



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1102980-3 B1

(22) Data do Depósito: 07/06/2011

(45) Data de Concessão: 05/06/2018



(54) Título: TUBOS DUTOS OU RISERS DE AÇO À BASE DE GRAFENO, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DOS MESMOS E SUA UTILIZAÇÃO PARA O TRANSPORTE DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS

(51) Int.Cl.: B22F 5/12; B82Y 30/00; B82Y 40/00; F16L 9/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA

(72) Inventor(es): ANDRÉ LUIS MOREIRA DE CARVALHO; NADIA KHALED ZURBA

DESCRIÇÃO

TUBOS, DUTOS OU *RISERS* DE AÇO À BASE DE GRAFENO, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DOS MESMOS E SUA UTILIZAÇÃO PARA O TRANSPORTE DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a novos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, cujas especificidades de geometria, composição química, microestrutura e propriedades mecânicas possibilitam a sua utilização para o transporte de petróleo, gás e biocombustíveis. Esta solução técnica visa melhorar a integridade estrutural de tais tubos, dutos ou *risers*, produzidos de acordo com um exclusivo método de fabricação, e que apresentam qualidades muito superiores do que aqueles sem grafeno. Os produtos desta invenção produzem impacto no transporte de energia, produção e utilização de equipamentos no campo do petróleo, em sistemas *risers* submarinos de águas profundas (>1500 m), ou sistemas terrestres. A presente invenção possui aplicabilidade direta nas indústrias siderúrgica, metalúrgica, petróleo, gás e biocombustíveis, e estendida a sistemas construtivos, uso médico, biomédico e hospitalar.

20 ESTADO DA TÉCNICA

Grafeno é, por definição, um nanomaterial bi-dimensional (2D) que consiste em uma camada atômica de átomos de carbono (C) ligada quimicamente por ligações C—C do tipo sp^2 . No grafeno, os átomos de C estão densamente embalados em um retículo planar composto por anéis aromáticos C₆ formando uma “nanofolha” (do inglês, “*nanosheets*”). O grafeno apresenta excepcionais propriedades físicas e eletrônicas.

Entretanto, as diversas potencialidades do grafeno ainda não foram totalmente exploradas, uma vez que as primeiras folhas de grafeno foram sintetizadas experimentalmente somente em 2004 [1a], obtidas através da redução do grafite.

Nanomateriais à base de carbono (e.g. grafite, tubos, grafeno ou diamante) possuem pelo menos uma dimensão à nanoescala (<100 nm) [1-8]. Estes materiais têm atraído uma enorme atenção devido às suas propriedades únicas [1-9] e potenciais aplicações nas áreas de eletrônica, sensores, bem como em
5 armazenamento de energia. Note que uma folha planar de grafeno forma uma base para a origem de nanotubos de carbono e do grafite [9]. Tratam-se, portanto, de materiais alótropos de carbono, dotados de estruturas e propriedades bem distintas.

A autoridade IUPAC (do inglês, "*International Union of Pure and Applied Chemistry*") define os estados de tecnologia relacionados ao grafeno [9c]:
10

*"Anteriormente, descrições tais como camadas de grafite, as camadas de carbono, ou folhas de carbono têm sido utilizados para o grafeno (...) não é correto utilizar um termo que inclui o grafite para uma única camada, o que implicaria uma estrutura tridimensional; o termo grafeno deve ser usado apenas
15 quando as reações, as relações estruturais ou outras propriedades das camadas individuais são discutidos".*

Refira-se, especialmente, que o grafeno é pelo menos 100 vezes mais resistente que o aço.

A resistência intrínseca (σ_{int}) do grafeno é de 130 GPa [9b].

20 Os processos de obtenção de grafeno ainda apresentam algumas limitações, devido ao baixo rendimento do produto final obtido. Entretanto, trata-se de um processo relativamente simples em que, na maioria dos casos, as nanofolhas de grafeno são geradas a partir da delaminação de materiais precursores (e.g. grafite) com estruturas em camadas.

25 Estudos correlatos têm provocado grande interesse em nanofolhas 2D para além do grafeno, tais como nanofolhas de calcogenetos de metais de transição [9], perovskitas [10], e óxido de manganês [11-12].

A produção em larga escala de nanofolhas 2D de grafeno continua a ser um grande desafio. Algumas técnicas para a obtenção de nanofolhas de grafeno foram reportadas [13], e podem ser: por crescimento epitaxial; deposição de vapor químico — CVD (sigla do inglês, “*chemical vapor deposition*”); redução química ou
5 esfoliação do grafite na fase líquida.

Dos métodos supracitados para a obtenção do grafeno, a redução e a esfoliação do grafite permitem produzir grafeno em larga escala de forma confiável e reproduzível. O rápido desenvolvimento de novos materiais à base de grafeno vem sendo amplamente identificado na literatura [13-14].

10 Pelo conteúdo exposto no estado da arte, o uso do grafeno na fabricação de um tubo, duto ou *riser* de aço é desconhecido.

O Instituto Americano do Petróleo — API (sigla do inglês, “*American Petroleum Institute*”) estabelece uma padronização de aços da série com grau 'X' (e.g. X40, X50, X60, X70, X80, X100e X120) para aplicação em sistemas de tubulações e
15 gasodutos (do inglês, “*risers*”, cujo termo técnico é também aplicável sem tradução na língua portuguesa) para transporte de óleo e gás natural [15].

Por exemplo, o termo 'X80' define uma tensão normal de escoamento (do inglês, “*yield strength*”, YS) de um aço API 5L com valor não inferior a 80 ksi (aproximadamente 551 MPa) [15]. O aço de alta qualidade API X120 apresenta
20 valores de YS não inferior a 850 MPa. Neste caso, a resistência à tração (do inglês, “*tensile strength*”, TS) do aço é na ordem de aproximadamente 900 MPa ou superior.

Várias normas nacionais e internacionais ajudam a definir a constituição e especificação de tubos de aço existentes no estado da técnica.

25 Nos Estados Unidos, a Sociedade Americana para Teste e Materiais — ASTM (sigla do inglês, “*American Society for Testing and Materials*”) [16] também define importantes normas sobre a constituição, dimensões e características de tubos de aço, tais como: ASTM A-53; ASTM A-36; ASTM A-135; ASTM A-178; ASTM A-214; ASTM A-285; ASTM A-387; ASTM A ASTM A-440; ASTM A-515; ASTM A-

516; ASTM A-517; ASTM A-500; ASTM A-633; e ASTM A-656; cujas principais definições são consensualmente adotadas no mundo todo.

Mais especificamente em relação à composição do aço (teores de carbono e elementos de liga), o Instituto Americano de Ferro e Aço — AISI (sigla do inglês, “*American Iron and Steel Institute*”) [17] define significativas padronizações sobre a classificação de aços, que são adotadas mundialmente. Por exemplo, um aço da classe 1XXX é um aço carbono simples, ou com quantidade insignificante de outros elementos, cuja numeração seqüencial indica o seu teor de carbono, tais como: AISI 1045, aço com 0,45% de carbono; ou aço AISI 1095, aço com 0.95% de carbono. Assim, os seguintes aços de produção comercial, cuja composição química é conhecida e padronizada, podem ser citados: AISI 1010; AISI 1020; AISI 1040; AISI 1080; e AISI 1095.

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas — ABNT define diversas normas referentes a tubos de aço (e.g. de carbono, eletrodutos, soldados), das quais se destacam [18]: NBR 5580; NBR 5585; NBR 5590; NBR 5595; NBR 5596; NBR 5597; NBR 5599; e NBR 8261.

Na Alemanha, o Instituto Alemão para a Normalização — DIN (sigla do alemão, “*Deutsches Institut für Normung*”) [19] define normas com especificações de tubos de aço carbono, tais como: DIN 1615; DIN 1626; DIN 1628; DIN 2393; DIN 2394; DIN 2440; DIN 2441; e DIN 2458.

Na Inglaterra, a Instituição Britânica de Normalização — BSI [20] (sigla do inglês, “*British Standards Institution*”) também revela normas técnicas referentes a tubos de aço, dentre as quais se podem citar: BS 1387; BS 6363; e BS 1139.

Entretanto, até o presente, no que consta do estado da técnica, as principais referências supracitadas de normalização de tubos de aço, das quais se destacam as especificações provenientes da API 5L, ASTM, AISI, ABNT, DIN, ou BSI, não mencionam qualquer característica ou relação à existência de tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno.

Refira-se que alguns produtos de aço para utilização em tubulações, nomeadamente os de níveis mais elevados de resistência, ainda carecem de um uso prático, embora o seu desenvolvimento esteja em estágios iniciais.

Para uma melhor compreensão da presente invenção, alguns conceitos ajudam a elucidar o estado da técnica relacionado a tubos, dutos e sistemas *risers*.

Mais especificamente, as seguintes terminologias, na macroescala, são utilizadas:

"Tubo" (do inglês, "*pipe*" ou "*tube*") é aqui definido como referência a uma estrutura oca, de forma tubular, dotada de um furo longitudinal, sendo caracterizado quanto às dimensões por um diâmetro interno (DI) e/ou diâmetro externo (DE) com valores padronizados, e que apresenta características de propriedades mecânicas especificadas para uso em diversas aplicações; tubo é a unidade básica para a construção de dutos, onde são geralmente unidos um ao outro por solda circunferencial. Tubulação" (do inglês, "*pipeline*") é aqui definida como um componente industrial, um tubo, flexível ou rígido, prevista para o transporte de líquidos e gases, ou passagem de estruturas; sistemas de tubulações podem incluir as conexões do tipo "T", do tipo "J", mudanças angulares na direção dos tubos, bem como do seu diâmetro; tubulação representa um conjunto de dutos, válvulas, bombas, controladores de fluxo e similares.

"Duto" é aqui denominado um tubo, ou uma tubulação, funcionalizado para a passagem de sólidos, líquidos ou gases (e.g. gasoduto, i.e., tubulação funcionalizada para transportar gás natural de um lugar para outro); duto constitui um equipamento industrial formado pela montagem sucessiva de vários tubos, resultando em uma linha de condução.

"Riser" é aqui definido como um tubo, uma tubulação ou uma configuração de dutos, flexíveis ou rígidos, usado para a transferência de petróleo, óleo e derivados de petróleo, petroquímicos, gás natural, hidrocarbonetos, biocombustíveis, água e demais fluidos; o *riser* também denominado "tubo ascendente" serve para a transferência e injeção de fluidos desde a cabeça do poço até a Unidade Estacionária de Produção (UEP).

"*Risers* submarinos" são constituídos de dutos de aços, geralmente rígidos, que conectam uma unidade flutuante a poços no fundo do mar, e transportam óleo, água, gás ou misturas, aplicados em sistemas "*offshore*", podendo atingir sistemas de águas profundas (do inglês, "*deepwater*"), em distâncias superiores a 1.500 metros, já ultrapassando os 2.500 metros de profundidade; os risers submarinos são componentes críticos, devido à elevada pressão hidrostática, cargas de lançamento, cargas cíclicas de operação e ao peso próprio a que estão submetidos.

"*Risers* terrestres" são constituídos basicamente de dutos de aços que conectam uma unidade de exploração a poços no fundo do subsolo, em terra, e transportam óleo, água, gás ou misturas, aplicados em sistemas "*onshore*".

"Linha de fluxo" (do inglês, "*flowline*") é denominada a configuração dos risers quando aplicados ao transporte de líquidos e de injeção.

"Gás natural" é uma mistura de gases altamente inflamável e inodora, sendo o metano mais comum (CH_4), e contém outros gases, como o etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}); normalmente não é contaminado com enxofre e por isso é o mais limpo dos combustíveis fósseis durante a queima; após a recuperação, o propano e o butano são removidos, e o gás natural é transformado em gás de petróleo liquefeito (GPL); GPL é transportado em tanques pressurizados especial como fonte de combustível para as áreas não servidas por dutos de gás natural.

"Aço API" é aqui definido como uma composição metálica padronizada do sistema ferro-carbono (Fe-C) que inclui elementos de liga, determinada pelo Instituto Americano do Petróleo (API) para uso prático em gasodutos no transporte de petróleo e gás [15]; o conceito de aço API é usado como principal referência para o desenvolvimento da composição dos tubos, dutos e *risers* de aço desta invenção.

Para efeitos de nomenclatura e abrangência desta invenção, os termos "tubos, dutos ou *risers* de aço" incluem todos os tipos de estruturas tubulares (e.g.

gasodutos, eletrodutos), sejam soldados (e.g. obtidos pelo processo U-O-E) ou sem costura (e.g. obtidos pelo processo Mannesmann), de diferentes formatos e tamanhos, e que podem ser utilizados em qualquer aplicação, desde que satisfaçam aos requisitos mínimos de utilização para o transporte de petróleo.

- 5 "Conexão" é um termo que denota uma peça de aço utilizada para a junção de duas estruturas, em que pelo menos uma das estruturas é um tubo de aço.

"Conexão soldada" é aqui definida como uma zona afetada pelo calor (em inglês, "*heat affected zone*" — HAZ) de junção de um tubo a outro, incluindo o chamado "composto de solda" e o metal soldado; uma estrutura de aço soldado deve
10 apresentar limites toleráveis de defeitos em juntas soldadas; apesar de uma conexão soldada estar sujeita à fratura frágil, o metal de base pode inibir a propagação da trinca frágil.

"Coluna" é aqui definida como a estrutura resultante da soldagem de tubos, dutos e sistemas *risers* até atingirem determinado comprimento.

- 15 "Fratura frágil" é aquela que ocorre ao final do regime de deformação elástica.

"Fratura dúctil" é aquela que ocorre ao final do regime de deformação plástica.

"Resistência à fratura" em estruturas de aço e produtos siderúrgicos é a propriedade de impedir que ocorra uma separação de partes do material mediante a aplicação de uma carga; a resistência à fratura em aços é diretamente afetada
20 pelo tamanho do grão.

Importa salientar que dentre as inúmeras utilizações de *risers* de aço para transporte de petróleo, a sua aplicação em águas ultra profundas revela-se particularmente crítica, uma vez que os *risers* estão expostos a condições ambientais severas em serviço, tais como: a forças compressivas, à corrosão,
25 variações ambientais extremas de temperatura (entre 50 e -40 °C) e de pressão (entre 50 e 250 bars).

Vários documentos publicados no estado da técnica reportam o desenvolvimento de tubos de aço e de ligas metálicas [21]. Tais produtos e materiais foram obtidos,

até o presente, com diferentes composições químicas e por processos diversos, mas que diferem da presente invenção por esta revelar novos tubos, dutos ou *risers* de aço que são obtidos por um exclusivo método de fabricação envolvendo a adição de folhas de grafeno, que proporciona propriedades superiores do que
5 aqueles sem grafeno.

