de 1 mg/mL de GO.

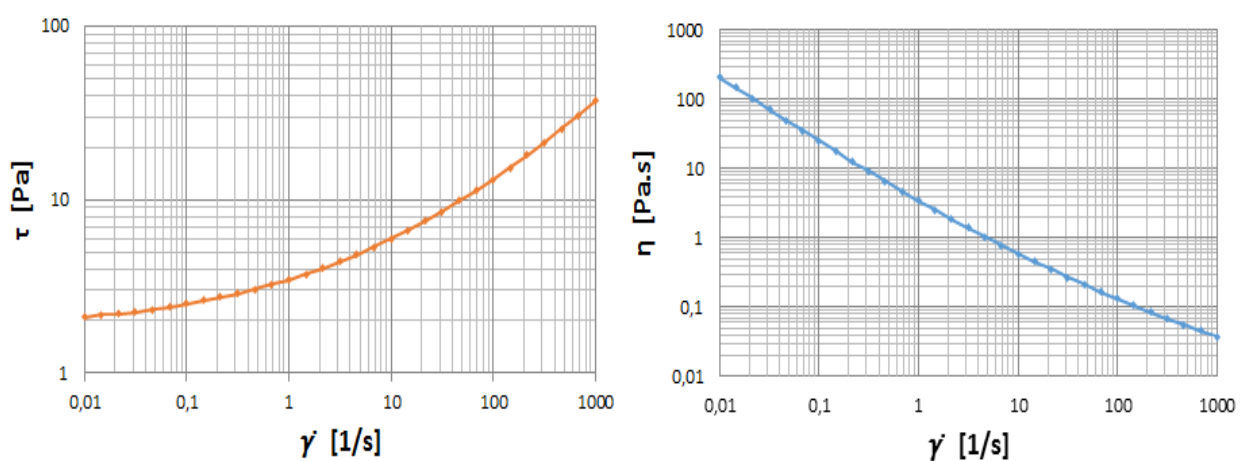


Figura 28: **Modo de Preparo 2:** Curvas de escoamento com 5 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

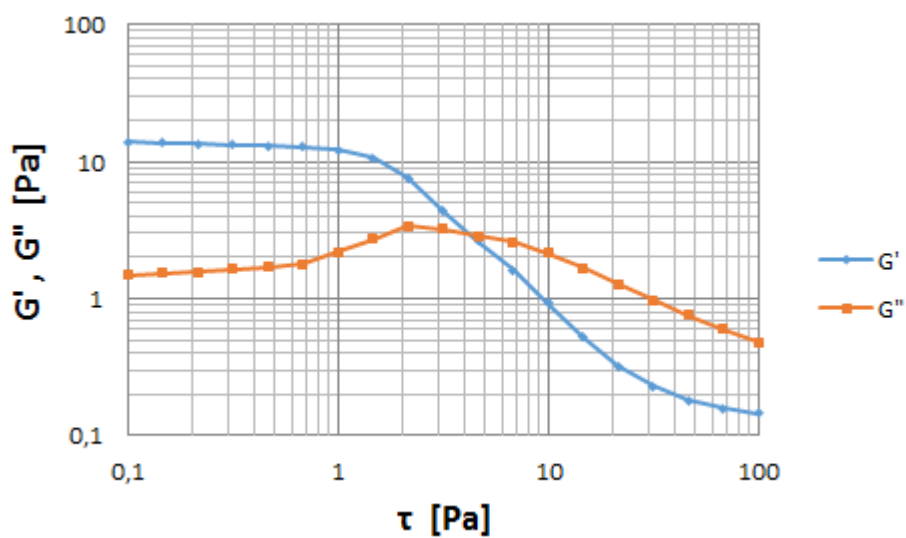


Figura 29: **Modo de Preparo 2:** Teste oscilatório com concentração de 5 mg/mL de GO.

5.5 Resultados do Modo de Preparo 3

Esse método de preparo foi adotado com o objetivo de se avaliar como a agitação mecânica da suspensão já com o GO influenciaria no comportamento reológico do fluido já que as partículas de GO poderiam ficar com área reduzida. Além disso, a alteração no processo de preparo da dispersão do Carbopol, já que foi disperso na suspensão de GO e não em água deionizada (o pH da suspensão é ácido e não neutro como o da água), poderia também levar a algum tipo de modificação das propriedades reológicas.

Do mesmo modo que ocorre no Modo de Preparo 1 e no Modo de Preparo 2, ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de GO, e é possível observar que a tendência do comportamento reológico das suspensões continua o mesmo. Novamente, apenas com o intuito qualitativo, foi medido o pH das amostras nas diferentes concentrações de GO, e se pode observar que quanto maior a concentração de GO, menor era a viscosidade e menor era o pH das amostras.

Assim como no Modo de Preparo 1 e no Modo de Preparo 2, podemos observar nos resultados oscilatórios, que ainda há uma região viscoelástica linear, mas a microestrutura começa a se desfazer em amplitudes de tensão menores de acordo que a concentração de GO aumenta, o que corrobora com os resultados da curva de escoamento.

