

## SINTERIZAÇÃO E REATIVIDADE AO PETRÓLEO DA CERÂMICA $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$

J. C. da S. Oliveira<sup>1</sup>, R. A. S. Ferreira<sup>2</sup>, Y. P. Yadava<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Pernambuco.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco.

<sup>1,2</sup>Av. da Arquitetura, s/n, Cidade Universitária, Recife-PE, Brasil, CEP 50.740-550.

<sup>1</sup>josecarlosdasoliveiras@gmail.com

### RESUMO

*Os objetivos deste trabalho foram à produção da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$  e a avaliação de sua reatividade ao petróleo. Uma síntese foi preparada com quantidades estequiométricas dos reagentes sólidos  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{WO}_3$ . A síntese foi caracterizada por composição química, por distribuição de tamanho e análise térmica. Um compactado verde foi calcinado em 1200 °C e analisado por DRX. O resultado do DRX mostrou que o material é formado, predominantemente, por uma cerâmica perovskita complexa do tipo  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ . Em seguida, o material calcinado foi fragmentado num moinho de bolas e utilizado na preparação de três compactados verdes para serem sinterizados nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C. Os corpos sinterizados foram avaliados por retração linear, microdureza, MEV, microanálise EDS e ensaios de submersão em petróleo. Os resultados mostraram que foi produzido um material cerâmico com 74,5 % de  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ , e que é inerte ao petróleo.*

Palavras-chave:  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ , cerâmica, sinterização, petróleo.

### INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos tem uma grande diversidade de propriedades, podendo ser isolantes, condutores, supercondutores, magnéticos e não magnéticos, entre

outras. Em geral, eles apresentam excelente resistência à corrosão e alta dureza, porém são frágeis e não dúcteis (1,2).

As cerâmicas apresentam uma estrutura atômica bastante diversificada. Em décadas recentes, a estrutura cerâmica perovskita foi largamente investigada. As perovskitas mais simples são do tipo  $ABX_3$ , onde (A) e (B) são cátions e (X) é um ânion, sendo que o raio iônico de (A) é maior do que (B). Na célula unitária, o cátion (A) ocupa os vértices, cátion (B) o centro e o ânion (X) o centro das faces (3).

Nas cerâmicas perovskitas simples, (A) pode ser representado por metais alcalinos (bário, cálcio), metais alcalinos terrosos (potássio, estrôncio) e elementos de terras raras (família dos lantanídeos), (B) por elementos do grupo dos metais de transição (ferro, manganês, cromo, molibdênio) e (X) por elementos da família dos halogênios (flúor, cloro, bromo, e, principalmente, oxigênio) (4).

Nas cerâmicas perovskitas simples ( $ABX_3$ ), os cátions (A) e (B) podem ser substituídos parcialmente por outros, tais como (A') e (B'), respectivamente. Isto leva a formação das cerâmicas perovskitas complexas dos tipos  $AA'BB'X_3$ ,  $A_2BB'X_6$ ,  $AB_xB'_yX_3$  e  $A_2BB'O_6$ , entre muitas outras. No caso da perovskita tipo  $A_2BB'O_6$ , formam-se os octaedros ( $BO_6$ ) e ( $B'O_6$ ), que se alternam entre si na estrutura atômica do material. As propriedades destas cerâmicas perovskitas são governadas, principalmente, pelo raio iônico e carga dos cátions (5).

Sabe-se que pequenas distorções estruturais, vacâncias e modificações composicionais, entre outras mudanças, produzem materiais com propriedades físicas e químicas bastante variadas (6).

Neste trabalho, preparou-se um material, formado predominantemente pela cerâmica perovskita complexa  $Ca_2MgWO_6$ , empregando-se a tecnologia da sinterização em estado sólido (7,8,9). Na sequência, investigou-se a reatividade do material em petróleo bruto, o qual foi coletado de um poço de petróleo no Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes selecionados foram CaO, MgO e  $WO_3$ . A composição química dos reagentes foi obtida dos rótulos das embalagens, pois as mesmas estavam lacradas e no prazo de validade. Os reagentes CaO e MgO foram fabricados pela Vetec Química Fina Ltda e o  $WO_3$  pela Dinâmica Química Ltda.