Os métodos de instalação de dutos submarinos sofreram mudanças significativas nos últimos 20 anos [22]. Os métodos de lançamentos de sistemas *risers* submarinos dependem basicamente do tipo de fabricação dos *risers* e do ambiente [22c]. Dependendo das características do local de instalação e do
10 método de lançamento escolhido, diferentes unidades flutuantes podem ser utilizadas, como navios, balsas ou unidades semi-submersíveis. As semi-submersíveis apresentam vantagem em relação aos navios e balsas, pela maior estabilidade em condição de mar revolto, enquanto os navios e balsas são mais restritos a condições de mar calmo [22d].

15 Quanto a sua estrutura, os *risers* podem ser flexíveis ou rígidos [22], ou mesmo uma combinação entre os dois tipos e constituem uma parte considerável dos custos totais nos campos de exploração de petróleo. Estes custos estão relacionados às etapas de fabricação, instalação e manutenção de tais estruturas.

Risers rígidos possuem uma parede homogênea de material rígido, como por
20 exemplo, aço ou titânio [22].

Risers flexíveis possuem suas paredes formadas pela combinação de diversas camadas com funções diferentes, que empregam materiais como aço carbono, aço inoxidável, polímeros e fibra de aramida [22].

No caso de *risers* rígidos de aços, o custo do aço em si está essencialmente
25 relacionado às suas dimensões, ou mais especificamente, à sua espessura (para um dado material e diâmetros definidos). A redução na espessura reduz os custos de aço, logo a espessura almejada deve ser a mínima possível, mas que forneça a resistência necessária ao duto. Adicionalmente à redução de custos, as linhas

mais esbeltas são mais leves e, em consequência disto, apresentam maior agilidade na instalação.

Tanto os *risers* rígidos como os flexíveis podem ser instalados apresentando uma variedade de configurações [22a]. As mais comuns de configurações *risers* são:
 5 “*free hanging*” (catenária livre), “*steep S*”, “*lazy S*”, “*steep wave*”, “*lazy wave*” ou “*pliant wave*”. Os sistemas de *risers* de aço em catenária — SCR (sigla do inglês, “*steel catenary riser*”) é a mais viável dentre todas as configurações usualmente praticadas.

Os *risers* de aço em catenária superam a utilização onde pode não ser possível o
 10 uso de *risers* flexíveis (e.g. em condições de temperatura, pressão ou diâmetros em condições adversas).

No cenário nacional, por exemplo, a companhia *Petróleo Brasileiro S.A.* —
 — *PETROBRAS* manteve o uso de *risers* flexíveis como uma solução tradicional. Entretanto, desde a recente descoberta de uma fonte gigantesca de petróleo na
 15 camada de Pré-Sal brasileiro, mais especificamente na região da Bacia de Santos, em águas ultra profundas (5000-7000 m) [23], há a limitação técnica para o uso de *risers* flexíveis. Tal limitação tem despertado a modificação de projeto dos dutos existentes. De acordo com *F. Nepomuceno* (2008), o petróleo encontrado nessa área está a profundidades que superam os 5 mil metros, abaixo
 20 de uma extensa camada de sal [23].

Nos terminais terrestres e terminais submarinos *offshore*, os *risers* rígidos de aço são indicados como tecnologia mais promissora para o transporte de óleo e gás a grandes distâncias e a temperaturas sub-zero. Além disso, maior resistência e/ou maior espessura dos materiais são requeridas nos dutos *offshore*, devido ao
 25 aumento da pressão a grandes profundidades [22a].

No cenário do Pré-sal, portanto, o maior desafio está em produzir aços com alta resistência, tenacidade e boa soldabilidade de modo que possa diminuir a espessura de parede do duto e, conseqüentemente, obter uma economia de material e um menor custo de produção de petróleo.

No âmbito da exploração do gás natural, esta é feita mediante um refinamento para remover impurezas e vapor de água, e depois transportado em tubulações pressurizadas. Os Estados Unidos têm mais de 300.000 quilômetros de gasodutos. O cheiro característico associado com o gás natural é devido a minúsculas quantidades de compostos de enxofre (etil mercaptana), adicionados durante o refino, para advertir os consumidores sobre vazamento de gás.

No estado da técnica, revela-se consensual que o uso do gás natural está crescendo rapidamente. Além de ser uma fonte de combustível limpo, o transporte de gás natural é fácil e barato, tão logo que os gasodutos estejam em funcionamento operacional. Nos países desenvolvidos, o gás natural é usado principalmente para aquecimento, cozinha, alimentação e veículos. Ele também é usado em um processo para fazer fertilizante amoniacal. A estimativa atual das reservas de gás natural é de cerca de 100 milhões de toneladas. Nos níveis atuais de utilização, esta fonte vai durar cerca de 100 anos. A maioria das reservas mundiais de gás natural está situada na Europa Oriental e Oriente Médio.

Para maior segurança na utilização dos tubos, dutos ou sistemas *risers*, a avaliação da integridade estrutural é feita utilizando critérios simplificados. Esta avaliação incorpora os mecanismos de colapso plástico e as propriedades mecânicas (tensão de escoamento e limite de resistência) do material [24].

Aços estruturais utilizados em sistemas *risers*, em particular aços para vasos de pressão, exibem substancial aumento de tenacidade à fratura, caracterizada pela integral J sobre os milímetros iniciais de propagação estável (extensão dúctil) de uma trinca [24]. Este crescimento de trinca é freqüentemente acompanhado por grande aumento da plasticidade do material em relação a uma trinca estacionária. O aumento da zona plástica na região da trinca com o aumento de carregamento da estrutura representa, em termos mais genéricos, a dissipação do trabalho das forças externas na forma de energia de deformação plástica.

Conseqüentemente, uma estrutura constituída de material dúctil contendo um defeito continua a suportar elevados níveis de carga mesmo após a iniciação e propagação estável da fratura.

Adicionalmente, filosofias de projeto recentes abordam a operação de estruturas sob regime plástico, uma vez que a propagação estável de defeitos contribui para a redistribuição de esforços e sua detecção em operações posteriores de inspeção e manutenção.

Estruturas tubulares com pressurização interna apresentam relativa singularidade na zona plástica formada à frente da trinca. Tubos de alta pressão, entretanto, apresentam baixa restrição plástica porque são estruturas de paredes finas, que não favorecem o estabelecimento de estado plano de deformação. Além disso, tem-se a formação de uma condição de baixa triaxialidade resultantes do predomínio de carregamentos da tensão de membrana (conseqüência da pressão interna).

É salutar, neste contexto, que o desempenho final de tubos de aço e sistemas *risers* seja uma função da combinação de diversos parâmetros, conforme descrito por *Bai-Bai* (2005) [22a], dos quais se destacam:

- Diâmetro da parede do tubo (razão de espessura);
- Relação material x tensão de serviço;
- Imperfeições do material;
- Soldagem (longitudinais e circunferenciais);
- Corrosão e derivada redução da espessura da parede do tubo;
- Trincas e rachaduras (na tubulação e/ou soldagem);
- Local de concentração de tensões;
- Cargas adicionais e sua amplitude.

Vários autores desenvolveram esquemas de análise [24] para a predição de propriedades mecânicas de tubos de aço e sistemas *risers*. Por exemplo, um método de normalização de curvas *J-R* de tubulações de aço API 5L X80 foi desenvolvido por *Zhu-Leis* (2008) [24c]. A determinação experimental da

tenacidade e curvas de resistência à fratura (curvas *J-R*) é, sobretudo, importante na avaliação da integridade dos dutos [24].

- 5 A norma ASTM E1820 estabelece as práticas técnicas para determinar a tenacidade, resistência à fratura e ao trincamento através da curva integral *J-R* e do deslocamento de abertura da ponta da trinca (em inglês, "*crack mouth opening displacement*", CTOD) de uma amostra padrão de tubos de aço [16a].

- 10 Note-se, entretanto, que a propagação da trinca na tubulação de aço não é somente devida a partir da pressão (interna ou externa) em um ambiente submarino de águas profundas, mas também uma consequência da fadiga e dos defeitos estruturais do componente metálico.

Por esta razão, o desenvolvimento de soluções, que aperfeiçoem a composição química e a resistência à fadiga, para além de minimizar os defeitos estruturais, é especialmente desejável para melhorar a integridade de dutos e sistemas *risers* para o transporte de petróleo.

- 15 De modo geral, a fabricação de aços caracteriza-se por efetuar uma mistura de compostos e carvão, gerando o coque inicial.

- 20 A seguir, efetua-se um aquecimento da mistura, que pode conter elementos de liga, definida em peso (%), de modo que ocorra a sinterização com uma fusão redutora e homogeneização fina de minérios de ferro, quando o *sínter* é obtido. É bem conhecido que parte deste processo de sinterização consiste na mistura de compostos (mistura parcial + coque + retorno) e aquecimento em uma faixa de temperatura a partir de cerca de 60 a 1200-1350 °C, cujo processo está compreendido por uma evaporação da umidade (~100 °C) e secagem; desidratação de hidróxidos (~150 e 200°C); combustão e reações exotérmicas
25 (entre 500 e 700°C), com a decomposição de carbonatos; e uma zona de sinterização (a partir de 900°C), quando várias reações ocorrem na mistura, formando o *sínter* (a cerca de 1350°C), com possível (re)oxidação de óxidos.

Após a sinterização, a mistura fica sujeita ao resfriamento. Ao longo deste processo, a transformação destes compostos em aço ocorre através da redução

do teor de carbono pela injeção de oxigênio, com contaminação mínima, mediante um tratamento térmico (ex. utilizando forno elétrico de arco, ou forno de plasma ou a vácuo). Esta etapa é também denominada de refino, quando ocorre uma solidificação controlada do aço produzido, que pode ser vertido em moldes metálicos na forma de lingotes (e.g. formato de bloco, de tarugo retangular ou redondo, pré-forma, placas grossas ou finas, ou em chapas).

Os principais elementos de uma liga de aço do sistema Fe—C são: silício (Si); alumínio (Al); nitrogênio (N); nióbio (Nb); manganês (Mn); níquel (Ni); cálcio (Ca); titânio (Ti); vanádio (V); molibdênio (Mo); cromo (Cr); cobre (Cu); e inevitáveis impurezas.

Teores reduzidos de elementos de liga, i.e. baixos teores de carbono equivalente (C_{eq}), são desejáveis para que o aço apresente boa soldabilidade e baixo custo. Ao mesmo tempo, estes teores devem ser suficientemente balanceados, de modo a produzir um endurecimento do material por formação de precipitados.

Em relação à geometria de um tubo de aço, o seu perfil é derivado de cálculos que levam em conta a pressão de trabalho do tubo e a tensão a que estará sujeito em serviço, podendo alcançar o correspondente a 60% do limite de escoamento do material à temperatura ambiente. Há uma relação entre os valores do diâmetro externo do tubo e a espessura de parede. Estes valores são geralmente pré-estabelecidos para a espessura e o diâmetro do tubo, devidamente tabulados e convencionados para determinadas aplicações por normas correspondentes (e.g. API 5L, BS 1387, e DIN 1615).

Definida a geometria desejada, a fabricação de tubos de aço envolve o processamento termomecânico de laminação controlada, que possibilita um refino da microestrutura (e.g. duplex de ferrita-martensita, ou ferrita de morfologia não poligonal). Em geral, a microestrutura dos aços API 5L dos graus X50 a X120 utilizados em tubos situa-se entre 2.0 e 30 μm o diâmetro médio de grão, embora muitas controvérsias ainda existam na literatura no que respeita ao tamanho de grão [25]. A laminação visa à obtenção da chapa com determinada espessura, simultaneamente a um aumento da resistência mecânica do aço.

Nos aços microligados, a técnica de laminação produz efeitos na microestrutura de tal forma que, durante o processo de ruptura do aço, ocorre formação de cavidades que correm paralelas à direção de laminação da chapa original e se formam perpendicularmente à direção de solicitação mecânica. Tais cavidades são chamadas de delaminações (do inglês, "*splits*"), e ocorrem durante o processo de fratura e rasgamento dúctil, em consequência de tensões perpendiculares à direção de propagação da fratura, as quais geram restrição plástica na ponta da trinca (do inglês, "*out-of-plane constraint*") durante o rasgamento. Esta tensão perpendicular à tensão principal atua durante o processo de falha, favorecendo a clivagem de grãos grandes ou a fratura de decoesão de interfaces fracas na matriz metálica.

A morfologia das delaminações pode variar em função do carregamento, da temperatura e o estado de tensões atuantes [25-26]. Como a restrição plástica e consequentemente à tensão perpendicular a tensão principal atuante é maior no centro do espécime de aço, sugere que as tensões de delaminações no centro do espécime sejam mais severas.

A ocorrência de delaminações no interior do material altera a resposta mecânica do aço, uma vez que modifica o estado de tensões local na ponta da trinca [27]. A densidade de múltiplas delaminações que ocorrem próximo à ponta da trinca pode aumentar significativamente a tenacidade à fratura e a resistência ao trincamento (*J-R*) nos aços de dutos de alta tenacidade da classe API 5L X.

Quando a conformação do tubo é feita pelo processo de laminação por "trabalho a frio", a deformação está associada ao aumento da tensão interna, ou a energia armazenada, no material e tende a diminuir a ductilidade. As tensões internas eventualmente devem ser aliviadas através de vários métodos de tratamento térmico ou recozimento de modo a restaurar a ductilidade. Na fabricação de aços, fica claro que tanto a composição química (elementos de liga), como o processamento de laminação, são aspectos que influenciam nas propriedades finais de tubos, dutos ou *risers* de aço para melhor qualidade e desempenho em serviço.

Refira-se que o processo de laminação possibilita também a formação da estrutura tubular sem costura (em inglês, “*seamless*”). Uma técnica eficaz para controlar a distribuição de tensões superficiais e sub-superficiais do aço consiste no processo de jateamento da superfície (em inglês, “*shot peening*”) [28]. Neste processo mecânico de tratamento de superfície, uma tensão de compressão é introduzida na superfície metálica, por exposição a um jato de granalha (em inglês, “*shots*”), em alta velocidade, ocasionando uma ligeira depressão, ou seja, uma deformação plástica superficial. Consequentemente, o referido processo introduz tensões compressivas na superfície e nas camadas sub-superficiais, de modo a retardar a nucleação e propagação de trincas de fadiga, melhorando assim, a resistência à fadiga dos materiais revestidos [28]. De acordo com Ohji-Niihara (2006), este jateamento é utilizado para modificar as camadas superficiais de materiais e melhorar a resistência dos componentes metálicos [28a].

No estado da técnica, foi reportado um processo de jateamento sobre a superfície cerâmica, usando granalhas de tungstênio [28]. Um estudo relatou o desenvolvimento de um aço AISI 4340 revestido com carboneto de tungstênio [28b]. Outro processo de aperfeiçoamento de tratamentos superficiais foi relatado por Ko-Yoo (2010) utilizando granalhas de nanotubos de carbono (CNT) com diâmetros de cerca de 100 nm [28c], lançados à alta velocidade à superfície do material para melhorar as suas propriedades superficiais. Devido à alta velocidade das granalhas de pequeno tamanho, a região jateada sofre maior deformação plástica que o jateamento com granalhas maiores.

