

USO DE ÓXIDOS DE ALUMÍNIO, TITÂNIO E CÉRIO NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS PARA REVESTIMENTO PROTETOR DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRU

Rêgo, S. A. B. C¹; Ferreira, R. A. S.^{2,3}; Yadava, Y. P³.

^{1,2,3}Universidade Federal de Pernambuco, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n
2º andar - Centro de Tecnologia e Geociências - Cidade Universitária
CEP: 50740-530 – Pernambuco - Brasil
¹sheila.abc.rego@hotmail.com

RESUMO

A implantação da refinaria Abreu e Lima no porto de SUAPE – PE aumentará a necessidade de armazenar petróleo na região, com isso será imprescindível pesquisar e desenvolver novos materiais inertes ao ataque químico promovido pelo petróleo. Nesse trabalho, produzimos um compósito cerâmico de alumina-titânia-céria de alta resistência mecânica onde se observou que com adições de óxido de titânio na ordem de 15% e 20% obtêm-se melhores resultados apontando esses compósitos como possivelmente adequados para utilização no revestimento cerâmico em tanques de armazenamento de petróleo cru.

Palavras-chaves: alumina-titânia, tanques de petróleo, petróleo cru, alta tenacidade

1. INTRODUÇÃO

O petróleo cru é um produto altamente corrosivo e quimicamente reativo por isso, a degradação superficial de tanques para armazenamento e transporte de petróleo cru, que são feitos de materiais metálicos, é um problema sério na indústria petrolífera. Dessa forma, uma alternativa para solucionar esse problema é utilizar um tipo de revestimento inerte a essa corrosão e ao ataque químico. Materiais cerâmicos geralmente apresentam essa característica e podem ser uma opção de

material para esse revestimento. Na indústria de alta tecnologia os materiais cerâmicos figuram como ferramentas de inúmeras aplicações, em especial para uso em alta temperatura e ambiente hostil. Novos materiais cerâmicos e técnicas de processamento têm sido introduzidos na indústria de revestimento nas últimas décadas. A tendência geral é o estudo de cerâmicas que possuam elevada resistência mecânica e tenacidade, possibilitando sua aplicação na produção de revestimentos^(1,2). Até o presente, cerâmicas baseadas em alumina são mais usadas onde se tem demanda de alta resistência mecânica e alta tenacidade. A fragilidade intrínseca das cerâmicas é, todavia um fator fatal para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir essa fragilidade, aumentar resistência mecânica e tenacidade, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos^(3,4). Propriedades mecânicas e tenacidade de cerâmicas baseadas em alumina melhoram consideravelmente com incorporação de TiO_2 , TiN , ZrO_2 e etc, como reforços aditivos^(5,6). Para a utilização de um material cerâmico como revestimento para tanques de armazenamento e transporte, a alta tenacidade é um fator básico. Nucleação e propagação de trincas, fendas e fissuras por causa da corrosão e ataque químico de petróleo cru é um grande problema para estas aplicações. Estudos iniciais mostram que adições de pequenas percentagens de óxidos de terras raras em compostos cerâmicos baseados em alumina podem aumentar consideravelmente a tenacidade destas cerâmicas⁽⁷⁾. A principal limitação das cerâmicas deve-se ao fato de serem quebradiças, ou seja, a tendência de falharem subitamente com pouca deformação plástica. Isto é de particular relevância quando o material é usado em aplicações estruturais. Em metais, os elétrons não localizados permitem aos átomos mudarem a vizinhança, sem romper totalmente a estrutura de ligação. Isto permite que os metais deformem quando sob tensão. O trabalho é realizado a medida que as ligações deslizam durante a deformação. Nas cerâmicas, devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, as partículas não podem deslizar facilmente. A cerâmica quebra quando muita força é aplicada e o trabalho gasto na quebra das ligações cria novas superfícies na quebra. A fratura frágil ocorre pela formação e rápida propagação de trincas. Em sólidos cristalinos as trincas crescem através dos grãos (transgranulares) e ao longo de planos de clivagem no cristal⁽⁸⁾. Assim, muitas das novas tecnologias incorporam componentes cerâmicos devido a sua grande aplicabilidade. Deste modo, neste trabalho foram