Por fim podemos observar nas Figuras 30 até 35 os resultados que mostram as curvas de escoamento e dos módulos viscoso e de armazenamento do Modo de Preparo 3 para as soluções de Carbopol com óxido de grafeno, com concentrações de 0,1 mg/mL, 1 mg/mL e 5mg/mL.

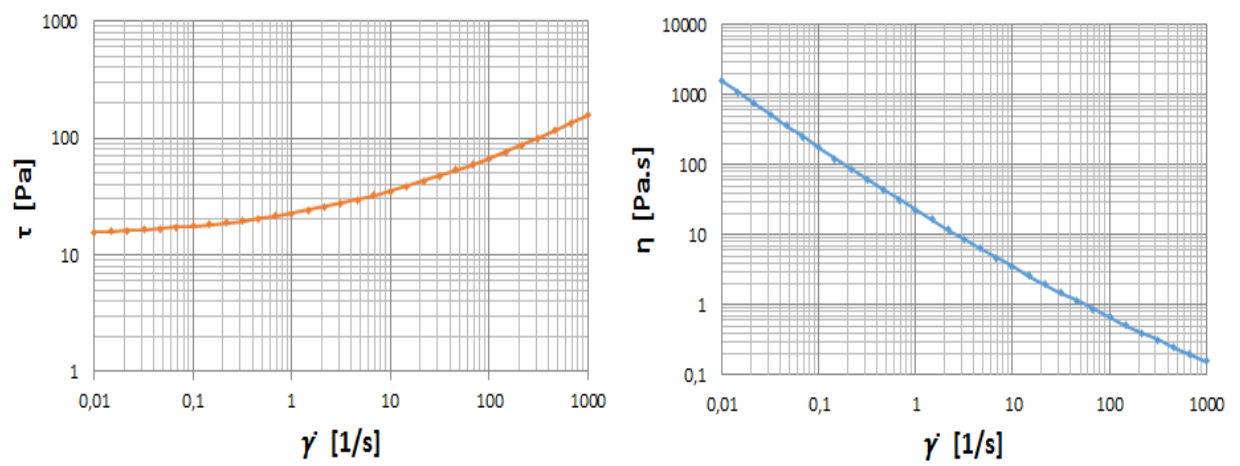


Figura 30: **Modo de Preparo 3:** Curvas de escoamento com 0,1 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

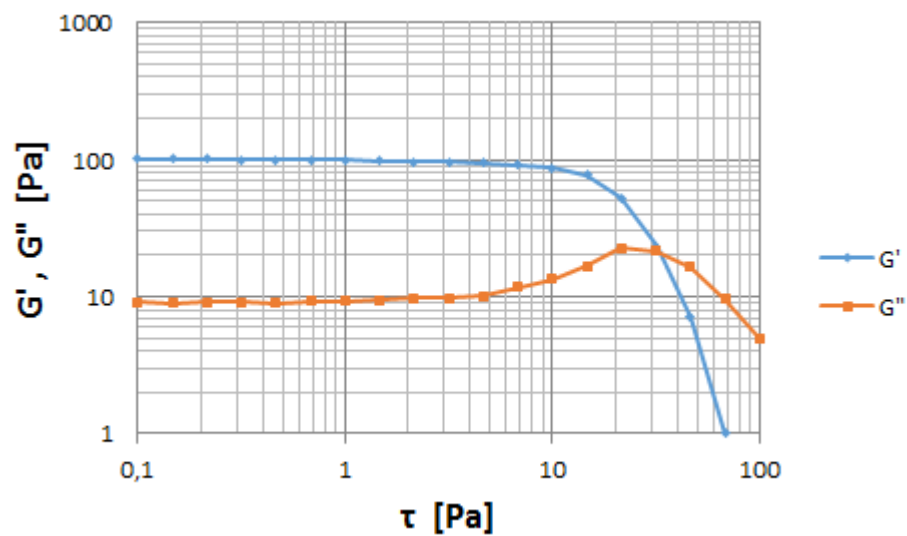


Figura 31: **Modo de Preparo 3:** Teste oscilatório com concentração de 0,1 mg/mL de GO.

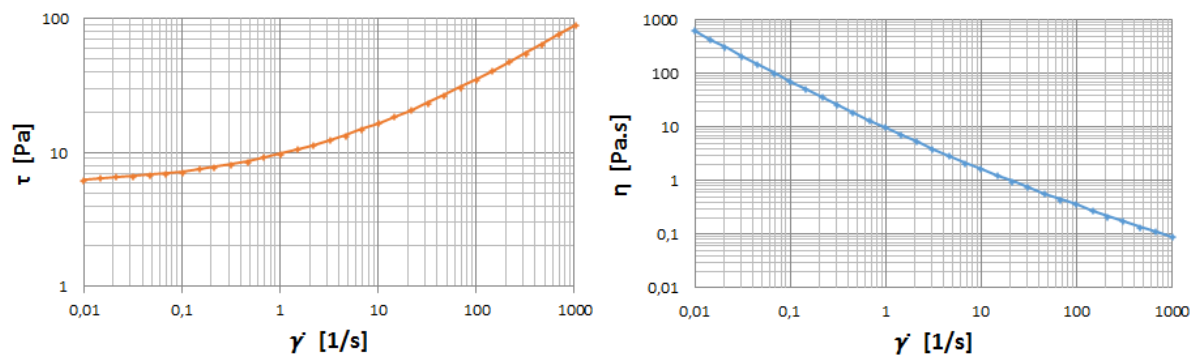


Figura 32: **Modo de Preparo 3:** Curvas de escoamento com 1 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