Em outro exemplo, a superfície de um aço AISI 1045 foi jateada com granalhas sob pressão de 0.4 MPa, em um intervalo de tempo de 10 a 300 s, cujas granalhas são caracterizadas por um diâmetro médio de 80 micrometros, dureza de cerca de 850 HV. A distância entre o bico de jato e a amostra foi de cerca de 100 mm. Embora o processo de jateamento reportado na literatura tenha sido adequado em determinadas aplicações [28], faz-se necessário ajustar o tratamento superficial de um tubo de aço com granalhas bem menores e que promovam um acabamento de alta qualidade compatível com a especificação de serviço.

DOCUMENTAÇÃO TÉCNICA ESPECIALIZADA

Os principais avanços do estado da técnica relacionados a esta invenção podem ser consultados nos seguintes documentos [29]: CN 101462219 (2009); WO 2010/053/270 (2008); WO 2011/025/671 (2011); WO 2011/025/045 (2011); US 2011051316 (2011); US 2011045347 (2011); CN 101837972 (2010); e US 20110049437 (2009). As características mais relevantes dos mesmos estão discutidas a seguir.

Mais especificamente, o documento CN 101,462,219 (2009) inserido como referência [29a], reporta um método de reparação de trincas utilizando o grafeno, que pode ser usado para restaurar rachaduras de um aço, vidro, cerâmica, quartzo, ou um material de carbono, cujo método envolve a preparação de uma solução (aquosa ou orgânica) à base de grafeno, aplicação da dita solução em fendas, seguida de secagem e aquecimento do produto sob elevada temperatura para restaurar as trincas. No entanto, o referido método difere da presente invenção porque esta adiciona o grafeno na composição química do aço utilizado na fabricação dos tubos, dutos e risers para o transporte de petróleo.

O documento WO 2010/053/270 (2010), inserido como referência [29b], relaciona o uso do grafeno na composição de uma resina para o tratamento de superfície de uma chapa de aço, que compreende uma resina aglutinante, o grafeno e um solvente; entretanto, o referido método difere da presente invenção porque aquele adiciona o grafeno na composição de uma resina, enquanto a presente invenção revela uma nova composição de aço à base de grafeno utilizada em tubos, dutos e sistemas risers, cujas estruturas tubulares são obtidas por um método diverso que inclui a laminação e o tratamento superficial por jateamento com granelhas de grafeno.

O documento US 2011/0049437 (2009), inserido como referência [29c], reporta o desenvolvimento de revestimentos que utiliza o grafeno e a adição de pelo menos um ligante ativado em uma superfície, mas que se diferencia da presente invenção porque aqui o grafeno é utilizado na composição química dos tubos,

duto e *risers* de aço e como granalhas para o jateamento superficial dos mesmos.

No Brasil, um sistema de *riser* híbrido auto-sustentado aperfeiçoado e respectivo método de instalação foram reportados no documento BR 08056331 (2008) [30a].

- 5 Um *riser* auto-suportado de curvatura controlada por sistema de amarração com interligações múltiplas foi também desenvolvido [30b], conforme consta no documento BR 04577 (2008).

- 10 Pelo conteúdo divulgado até o presente, no que consta do estado da técnica, demonstra-se que não há nenhuma solução tecnológica existente, em termos de composição química, microestrutura, geometria, acabamento superficial ou utilização, que resulte nos objetos da presente invenção.

PROBLEMA TÉCNICO

- 15 Em suma, o setor industrial identifica um problema técnico que consiste em como melhorar a integridade estrutural dos dutos e sistemas *risers* de aço no transporte de petróleo, com vistas à segurança ambiental, menores custos e maior durabilidade de tais estruturas em sistemas *offshore* e *onshore*.

- 20 Importa referir a necessidade de desenvolver soluções adequadas ao incremento e melhorias do comportamento mecânico (e.g. resistência à tração, resistência à propagação de trincas ou tenacidade) dos tubos, dutos e *risers* de aço, a fim de promover a integridade dos mesmos, abordando os seguintes aspectos:

- a) minimizar riscos de vazamento de petróleo para o meio ambiente;
b) aumentar a vida útil da malha de dutos já existentes com confiabilidade operacional;
c) possibilitar o reparo e reduzir o tempo de manutenção durante a reabilitação de
25 dutos.

Contudo, nenhuma solução desenvolvida até o presente foi identificada a fazer uso do grafeno na fabricação de tubos, dutos e *risers* de aço para o transporte de petróleo.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção foi desenvolvida no âmbito de investigação científica avançada de pós-doutorado no Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, sob financiamento do Governo Brasileiro (MCT/PNPD/CAPES). Com o objetivo de solucionar o problema técnico mencionado anteriormente, e melhorar a integridade estrutural dos sistemas *risers* existentes, foi desenvolvida a invenção «TUBOS, DUTOS OU *RISERS* DE AÇO À BASE DE GRAFENO, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DOS MESMOS E SUA UTILIZAÇÃO PARA O TRANSPORTE DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS», cujos produtos são caracterizados por compreender uma exclusiva composição química à base de nanofolhas de grafeno de área superficial entre 60 e 2630 m²/g, onde os átomos de carbono estão densamente embalados em um retículo 2D com ligações de carbono (C) do tipo sp², com teor que varia entre 0.01 e 21.0% (C, percentual em peso,%), dotados de uma configuração geométrica singular, tanto da espessura da parede (de ultra fina a ultra robusta) como do seu diâmetro, resistência à tração não inferior a 2000 MPa, podendo atingir até 50 GPa, dotados de uma superfície jateada e camada de recobrimento multifuncional, ditas estruturas tubulares com características muito superiores às obtidas por outros métodos.

Nesta invenção, o exclusivo método de fabricação de tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno cumpre as seguintes etapas principais:

- a) Efetuar a mistura de pós com adição de nanofolhas de grafeno, minérios de ferro e de elementos de liga, para preparação da composição química do aço à base de grafeno; ou adicionar o grafeno no aço em estado líquido;
- b) Efetuar o tratamento térmico de sinterização da referida mistura à base de grafeno sob faixa de temperatura entre 1000 e 3773 K, mais preferencialmente entre 1573 e 1773 K, quando o aço à base de grafeno é obtido, ou vertido na forma de lingotes;
- c) Efetuar a conformação da geometria tubular, com padrões exclusivos de espessura da parede e diâmetro do tubo;

- d) Efetuar o acabamento superficial dos tubos, dutos ou *risers* obtidos, por jateamento com granalhas de grafeno e obtenção de uma camada de recobrimento multifuncional.

No caso de conformação de peças tubulares por processo de fundição por centrifugação, a etapa (c) precede a etapa de sinterização (b).

O presente método de fabricação aceita que diferentes parâmetros sejam ajustados ao longo do processo siderúrgico e metalúrgico, tendo por referência as normas técnicas vigentes e as respectivas utilizações de tais estruturas. Tais parâmetros podem ser modificados, desde que satisfaçam a obtenção dos tubos, dutos ou *risers* à base de grafeno com as exclusivas características relativas a: (i) composição química e microestrutura, (ii) geometria tubular, (iii) propriedades mecânicas, e ao (iv) acabamento superficial dos produtos obtidos nesta invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

FIG. 1: ilustra as etapas do método de fabricação dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, compreendendo: (1) preparação do aço por mistura de nanofolhas de grafeno, minérios de ferro e elementos de liga; (2) tratamento térmico da mistura à base de grafeno; (3) conformação da geometria tubular; os produtos tubulares são obtidos ao final das etapas (1), (2) e (3), independentemente da ordem das mesmas; (4) acabamento superficial por jateamento com granalhas de grafeno, aceitando a adição de outras granalhas particuladas (ex. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CrO_3 , Cr_2O_3 , WC, WO_3 , WO_4 , ou diamante), e obtenção de uma camada de recobrimento à base de grafeno combinado com: ZrN, CrN, TiN, TiAlN, TiC, TiCN, TiBN, VC, Li_3BO_3 , TiB_2 , TiO_2 , AgNO_3 , Ag, MgBr_2 , CaF_2 , SiO_2 , CrO_3 , Cr_2O_3 , WC, WO_3 , WO_4 , Al_2O_3 , aluminatos dopados com íons lantanídeos (Ln), tais como $\text{MAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Ln}$, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot\text{Ln}$, $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\cdot\text{Ln}$ (M consiste em Be, Mg, Sr, Ba, ou Ca), diamante, ouro, ou por uma combinação de tais compostos.

FIG. 2: vista geral de um tubo, duto ou *riser* de aço à base de grafeno, mostrando a (5) superfície externa do tubo, cuja espessura da parede (6) pode variar

entre 800 nm e 80 mm, contendo na sua composição química nanofolhas de grafeno conforme imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (7), de área superficial de cerca de 60 e 2630 m²/g, conforme indicado no detalhe (7a), ditas nanofolhas que podem estar funcionalizadas e apresentar ligações periféricas (7b), sendo estruturalmente arranjadas em anéis hexagonais C—C (7c).

FIG. 3: corte transversal de um tubo, duto ou *riser* de aço à base de grafeno, que mostra a sua superfície externa (5), cuja espessura da parede (6) aceita valores compreendidos entre 800 nm e 80 mm, podendo ser submetido a um jateamento superficial por granalhas de (7) grafeno, dito tubo que apresenta um diâmetro externo (DE) entre 10 e 5000 mm.

FIG. 4: secção da parede de um tubo, duto ou *riser* de aço à base de grafeno, utilizada como corpo de prova (CP) para ensaios mecânicos e de integridade estrutural, compreendida por: (9) uma pré-trinca (a); (10) largura do CP de 55 mm; (11) distância entre eixos (H) de 114 mm; apresentando um (12) raio de curvatura do CP de 10 mm; (13) largura da parede (W) de 32 mm; (14) com distância da borda do CP ao centro do furo de 31 mm; (15) apresentando uma secção reta até o centro do furo igual a 19 mm; (16) comprimento da base de 50 mm; dito (17) comprimento total do CP sendo igual a 176 mm; que apresenta (18) uma secção reta do centro da trinca de 28 mm; (19) e um raio de curvatura da base de 10 mm; sendo que este tipo de CP pode apresentar uma espessura (20) entre 2,0 e 25,4 mm.

FIG. 5: vista da utilização de *risers* de aço à base de grafeno para o transporte de petróleo, a partir de uma plataforma de exploração (21), lançados no mar em catenária livre (22) e (23), dito riser revestido com camada de recobrimento luminescente que serve de “geo-marcador” da profundidade (24), por exemplo, atravessando as camadas de águas profundas do pós-sal (25), sal (26) e pré-sal (27), até atingir o petróleo na camada de pré-sal entre 5000 e 7000 metros de profundidade (ex. na Bacia de Santos, Brasil).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A descrição detalhada da invenção está compreendida por uma matéria inventiva intrinsecamente correlacionada, que consiste em: um método de fabricação de tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno; os exclusivos produtos obtidos pelo referido método; e a preferida utilização dos ditos produtos obtidos, com costura (soldados) ou sem costura. Os tópicos (1), (2) e (3), sucessivamente descritos ao longo deste documento, revelam em detalhe a matéria inventiva supracitada.

1) Método de fabricação dos tubos, dutos ou *risers*

As diferentes etapas que compreendem o método de fabricação de tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, sucintamente descritas na FIGURA 1, estão particularizadas nos itens seguintes.

a) Mistura de pós de composição química do aço à base de grafeno

Na FIGURA 1, a primeira etapa do método de fabricação (1) consiste em efetuar a adição de nanofolhas de grafeno na composição química do aço através da mistura dos seguintes compostos:

- i) Nanofolhas de grafeno: ajuste do teor de carbono de 0.01 até 21.0% (C, % em peso) com ligações interatômicas C—C a 0.142 nm de distância, em estrutura de anel hexagonal C₆, área superficial de 60 a 2630 m²/g, tamanho médio de partículas (lateral) entre 3.0 e 100 µm, estruturadas em uma camada atômica planar, ou em *n*-camadas (para 1 ≤ *n* ≤ 10), formadas por ligações do tipo sp², regular ou em “ZIG-ZAG”, cujos átomos de carbono estão densamente embalados em um retículo 2D; alótropos de carbono podem ser adicionados como complemento ao teor de carbono do aço;
- ii) Minérios de ferro: hematita, magnetita, limonita, siderita, pirita, ilmenita e/ou olivinas, adicionados para balancear a composição química com Fe;
- iii) Elementos de liga: podem ser adicionados átomos ligantes, tais como Al, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Si, W e V.

Mais especificamente na etapa (i), a presente invenção inclui a necessidade de funcionalização das nanofolhas de grafeno, a ser previamente efetuada antes dos mesmos serem adicionados na composição química do aço, com o objetivo de melhorar a sua ligação aos elementos de liga. A FIGURA 2(b) indica a presença de grafeno nanofuncionalizado com ligações periféricas originadas na superfície das nanofolhas.

Esta funcionalização do grafeno pode ser efetuada mediante ligações químicas iônicas, covalentes ou interações de van der Waals, por diferentes grupos funcionais, tais como: -COOH; -NO; -NH₂; -CN; -CCH; -CH₃; -CaC₆; -YbC₆; -C₆₀H₂ (fuloreno hidrogenado); -OH; -H; -F; -H-Cl; -H-F; -F₂; -NHNH₂; ou por uma combinação de tais grupos funcionais.

Na adição de grafeno nanofuncionalizado, um tratamento térmico deve ser realizado a baixas temperaturas entre 120 e 400°C.

Mais especificamente na etapa (iii), os elementos de liga presentes na composição química dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno são adicionados nos seguintes teores (% em peso):

Alumínio (Al): de 0.01 a 0.3%, atua como desoxidante e no controle do crescimento de grão.

Cobalto (Co): de 0.01 a 2.0%, serve para melhorar a dureza sob altas temperaturas.

Cobre (Cu): de 0.01 a 2.0%, serve para melhorar a resistência à corrosão em ambientes submarinos.

Cromo (Cr): de 0.1 a 18.0%, serve para melhorar a resistência à corrosão, à tração, a altas temperaturas e ao desgaste, para além de facilitar a têmpera.

Manganês (Mn): de 0.1 a 3.0%, serve para melhorar a resistência à tração (incremento de 100 MPa por 1% Mn) e a dureza.

Molibdênio (Mo): de 0.1 a 0.6%, melhora a resistência à corrosão, a altas temperaturas, ao desgaste e à dureza.

Níquel (Ni): de 0.1 a 3.0%, serve para melhorar a resistência à tração (incremento de 40 MPa por 1% Ni), à corrosão e o limite de elasticidade.

Silício (Si): de 0.01 a 0.8%, atua como desoxidante, e melhora a resistência à corrosão e tração, e dificulta a soldagem.