feitas cerâmicas tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$. Estas cerâmicas foram produzidas por processo termo-mecânico usando moinho de bolas de alta energia e posterior sinterização por reação em estado sólido na temperatura de 1250°C por 24 horas. Suas propriedades foram estudadas por difração de raios-X, microdureza Vickers (HV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente preparou-se o pó cerâmico, utilizando-se a mistura dos seus precursores (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2), em proporções de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Composições experimentais do pó cerâmico

| Composição | Mistura 5% | Mistura 10% | Mistura 5% | Mistura 20% |
|-------------------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Al_2O_3 | 94 | 89 | 84 | 79 |
| TiO_2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| CeO_2 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Esses óxidos foram pesados e misturados em um moinho de bolas de alta energia com jarro feito de aço inox, revestido externamente de borracha e com bolas de alumina de tamanhos pequenos, médios e grandes obedecendo às seguintes proporções 25%, 25% e 50% respectivamente. O material foi moído até que apresentasse caráter homogêneo (cerca de 24h). Após a moagem foi feita análise granulométrica do pó em um medidor de tamanho de partículas (granulômetro a laser) da Malvern Instruments, modelo MASTERSIZE 2000, via úmida, a fim de observar a eficácia do processo utilizado. Em seguida, uma parte do material foi pesada numa balança analítica para obtenção de material suficiente para a formação de quatro pastilhas com aproximadamente 5g cada. O processo de compactação foi realizado em uma prensa uniaxial cuja matriz cilíndrica tem 3 cm de diâmetro. Depois a mistura depositada foi submetida a uma pressão de 12 Ton/cm^2 durante um período de 10 minutos, obtendo-se assim 4 discos circulares.

Estas pastilhas foram sinterizadas em um forno tipo mufla a uma temperatura de 1250°C durante 24h. A sinterização é a etapa na qual ocorre a decomposição dos precursores e a formação do composto propriamente dito. Após o processo de

sinterização, as pastilhas foram separadas para as análises de difração de raios – X, microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento mecânico dos compósitos cerâmicos sinterizados foi investigado através medição da microdureza Vickers com penetrador modelo HVS-5 nº 0021 acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert. Para esta medição, os compósitos sinterizados foram polidos com lixas de #200, #400, #600, #100, #1200, #1500 sucessivamente e em seguida foi feito um polimento mecânico com pasta de diamante com granulometria de 1 microm e utilizada uma carga de 50 kgf durante em tempo de 15 segundos. Foram realizadas 5 repetições em cada amostra em forma de cruz. Este ensaio se baseia na resistência que o material oferece a penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulos entre faces de 136° e para isso usa-se um micro indentador Vickers. Esse microdurômetro produz uma indentação quadrada de base piramidal de onde se mede suas diagonais. O valor da dureza Vickers (Hv) é calculado pelo quociente da carga aplicada pela área da impressão deixada no corpo ensaiado. Os resultados obtidos para cada amostra estão expostos graficamente na sessão de resultados e discussões. Também Foram feitos testes de densidade utilizando-se o método de Arquimedes que consiste na realização de pesagens sequenciais usando-se nesse caso um picnômetro de 25 ml, balança analítica (precisão de 0,0001g) e água destilada. As cerâmicas sinterizadas foram estudadas por difração de raios–X para determinação da estrutura cristalina e parâmetro de rede. Utilizou-se uma varredura de 15° – 100° com tempo de exposição de 1,0s em equipamento Siemens D-5000 com alvo de cobre (radiação Cu – K α , com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

A microestrutura dos compósitos cerâmicos sinterizados foi estudada por microscopia eletrônica de varredura – MEV utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-5900), utilizando elétrons secundários. Como estes compósitos são eletricamente não-condutores, para observar a microestrutura, as amostras foram cobertas com fina camada de ouro com uma unidade puttering (Coater BAL-TEC SCD050). Como resultado foram obtidas imagens ampliadas que revelam detalhes importantes da superfície do material como a forma e contorno de grãos ambos de grande valia, pois através dessas observações é possível evidenciar fases do processo de sinterização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Difração de Raios – X da Matéria-prima

Através da análise de difração de raios – X obteve-se os difratogramas apresentados na figura 2, onde se pode identificar os parâmetros característicos para cada uma das matérias-primas utilizadas na formação dos compósitos.