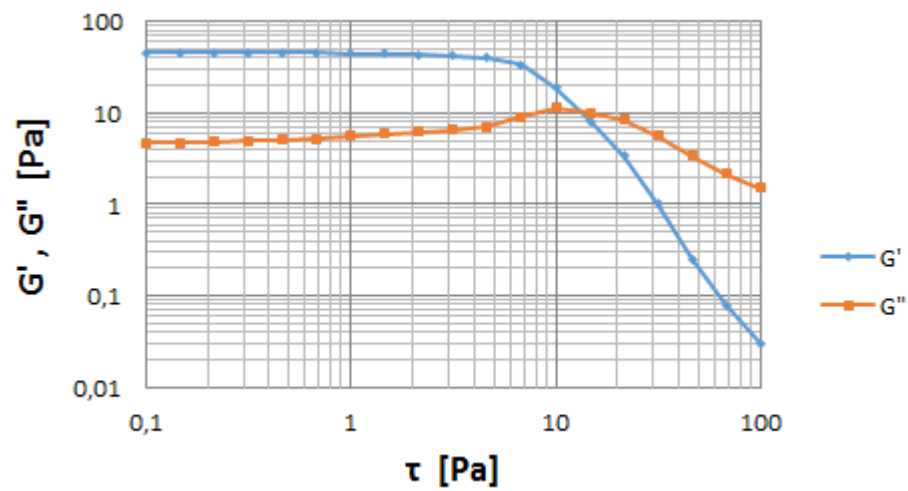


Figura 33: **Modo de Preparo 3:** Teste oscilatório com concentração de 1 mg/mL de GO.

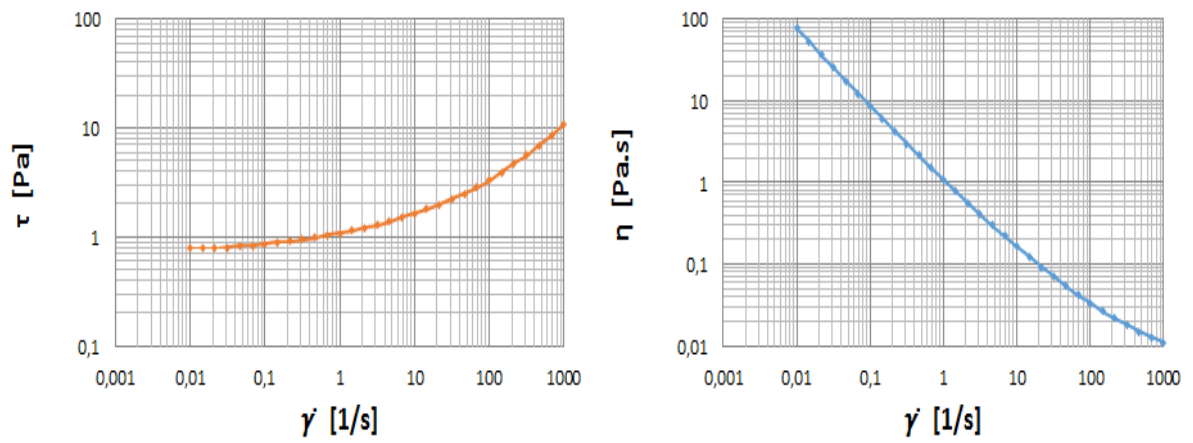


Figura 34: **Modo de Preparo 3:** Curvas de escoamento com 5 mg/mL de concentração de GO: **a)** Tensão x Deformação; **b)** Viscosidade x Deformação.

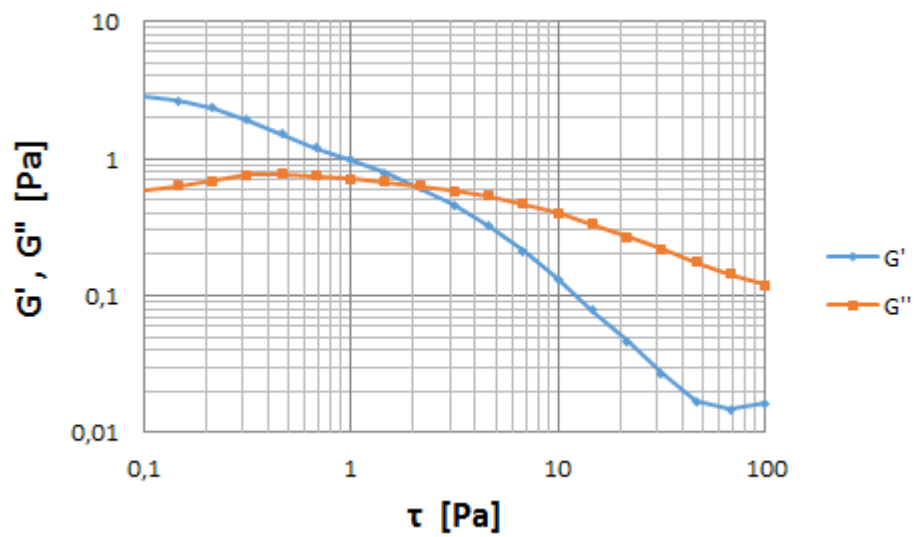


Figura 35: **Modo de Preparo 3:** Teste oscilatório com concentração de 5 mg/mL de GO.