Tungstênio (W): de 0.1 a 3.0%, serve para melhorar a resistência à tração e a dureza a altas temperaturas.

Vanádio (V): de 0.01 a 0.1%, refina a estrutura do aço e impede o crescimento dos grãos.

10 Os seguintes elementos podem ser adicionados, a baixos teores:

Nitrogênio (N): até 0.8%;

Nióbio (Nb): até 0.25%;

Cálcio (Ca): até 0.006%;

Titânio (Ti): até 0.03%;

15 aceitando a presença de inevitáveis impurezas (ex. P, Pb e S).

A adição de grafeno exerce significativa influência nas propriedades mecânicas dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno. Tanto o tamanho (lateral) das nanofolhas, quanto o teor de carbono proveniente do grafeno adicionado, afetam a sua ductilidade. Desta forma, para um uso mais específico dos referidos tubos, dutos ou *risers* para o transporte de petróleo em águas profundas, é aceitável que a composição química da mistura à base de grafeno apresente teores de carbono e demais elementos de liga de acordo com as seguintes especificações:

25 • Aços API 5L: escolhida entre os graus X50, X52, X60, X65, X70, X80, X90, X100 e X120, ou API 2H, ou API 2Y;

• Aços AISI: escolhida entre os graus 1010, 1020, 1040, 1080, 1095, A36, A516, A440, A633, A656, 4063, 4340, 6150;

• Aços ASTM: escolhida entre os graus A285, A387, A515, A516, A517;

• Aços BSI 4360;

30 • Aços DIN EN 10208-2;

• ou a partir de qualquer outra especificação de aço.

Os referidos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno são caracterizados por conter um máximo de carbono equivalente (C_{eq}) no valor de 4.00%, que satisfaz a seguinte equação (1):

$$C_{eq} = C + (Mn / 6) + \{(Cr + Mo + V) / 5\} + \{(Cu + Ni) / 15\} \quad \text{Eq. (1).}$$

- 5 Teores reduzidos de elementos de liga, i.e. baixos teores de C_{eq} , são desejáveis para que o aço apresente boa soldabilidade e baixo custo, e devem ser suficientemente balanceados, de modo a produzir um endurecimento do material.

Assim, as misturas à base de grafeno compreendem, preferencialmente, os seguintes teores (% em peso):

- 10 0.01 a 0.03% C; 0.17% Si; 0.021% Al; 0.63% N; 0.052% Nb; 0.56% Mn; 0.20% Ni; 0.013% Ti; 0.03% V; 0.13% Mo; 0.12% Cr; 0.002% Cu; e balanceamento com Fe.

b) Tratamento térmico da mistura à base de grafeno

- Na FIGURA 1, a segunda etapa do método de fabricação (2) consiste no tratamento térmico da mistura à base de grafeno obtida na etapa (1). Esta etapa
15 pode ser efetuada preferencialmente por metalurgia do pó, aceitando quaisquer outros processos metalúrgicos, tais como fundição e lingotamento contínuo. O tratamento térmico pode ser efetuado sob faixa de temperatura entre 1000 e 3773 K (e.g. utilizando forno elétrico de arco, ou forno de plasma e/ou a vácuo). O ciclo térmico (ex. tempo, taxa de aquecimento, patamar de queima) deve ser suficiente
20 para que ocorra a sinterização da mistura e, pelo menos, a formação da fase austenita (AR3). A seguir, efetua-se um resfriamento rápido da mistura sinterizada.

- Mais especificamente, efetua-se um aquecimento da mistura a partir de 323 K, preferencialmente até atingir uma faixa de temperatura entre 1573 e 1773 K, de
25 modo que ocorra a sinterização e a fusão redutora com homogeneização fina dos minérios de ferro.

Este tratamento térmico apresenta características típicas do processo de sinterização de aços convencionais (e.g. evaporação da umidade, desidratação

de hidróxidos e decomposição de carbonatos). Entretanto, a metalurgia do pó aqui se diferencia por gerar ligações periféricas de átomos de carbono provenientes do grafeno funcionalizado, durante o processo de sinterização, sob altas temperaturas, ligando as nanofolhas de grafeno aos íons insaturados dos elementos de liga do aço e aos átomos de ferro.

c) Conformação da geometria tubular

De acordo com a FIGURA 1, a terceira etapa do método de fabricação (3) consiste em efetuar a conformação da geometria do tubo, duto ou *riser* de aço à base de grafeno. Conforme indicada na FIGURA 2, esta geometria pode ser definida considerando o seu perfil e espessura da parede (6), bem como a superfície externa do tubo. O dimensionamento da geometria deve ser determinado de acordo com a pressão de trabalho e a tensão de serviço.

O processo de conformação de tal geometria é caracterizado por obter tubos, dutos ou *risers* à base de grafeno com valores de espessura da parede (6) compreendidos entre 800 nm (parede ultrafina) e 80 mm (parede grossa).

Estes valores extremos de geometria somente são possíveis devido à boa solubilidade dos átomos de carbono provenientes das nanofolhas de grafeno na mistura do aço (FIGURA 2). A excepcional resistência mecânica produzida pelo grafeno permite obter um tubo com a espessura da parede (6) ultrafina, por exemplo, semelhante à de uma lata de refrigerante, em relação ao seu diâmetro externo (8) (FIGURA 3).

A conformação da geometria tubular pode ser efetuada através dos seguintes processos, por exemplo: laminação; ou extrusão; ou forjamento; ou trefilação; ou estampagem profunda; ou estiramento; ou dobramento; ou cisalhamento; ou repuxamento; ou fundição; ou moldagem por injeção; ou centrifugação; ou usinagem ou por uma combinação de tais processos.

Mais especificamente, a laminação controlada é desejável por possibilitar simultaneamente a conformação da geometria tubular a partir de uma chapa com

determinada espessura e a obtenção de um refino da microestrutura. Outra vantagem consiste na obtenção de tubos, dutos ou *risers* de aço sem costura.

O método de fabricação dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno exerce influência direta nas propriedades finais dos mesmos, na qualidade e desempenho em serviço, tanto pela etapa de mistura de pós do aço (grafeno, minérios de ferro e elementos de liga e/ou fusão dos mesmos), como de conformação da geometria tubular.

Por exemplo, os tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno sujeito a carregamento cíclico e ou meio corrosivo. Nesta invenção, este efeito indesejado é evitado pelo tratamento superficial por jateamento com granalhas de grafeno, que serve para introduzir tensões compressivas nas camadas superficiais e sub-superficiais dos mesmos, conforme descrito a seguir.

d) Acabamento superficial por jateamento com granalhas de grafeno

A última etapa (4) do presente método de fabricação (FIGURA 1) consiste no processo mecânico por jateamento superficial com granalhas de grafeno. Este jateamento está exemplificado na FIGURA 3, no qual um fluxo de granalha de grafeno, sob condições controlada de pressão, distância de colisão, e diâmetro médio da esfera de grafeno introduzirá deformações plásticas na superfície externa (5) da parede dos tubos, dutos ou *risers*, cuja rugosidade na espessura externa (6) pode ser modificada, após a exposição ao jato com granalhas de grafeno (7). O jateamento da superfície metálica serve para introduzir tensões residuais compressivas nas camadas superficiais e/ou sub-superficiais nas referidas estruturas tubulares, e retardar a nucleação e propagação de trincas, aumentando assim, a resistência à fadiga e a corrosão.

Uma vantagem dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno submetidos ao jato de granalhas consiste na melhora da resistência à fadiga destes produtos, com um aumento da resistência mecânica e da vida em fadiga, e conseqüentemente, da sua integridade estrutural.

O tratamento superficial por jateamento com granalhas de grafeno aceita a adição de outras granalhas particuladas.

No caso de se utilizar a combinação com outras granalhas, para além do grafeno, pode-se obter uma modificação superficial diferenciada dos referidos componentes metálicos. Assim, as seguintes granalhas podem ser utilizadas:

- i) granalhas de alumínio (e.g. Al_2O_3 ou alumina);
- ii) granalhas de silício (e.g. SiO_2 ou sílica);
- iii) granalhas de titânio (e.g. TiO_2 ou titânia);
- iv) granalhas de cromo (e.g. CrO_3 ou Cr_2O_3);
- 10 v) granalhas de tungstênio (e.g. WC, WO_3 , ou WO_4);
- vi) granalhas de diamante.

Nesta patente, a etapa de jateamento com granalhas de grafeno é caracterizada por ser efetuada com os seguintes parâmetros:

- Velocidade (depende da espessura da parede do tubo) é dependente da
15 pressão utilizada;
- Pressão: de 0.3 a 1.0 MPa;
- Intervalo de tempo: de 10 a 300 s;
- Tamanho médio das granalhas (lateral): entre 3 e 30 μm ;
- Área superficial das granalhas: de 60 a 2630 m^2/g ;
- 20 • Distância (de colisão) entre o bico de jato e o aço: entre 70 e 100 mm.

Embora o processo de jateamento reportado na literatura tenha sido adequado em determinadas aplicações, faz-se necessário ajustar o tratamento superficial de um tubo de aço com granalhas bem menores e que promovam um acabamento de alta qualidade compatível com a especificação de serviço.

- 25 As modificações de superfície resultantes do tratamento de jateamento envolvem a formação de rugosidades da superfície, um encruamento da parede do tubo próximo à superfície do aço, e distribuição de tensões residuais compressivas. Os parâmetros de processo de jateamento da superfície devem ser suficientemente ajustados (velocidade, pressão, tempo de jateamento, tamanho e dureza das
- 30 granalhas, e a distância entre o bico de jato e o tubo), a fim de não causar danos

na superfície dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno. Por exemplo, uma intensidade muito intensa ou excessiva de jateamento pode induzir a formação excessiva de crateras, sulcos e trincas na superfície e acelerar a nucleação e propagação precoce de trincas.

5 As vantagens do jateamento nos tubos, dutos e *risers* de aço à base de grafeno consistem na melhora das suas características finais, tais como:

- i) aumento da resistência à deformação plástica e do perfil de tensão residual, com redução da força motriz para propagação de trincas;
- ii) limpeza da superfície dos mesmos, em etapa anterior ao recobrimento;
- 10 iii) aumento da rugosidade superficial para melhor adesão da camada de recobrimento, se for o caso.

Em particular, o aumento da resistência à fadiga associado ao jateamento com granalhas de grafeno está relacionado com a capacidade de tensões residuais para resistirem à propagação da trinca.

15 Neste método de fabricação, o acabamento superficial dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno inclui a obtenção de uma camada de recobrimento superficial da parede (exterior ou interior) jateada anteriormente. Este acabamento consiste na formação de uma camada de recobrimento de espessura compreendida entre 30 nm e 5.0 mm, preferencialmente entre 100 nm 50 μ m, com propriedades multifuncionais, ao conjugar diferentes propriedades, tais como:

- i) uma camada de recobrimento isolante térmica;
- ii) uma camada de recobrimento resistente à corrosão e a ataques químicos;
- iii) uma camada de recobrimento antibacteriana;
- 25 iv) uma camada de recobrimento luminescente.

As ditas camadas de recobrimento podem ser produzidas à base dos seguintes compostos, sempre combinados com grafeno: ZrN; ou CrN; ou TiN; ou TiAlN; ou TiC; ou TiCN; ou TiBN; ou VC; ou Li_3BO_3 ; ou TiB_2 ; ou TiO_2 ; ou AgNO_3 ; ou Ag; ou

MgBr₂; ou CaF₂; ou SiO₂; ou CrO₃; ou Cr₂O₃; ou WC; ou WO₃; ou WO₄; ou Al₂O₃; ou aluminatos dopados com íons lantanídeos (Ln), tais como MAI₂O₄:Ln, M₃Al₂O₆:Ln, M₄Al₁₄O₂₅:Ln (M consiste em Be, Mg, Sr, Ba, ou Ca); ou diamante; ou ouro; ou por uma combinação de tais compostos.

5 As técnicas que podem ser utilizadas para o recobrimento de tais estruturas tubulares de aço à base de grafeno são:

- i) recobrimento por deposição química em fase de vapor (do inglês, CVD – “*chemical vapor deposition*”), por exemplo, CVD assistida por plasma;
- 10 ii) recobrimento por deposição física em fase de vapor (do inglês, PVD – “*physical vapor deposition*”), por exemplo, PVD “*magnetron sputtering*”;
- iii) recobrimento por jateamento com pistola de ar, por exemplo, por aspersão térmica, nomeadamente por plasma ou laser.

Mais especificamente, o recobrimento pela técnica de deposição física em fase de vapor pode ser realizado com os seguintes parâmetros:

- 15 • Distância entre a superfície tubular e o alvo: entre 40 e 120 mm, preferencialmente a 50 mm;
- Tensão bias alternada na superfície tubular: de -200 a +200 V, preferencialmente de -180 V;
- Intervalo de tempo: de 0.5 a 4 h, preferencialmente por 1 h;
- 20 • Intensidade da corrente: de 0.7 a 2.0 A, preferencialmente a 1.0 A;
- Atmosfera de deposição: Argon (inerte), N₂-H₂ (redutora), ou de ar (oxidante).

No caso do recobrimento dos tubos, dutos ou *risers* ser efetuado por jateamento com pistola de ar, o uso do grafeno e/ou dos compostos supracitados, com mistura à uma resina epóxi, é recomendado. O jateamento com pistola permite
25 obter a camada de recobrimento com maior espessura que pode variar de 50 nm a 5.0 mm, preferencialmente na ordem de 500 µm.

2) Tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno

a) Composição química e microestrutura

Nesta invenção, os tubos, dutos ou *risers* à base de grafeno são caracterizados por apresentar a exclusiva composição química, incluindo o grafeno, elementos de liga e respectivos teores (% em peso):

- Carbono (C): de 0.01 até 21.0%, na forma de grafeno;
- 5 Alumínio (Al): de 0.01 a 0.3%;
- Cobalto (Co): de 0.01 a 2.0%;
- Cobre (Cu): de 0.01 a 2.0%;
- Cromo (Cr): de 0.1 a 18.0%;
- Manganês (Mn): de 0.1 para 3.0%;
- 10 Molibdênio (Mo): de 0.1 a 0.6%;
- Níquel (Ni): de 0.1 a 3.0%;
- Silício (Si): de 0.01 a 0.8%;
- Tungstênio (W): de 0.1 a 3.0%;
- Vanádio (V): de 0.01 a 0.1%;
- 15 Os seguintes elementos podem ser adicionados, a baixos teores:
- Nitrogênio (N): até 0.8%;
- Nióbio (Nb): até 0.25%;
- Cálcio (Ca): até 0.006%;
- Titânio (Ti): até 0.03%;
- 20 aceitando a presença de inevitáveis impurezas (ex. P, Pb e S).

Os referidos produtos tubulares de aço à base de grafeno são caracterizados por conterem uma microestrutura de grãos composta das seguintes fases cristalinas:

- i) ferrita (α - ou γ -ferro cúbico de corpo centrado, *ccc*);
- ii) austenita (γ -ferro cúbico de face centrada, *cfc*);
- 25 iii) cementita ou carbeto de ferro (Fe_3C);
- iv) perlita (ferrita + cementita);
- v) martensita e/ou bainita;
- vi) ou uma combinação das mesmas.

