

SINTERIZAÇÃO E REATIVIDADE AO PETRÓLEO DA CERÂMICA Sr_2MgWO_6

J. C. S. Oliveira¹, R. A. S. Ferreira¹, Y. P. Yadava¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco
Av. da Arquitetura, s/nº, Cidade Universitária, Recife-PE, Brasil, CEP 50.740-550,
josecarlosdasoliveiras@gmail.com.

RESUMO

Os principais objetivos deste trabalho foram o desenvolvimento, por sinterização em estado sólido, da cerâmica Sr_2MgWO_6 e avaliação de sua reatividade ao petróleo. Para isto, foram selecionados os pós de $SrCO_3$, MgO e WO_3 , todos com elevada pureza. Estes reagentes foram tomados em quantidades estequiométricas e sintetizados por rota convencional. A síntese foi caracterizada por distribuição de tamanho, superfície específica e análise termogravimétrica (ATG). Depois, a síntese foi fragmentada num moinho cilíndrico de bolas, por um tempo de 24 horas, e caracterizada por superfície específica. Um compactado verde com 3 cm de diâmetro foi preparado numa prensa hidráulica para ser calcinado na temperatura de 1200 °C. A pastilha resultante foi fragmentada e homogeneizada, depois foi analisada por difratometria de raios X, para se confirmar ou não a formação do composto Sr_2MgWO_6 . Na sequência, três compactados verdes foram novamente preparados para serem sinterizados nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C. Os corpos sinterizados foram avaliados por variação do diâmetro da pastilha cerâmica, microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de submersão em petróleo. Os resultados mostraram que o composto cerâmico Sr_2MgWO_6 tem elevada dureza e potencial para ser usado em ambientes quimicamente agressivos como o petróleo.

Palavras-chave: Sr_2MgWO_6 , cerâmica perovskita, sinterização, petróleo.

INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma matéria-prima de grande importância para a sociedade, tendo em vista que dele pode extrair-se uma vasta quantidade de produtos, entre os quais se destacam os seguintes: gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante, nafta, gás de petróleo, asfalto, coque, querosene.

A extração de petróleo é uma atividade bastante onerosa, uma vez que envolve grande investimento, aplicação de alta tecnologia e risco de poluição ambiental de considerável proporção.

O petróleo é uma substância muito reativa, especialmente quando entra em contato com os materiais metálicos e suas ligas, por conter uma grande variedade de hidrocarbonetos e impurezas. Por isto, acredita-se que a produção de novos materiais inertes ao petróleo reveste-se de grande interesse para este setor industrial.

As cerâmicas são caracterizadas pelas fortes ligações de seus constituintes atômicos, podendo ser de natureza iônica e/ou covalente. Este fato torna os materiais cerâmicos menos vulneráveis aos ambientes com alta temperatura e quimicamente agressivos, como é o caso dos poços de petróleo.

As propriedades dos materiais cerâmicos são muito variadas, podendo ser isolantes, condutoras, supercondutoras, magnéticas e não magnéticas. Eles ainda apresentam elevada capacidade térmica, excelente resistência à corrosão e grande dureza, embora sejam frágeis e pouco dúcteis (1,2,3).

Um dos materiais cerâmicos mais estáveis a ambientes hostis são aqueles que apresentam a estrutura perovskita. As perovskitas mais simples são do tipo ABO_3 , onde A e B são cátions, sendo A de raio iônico maior que B. O cátion de maior tamanho ocupa os vértices e o de menor tamanho o centro das células unitárias. Os ânions de oxigênio (O) localizam-se nos centros das faces do sistema cristalino.

Nas cerâmicas perovskitas complexas, tipo $A_2BB'O_6$, os átomos B são substituídos parcialmente por outros cátions B', formando estruturas octaédricas alternadas de BO_6 e $B'O_6$ (4). As propriedades destas perovskitas são governadas pelo raio iônico e as cargas dos cátions (5,6).

De um modo geral, os tungstatos com estrutura perovskita são de grande interesse pela sua diversidade estrutural e importantes propriedades físicas. A maioria das cerâmicas perovskitas cristaliza-se numa rede de baixa simetria e transforma-se em estruturas cúbicas nas altas temperaturas. Neste trabalho, desenvolve-se a cerâmica perovskita complexa Sr_2MgWO_6 (7,8,9,10).