5.6 Comparando Resultados

5.6.1 Resultado das amostras com concentração de 0,1 mg/mL

Através das Figuras 36 e 37, é possível observar pouca diferença nos resultados obtidos através da alteração dos métodos de preparo.

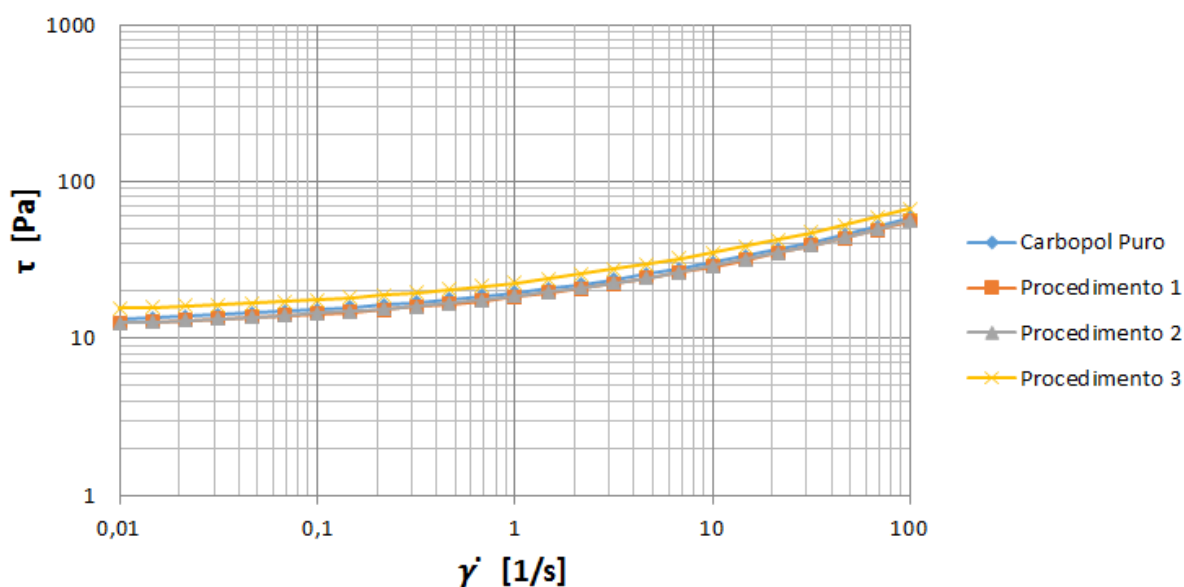


Figura 36: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 0,1 mg/mL de concentração de GO (Tensão x Deformação).

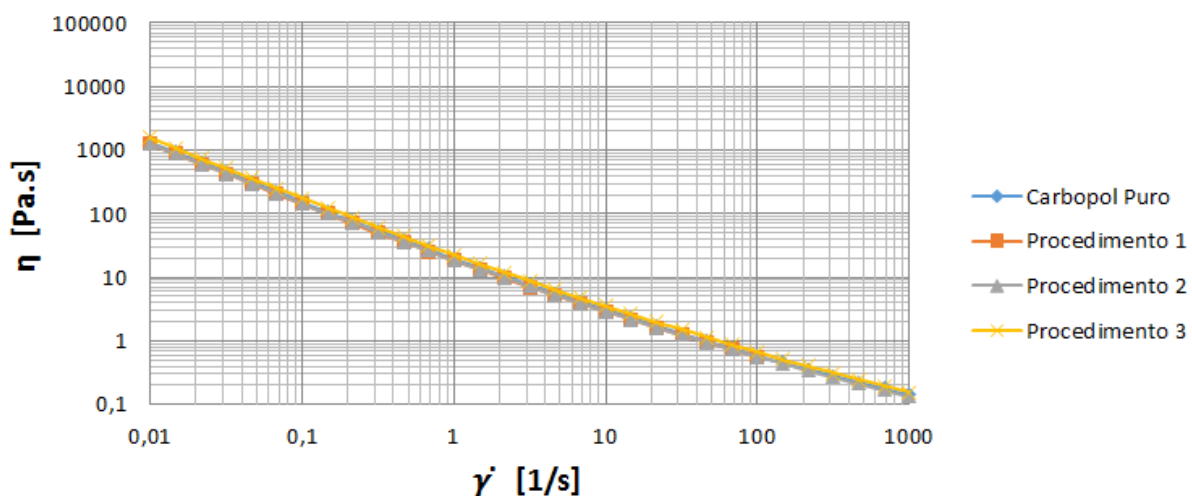


Figura 37: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 0,1 mg/mL de concentração de GO (Viscosidade x Deformação).

Portanto, pode-se concluir que com a concentração de 0,1 mg/mL não houve alteração significativa no comportamento reológico das amostras.