- A microestrutura resultante apresenta tamanho médio de grãos variando entre
- 30 500 nm e 50 μm , cujos grãos podem apresentar borda regular ou irregular, nos

quais os elementos de ferro estão atômicamente ligados às nanofolhas de grafeno. Além disso, os tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno são caracterizados por apresentar uma microestrutura com estruturas alotrópicas de carbono, que podem ser:

- 5 i) nanotubos de carbono (de parede singular ou múltipla);
 - ii) fibras de carbono (nanofios, nanobastões ou nanoaramês);
 - iii) nanodiamante;
 - iv) fulerenos;
 - v) grafite;
 - 10 vi) ou uma combinação das mesmas;
- ditas estruturas que podem estar ligadas ao Fe_3C disponível em concentração até 0.01% (C, % em peso). Por exemplo, apresentar compostos Fe_3C confinados no interior dos nanotubos de carbono.

15 As estruturas tubulares da presente invenção apresentam a vantagem de possuir maior integridade estrutural devida à melhor distribuição de tensões internas, na parede do tubo, ao longo das interfaces do grafeno.

b) Geometria tubular

Mais especificamente, os tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno são caracterizados por apresentarem os seguintes valores limites:

- | | | |
|----|------------------------------|--|
| 20 | Diâmetro exterior do tubo: | entre 50 mm (por exemplo, tubos estreitos para uso convencional), variando até 5000 mm (tubos de bitola alargada para o transporte de petróleo); |
| 25 | Espessura da parede do tubo: | a partir de 800 nm (tubos leves com paredes ultrafinas, por exemplo, para a passagem de fibras ópticas), variando até 80 mm (tubos com parede grossa, de elevada resistência, por exemplo, para transporte de petróleo). |

Na TABELA 1, σ_T representa a mínima resistência à tração e σ_M consiste na máxima resistência à tração (escoamento) dos novos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno obtidos pelo referido método.

30

— TABELA 1 —

UTILIZAÇÃO	GEOMETRIA		Normas de referência	Exemplos de classes e especificações de referência
	Diâmetro exterior, mm (perfil circular ou circunscrito)	Espessura da parede (ultra fina à ultra robusta)		
Transporte de petróleo, gás e biocombustíveis	100—5000	800 nm—80 mm	Ref. API 5L e ISO 3183	A, B, X42-X120
$\sigma_T > 2000$ MPa $\sigma_M \sim 50$ GPa	500—1500	800 nm—25 mm	Ref. DIN EN 10208-2 Encanamento de aço para substâncias inflamáveis	L245MB, L290MB, L450MB, L485MB, L550MB
	500—1000	800 nm—20 mm	Ref. Norma 20295-85 Tubos de aço soldados para gasodutos e oleodutos	K34, K42, K50, K52, K55, K60
	500—2000	800 nm—30 mm	Ref. Norma 52079-2003 Tubos de aço soldados para a rede de gás, dutos de óleo e petróleo	K34, K38, K42, K48, K50, K52, K54, K56, K60
	500—1500	800 nm—20 mm	Ref. TU 1104-138100-357-02-96 Tubos de aço em espiral OD 720, 820, 1020 e 1220 mm resistente à corrosão, com revestimento externo de pressão de até 7.4 MPa	17G1S, 17G1S U-K52, K55, K60
	300—1500	800 nm—20 mm	Ref. TU 14-3-1976-99 Tubos de aço em espiral resistente à corrosão, com revestimento externo de pressão de até 7.4 MPa	17G1S, 17G1S 13G1S-Y-Y, 10G2FB, K56, K60
Uso convencional	10—3000	800 nm—40 mm	Ref. Norma 8696-74 Tubos de aço com solda espiral para uso geral	Padrão 2SP, 3SP, 20 de baixa liga
Usina nucleares	500—5000	800 nm—80 mm	Ref. TU 13.03-011-00212179-2003 Tubos de aço carbono espiral elétrica 20 para os gasodutos de usinas nucleares	20
Redes térmicas	500—1700	800 nm—25 mm	Ref. TU 14-3-954-2001 Tubos de aço em espiral diâmetro de 530-1420 mm para a rede de gasodutos de calor	Padrão 3SP5, 20, 17G1S, 17G1S U-17GS
	500—1500	800 nm—20 mm	Ref. TU 14-3R-69-2003 Tubos de aço em espiral com aumento da resistência contra a corrosão para as redes de calor	Padrão 3SP5, 20, 7G1S, 17G1S-Y (K42, K50, K52, K60)
	1000—2000	800 nm—30 mm	Ref. TU 14-156-76-2007 Tubos de aço em espiral 1420 milímetros de pressão a 9.8 MPa	K60, X70

As especificações limites de geometria de tais estruturas, i.e. espessura da parede (6) e diâmetro externo (8) estão definidas com base no perfil circular, ou circunscrito para as demais geometrias. Tais valores superam os padrões convencionados nas principais normas técnicas vigentes (e.g. API 5L, BS 1387, ISO 3183 e DIN 1615), pré-estabelecidos para aços convencionais sem grafeno.

Nesta invenção, a obtenção da referida geometria, sem prejuízo ao atendimento dos critérios já estabelecidos nas normas vigentes, apresenta a vantagem de fabricar tubos, dutos ou *risers* mais robustos, ou muito mais esbeltos e leves com parede ultrafina na ordem de 800 nm, com simultâneo aumento de resistência mecânica, superior aqueles que não apresentam nanofolhas de grafeno.

A secção transversal (perfil) da estrutura tubular pode apresentar geometrias diversas, cujas medidas são especificadas a partir da parede externa (ex. tubo quadrado 20x20 mm), tais como:

- elíptica;
- triangular;
- quadrada;
- retangular;
- pentagonal;
- hexagonal;
- ou outra geometria poliédrica.

c) Propriedades físicas e mecânicas

A elevada resistência mecânica de ao menos 2000 MPa, podendo atingir 50 GPa, e a sua apreciável resistência à corrosão, tornam os novos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno fabricados pelo presente método uma vantagem competitiva para o segmento industrial metalúrgico. O exclusivo método permite obter tais estruturas com valores diferenciados de geometria, mais esbeltos, ou necessariamente muito mais robustos, dos que os produtos usualmente praticados no estado da técnica.

Os referidos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno são caracterizados por apresentarem um recobrimento superficial que atribui propriedades diferenciadas, ao serem dotados, por exemplo, de:

- 5 i) uma camada resistente à corrosão, a ataques químicos, e/ou isolante térmica, nomeadamente composta à base de grafeno combinado com ZrN, ou CrN, ou VC, ou Li_3BO_3 , ou MgBr_2 , ou CaF_2 , ou SiO_2 , ou CrO_3 , ou Cr_2O_3 , ou WC, ou WO_3 , ou WO_4 , ou Al_2O_3 , ou diamante;
- 10 ii) e/ou uma camada luminescente, nomeadamente composta à base de grafeno combinado com aluminatos dopados com íons lantanídeos (Ln), tais como $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Ln}$, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Ln}$, $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Ln}$ (M consiste em Be, Mg, Sr, Ba, ou Ca);
- 15 iii) e/ou uma camada antibacteriana, nomeadamente composta à base de grafeno combinado com TiN, ou TiAlN, ou TiC, ou TiCN, ou TiBN, ou TiB_2 , ou TiO_2 , ou AgNO_3 , ou Ag, ou ouro, ou por uma combinação de tais compostos.

Para além de considerar que as nanofolhas de grafeno apresentam a propriedade de luminescência [31], tais tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno são caracterizados por apresentarem a propriedade física de luminescência na superfície dos mesmos. Tal propriedade é excepcionalmente derivada à exclusiva

20 camada de revestimento superficial, nomeadamente composta por grafeno e óxidos dopados com íons lantanídeos (ex. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$, Dy), que produz emissões de luminescência na região UV-VIS do espectro eletromagnético acima do limite de visibilidade ao olho humano.

Tais estruturas tubulares, luminescentes, possuem a capacidade de absorver a

25 energia luminosa na claridade e emitir luz no escuro, de curta ou longa duração, e podem ser úteis como “geo-marcadores” de profundidade em sistemas submarinos (FIGURA 5), durante inspeções periódicas, utilizados de forma intercalada.

Mais preferencialmente, a exclusiva camada de recobrimento multifuncional

30 luminescente confere a vantagem dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de

grafeno serem utilizados com maior segurança no transporte de gás, petróleo ou biocombustíveis, por exemplo, no escuro, em sistemas subterrâneos.

Os referidos tubos, dutos ou *risers* também aceitam a aplicação de adesivos indicativos de gases perigosos ou produtos inflamáveis sobre a camada de recobrimento, o que lhes confere uma completa auto-funcionalidade de sinalização luminescente, seja em ambientes marítimos, aéreos ou terrestres.

3) Utilização dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno

a) Utilização para ensaios mecânicos para avaliação de integridade estrutural

Uma utilização dos tubos, dutos ou *risers* à base de grafeno obtidos pelo referido método de fabricação é caracterizada por compreenderem corpos de prova (CP) para a realização de ensaios mecânicos para avaliação de integridade estrutural (e.g. ensaios de fadiga, de tração, deformação cíclica), sejam padronizados (e.g. de acordo com a norma ASTM E 1820), ou não padronizados (e.g. SE(T)).

Para esta utilização, os mesmos devem ser seccionados a constituir CP, preferencialmente de três tipos: [SE(B)], [C(T)] ou [DC(T)].

As dimensões de cada um dos CP variam de acordo como o teste de tenacidade à fratura, utilizando parâmetros tais como: fator K_{IC} de intensidade do material [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$], integral J_{IC} de resistência à fratura [kJ/m^2] e deslocamento na abertura da ponta da trinca, CTOD [mm].

Conforme indicado na FIGURA 4, esta utilização é caracterizada pelos ditos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno compreender CP, por exemplo, com as seguintes particularidades:

- Uma pré-trinca (9);
- Largura do CP (10), por exemplo, de 55 mm;
- Distância entre eixos (11), i.e. "H", por exemplo, de 114 mm;
- Raio de curvatura (12) do CP, por exemplo, de 10 mm;
- Largura da parede (13), i.e. "W", por exemplo, de 32 mm;
- Distância da borda do CP ao centro do furo (14), por exemplo, 31 mm;
- Secção reta até o centro do furo (15), por exemplo, igual a 19 mm;

- Comprimento da base (16), por exemplo, de 50 mm;
- Comprimento total do CP (17), por exemplo, igual a 176 mm;
- Secção reta do centro da trinca (18), por exemplo, igual a 28 mm;
- Raio de curvatura da base (19), por exemplo, igual a 10 mm;
- 5 • Espessura do CP (20), por exemplo, entre 2.0 e 15 mm.

Mais especificamente, a FIGURA 4 ilustra uma utilização de um tubo de aço à base de grafeno para ensaios mecânicos para avaliação de integridade estrutural, por exemplo, de tenacidade à fratura, caracterizada por compreender uma secção da parede do tubo, cujo corpo de prova (CP), não-padronizado, apresenta as

10 seguintes características: (9) uma pré-trinca; (10) largura do CP de 55 mm; (11) distância entre eixos (H) de pode variar de 128 a 224 mm; apresentando um (12) raio de curvatura do CP de 10 mm; (13) largura da parede (W) de 32 mm; (14) com distância da borda do CP ao centro do furo de 31 mm; (15) apresentando uma secção reta até o centro do furo igual a 19 mm; (16) comprimento da base de

15 50 mm; dito (17) comprimento total do CP sendo igual a 176 mm; que apresenta (18) uma secção reta do centro da trinca de 28 mm; (19) e um raio de curvatura da base de 10 mm; sendo que este tipo de CP pode apresentar uma espessura (20) entre 2.0 e 15 mm.

b) Utilização para o transporte de petróleo, gás e biocombustíveis

20 Nesta patente, a utilização preferencial dos tubos, dutos ou *risers* à base de grafeno é caracterizada por serem aplicados para o transporte de petróleo, gás e biocombustíveis, conforme ilustrado na FIGURA 5. Esta utilização inclui o uso dos referidas estruturas à base de grafeno na perfuração, completação, produção, injeção ou exportação de petróleo, gás ou biocombustíveis. Outra exclusiva

25 utilização, quando revestidos com camada luminescente, refere-se ao uso como “geo-marcadores” de distância e/ou profundidade.

A utilização também é caracterizada por serem aplicados como parte de um produto ou componente mais complexo, tais como: oleodutos; gasodutos; *risers* rígidos ou flexíveis; *risers* submarinos de águas ultra profundas (>1500 m);

30 conexões submarinas; conexões tubulares em formato “T”, “J”, “L”, “H”, ou “U”;

roscas usinadas; componentes submarinos; colunas; instalações submarinas; poços tubulares; tanques de armazenamento de petróleo; estruturas de produção de petróleo; plataformas de perfuração; semi-submersíveis; alojamentos; helipontos; umbilicais; componentes de navios e petroleiros; torres; plataformas
5 revestidas; unidades móveis de perfuração.

c) Utilização para uso médico, biomédico e/ou hospitalar

Outra utilização dos tubos ou dutos de aço à base de grafeno consiste em serem aplicados como parte de instrumentos, equipamentos ou dispositivos médicos, biomédicos, ou para uso hospitalar, incluindo uso como biomaterial. Por exemplo,
10 um tubo de aço à base de grafeno revestido com uma camada antibacteriana à base de TiO_2 , dita camada obtida por deposição física em fase de vapor (PVD), pode ser utilizado para o transporte de gás oxigênio, em canalizações exteriores ou equipamentos médicos, em salas cirúrgicas de ambientes hospitalares, para melhor controle de higiene em uso anti-séptico.

15 APLICABILIDADE INDUSTRIAL

Para além da utilização preferida na indústria do petróleo, gás e biocombustíveis, a presente invenção apresenta aplicabilidade nas indústrias siderúrgica e metalúrgica. Desde que satisfeitos os requisitos de qualidade e níveis de segurança característicos dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, os
20 mesmos apresentam aplicação industrial estendida a várias outras utilizações, tais como:

- Tubos de aço à base de grafeno para condução de fluídos (e.g. água, gás, vapor, ar comprimido, fluídos não corrosivos);
- Tubos de aço à base de grafeno para eletrodutos (e.g. condução de fios e
25 cabos elétricos, incluindo o recobrimento de fibras ópticas);
- Tubos de aço à base de grafeno para uso estrutural (e.g. sistema predial na construção civil, andaimes, cercas, gaiolas);
- Tubos de aço à base de grafeno para uso mecânico (e.g. em trefiladores industriais);

- Tubos de aço à base de grafeno de elevada precisão (e.g. uso na indústria automobilística, aeronáutica ou aeroespacial);
- Tubos de aços à base de grafeno para troca térmica (e.g. uso em caldeiras, condensadores e permutadores de calor);
- 5 • Tubos de aços à base de grafeno para condução de produtos alimentares (e.g. uso em silos, no transporte de bebidas e farelos).