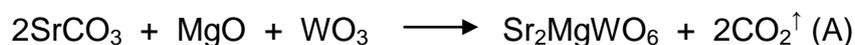
MATERIAS E MÉTODOS

Os reagentes sólidos selecionados foram SrCO₃, MgO e WO₃. A composição química dos reagentes foi extraída dos rótulos das embalagens. Os resultados foram considerados válidos tendo em vista que as embalagens estavam lacradas e dentro do prazo de validade. Os reagentes utilizados SrCO₃ e MgO eram da Vetec Química Fina Ltda e o WO₃ da Dinâmica Química Ltda.

Os reagentes foram tomados em quantidades estequiométricas. A massa foi obtida com a balança analítica Marconi, modelo MA-2104N. A síntese dos pós foi realizada por rota convencional (mistura simultânea dos pós) com o auxílio de um pistilo e almofariz de ágata. A síntese dos pós foi caracterizada por distribuição de tamanho, análise termogravimétrica (ATG) e superfície específica. A primeira e a terceira análises foram realizadas no analisador granulométrico a laser da Mastersizer 2000, da Malvem. A segunda foi processada no sistema térmico da BP Engenharia, modelo RB-3000-20, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Uma massa de 7 g da síntese dos pós foi colocada no interior de uma matriz metálica, quando se aplicou a pressão de 55,5 MPa, durante 5 min, por meio de uma prensa hidráulica uniaxial de 15 ton da Ribeiro, modelo 01684. Um compactado verde com 3 cm de diâmetro foi preparado, para, em seguida, ser calcinado.

A calcinação foi realizada em 1200 °C, no forno mufla da Jung, modelo LF-0214, durante um período de 24 horas, com taxas médias de aquecimento e resfriamento de 19,5 e 48,8 °C/min, respectivamente, nas condições atmosféricas. A temperatura do ambiente era de 28 °C. A Equação (A) ilustra o composto desejado após a calcinação da síntese dos pós.



A pastilha obtida com a calcinação foi fragmentada e homogeneizada num conjunto pistilo/ágata, sendo avaliada por difratometria de raios X. Esta análise foi realizada num difratômetro da Siemens, modelo D-5000, com anodo de cobre, comprimento de onda de 1,5419 Å, na velocidade de 0,02 °/seg. e ângulo de varredura 2θ variando entre 10 e 90°.

Uma vez confirmada a formação da estrutura perovskita do composto Sr₂MgWO₆, uma nova síntese, agora com 30 g, foi preparada, aplicando-se as mesmas condições estabelecidas anteriormente. Em seguida, esta síntese (30 g) foi submetida à moagem a

seco, durante 24 horas, num moinho cilíndrico de bolas, operando com 300 rpm, 31 bolas de alumina, com peso e diâmetro médio de 19,29 g e 2,25 cm, respectivamente, para reduzir o tamanho das partículas, visando alcançar condições mais favoráveis a sinterização. O material moído foi caracterizado pela superfície específica, sendo realizada no mencionado analisador granulométrico a laser.

Novamente, um conjunto de três novos compactados verdes foi preparado com o material moído, com alíquota de 7g, utilizando a mesma matriz e prensa hidráulica. Entretanto, nesta conformação, uma pressão maior foi aplicada de 138,7 MPa, durante 5 min, para reduzir a porosidade dos compactados verdes, com a finalidade de se obter uma condição mais adequada a sinterização. Os novos compactados verdes foram sinterizados em estado sólido nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350° C, utilizando o mesmo forno e ciclo térmico da calcinação. As pastilhas obtidas foram polidas sucessivamente com lixas d'água números 220, 400, 600, 1000, 1200 e 1500, usando uma politriz Arotec, modelo APL4, a seco.

As pastilhas sinterizadas foram avaliadas por variação dimensional, microdureza Vickers, MEV e ensaios de submersão em petróleo. A variação dimensional foi determinada com o auxílio de um paquímetro. A microdureza foi avaliada com o microdurômetro digital da Shimadzu, da série HMV-2, operando com uma carga de 1 Kgf, aplicada durante 30 segundos. As micrografias foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo 6460, para aumentos de 5000 e 20000 vezes. Os ensaios de submersão foram realizados, na temperatura ambiente, para períodos de 30 e 60 dias, em petróleo bruto extraído em terra no litoral do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Composição Química

A Tabela (1) apresenta a composição química dos reagentes. Os resultados mostram que WO_3 é o reagente de maior pureza, enquanto MgO é o de maior conteúdo de impureza, tendo cerca de 2 % de PI.