5.6.2 Resultado das amostras com concentração de 1 mg/mL

As Figuras 38 e 39 começam a mostrar a uma leve diferença nos resultados de acordo que é aumentado a concentração de GO, porém nada muito significativo.

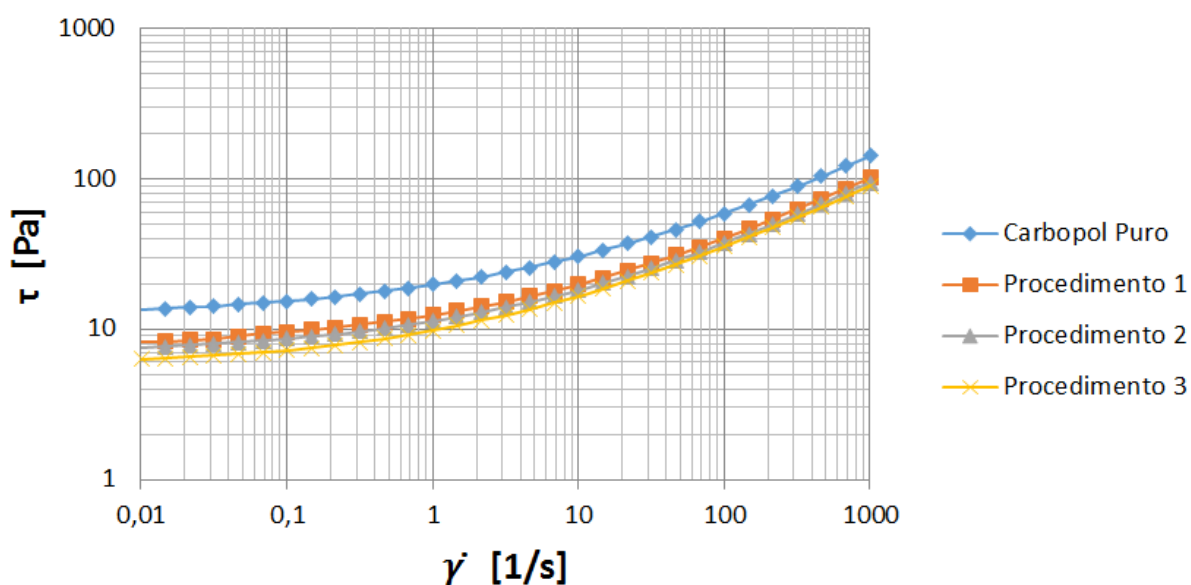


Figura 38: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 1 mg/mL de concentração de GO (Tensão x Deformação).

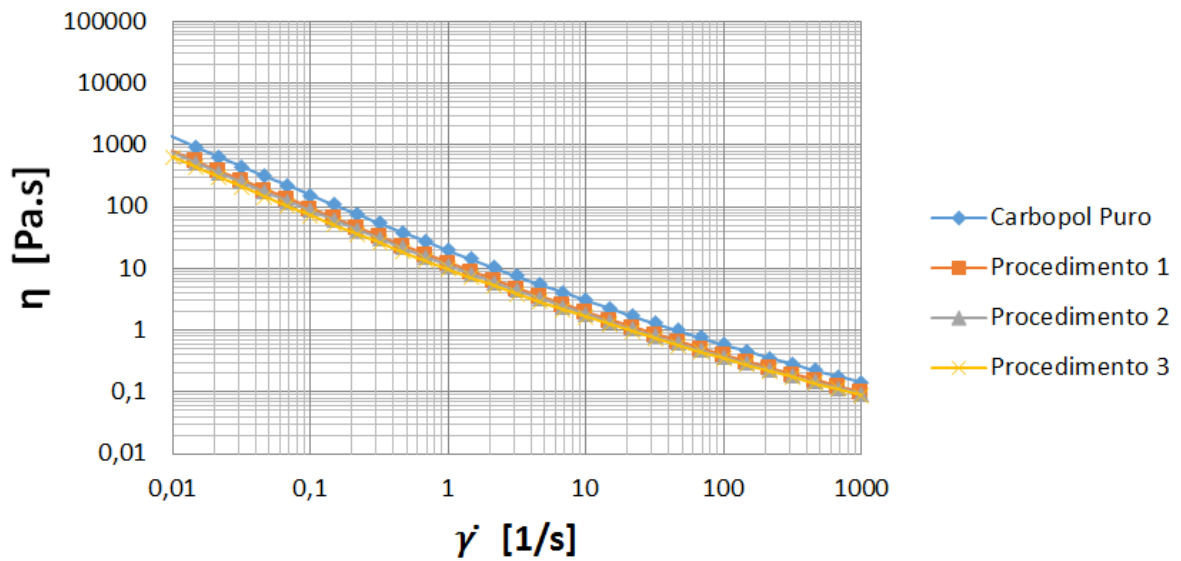


Figura 39: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 1 mg/mL de concentração de GO (Viscosidade x Deformação).

Então podemos observar que houve uma pequena alteração na tensão de escoamento limite, tendo assim o indício de que com o aumento da concentração de GO ocorre uma diminuição da tensão limite de escoamento.

5.6.3 Resultado das amostras com concentração de 5 mg/mL

Através da Figura 40 é possível notar que o Procedimento 3 houve uma leve diferença dos outros procedimentos para a concentração de 5 mg/mL, mas a diferença ainda continua sendo pequena, sendo ela de uma ordem de 1 Pa.