Os ditos produtos, salvaguardando as referidas especificações de composição química, geometria, acabamento superficial e resistência mecânica definidas na presente invenção, apresentam ampla utilização no uso geral.

- 10 Alguns exemplos foram elaborados para facilitar o entendimento da presente invenção. Salienta-se que a invenção não se limita ao objecto descrito e ilustrado, mas nomeadamente ao que é reivindicado.

EXEMPLOS

- Exemplo 1. Método de fabricação de um *riser* de aço à base de grafeno com
15 superfície cromada, que cumpre as seguintes etapas:

- i) efetuar a mistura precursora das folhas de grafeno 0.2% (C, % em peso) de área superficial média 2300 m²/g, e tamanho médio (lateral) de 30 µm, adicionar (% em peso) 0.08% Si; 0.02% Al; 0.2% N; 0.03% Nb; 2.0 % Mn; 0.8% Ni; 0.01% Ti; 0.07% V; 0.1% Mo; 0.8% Cr; 0.001% Cu; e balanceamento
20 com Fe;
- ii) tratar termicamente a mistura do aço à base de grafeno em forno de arco, à temperatura de 1200-3000 K, dito tratamento térmico que produz, pelo menos, a austenita;
- iii) efetuar a conformação da geometria tubular por laminação a quente com
25 diâmetro de 2000 mm (parede externa), espessura da parede com 3.0 mm;
- iv) efetuar o jateamento superficial do tubo com granalhas de grafeno (tamanho médio 30 µm) e de CrO₃ (tamanho médio 50 µm) combinadas na razão (1:1),

cujos jatos são lançados sob pressão de 1.0 MPa, por 200 s, a uma distância de 70 mm entre o bico de jato e o tubo;

- v) efetuar o recobrimento da superfície jateada com camada de CrO_3 por deposição química em fase de vapor (CVD), a uma distância entre a superfície tubular e o alvo de 100 mm, sob tensão bias alternada de +180 V, por 4 h, a 0.7 A, em atmosfera de redutora.

Resultado: *riser* de aço à base de grafeno cromado com teor de 0.2% de carbono (% em peso).

Utilização: utilização para o transporte de petróleo em sistema *offshore* submarino de águas profundas a 5000 metros de profundidade.

Exemplo 2. Método de fabricação de um (gaso) duto de aço à base de grafeno luminescente, que cumpre as seguintes etapas:

- i) efetuar a mistura precursora das folhas de grafeno 0.90% (C, % em peso) de área superficial média $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, e tamanho médio (lateral) de $15 \text{ }\mu\text{m}$, adicionar (% em peso) 0.03% Si; 0.02% Al; 0.2% N; 0.03% Nb; 2.0 % Mn; 0.8% Ni; 0.01% Ti; 0.06% V; 0.1% Mo; 0.8% Cr; 0.001% Cu; e balanceamento com Fe;
- ii) tratar termicamente a mistura do aço à base de grafeno em forno de arco, à temperatura de 1500-1773 K;
- iii) efetuar a conformação da geometria tubular circular, por laminação a quente com diâmetro de 150 mm (parede externa), espessura da parede com 1.27 mm;
- iv) efetuar o jateamento superficial do tubo com granalhas de grafeno (tamanho médio $50 \text{ }\mu\text{m}$), cujos jatos são lançados sob pressão de 1.0 MPa, por 150 s, a uma distância de 60 mm entre o bico de jato e o tubo;
- v) efetuar o recobrimento da superfície jateada com camada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Ce, Dy}$, por deposição química em fase de vapor (CVD), a uma distância entre a superfície tubular e o alvo de 70 mm, sob tensão bias alternada de +90 V, por 2 h, a 0.5 A, em atmosfera inerte.

Resultado: (gaso) duto de aço à base de grafeno luminescente com teor de 0.90% de carbono (% em peso).

Utilização: gasoduto luminescente para o transporte de gases em ambientes subterrâneos (ex. garagens de edifícios).

5 Exemplo 3. Método de fabricação de um tubo de aço à base de grafeno antibacteriano ultrafino com superfície jateada com TiO_2 , que cumpre as seguintes etapas:

- 10 i) efetuar a mistura precursora das folhas de grafeno 0.03% (em peso) de área superficial média $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, e tamanho médio (lateral) de $10 \mu\text{m}$, adicionar (% em peso) 0.17% Si; 0.021% Al; 0.63% N; 0.052% Nb; 0.56% Mn; 0.20% Ni; 0.013% Ti; 0.03% V; 0.13% Mo; 0.12% Cr; 0.002% Cu; e balanceamento com Fe;
- 15 ii) tratar termicamente a mistura do aço à base de grafeno em forno de plasma de arco, à temperatura de 1200-2500 K, dito tratamento térmico que produz, pelo menos, a austenita;
- iii) efetuar a conformação da geometria tubular em perfil quadrado 300x300 mm (parede externa), espessura da parede com $500 \mu\text{m}$ por laminagem a quente e dobramento;
- 20 iv) efetuar o jateamento superficial do tubo com granelhas de grafeno (tamanho lateral médio de $20 \mu\text{m}$) e TiO_2 (tamanho médio de $30 \mu\text{m}$), combinadas na razão (1:1), cujos jatos são lançados sob pressão de 0.5 MPa, por 200 s, a 100 mm de distância entre o bico de jato e o tubo;
- 25 v) efetuar o recobrimento da superfície jateada com uma camada de TiO_2 , por deposição física em fase de vapor (PVD), a uma distância entre a superfície tubular e o alvo de 60 mm, sob tensão bias alternada de +150 V, por 2 h, a 0.9 A, em atmosfera de Argon.

Resultado: tubo de aço à base de grafeno antibacteriano ultrafino de perfil quadrado 300x300 mm e teor de 0.03% de carbono (% em peso).

Utilização: gasoduto para o transporte de gás oxigênio em ambiente hospitalar.

REFERÊNCIAS

- [1] Síntese do grafeno: a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004); b) K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* 315, 1379 (2007)
- [2] A. K. Geim, F. Schedin, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 183, 652 (2007)
- [3] J. W. Seo, Y. W. Jun, S. W. Park, H. Nah, T. Moon, B. Park, J. G. Kim, Y. J. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem.* 119, 8984 (2007); *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8828 (2007)
- [4] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* 8, 3498 (2008)
- [5] A. K. Geim, *Science* 324, 1530 (2009)
- [6] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* 3, 491 (2008)
- [7] X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, S. W. Lee, H. J. Dai, *Science* 319, 1229 (2008)
- [8] Nanomateriais de carbono: a) P. Xiao, L. Y. Sun, M. Xiao; K. C. Gong, *Materials Res. Soc. Symp.* 661 (2001) DOI: KK5.3.1-KK5.3.6; b) P. Xiao, M. Xiao, K. C. Gong, *Polymer*, 42, 4813 (2001); c) M. Xiao, L. Y. Sun, J. J. Liu, Y. Li, K. C. Gong, *Polymer* 43, 8, 2245 (2002); d) H. Shioyama, *Carbon* 35, 1664 (1997); e) H. Shioyama, *Synt. Met.* 114, 1 (2000); f) G. H. Chen, D. J. Wu, W. Weng, B. He, W. Yan, *J. Appl. Polymer Sci.* 82, 2506-13 (2001); g) G. H. Chen, C. Wu, W. Weng, D. Wu, W. Yan, *Polymer* 44, 1781-4 (2003); h) G. H. Chen, D. Wu, W. Weng, C. Wu, *Carbon* 41, 619-21 (2003); i) G. H. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu, *Euro. Polymer J.* 39, 2329-5 (2003); h) G. H. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu, J. Lu, P. Wang, X. Chen, *Carbon* 42, 753-9 (2004); i) J. Zhu, F. M. Uhl, A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Chem. Mater.* 13, 4649 (2001); j) W. Zheng, S. C. Wong, H. J. Sue, *Polymer* 73, 6767 (2002); 14) W. Zheng, S. C. Wong, *Composite Sci. Tech.* 63, 225 (2003); k) J. W. Shen, X. M. Chen, W. Y. Huang, *J. App. Polymer Sci.* 88, 1864-9 (2003); l) W. P. Wang, C. Y. Pan, *Euro. Polymer J.* 40, 543-8 (2004)

- [9] Propriedades do grafeno: a) J. W. Seo, J. T. Jang, S. W. Park, C. J. Kim, B.W. Park, J. W. Cheon, *Adv. Mater.* 20, 4269 (2008); b) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* 18, 321, 5887, 385-8 (2008) DOI: 10.1126/science.1157996; c) IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.* 66, 9, 1893-1901 (1994)
- [10] M. Osada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.* 19, 2503 (2009)
- [11] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3568 (2003)
- [12] J. S. Son, X. D. Wen, J. Joo, J. Chae, S. I. Baek, K. Park, J. H. Kim, K. An, J. H. Yu, S. G. Kwon, S. H. Choi, Z. W. Wang, Y. W. Kim, Y. Kuk, R. Hoffmann, T. Hyeon, *Angew. Chem.* 121, 6993 (2009); *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6861 (2009)
- [13] G. Xin et al, *Nanotechnol.* 21, 405201 (2010) DOI: [10.1088/0957-4484/21/40/405201](https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/40/405201)
- [14] Novos materiais à base de grafeno: a) C. Joshua, H. Karl, *Pat. WO* 2011/025671 (2011); b) A. Hiroki, I. Yoshito, *Pat. WO* 2011/025045 (2011); c) L. Jun, A. lihan, *Pat. US* 2011051316 (2011); d) L. Jun, C. Daiwon, *Pat. US* 2011045347 (2011); e) Q. Fan, W. Huang, *Pat. CN* 101837972 (2010)
- [15] API — American Petroleum Institute: a) Recommended Practice for Fitness-for-Service, API RP-579 (2000); b) Specification for line pipe steel API 5L, 42^a Ed., New York (2001)
- [16] ASTM — American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA (2010) www.astm.org: a) ASTM E 1820; b) ASTM E-399; ASTM E-23; ASTM A-53; ASTM A-36; ASTM A-135; ASTM A-178; ASTM A-214; ASTM A-285; ASTM A-387; ASTM A ASTM A-440; ASTM A-515; ASTM A-516; ASTM A-517; ASTM A-500; ASTM A-633; e ASTM A-656.
- [17] AISI — American Iron and Steel Institute, US: AISI 1010; AISI 1020; AISI 1040; AISI 1080; e AISI 1095.
- [18] ABNT — Associação Brasileira de Normas Técnicas, normas sobre tubos de aço: NBR 5580; NBR 5585; NBR 5590; NBR 5595; NBR 5596; NBR 5597; NBR 5599; e NBR 8261.

[19] DIN — Deutsches Institut für Normung, normas sobre tubos de aço carbono: DIN 1615; DIN 1626; DIN 1628; DIN 2393; DIN 2394; DIN 2440; DIN 2441; e DIN 2458.

5 [20] BSI — British Standards Institution, UK, normas sobre tubos de aço: BS 1387; BS 6363; e BS 1139.

[21] Evolução de patentes sobre aços, tubos e risers: a) G. A. A. Asselman, H. H. V. Mal, A. Mijnheer, *Pat. US 3967465* (1976); b) H. W. Bivins Jr., *Pat. US 3986340* (1976); c) W. G. May, D. E. Shaneberger, *Pat. US 3990256* (1976); d) M. Dimentberg, *Pat. US 4024720* (1977); e) C. Mandrin, *Pat. US 4033135* (1977); f) 10 T. Godai, I. Aida, M. Nakagaki, *Pat. US 4068113* (1978); g) S. K. Hwang, J.W. Morris Jr., *Pat. US 4162158* (1979); h) C. Secord, *Pat. US 4182254* (1980); i) C. Ouchi, T. Okita, K. Matsumoto, *Pat. US 4184898* (1980); j) Y. Kasamatsu, M. Hiromatsu, S. Takashima, T. Hosoya, T. Hamanaka, *Pat. US 4210445* (1980); k) J. W. Morris Jr., M. Niikura, *Pat. US 4257808* (1981); l) A. L. A. Royer, J. C. B. 15 Roques, B. J. L. Dumas, *Pat. US 4300598* (1981); m) M. R. Creed, R. B. Gilmour, *Pat. US 4315407* (1982); n) F. E. P. Secor, *Pat. US 4374478* (1983); o) R. C. Ffooks, *Pat. US 4459929* (1984); p) T. Taira, J. Takehara, Y. Kobayashi, K. Ume, *Pat. US 4464209* (1984); q) M. Suga et al, *Pat. US 4572748* (1986); r) F. J. Biniasz, B. Engl, A. Fuchs, M. Huser, *Pat. US 4687525* (1987); s) S. Yano, N. 20 Saito, *Pat. US 4776900* (1988); s) K. Hoshino et al, *Pat. US 4878955* (1989); t) R. W. Copple, *Pat. US 5118221* (1992); u) T. A. Neeser et al, *Pat. US 5127230* (1992); v) H. Tamehiro et al, *Pat. US 5183198* (1993); w) M. Thierry et al, *Pat. US 5183633* (1993); x) A. Johansen, *Pat. US 5199266* (1993); y) A. J. DeArdo et al, *Pat. US 5213634* (1993); z) G.W. White et al, *Pat. US 5441234* (1995)

25 [22] Tubos e risers: a) Y. Bai, Q. Bai, Subsea pipelines and risers, Elsevier ISBN: 0-080-4456-67, 812p (2005); b) M. I. L. Souza, Dissertação de Mestrado em Engenharia Oceânica, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (2004); c) S. A. Hatton, Rigid Risers for Tankers FPSOs, 2H Offshore Engineering Ltd.; d) M. C. Bezerra, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro 30 (2005)

[23] F. Nepomuceno, Rio Oil & Gas Conf., Rio de Janeiro (2008)