Os reagentes foram tomados em quantidades estequiométricas e uma síntese foi preparada por rota convencional (mistura simultânea dos pós) com o auxílio de

um pistilo e almofariz de ágata. A síntese foi caracterizada por distribuição de tamanho e análise térmica, sendo as análises realizadas no Analizador a Laser Mastersizer 2000 e no Sistema Térmico da BP Engenharia, respectivamente.

Um compactado verde foi preparado com a síntese, empregando-se uma Prensa Hidráulica Uniaxial da Ribeiro. A síntese foi colocada numa matriz metálica, diâmetro de 3 cm, sendo submetida a pressão de 55,5 MPa, durante 5 min.

O compactado verde resultante foi calcinado num Forno Mufla Jung em 1200 °C, por 24 horas, com taxas médias de aquecimento e resfriamento de 19,5 e 0,8 °C/min, respectivamente, nas condições atmosféricas. A temperatura ambiente era de 28 °C. O composto desejado é mostrado pela Equação A, conforme abaixo:



O corpo calcinado foi fragmentado e homogeneizado num conjunto pistilo/ágata, sendo avaliado por difração de raios-x (DRX). A análise foi realizada num difratômetro da Siemens, com anodo de cobre, comprimento de onda de 1,5419 Å, passo 0,02 °/seg. e o ângulo de varredura ( $2\theta$ ) entre 10 e 90°.

Uma nova síntese foi preparada e calcinada, aplicando-se as mesmas condições anteriores. O corpo calcinado foi moído, a seco, por 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 oferecer condições mais favoráveis a sinterização.

Três compactados verdes foram preparados com o material resultante do moinho, utilizando a mesma matriz e prensa hidráulica. A conformação foi realizada sob uma pressão de 138,7 MPa, por 5 min, para reduzir a porosidade dos compactados verdes e 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. Os corpos sinterizados foram polidos sucessivamente com lixas d'água números 220, 400, 600, 1000, 1200 e 1500, numa politriz Arotec.

Os corpos sinterizados foram caracterizados por retração linear, microdureza Vickers, MEV e os ensaios de submersão em petróleo. A retração foi obtida com o auxílio de um paquímetro e a microdureza com um microdurômetro digital da Shimadzu, operando com uma carga de 1 Kgf, durante 30 segundos.

As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico da JEOL. Os ensaios de submersão foram realizados na temperatura ambiente, para períodos de

30 e 60 dias, utilizando-se petróleo bruto extraído em terra no litoral do Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil. O mesmo petróleo foi usado para os ensaios de submersão na temperatura de 100 °C, durante um período 30 dias.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química dos reagentes. Os resultados mostram que  $WO_3$  é o reagente de maior pureza, enquanto CaO e MgO têm maior conteúdo de impureza, tendo cerca de 3 e 2 % de perda por ignição (PI).

Tabela 1 - Análise química dos reagentes.

Composição	Reagente (%)		
	CaO	MgO	$WO_3$
Pureza (mín.)	95,0	95,0	99,5
PI (máx)	3,0	2,0	0,0
Ca (máx.)	0,0	1,0	0,0
Ba (máx)	0,0	0,0	0,0
Co (máx)	0,0	0,0	0,0
Outros	1,7	2,2	0,5
Total	99,7	100,2	100,0

A Figura 1 mostra, num gráfico monologarítmico, a distribuição do tamanho das partículas por volume da síntese dos reagentes (CaO, MgO e  $WO_3$ ).