Além disso, foi possível observar que agora com a concentração de 5 mg/mL houve uma diferença maior da tensão limite de escoamento se comparamos com o Carbopol Puro.

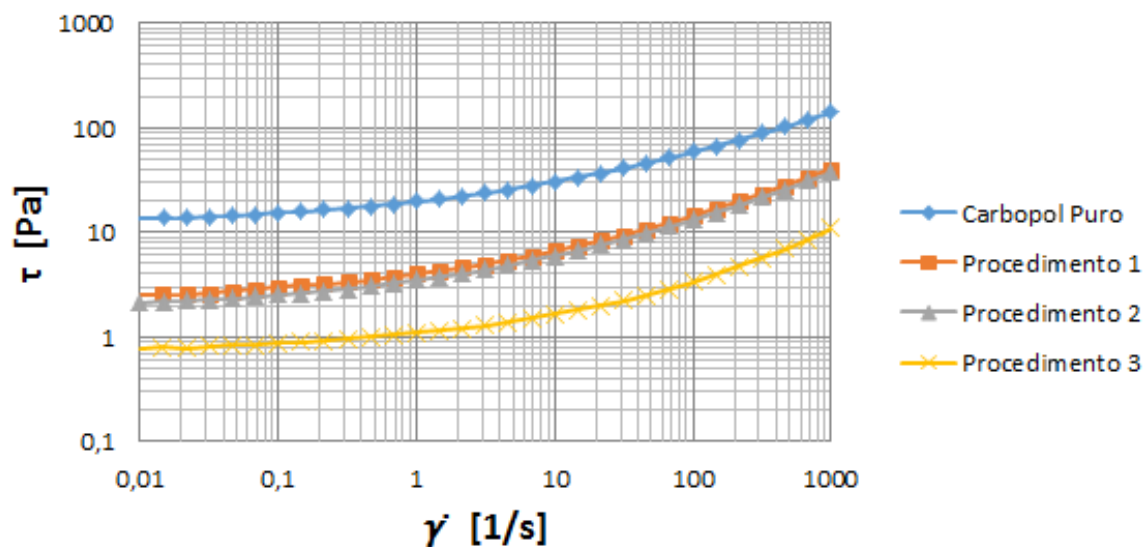


Figura 40: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 5 mg/mL de concentração de GO (Tensão x Deformação).

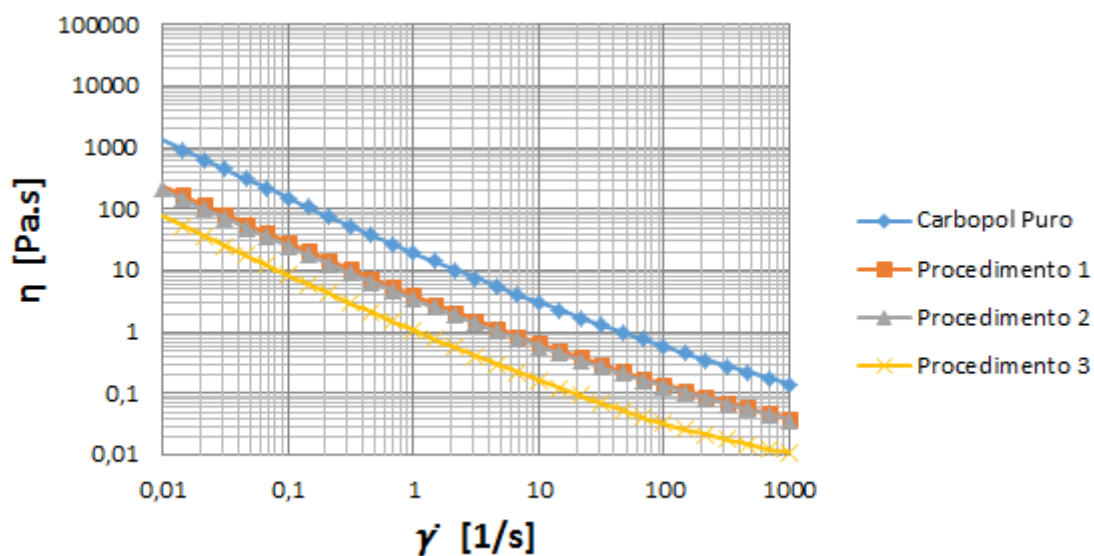


Figura 41: Curva de escoamento do Carbopol puro e de todas as amostras com 5 mg/mL de concentração de GO (Viscosidade x Deformação).

A Figura 41 começa a mostrar uma diminuição na viscosidade de acordo que diminui a taxa de cisalhamento.

5.6.4 Comparando diferentes concentrações

Como visto anteriormente, é correto afirmar que os 3 diferentes tipos diferentes de preparo não tem alteração nos resultados. Com isso, foi escolhido o Procedimento 1, e foi feita uma comparação para ver a influência da concentração de GO.