Esses resultados comprovam em concordância com a literatura e a ficha cristalográfica dos materiais, que a matéria-prima utilizada é autêntica e pura analiticamente.

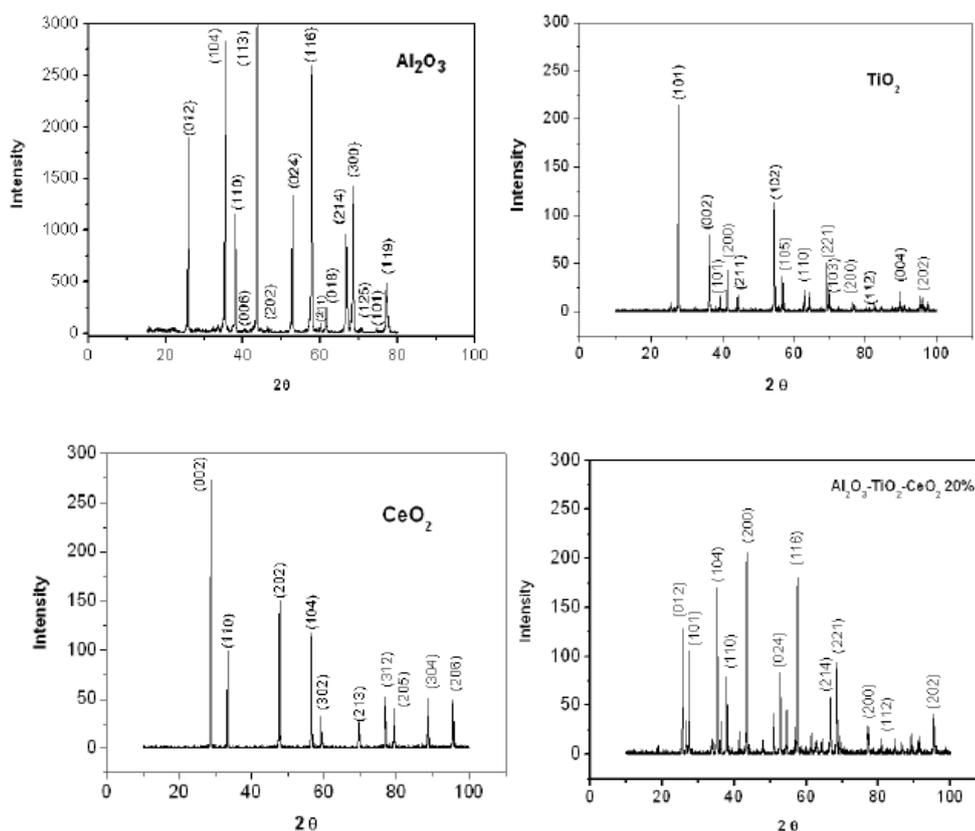


Figura 2: Difratograma do compósito cerâmico Al₂O₃-TiO₂-CeO₂ e seus constituintes.

3.2 Difração De Raios – X dos Compósitos após a Imersão em Petróleo

Observando os difratogramas 3(a) – (d) referentes aos resultados da difração de raios-x dos compósitos antes da imersão em petróleo é perceptível e já esperada a semelhança entre eles, tendo em vista que são todos formados da mesma

matéria-prima apenas com variações nos teores de Titânia adicionados o que justifica as diferenças nas intensidades dos picos.