- [24] Integridade estrutural de aços: a) Y. J. Oh, J. H. Kim, I. S. Hwang, *J. Test. Eval.*, 30, 221-7 (2002); b) R. Herrera, J. D. Landes, *J. Test. Eval.*, 16, 427-49 (1988); c) X. K. Zhu, B. N. Leis, *J. Pipeline Eng.*, 6, ISSN 1475 4584 (2008); d) J. A. Joyce, *J. Test. Eval.*, 29, 329-51 (2001); e) Y. J. Oh, Y. S. Hwang, J. A. Joyce, *J. Test. Eval.*, 34, Paper ID JTE100125 (2006); f) M. Scibetta, E. Lucon, J. Schuurmans, E. V. Walle, *Eng. Fract. Mechan.*, 73, 524-34 (2006); g) J. Dzugan, H. W. Viehrig, *Mater. Sc. Eng. A*, 387-9, 307-11 (2004); h) J. D. Landes, S. K. Bhambri, K. Lee, *J. Test. Eval.*, 31, 1-7 (2003); i) X. K. Zhu, J. A. Joyce, *Eng. Fract. Mechan.*, 71, 2263-81 (2007); j) X. K. Zhu, B. N. Leis, J. A. Joyce, *J. ASTM Int.*, 5, JAI101532 (2008); k) X. K. Zhu, B. N. Leis, *J. Press. Vessel Techn.*, 128, 581-9 (2005); l) K. Wallin, A. Laukkanen, *Eng. Fract. Mechan.*, 71, 1601-14 (2004); m) W. Guo, H. Dong, M. Lu, X. Zhao, *Int. J. Press. Vess. Piping*, 79, 403-12 (2002)
- [25] a) J. Q. Wang, A. Atrens, D. R. Cousens, N. Kinaev, *J. Mater. Sc.* 34, 1721-8 (1999); b) P. Yan, Ö. E. Güngör, P. Thibaux, H. K. D. H. Bhadeshia, *Sc. Techn. Weld. Join.* 15, 2, 137 (2010); c) B. Hwang, Y. G. Kim, S. Lee, Y. M. Kim, N. J. Kim, J. Y. Yoo, *Metall. Trans. A*, 36A, 2107-14 (2005); d) B. Hwang, Y. M. Kim, S. Lee, N. J. Kim, S. S. Ahn, *Metall. Trans. A*, 36A, 725-39 (2005); e) M. Gräf, J. Schröder, V. Schwinn, K. Hulka, *Int. Conf. Appl. Ev. Linepipes Host. Env.*, Japan (2002); f) J. M. Hyzak, J. M. Bernstein, *Metall. Trans. A*, 7A, 1217-24 (1976); g) D. Lonsdale, P. E. J. Flewitt, *Metall. Trans. A*, 9A, 1619-23 (1978); h) Y. J. Park, J. M. Bernstein, *Metall. Trans. A*, 10A, 1653-64 (1979); i) N. J. Kim, *J. Met.* 35, 21-7 (1983); j) N. J. Kim, A. J. Yang, G. Thomas, *Metall. Trans. A* 16A, 471-4 (1985); k) D. Kim, M. K. Lee, C. Kim, M. L. Wenner, R. H. Wagoner, F. Barlat, K. Chung, J. R. Youn, T. J. Kang, *Met. Mater. Int.* 9, 561-70 (2003); l) R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, Wiley, New York, NY (1983); m) R. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia in: *Steels—Microstructure and Properties*, Edward Arnold (Editor), London (1995); n) Y. M. Kim, S. K. Kim, Y. J. Lim, N. J. Kim, *Iron Steel Inst. Jpn. Int.* 42, 1571-7 (2002); o) S. Lee, D. Kwon, Y. K. Lee, O. Kwon, *Metall. Trans. A* 26A, 1093-1110 (1995); p) I. Tamura, H. Sekine, T. Tanaka, C. Ouchi, *Thermomechanical Processing of High-strength*

Low-Alloy Steels, Butterworth & Co. Ltd. (1988); q) E. Hippert Jr., Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2004)

[26] J. Sun, J. D. Boyd, *Int. J. Press. Vess. Piping*, 77, 369-77 (2000)

[27] C. Thaulow, A. J. Paauw, A. Gunleiksrud, J. Troset, *Eng. Fract. Mechan.*, 24, 2, 263-76 (1986)

[28] Jateamento superficial: a) G. S. Jr, H. J. C. Voorwald, L. F. S. Vieira, M. O. H. Cioffi, R. G. Bonora, *Proc. Eng., Fatigue* 2, 1, 649-56 (2010) DOI: 10.1016/j.proeng.2010.03.070; b) T. Ohji, T. K. S. Niihara, *Key Mater. Eng.* 317-8, 277-80 (2006) DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.277; c) Y. K. Ko, W.

B. Lee, C. W. S. L. Yoo, *Mater. Res. Bull.* 45, 343-7 (2010); d) A. L. M. Carvalho, H. J. C. Voorwald, *Int. J. Fatigue* 29, 7, 1282-91 (2007)

[29] Patentes sobre grafeno: a) Y. Chen, *Pat. CN* 101462219 (2009); b) J. D. Cho, J. S. Lee, J. R. Lee, S. E. Shim, *Pat. WO* 2010/053/270 (2008); c) C. Joshua, H. Karl, *Pat. WO* 2011/025/671 (2011); d) A. Hiroki, I. Yoshito, *Pat. WO* 2011/025/045 (2011); e) L. Jun, A. lihan, *Pat. US* 2011051316 (2011); f) L. Jun, C. Daiwon, *Pat. US* 2011045347 (2011); g) Q. Fan, W. Huang, *Pat. CN* 101837972 (2010); h) J. M. Crain, J. S. Lettow, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, S. Korkut, *Pat. US* 20110049437 (2009)

[30] No Brasil: a) F. E. Roveri, J. M. T. G. Lima, *Pat. BR* 0805633-1 (2008); b) B. C. T. Pires; J. J. P. Carrijo, *Pat. BR* 04577 (2008)

[31] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nature Photonics* 4, 611-622 (2010) DOI:10.1038/nphoton.2010.186

REIVINDICAÇÕES

1 – Tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, caracterizados por apresentarem resistência à tração não inferior a 2000 MPa, atingindo valores até 50 GPa, que contêm elementos de liga essenciais com teores (% em peso) de 0,01–0,3% Al, 0,01–2,0% Co, 0,01–2,0% Cu, 0,1–18,0% Cr, 0,1–3,0% Mn, 0,1–0,6% Mo, 0,1–3,0% Ni, 0,01–0,8% Si, 0,1–3,0% W, 0,01–0,1% V, cujos teores variam conforme as especificações de aço API 5L X50, X52, X60, X65, X70, X80, X90, X100 e X120, 2H, 2Y, AISI 1010, 1020, 1040, 1080, 1095, A36, A516, A440, A633, A656, 4063, 4340, 6150, ASTM graus A285, A387, A515, A516, A517, BSI grau 4360, DIN EN 10208-2, e/ou de acordo com outra especificação, e que aceitam os adicionais elementos de liga até 0,8% N, até 0,25% Nb, até 0,006% Ca e até 0,03% Ti, com máximo teor de carbono equivalente (CEQ) igual a 4.00%, que satisfaz a equação: $CEQ = C + (Mn/6) + \{(Cr + Mo + V) / 5\} + \{(Cu + Ni)/15\}$, caracterizados por apresentarem as seguintes particularidades:

- (a) composição química à base de grafeno (7, ver Fig.3), com teor de carbono entre 0,01 e 21,0% (C, % em peso), dito grafeno presente em nanofolhas, com área superficial de 60 a 2630 m²/g e tamanho (lateral) entre 3,0 e 100 µm, que podem estar funcionalizadas pelos grupos funcionais compreendidos por –COOH, –NO, –NH₂, –CN, –CCH, –CH₃, –CaC₆, –YbC₆, –C₆OH₂, –OH, –H, –F, –HCl, –HF, –F₂, e/ou –NHNH₂, e ligadas aos elementos de liga essenciais do aço ou aos átomos de Fe; e contendo inevitáveis impurezas;
- (b) microestrutura com tamanho médio de grãos variando entre 500 nm e 50 µm formada por nanofolhas de grafeno, ferrita, e/ou austenita, e/ou carbeto de ferro (Fe₃C), e/ou perlita, e/ou martensita, e/ou nanotubos de carbono, e/ou fibras de carbono, e/ou nanodiamante, e/ou fulerenos, e/ou grafite, ou por uma combinação de tais estruturas;
- (c) geometria tubular com espessura da parede (6, ver Fig. 3) compreendida entre 800 nm e 80 mm, e diâmetro exterior (8, ver Fig. 3) variando entre 10 e 5000 mm, cuja secção transversal (perfil) pode ser elíptica, triangular, quadrada, retangular, pentagonal, hexagonal, ou outra com geometria poliédrica;

(d) dotados de uma superfície jateada por granalhas de grafeno, ou por uma combinação com outras granalhas, **compreendidas por** alumínio (e.g. Al_2O_3 ou alumina), silício (e.g. SiO_2 ou sílica), titânio (e.g. TiO_2 ou titânia), cromo (e.g. Cr_2O_3 , ou CrO_3), tungstênio (e.g. WC , WO_3 , ou WO_4), e/ou diamante.

2 – Tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizados por a superfície jateada ser revestida por uma camada de recobrimento multifuncional, de espessura compreendida entre 30 nm e **5,0** mm, que pode ser composta à base de grafeno e/ou por uma combinação dos seguintes compostos:

- i) ZrN , CrN , VC , Li_3BO_3 , MgBr_2 , CaF_2 , SiO_2 , CrO_3 , Cr_2O_3 , WC , WO_3 , WO_4 , Al_2O_3 , e/ou diamante, dita camada resistente à corrosão, a ataques químicos, e/ou isolante térmica;
- ii) aluminatos dopados com íons lantanídeos (Ln) **compreendidos por** $\text{MAI}_2\text{O}_4\text{:Ln}$, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Ln}$ e/ou $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Ln}$ (M consiste em Be, Mg, Sr, Ba, ou Ca), dita camada luminescente;
- iii) TiN , TiAlN , TiC , TiCN , TiBN , TiB_2 , TiO_2 , AgNO_3 , Ag, e/ou ouro, dita camada antibacteriana.

3 – Tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, de acordo com as **reivindicações 1 e 2**, caracterizados por apresentarem, especificamente, teor de carbono entre **0,01 e 0,20**% (% em peso).

4 – Tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, de acordo com as **reivindicações de 1 a 3**, caracterizados por apresentarem, especificamente, os seguintes teores (% em peso): **0,17**% Si; **0,021**% Al; **0,63**% N; **0,052**% Nb; **0,56**% Mn; **0,20**% Ni; **0,013**% Ti; **0,03**% V; **0,13**% Mo; **0,12**% Cr; **0,002**% Cu; e balanceados por Fe; e podem conter alguma impureza.

5 – Método de fabricação de tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno referidos nas reivindicações anteriores, caracterizado por efetuar o cumprimento das seguintes etapas:

- (a) mistura de pós de composição química do aço, que contém entre 0,01 e 21,0% de carbono (C, % em peso) na forma de nanofolhas de grafeno de área superficial de 60 a 2630 m²/g e tamanho (lateral) entre 3,0 e 100 µm, ditas nanofolhas funcionalizadas por grupos funcionais compreendidos por -COOH, -NO, -NH₂, -CN, -CCH, -CH₃, -CaC₆, -YbC₆, -C₆OH₂, -OH, -H, -F, -HCl, -HF, -F₂, e/ou -NHNH₂, e ligadas aos elementos de liga essenciais, dos quais 0,01–0,30% Al, 0,01–2,00% Co, 0,01–2,00% Cu, 0,1–18,00% Cr, 0,01–0,80% Si, 0,1–3,0% W, 0,01–0,1% V, 0,10–3,00% Mn, 0,10–0,60% Mo, 0,10–3,00% Ni, cuja mistura é balanceada com minérios de ferro (hematita, magnetita, limonita, siderita, pirita, ilmenita e/ou olivinas), e pode conter impurezas;
- (b) tratamento térmico da mistura à base de grafeno obtida em (a), sob faixa de temperatura entre 1000 e 3773 K, preferencialmente entre 1573 e 1773 K, que efetua a sinterização e produz, pelo menos, a formação da fase austenita, seguido de um resfriamento;
- (c) conformação da geometria tubular por processo a frio ou a quente, com espessura da parede (6, ver Fig. 3) entre 800 nm e 80 mm, e diâmetro externo (8) entre 10 e 5000 mm;
- (d) acabamento superficial por jateamento com granalhas de grafeno, e/ou por uma combinação com outras granalhas compreendidas por alumínio (Al₂O₃), silício (SiO₂), titânio (TiO₂), cromo (Cr₂O₃ ou CrO₃), tungstênio (WC, WO₃, ou WO₄), e/ou diamante, cujos jatos são lançados por intervalo de tempo de 10 a 300 s, à distância de 70 a 100 mm, sob pressão de 0,3 a 1,0 MPa.

6 – Método de fabricação de tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por efetuar o recobrimento da superfície jateada com camada multifuncional de espessura compreendida entre 30 nm e 5,0 mm, que pode ser composta à base de grafeno e/ou por uma combinação dos seguintes compostos: ZrN, CrN, VC, Li_3BO_3 , MgBr_2 , CaF_2 , SiO_2 , CrO_3 , Cr_2O_3 , WC, WO_3 , WO_4 , Al_2O_3 , diamante, aluminatos dopados com íons lantanídeos (Ln) compreendidos por $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Ln}$, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Ln}$, $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Ln}$ (M consiste em Be, Mg, Sr, Ba, ou Ca), TiN, TiAlN, TiC, TiCN, TiBN, TiB_2 , TiO_2 , AgNO_3 , Ag, e/ou ouro.

7 – Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por efetuar a nanofuncionalização das nanofolhas de grafeno antes dos mesmos serem adicionados na composição química do aço, por um tratamento térmico entre 120 e 400°C.

8 – Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por os teores dos elementos de liga indicados em (a) serem escolhidos a partir das seguintes especificações: API 5L X50, X52, X60, X65, X70, X80, X90, X100, X120, 2H, ou 2Y, AISI 1010, 1020, 1040, 1080, 1095, A36, A516, A440, A633, A656, 4063, 4340, 6150, ASTM graus A285, A387, A515, A516, A517, BSI grau 4360, DIN EN 10208-2, e/ou escolhidos a partir de outra especificação.

9 – Método de fabricação, de acordo com as reivindicações 5 e 8, caracterizado por acrescentar, em baixos teores, elementos de liga adicionais, que podem ser (% em peso): 0,00-0,8% N; 0,00-0,25% Nb; 0,00-0,03% Ti; 0,00-0,006% Ca.

10 – Método de fabricação, de acordo com as reivindicações de 5 a 9, caracterizado por obter uma microestrutura com tamanho médio de grãos variando entre 500 nm e 50 μm formada por nanofolhas de grafeno, ferrita, e/ou austenita, e/ou carbeto de ferro (Fe_3C), e/ou perlita, e/ou martensita, e/ou nanotubos de carbono, e/ou fibras de carbono, e/ou nanodiamante, e/ou fulerenos, e/ou grafite, ou

por uma combinação de tais estruturas; até 0,01% de C proveniente de Fe_3C ligado ao grafeno e/ou a alótropos do carbono (ex. Fe_3C ligada no interior de nanotubos).

11 – Método de fabricação, de acordo com as reivindicações de 5 a 10, caracterizado por efetuar a sinterização ou fundição da mistura de pó, indicada em (b), a partir do estado sólido, ou de uma fase líquida.