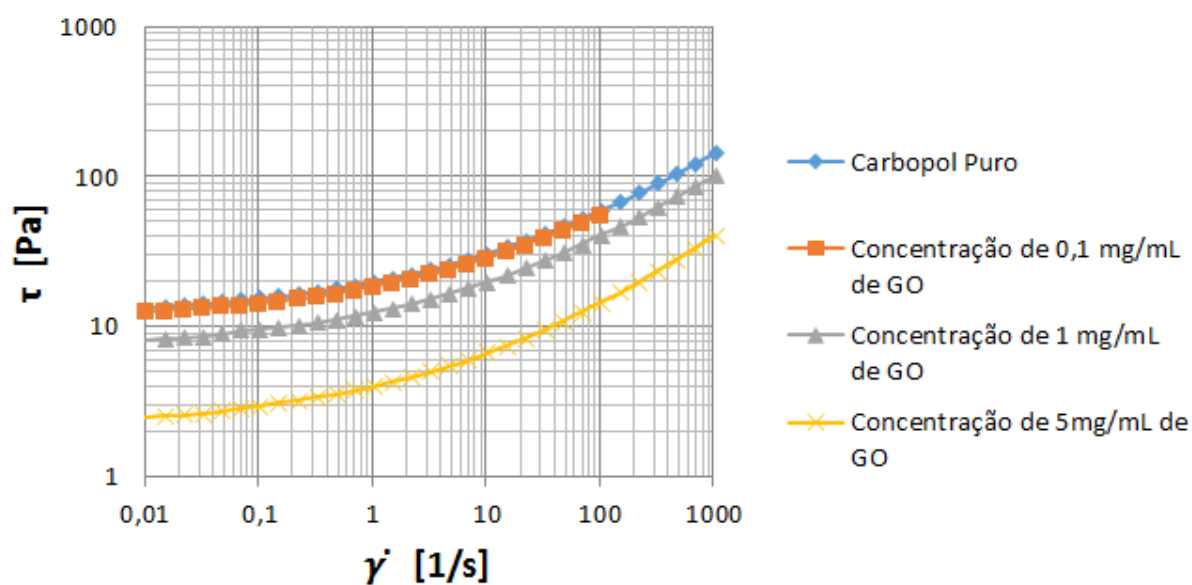


Figura 42: Curva de escoamento do Carbopol puro e de diferentes concentrações de GO (Tensão x Deformação).

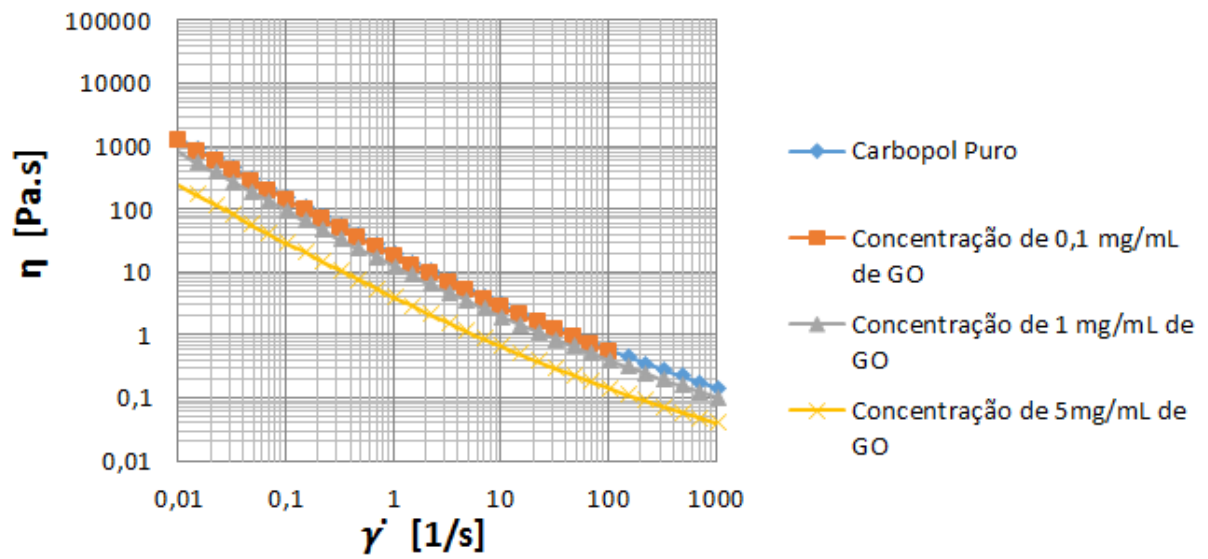


Figura 43: Curva de escoamento do Carbopol puro e de diferentes concentrações de GO (Viscosidade x Deformação).

Verifica-se que a concentração de 5 mg/mL de GO apresenta uma diminuição da tensão limite de escoamento, e uma leve diminuição de viscosidade em comparação com as outras concentrações.

6. Conclusões e Sugestões

Neste trabalho foram feitos 3 tipos diferentes de preparo da dispersão de Óxido de Grafeno em dispersão aquosa e com diferentes níveis de concentração de GO, para podermos analisar a influência desses fatores nos comportamentos reológicos da dispersão.