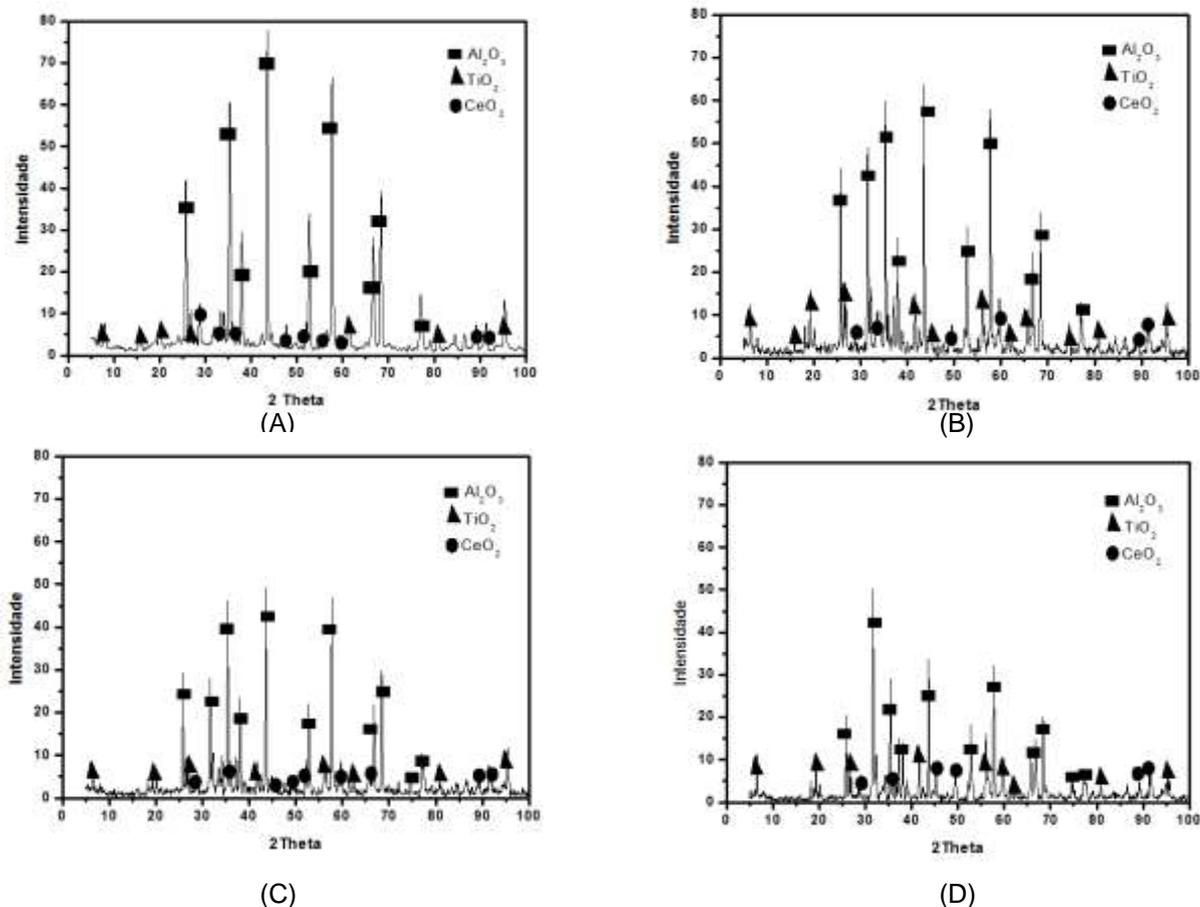


Figura 3: Difratoograma do compósito com 5% (A), 10% (B), 15% (C) e 20% (D) de Titânia após a imersão em petróleo

3.2 Análise Granulométrica da Matéria-prima cerâmica

Para avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas foi realizada a análise granulométrica antes e após 24 horas de moagem para a amostra de alumina e titânia sem a adição de céria e lantânia. As curvas de distribuição granulométrica obtidas estão expostas na figura 4.3. A partir dessas curvas foi obtido o parâmetro D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio das partículas (D_m).