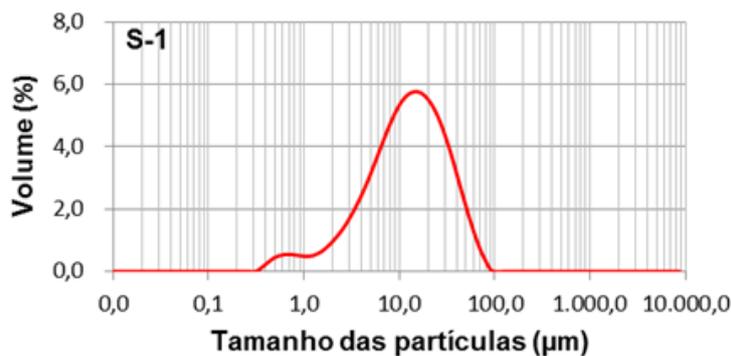


Figura 1 - Distribuição do tamanho das partículas da síntese.

O resultado mostra que a distribuição dos tamanhos das partículas da síntese é aproximadamente normal e que 80 % estão compreendidas entre  $d_{10} = 3,094 \mu\text{m}$  e  $d_{90} = 39,738 \mu\text{m}$ . O tamanho com maior frequência é  $d_{50} = 13,470 \mu\text{m}$ .

A Figura 2 apresenta a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) da síntese (CaO, MgO e  $WO_3$ ), entre as temperaturas de 24 e 1000 °C.

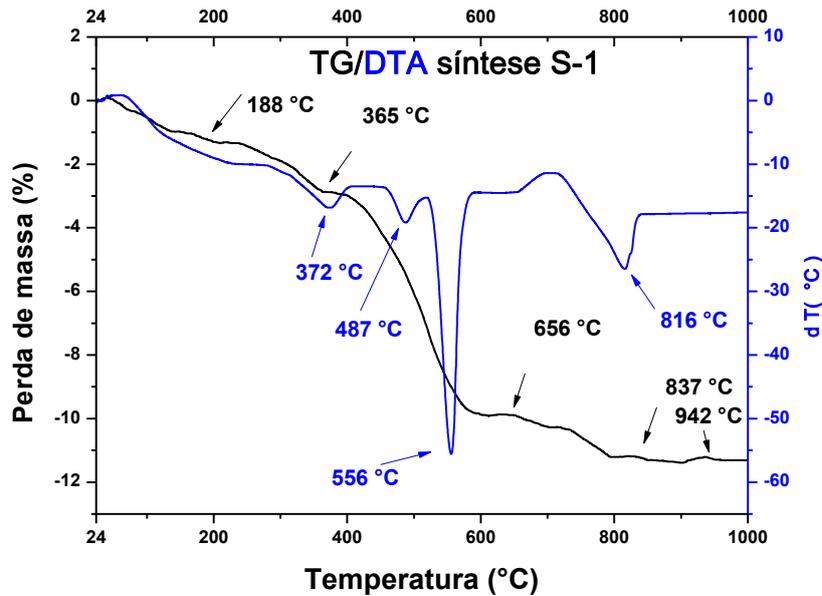


Figura 2 - TG e DTA da síntese S-1 entre 24 e 1000 °C.

O resultado mostra que a síntese teve uma perda de massa de 11,39 % na faixa de temperatura considerada. É estimada que uma perda de massa próxima a 5%, devido ao PI dos reagentes CaO e MgO, conforme a Tabela 1. A perda de massa restante é atribuída, aproximadamente, à água adsorvida (1,21%), a água ligada as moléculas (1,67 %) e a dessorção de oxigênio para atmosfera (3,51 %).

A Figura 3 apresenta a difração de raios X (DRX) da síntese calcinada em 1200 °C. O resultado mostra que foi formado o material cerâmico  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$  correspondente à estrutura atômica perovskita. Os picos de menor intensidade e que estão representados por asteriscos (\*) são relativos às fases secundárias.

As fases secundárias formaram-se em função das impurezas e água adsorvida pelos reagentes, que promoveram o desbalanceamento das reações da síntese, o que impediu a formação do composto monofásico  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ .

A Figura 4 mostra a variação da retração linear média dos corpos sinterizados com as temperaturas de calcinação (1200 °C) e sinterização (1250, 1300, 1350 °C). Estes corpos cerâmicos foram obtidos com a sinterização dos compactados verdes preparados com o material moído calcinado.