Tabela 1. Análise química dos reagentes.

Teor (%)	Reagente		
	SrCO ₃	MgO	WO ₃
Pureza (mín.)	97,0	95,0	99,5
PI (máx.)	0,0	2,0	0,0
Ca (máx.)	0,0	1,0	0,0
Ba (máx.)	1,0	0,0	0,0
Co (máx.)	0,0	0,0	0,0
Outros	0,1	2,2	0,5
Total	98,1	100,2	100,0

PI – Ponto de ignição.

Distribuição do Tamanho

A Figura (1) mostra a distribuição do tamanho das partículas por volume da síntese dos reagentes SrCO₃, MgO e WO₃ num gráfico monologarítmico.

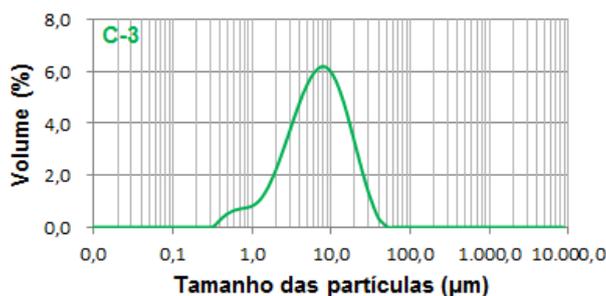


Figura 1. Distribuição do tamanho da síntese de SrCO₃, MgO e WO₃.

O resultado mostra que a distribuição dos tamanhos da síntese de pós é do tipo gaussiano, sendo que 80 % das partículas estão compreendidas entre $d_{10} = 1,977 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 20,137 \mu\text{m}$ e que o tamanho com maior frequência volumétrica é $d_{50} = 7,251 \mu\text{m}$.

Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura (2) apresenta a análise termogravimétrica (ATG) e a termogravimetria derivada (DTG) do material (síntese dos pós) utilizado para produzir a cerâmica Sr₂MgWO₆, no intervalo de temperatura entre 23 e 1000 °C.

O resultado mostra que a síntese teve uma perda de massa de 17,98 %, na faixa de temperatura considerada. É estimada que uma perda de massa próxima a 2% é devido ao PI do reagente MgO, conforme a Tabela (1). A perda de massa restante é atribuída à água adsorvida e a liberação de CO e CO₂ para a atmosfera.

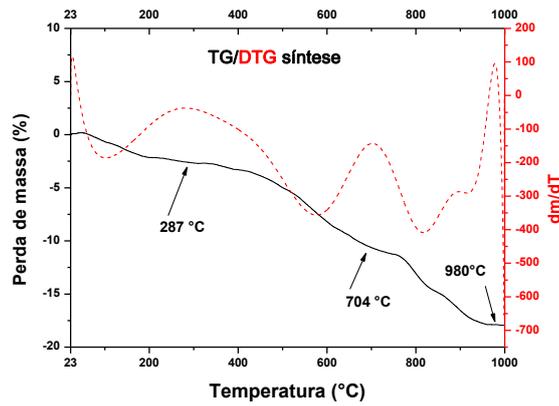


Figura 2. ATG e DTG da síntese de SrCO₃, MgO e WO₃.

Difração de Raios X (DRX)

A Figura (3) apresenta a difração de raios X do material calcinado em 1200 °C. O resultado mostra que houve a formação da cerâmica Sr₂MgWO₆. Os picos mais fortes são referentes aos planos de difração do composto Sr₂MgWO₆, os quais correspondem a uma estrutura perovskita. Os picos de menor intensidade são relativos às fases secundárias.

As fases secundárias formaram-se em função das impurezas e da água adsorvida pelos reagentes, que promoveram o desbalanceamento das reações de síntese, impedindo, deste modo, a formação de um composto monofásico (Sr₂MgWO₆).

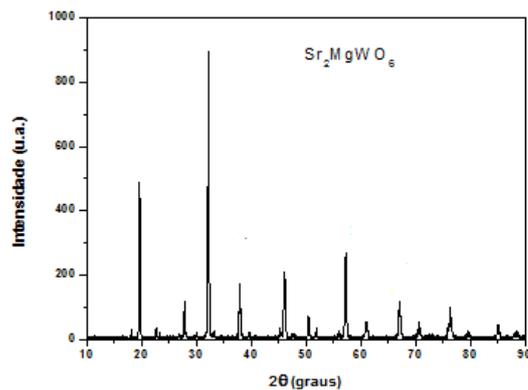


Figura 3. Difração de raios X do material calcinado.