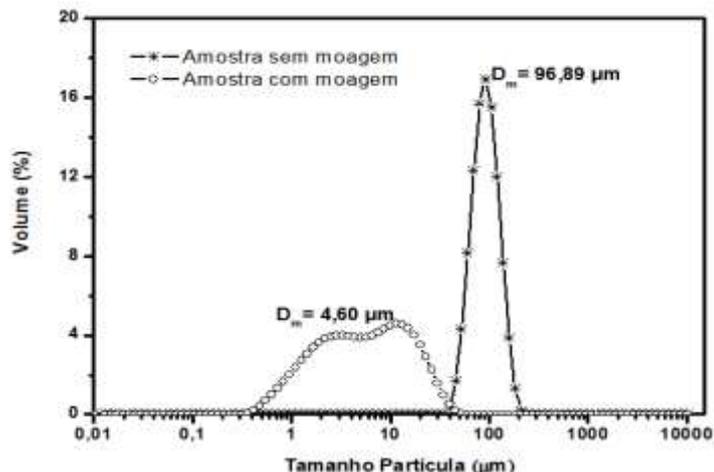
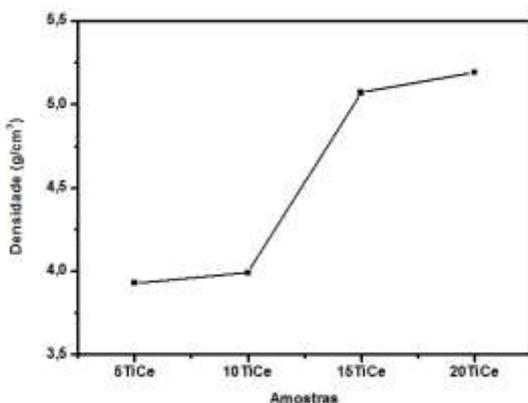


Figura 4: Resultado da análise granulométrica antes e depois da moagem

Este resultado sugere que o diâmetro médio de partícula ($D_m \sim 5 \mu\text{m}$) obtido após 24 horas de moagem é adequado para sinterização das pastilhas, pois este proporcionou uma melhor coesão ao material e favoreceu a sinterização pelo aumento da superfície de contato entre as partículas da amostra.

3.3 Densidade

As densidades obtidas nas amostras 15TiCe e 20TiCe foram mais apreciáveis, como demonstrado graficamente na figura 4.5. Tais resultados devem-se provavelmente a maior concentração de óxido de titânio presente nas amostras. Para as amostras 5TiCe e 10TiCe os resultados não apresentaram densificações tão significativas, tendo em vista que, as densidades obtidas foram muito próximas a densidade teórica da alumina que é $3,98 \text{ g/cm}^3$ determinado do pela norma ABNT NBR-ISO 6474⁽⁷⁾, nesse caso podemos dizer que o incremento de TiO_2 nas amostras 5TiCe e 10TiCe não foi suficiente como nas demais.



| Amostra | Densidade (g/cm^3) |
|---------|-------------------------------|
| 5TiCe | 3,94 |
| 10TiCe | 3,99 |
| 15TiCe | 5,07 |
| 20TiCe | 5,19 |

Figura 4.5: Resultados experimentais para Densidade das amostras após sinterização.

3.4 Dureza Vickers (HV) dos Compósitos Antes e Após a Imersão em Petróleo

Os testes de microdureza vickers feitos antes da imersão em petróleo cru mostraram-se satisfatórios considerando que a tabela 2 dos valores experimentais obtidos mostra que o incremento na porcentagem de TiO_2 da amostra aumenta os valores da dureza do material conformado e sinterizado, dificultando a penetração do indentador vickers. Após a imersão em petróleo cru, observou-se que apesar deste ambiente ser altamente agressivo, não houve mudanças apreciáveis nos valores da Dureza Vickers, de onde pode-se verificar graficamente facilmente através da figura 5 que o compósito estudado praticamente não sofreu alteração em sua estrutura por ocasião de seu contato direto com o petróleo cru, fato que vem corroborar com os resultados apresentados nas análises discutidas anteriormente.