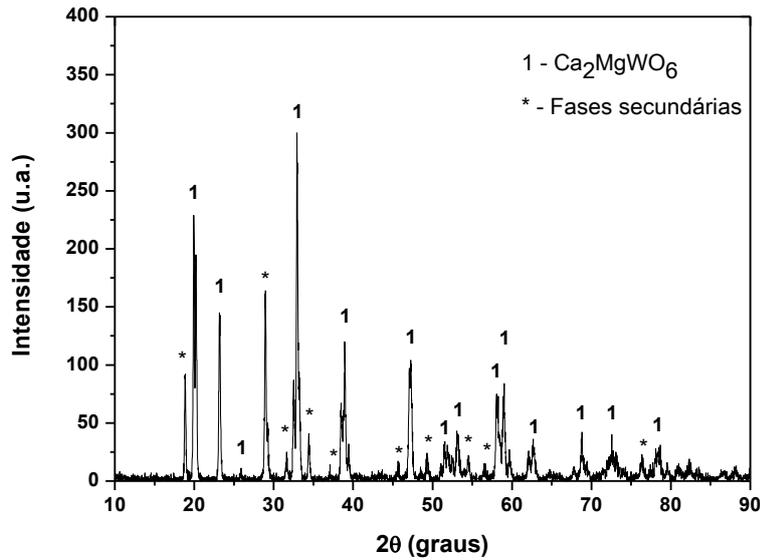


Figura 3. Difração de raios-x da síntese calcinada.

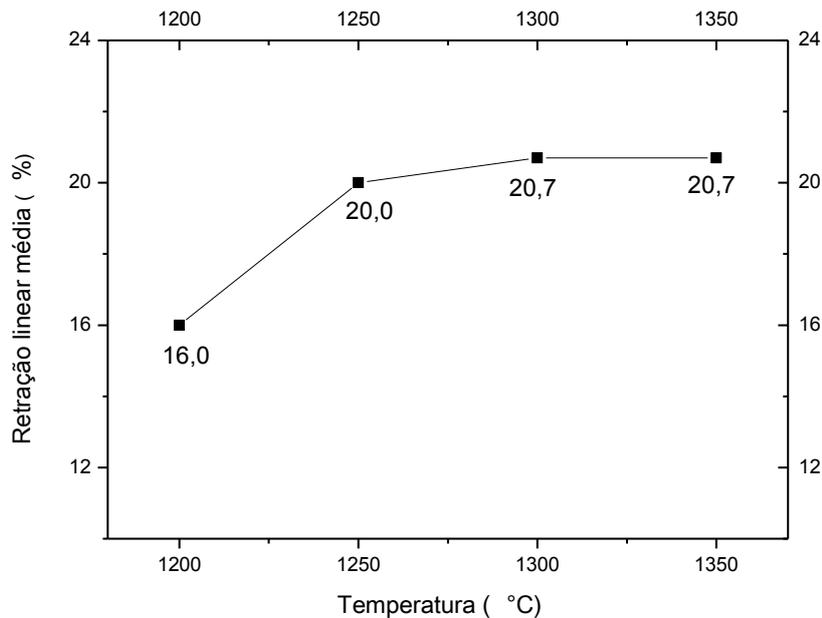


Figura 4 – Retração linear média do corpo sinterizado com a temperatura.

O resultado mostra que a retração linear média dos corpos sinterizados aumenta com as temperaturas. A retração linear média chega a 20,0, 20,7 e 20,7 % nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C, respectivamente.

A Figura 5 apresenta a microdureza Vickers do corpo sinterizado com a temperatura de sinterização. O resultado mostra que a máxima microdureza foi atingida na temperatura de 1250 °C, com valor médio de 460 HV. A microdureza decresce com a temperatura no intervalo entre 1250 e 1350 °C.