Superfície Específica da Síntese

A superfície específica inicial da síntese era de 1,47 g/cm². Após a moagem, a superfície teve uma pequena redução passando de 1,47 para 1,44 g/cm². Este resultado mostra que a moagem foi inócua.

Diâmetro das Pastilhas Calcinadas e Sinterizadas

A Figura (4) apresenta o diâmetro da pastilha cerâmica Sr_2MgWO_6 com a temperatura de calcinação (1200 °C) e a sinterização (1250, 1300, 1350 °C).

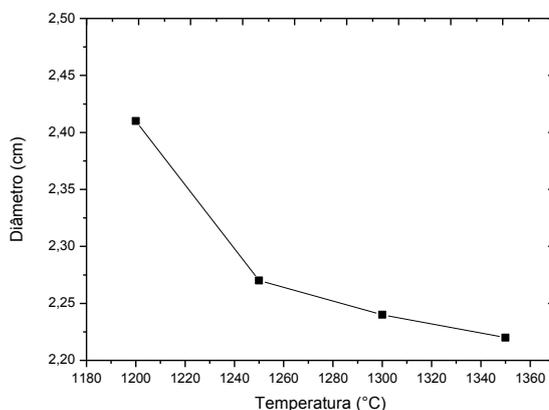


Figura 4. Diâmetro da pastilha de Sr_2MgWO_6 com a temperatura.

Os resultados mostram que o diâmetro da pastilha cerâmica Sr_2MgWO_6 decresceu com a elevação da temperatura. Entre 25 e 1200 °C, a redução do diâmetro da pastilha calcinada é atribuída às perdas de massa. Entre 1200 e 1350°C, a diminuição do diâmetro das pastilhas está associada à sinterização.

A tangente a curva fornece a velocidade de redução do diâmetro da pastilha cerâmica com a temperatura. Em geral, as melhores propriedades mecânicas do material são atingidas quando a sinterização é completada. Neste caso, sabe-se que a temperatura de sinterização da cerâmica Sr_2MgWO_6 é superior a 1250°C.

Microdureza Vickers

A Figura (5) apresenta a microdureza Vickers da cerâmica Sr_2MgWO_6 com a temperatura de sinterização. O resultado mostra que a máxima microdureza foi atingida na temperatura de 1300 °C, com valor médio de 651 HV.

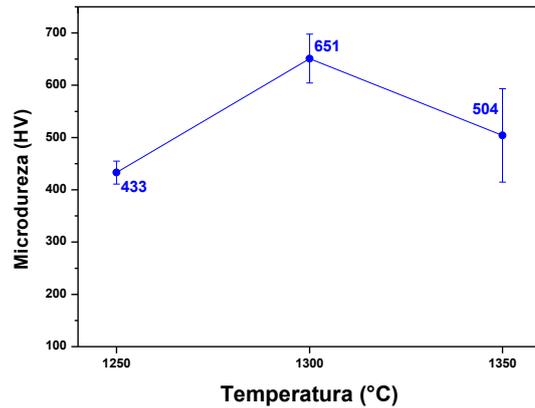


Figura 5. Microdureza Vickers da cerâmica Sr_2MgWO_6 .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras (6), (7) e (8) apresentam as micrografias da cerâmica Sr_2MgWO_6 , sinterizadas nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350°C para aumentos de 5000 e 20000X.

A Figura (6) mostra que as partículas da cerâmica Sr_2MgWO_6 , na temperatura de 1200 °C, apresentavam uma morfologia regular e com um tamanho inferior a 1 μm .

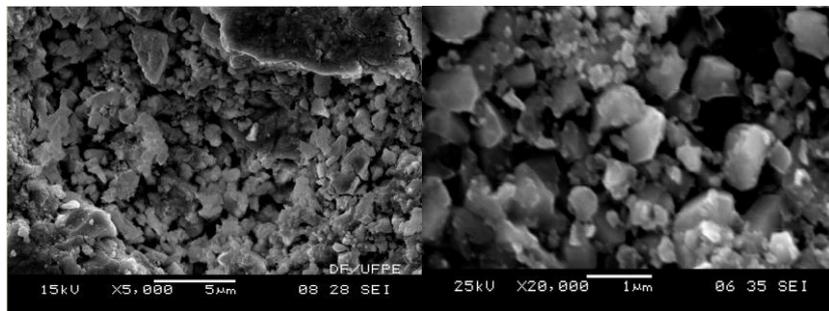


Figura 6. Micrografias da cerâmica Sr_2MgWO_6 sinterizada a 1250 °C.