Tabela 2: Resultados da Dureza Vickers para os Compósitos Antes e Após a Imersão em Petróleo

| Amostras | HV Padrão | HV Petróleo de Terra | HV Petróleo de Mar |
|----------|-----------|----------------------|--------------------|
| 5TiCe | 527,4 | 612,4 | 718,03 |
| 10TiCe | 601,8 | 722,1 | 745,36 |
| 15TiCe | 743,9 | 768,9 | 885,74 |
| 20TiCe | 827,1 | 922,5 | 980,78 |

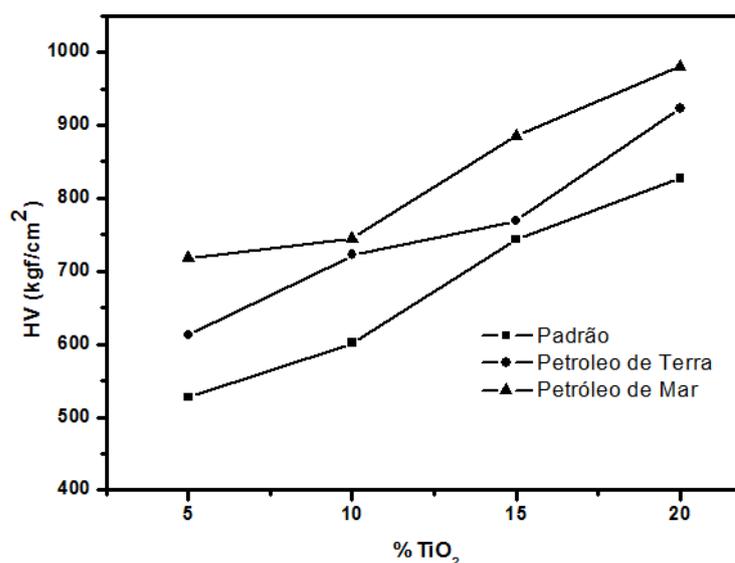


Figura 5: Resultado do ensaio de Dureza Vickers para amostra TiCe após a imersão em petróleo cru

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Compósitos

De acordo com os resultados obtidos na análise de MEV é possível observar que proporcionalmente ao aumento do teor de TiO_2 ocorre uma modificação considerável no tamanho e na distribuição dos grãos em alguns compósitos. O compósito com 5% de titânia é de todos o que apresenta menor teor do óxido e atrelado a isso deve-se os resultados menos significativos, já o compósito com 10% de TiO_2 embora não apresente mudanças tão consideráveis na distribuição de tamanho de grão visualizadas no MEV como nas demais amostras, há contudo, presença significativa de aglomerados, devido ao acréscimo teor de TiO_2 . Em compósitos com 15% de TiO_2 , o MEV evidencia um maior crescimento de grão, mas em todos estes compósitos, o efeito do aditivo CeO_2 , é praticamente inerte, ou seja, não apresentou efeito observável no processo de sinterização, figura 6 (a) – (d). Os diferentes formatos (cubóide, angular, lamelar e esferoidal) de partículas / aglomerados de dióxido de cério são fundamentalmente dependentes do método de síntese utilizado. No caso do compósito com 20% de TiO_2 , verifica-se uma situação muito diferente. Parece que CeO_2 neste caso, atua como um agente de refinamento do grão, através de processo de sinterização em fase sólida, o que resulta em microestruturas altamente homogêneas em distribuição e tamanho de grão.