Como foi observado, após a esfoliação em banho ultrassônico do GO, ainda era possível enxergar a olho nu, pequenos aglomerados por todo o fluido, indicando assim ainda a presença de óxido de grafite que ainda não havia sido esfoliado totalmente. Então, uma sugestão para trabalhos futuros seria ou modificar o processo de esfoliação ou utilizar um método para remoção dos resíduos de óxido de grafite da suspensão e avaliar a concentração final, para se eliminar os efeitos da presença de óxido de grafite no comportamento reológico da suspensão.

Por meio da análise de testes de escoamento por cisalhamento estacionário e oscilatório, foi possível validar o comportamento viscoplástico dos fluidos independente da sua forma de preparo e concentração de GO no fluido. É possível também confirmar que os fluidos se comportam de acordo com o modelo de Hershey-Buckley, pois o fluido estudado apresenta tensão limite de escoamento.

Também foi verificado que para todos os diferentes tipos de preparo, a forma e a ordem em que foram preparadas as dispersões não promoveram alterações significativas nos resultados. Resultados mostram que com o aumento da concentração de GO ocorre uma diminuição da tensão limite de escoamento, e também acontece uma diminuição na viscosidade dos fluidos.

Portanto as reações químicas que estão ocorrendo entre os diferentes elementos das suspensões são os fatores que realmente influenciam o comportamento reológico das amostras. As medidas de pH apresentaram resultados qualitativos coerentes com o que se esperava, mas quantitativos não. Mais uma sugestão para trabalhos futuros é a realização de testes de Espectroscopia por Infravermelho (FTIR) para análise da estrutura química do fluido. Assim seria possível estudar uma forma diferente de preparo do fluido, talvez com outros componentes, para tentar obter suspensões com comportamento reológico superiores.

Outra sugestão para trabalhos futuros é utilizar concentrações maiores de GO para verificar a existência de alguma concentração crítica em que a viscosidade comece aumentar.

Referências

- [1] RAFATI, R.; SMITH, S.R.; SHARIFI HADDAD, A.; NOVARA, R.; HAMIDI, H. Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances, *Journal of Petroleum Science and Engineering* (2017), doi: 10.1016/j.petrol.2017.11.067.
- [2] NEIL N.; HERTANTO A.; MAOHONG F. Graphene: A review of applications in the petroleum industry, *Journal of Petroleum Science and Engineering* (2018).
- [3] A.K.RASHEED; M.KHALID; W.RASHMI; T.C.S.M.GUPTA; A.CHAN. Graphene based nanofluids and nanolubricants – Review of recent developments, *Journal of Petroleum Science and Engineering* (2016).
- [4] MOREIRA, C. B. Um estudo sobre aspectos ambientais relacionados à utilização de fluidos de perfuração em áreas offshore. Monografia de de graduação (Engenharia de Petróleo). Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ, 2011.
- [5] SADEGHINEZHAD, E.; MEHRALI, M.; SAIDUR, R.; MEHRALI, M.; LATIBARI, S. T.; AKHIANI, A. R.; METSELAAR, H. S. C. A Comprehensive Review on Graphene Nanofluids: Recent Research, Development and Applications. *Energy Conversion and Management*, v. 111, p. 466 – 487, 2016.
- [6] VRYZAS, Z.; KELESSIDIS, V. C. Nano-Based Drilling Fluids: A Review. *Energies*, 2017.
- [7] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? *Quim. Nova*, v. 36, n.10, p. 1533-1539, 2013.
- [8] RAY, S. C. Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials. 1st edition, Elsevier, 2015.
- [9] KOSYNKIN, D. V.; CERIOTTI, G.; WILSON, K. C.; LOMEDA, J. R.; SCORSONE, J. T.; PATEL, A. D.; FRIEDHEIM, F. E.; TOUR. J. M. Graphene Oxide as a High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids. *Appl. Mater. Interfaces*, v. 4, p. 222–227, 2011.
- [10] ASME, *Drilling Fluids Processing Handbook*. 1st, Elsevier, 2005.
- [11] CURRAN, S. J. C.; HAYES, R. E.; AFACAN, A.; WILLIAMS, M. C.; ANGUY, P.A.T. Properties of Carbopol Solutions as Models for Yield-Stress Fluids. *Journal of Food Science*, v. 67, 2002.

- [12] MOGHADDAM, M. B.; GOHARSHADI, E. K.; ENTEZARI, M. H; NANCARROW, P. Preparation, characterization, and rheological properties of graphene-glycerol nanofluids. *Chemical Engineering Journal*, v. 231, p. 365-372, 2013.
- [13] ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.W.; POTTS, J.R.; RUOFF, R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications. *Adv. Mater.*, v. 22, p. 3906-3924; 2010.
- [14] MATIAS, I. A. S.; Nanofluidos para aplicações energéticas. Trabalho Final de Mestrado (Engenharia Química e Biológica). Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa - Portugal, 2016.
- [15] AMANULLAH, M. D.; ASHRAF, M.; TAHINI, AL.; ARAMCO, S. Nanotechnology - Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application. In *Proceedings of the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium*, AlKhobar, Saudi Arabia, 09–11 May 2009.
- [16] CAMARGO, M. N. L.; Influência do grau de redução de óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido nas suas propriedades eletroquímicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2015.
- [17] MACHADO, J. C. V.; Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2002.
- [18] Piau, J. M. (2007). Carbopolgels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges. Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 144, 1–29.