Na Figura (7) foi observado o crescimento dos grãos, sinalizando que a sinterização teve prosseguimento a partir da temperatura de 1250 °C.

Na Figura (8), as micrografias estão mostrando a presença das partículas de Sr_2MgWO_6 , bem com o aparecimento da fase vítrea, na temperatura de 1350 °C.

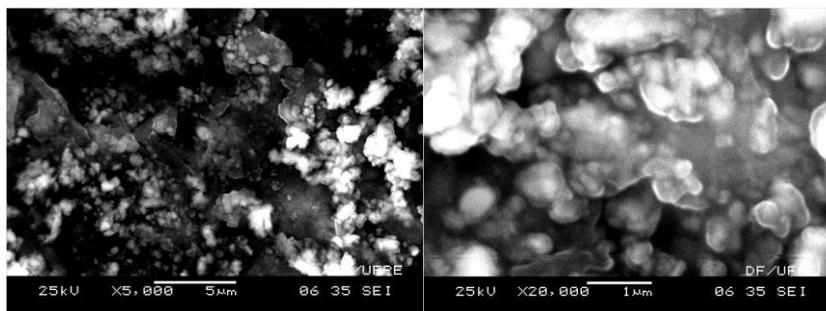


Figura 7. Micrografias da cerâmica Sr_2MgWO_6 sinterizada a 1300 °C.

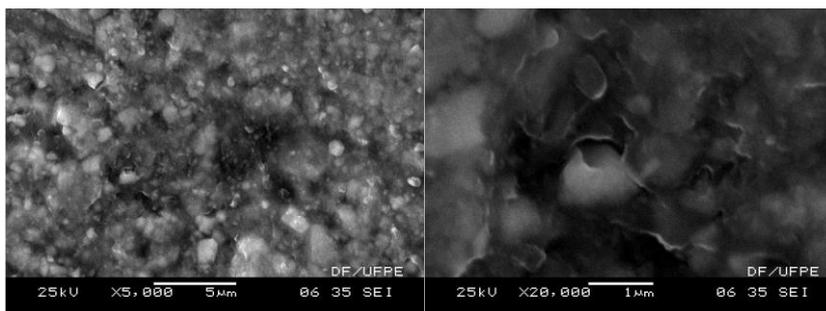


Figura 8. Micrografias da cerâmica Sr_2MgWO_6 sinterizada a 1350 °C.

Estabilidade da Cerâmica

A Figura (9) apresenta as microscopias óticas da cerâmica Sr_2MgWO_6 , sinterizada na temperatura de 1300 °C, antes e depois da submersão em petróleo, para os períodos de 30 e 60 dias e aumentos de 200X.

Os resultados mostram que, pelos aspectos visuais microscópicos, a estabilidade da cerâmica Sr_2MgWO_6 ao petróleo. Entretanto, análises de DRX estão ainda sendo conduzidas para comprovar esta informação.

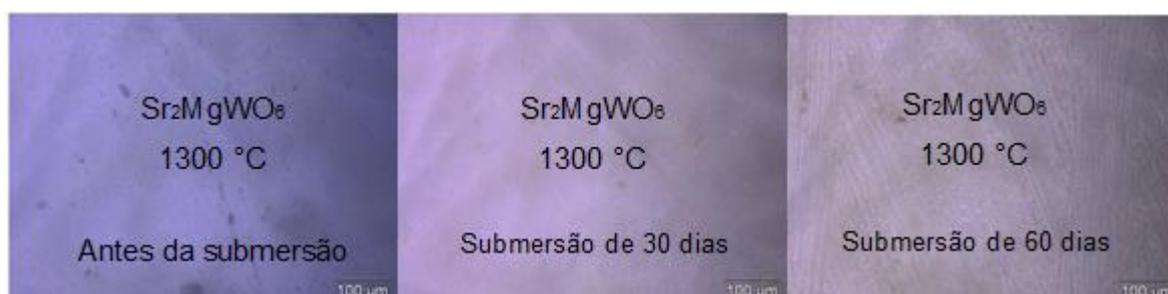


Figura 10. Microscopia ótica da cerâmica Sr_2MgWO_6 sinterizadas em 1300 °C, antes e depois da submersão em petróleo.