12 – Método de fabricação, de acordo com as reivindicações de 5 a 11, caracterizado por efetuar a conformação da geometria tubular por laminação, ou extrusão, ou forjamento, ou trefilação, ou estampagem profunda, ou estiramento, ou dobramento, ou cisalhamento, ou repuxamento, ou usinagem, fundição, ou centrifugação, ou moldagem por injeção, ou por uma combinação de tais processos.

13 – Método de fabricação, de acordo com as reivindicações de 5 a 12, caracterizado por obter tubos, dutos ou *risers* sem costura, ou com costura (soldados), com uma região de deformação elástica e/ou plástica.

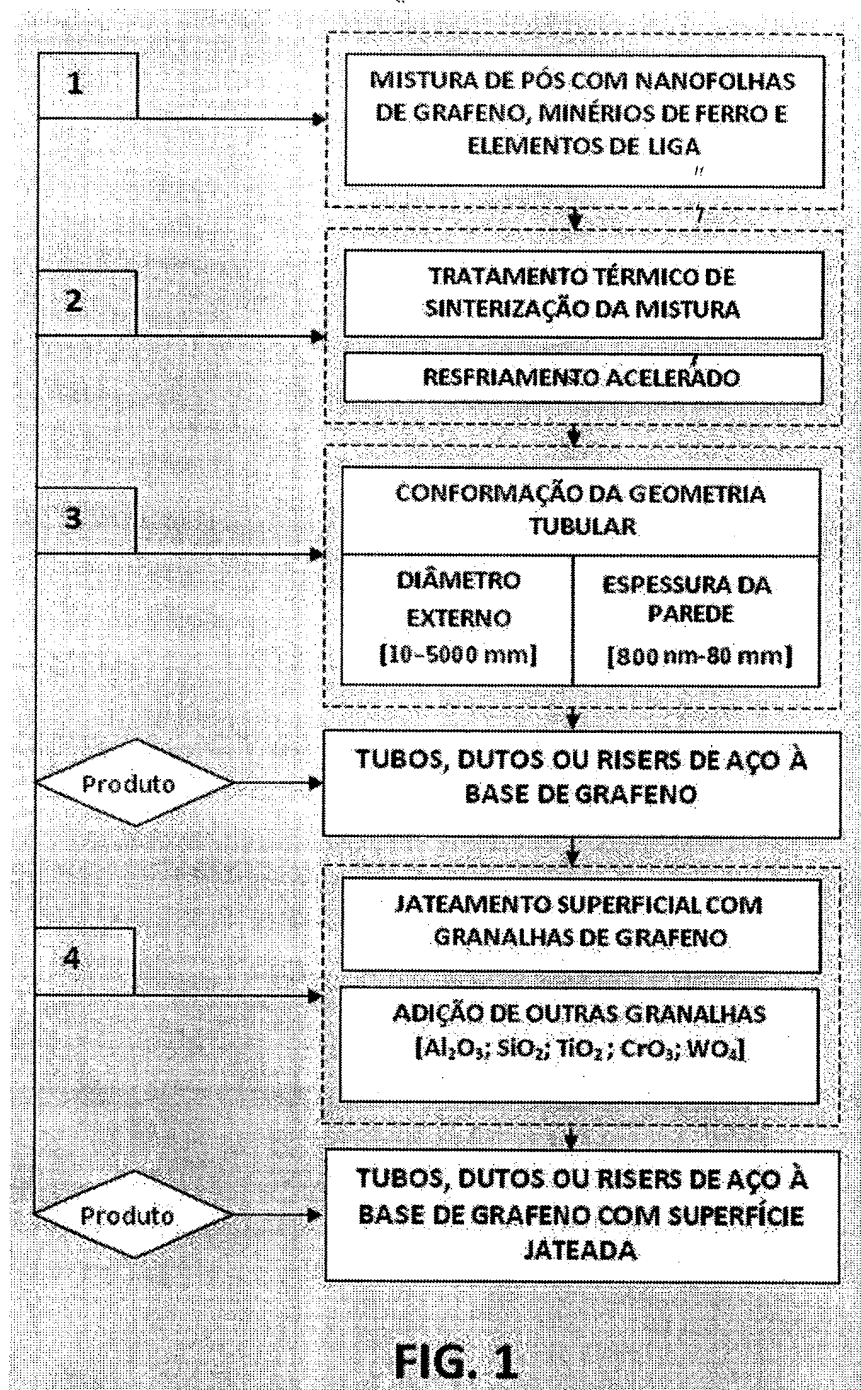
14 – Utilização dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno referidos nas reivindicações de 1 a 4, caracterizados por serem utilizados para o transporte de petróleo, gás ou biocombustíveis, na perfuração, completação, produção, injeção ou exportação de combustíveis em sistemas *onshore* ou *offshore* (21-27, ver Fig. 5), e como “geo-marcadores” de distância e profundidade, por exemplo, de águas submarinas (e.g. na camada pré-sal, na Bacia de Santos no Brasil).

15 – Utilização dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, de acordo com a reivindicação 14, caracterizados por serem utilizados como parte de um produto ou componente mais complexo, tais como: oleodutos; gasodutos; *risers* rígidos ou flexíveis; conexões submarinas; conexões tubulares em formato “T”, “J”, “L”, “H”, ou “U”; roscas usinadas; componentes submarinos; colunas; instalações submarinas; poços tubulares; tanques de armazenamento de petróleo; estruturas de

produção de petróleo; plataformas de perfuração; semi-submersíveis; alojamentos; helipontos; umbilicais; componentes de navios e petroleiros; torres; plataformas revestidas; e/ou unidades móveis de perfuração.

16 – Utilização dos tubos, dutos ou *risers* de aço à base de grafeno, de acordo com as reivindicações 14 e 15, caracterizados por serem seccionados, a constituir corpos de prova (CP) padronizados ou não-padronizados, para ensaios mecânicos para avaliação de integridade estrutural, por exemplo, com as seguintes particularidades: pré-trinca (9, ver Fig. 4); largura do CP (10) de 55 mm; distância entre eixos (11) de 114 mm; raio de curvatura (12) do CP de 10 mm; largura da parede (13) de 32 mm; distância da borda do CP ao centro do furo (14) de 31 mm; secção reta até o centro do furo (15) igual a 19 mm; comprimento da base (16) de 50 mm; comprimento total do CP (17) igual a 176 mm; secção reta do centro da trinca (18) igual a 28 mm; raio de curvatura da base (19) igual a 10 mm; e espessura (20) entre 2,0 e 15 mm.

PONTA GROSSA, 13 DE ABRIL DE 2018.



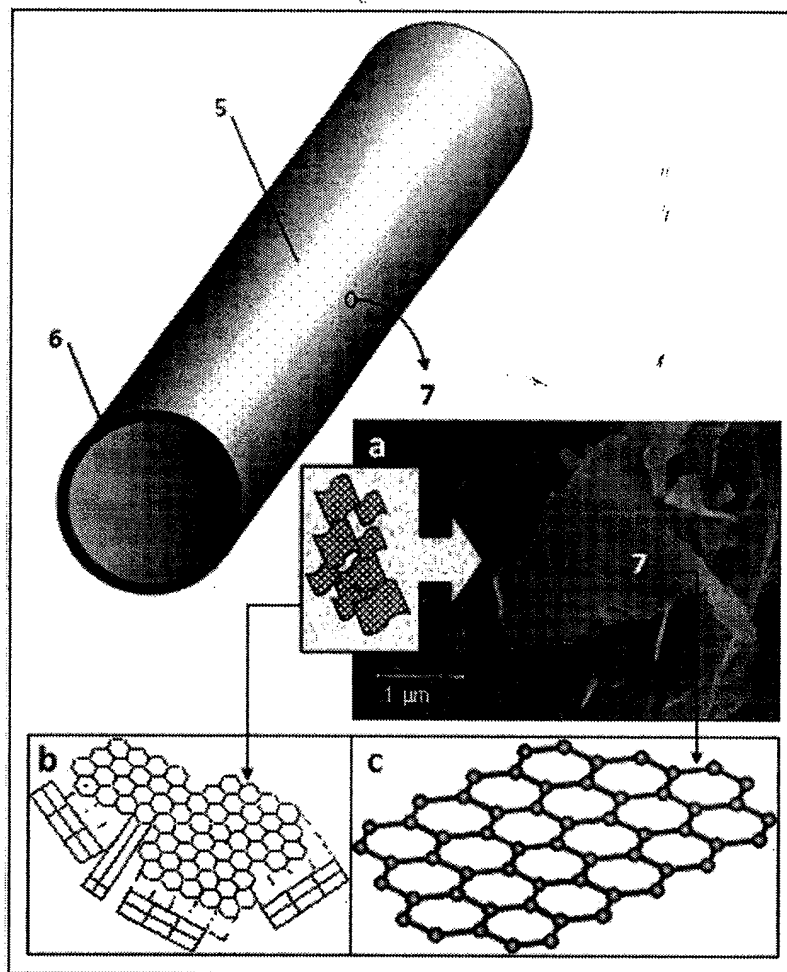
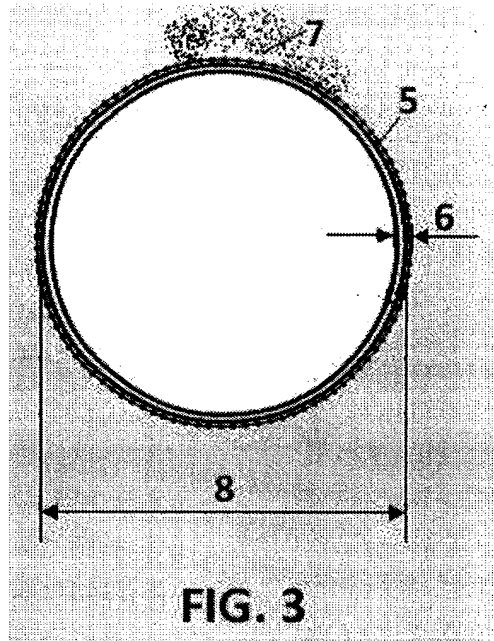


FIG. 2



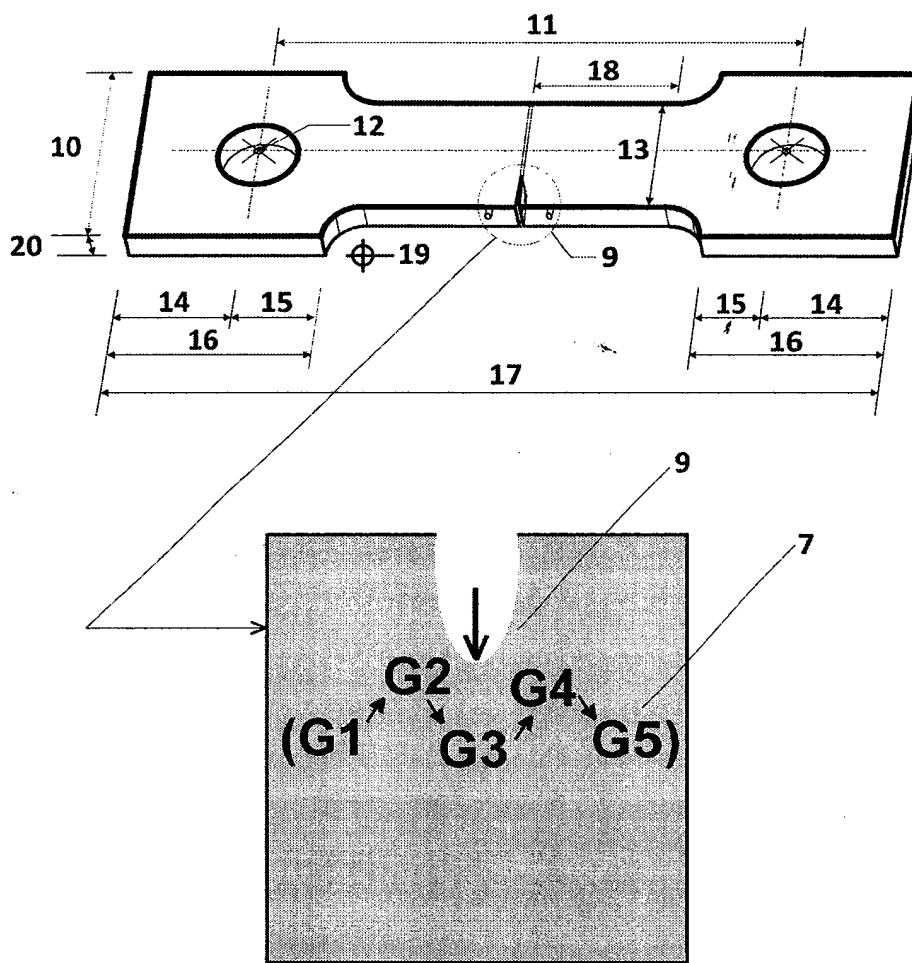


FIG. 4

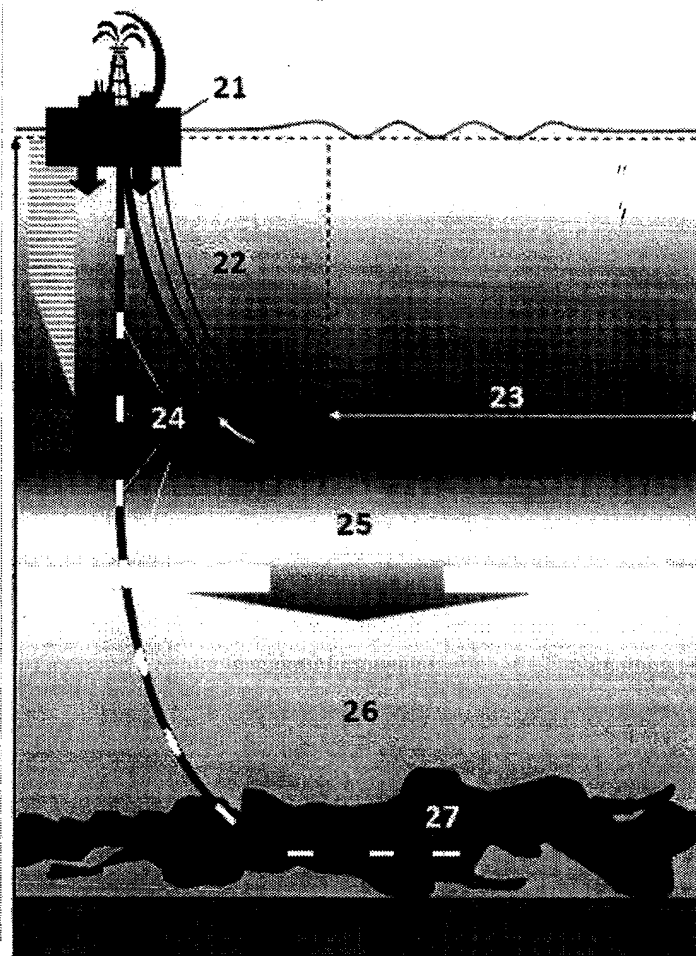


FIG. 5