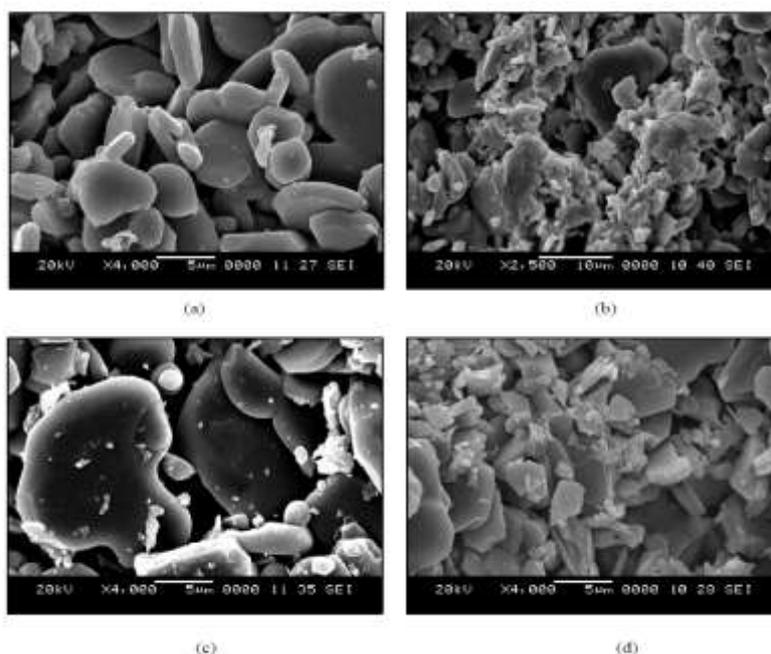


Figura 6 (a) - (d): Resultados obtidos pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3.5 Microscopia Óptica antes e depois da imersão em petróleo

Observando as imagens obtidas pela microscopia óptica e expostas na figura 7 abaixo, verifica-se que não houve alteração visível na superfície dos compósitos em contato direto com petróleo, ou seja, não surgiram poros característicos do ataque da corrosão o que evidencia uma boa estabilidade química para o período adotado 30 e 60 dias.



Figura 7: Microscopia óptica (x100) antes e depois da imersão em petróleo sergipano de mar e de terra (a) 5 wt% TiO₂, (b) 10% em peso de TiO₂, (c) 15% em peso de TiO₂, (d) 20 wt% TiO₂.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados observados até o momento através das análises de DRX, Granulometria, MEV, Microscopia Óptica, Dureza Vickers e Densidade pode-se concluir que com adições de óxido de titânio na ordem de 15% e 20% obtêm-se melhores resultados na sinterização, microestrutura, e estabilidade química desses compósitos. Tais resultados apontam esses compósitos como possivelmente adequados para utilização como revestimento cerâmico em tanques de armazenamento de petróleo cru. Para os compósitos com teores de 5% e 10% os resultados foram bons, mas não tão apreciáveis. Observou-se também que os parâmetros de moagem e queima adotados para todas as amostras satisfazem as exigências impostas pelos componentes no que tange uma boa densificação, tamanho médio de grão e resistência mecânica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Meric C.; Atik E.; Engez T. Experimental Microhardness for AA 1030, Cu, CuSn7, CuZn30 and 6114 Alloys and a Correlation with the Hall-Petch Relation, *Material Research Bulletin*, v. 34, nº 12/13, p. 2043- 2052, 1999.
2. H. Holleck; Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers, *Surf. Coat. Tech.* 43-4 (1990) 245-258.
3. A.G. Evans, Perspective on the development of high toughness ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (2) (1990) 187–192.
4. P.F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (2) (1991) 255–264.
5. Y. Fu, Y.W. Gu, H. Du, SiC whisker toughened Al₂O₃–(Ti W)C matrix composites, *Scripta Mater.* 44 (1) (2001) 111–116.
6. C.T. Fu, J; M. Wu; A. K. Li, Microstructure and mechanical, properties of Cr₃C₂ particulate reinforced Al₂O₃ matrix composites, *J. Mater. Sci.* 29 (12) (1994) 2671–2677.
7. ABNT NBR-ISO 6474

USE OF ALUMINUM OXIDES, TITANIUM AND CERIUM IN THE PRODUCTION OF CERAMIC COMPOSITES FOR PROTECTIVE COATING OF STORAGE TANKS AND TRANSPORTATION OF OIL RAW

ABSTRACT

The deployment of the Abreu e Lima refinery in the port of SUAPE - PE will increase the need to store oil in the region, it is essential to research and develop new materials inert to chemical attack promoted by oil. In this work, we produce the ceramic composite alumina-titania, ceria of high mechanical strength which is observed that with additions of titanium oxide in the order of 15% and 20% better results are obtained as possibly indicating these composites suitable for use in coating ceramic storage tanks of crude oil.

Key-words: alumine-titania, oil tanks, crude oil, high tenacity