A Tabela (2) exibe a cromatografia do petróleo que foi utilizado nos ensaios de submersão. O petróleo é proveniente de um poço em produção perfurado em terra, localizado no Estado do Rio Grande do Norte.

O resultado mostra que este petróleo é do tipo médio (26,90 API), de conformidade com o American Petroleum Institute-API, e que apresenta um baixo teor de enxofre.

Tabela 2. Cromatografia do petróleo.

Produto analisado	Cromatografia	
	Resultado	Método
Água e sedimento (% volume)	0,30	D 4007
Densidade relativa	0,8852	D 5002
Gás sulfídrico - fase vapor (ppm)	1750	D 5705
Água (Karl Fischer) % massa	0,8392	D 4377
Sal (NaCl) (mg/L)	7,4	D 3230
Densidade (grau API)	26,90	D 4057

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que, para as condições operacionais estabelecidas, foi possível o desenvolvimento do composto cerâmico Sr_2MgWO_6 , com microdureza Vickers média de 651 HV. O referido material mostrou-se inerte ao petróleo de grau API médio, proveniente de um poço perfurado em terra, localizado no Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil. Logo, a cerâmica Sr_2MgWO_6 apresenta potencial para ser utilizada na produção de componentes para a indústria petrolífera.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do CNPq, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/UFPE e Departamento de Engenharia de Minas/UFPE.

REFERÊNCIAS

- (1) CHANDLER, H.M., 1968, *Ceramics in the Modern World: man's first technology comes of age*. Aldus science and technology series, Publisher: Aldus Books Inc., Menlo Park, Califórnia, p. 192.
- (2) REED, J.J. *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley and Sons, New York, 1998.

- (3) RICHARDSON, D.W. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
- (4) GALASSO, F.S. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds*, Pergamon Press Inc., New York, 1969.
- (5) MAREZIO, M.; REMEIKA, J.P.; DERNIER, P.D. *Acta Crystallographica*, B 26, 1970.
- (6) FU, Z.M.; Li, W.X. *Sci. Chin., Ser. A* 38, 1995.
- (7) SAN-DONG GUO; BANG-GUILIU. Electronic structures and structural phase transition mechanism of Sr_2MgWO_6 from first principles calculations. *Physica B* 408 (2013) 110–114.
- (8) MANOUN, B.; IGARTUA, J.M.; LAZOR, P. High temperature Raman spectroscopy studies of the phase transitions in Sr_2NiWO_6 and Sr_2MgWO_6 double perovskite oxides. *Journal of Molecular Structure* 971 (2010) 18–22.
- (9) ACHARY, S.N.; CHAKRABORTY, K.R.; PATWE, S.J.; SHINDE, A.B.; KRISHNA, P.S.R.; TYAGI, A.K. Anisotropic thermal expansion behavior in tetragonal Sr_2MgWO_6 . *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 674–682.
- (10) GATESHKI, M.; IGARTUA, J.M. Crystal structures and phase transitions of the double-perovskite oxides Sr_2CaWO_6 and Sr_2MgWO_6 . *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 6639–6649.

SINTERING AND REACTIVITY THE OIL OF CERAMICS Sr_2MgWO_6

ABSTRACT

The main objectives of this work were the development by solid-state sintering of ceramics Sr_2MgWO_6 and evaluation of their reactivity to oil. For this purpose, we selected the powder of SrCO_3 , MgO and WO_3 , all with high purity. These reagents were taken in stoichiometric amounts and synthesized by conventional route. The synthesis was characterized by size distribution, specific surface area and thermogravimetric analysis (TGA). A green compacted 3 cm in diameter was prepared in a hydraulic press to be calcined at a temperature of 1200 °C. The resulting pellet was broken up and homogenized, then was analyzed by X-ray diffractometry to confirm whether or not the formation of compound Sr_2MgWO_6 . Following three compacted green were again prepared to be sintered at temperatures of 1250, 1300 and 1350 °C. The sintered bodies were

evaluated by varying the diameter of the ceramic chip, microhardness, scanning electron microscopy (SEM) and submersion tests on oil. The results showed that the ceramic composite has high hardness and Sr_2MgWO_6 potential to be used in chemically aggressive environments such as oil.

Keywords: Sr_2MgWO_6 , perovskite ceramics, sintering, oil.