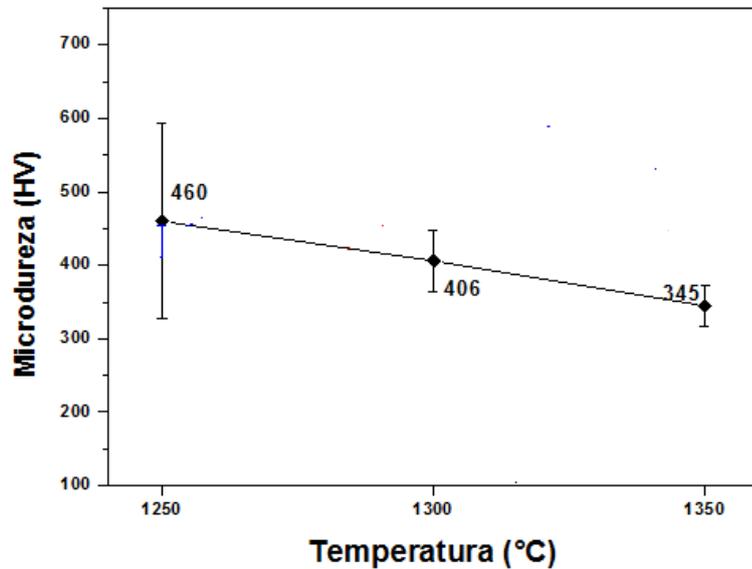


Figura 5. Microdureza Vickers dos corpos sinterizados com a temperatura.

As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as micrografias dos corpos sinterizados com as temperaturas de 1250, 1300 e 1350°C para aumentos de 5000 e 10000X.

A Figura 6 mostra as micrografias do corpo sinterizado em 1250 °C, para aumentos de 5000 e 10000 vezes, onde se observa a formação dos pescoços. As áreas mais escuras denotam a presença dos poros. Os grãos apresentam tamanhos variando, principalmente, entre as dimensões de 1 e 2 µm.

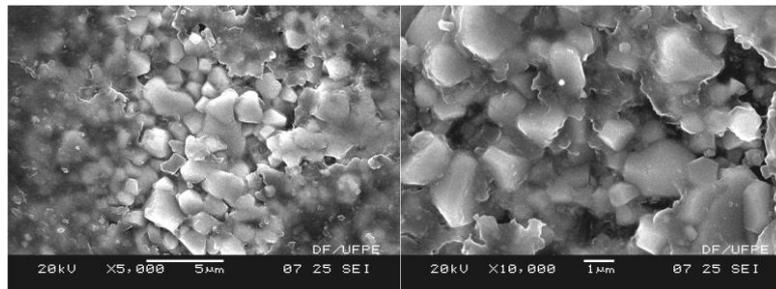


Figura 6. Micrografias do corpo sinterizado em 1250 °C.

O corpo sinterizado em 1300 °C sofreu uma grande mudança com a passagem da temperatura de sinterização de 1250 para 1300 °C. Isto pode ser observado comparando as micrografias das Figuras 6 e 7. A imagem da Figura 7 denota o aparecimento de cristais, os quais surgem em grupos no interior do material.

Os cristais aparecem na forma de espículas, podendo ser observados tanto por sua maior dimensão quanto pela seção transversal. Estas duas imagens podem ser vistas com clareza na micrografia 10000X. Na Figura 7 as imagens mostram a formação de uma fase vítrea, pois não há como discernir entre grãos e os pescoços.



Figura 7- Micrografias do corpo sinterizado em 1300 °C.

No corpo sinterizado em 1350 °C, os cristais aparecem com maiores comprimentos. Os pescoços característicos da sinterização também não são vistos nas micrografias da Figura 8, reforçando a concepção da fase vítrea.



Figura 8 - Micrografias do corpo sinterizado em 1350 °C.

A Figura 9 mostra a microanálise por energia dispersiva de um cristal tomado no corpo sinterizado em 1350 °C. O resultado mostra que o cristal é de  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ .

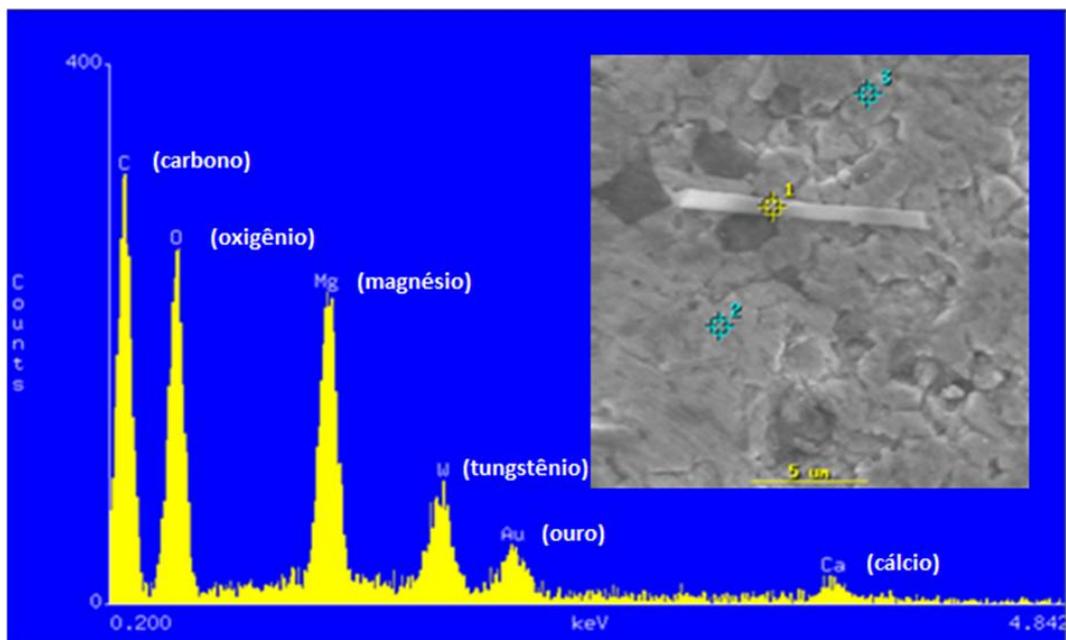


Figura 9 – Microanálise de um cristal do corpo sinterizado em 1350 °C

As imagens obtidas por MEV não tiveram serventia quando os corpos sinterizados foram metalizados com carbono. Os corpos sinterizados foram polidos para retirada do carbono e foram metalizados com ouro.

O resultado da microanálise mostra que o polimento do corpo sinterizado não foi suficiente para a retirada do carbono. Uma fração do carbono permaneceu no interior do material. E isto é explicado pelo pequeno tamanho do carbono.

As micrografias apresentadas nas Figuras 6, 7 e 8 permitem dizer que o corpo sinterizado em 1250 °C foi aquele que teve a melhor sinterização (Figura 6), uma vez que nas demais houve o aparecimento de fases vítreas (Figuras 7 e 8). Desta forma, o corpo sinterizado em 1250 °C foi selecionado para os ensaios de estabilidade em petróleo bruto.

A Tabela 2 exibe a cromatografia do petróleo bruto que foi utilizado nos ensaios de submersão. O petróleo foi coletado de um poço em produção perfurado em terra, localizado no Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil.

Tabela 2 – Cromatografia do petróleo bruto usado nos ensaios.

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

O resultado mostra que o petróleo selecionado para os ensaios de estabilidade apresenta um pequeno conteúdo de água e sedimentos, um razoável teor de sal (cloreto de sódio) e pequeno conteúdo de gás sulfídrico. Este petróleo é considerado do tipo médio (26,90 °) pela classificação da American Petroleum Institute - API.

A Figura 11 apresenta a difração de raios-x do corpo sinterizado em 1250 °C com o refinamento de fases Rietvelt.

O resultado da DRX mostra que 74,5 % do corpo sinterizado em 1250 °C é tungstato de cálcio e magnésio ( $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ ) e 25,5 % é tungstato de cálcio ( $\text{CaWO}_4$ ). O composto  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$  é uma cerâmica perovskita complexa, cujos picos estão em azul.

A Figura 12 apresenta as difrações de raios-x do corpo sinterizado em 1250 °C tanto antes quanto depois dos ensaios de estabilidade em petróleo para períodos de 60, 180 e 30 dias, nas temperaturas de 25, 25 e 100 °C, respectivamente.

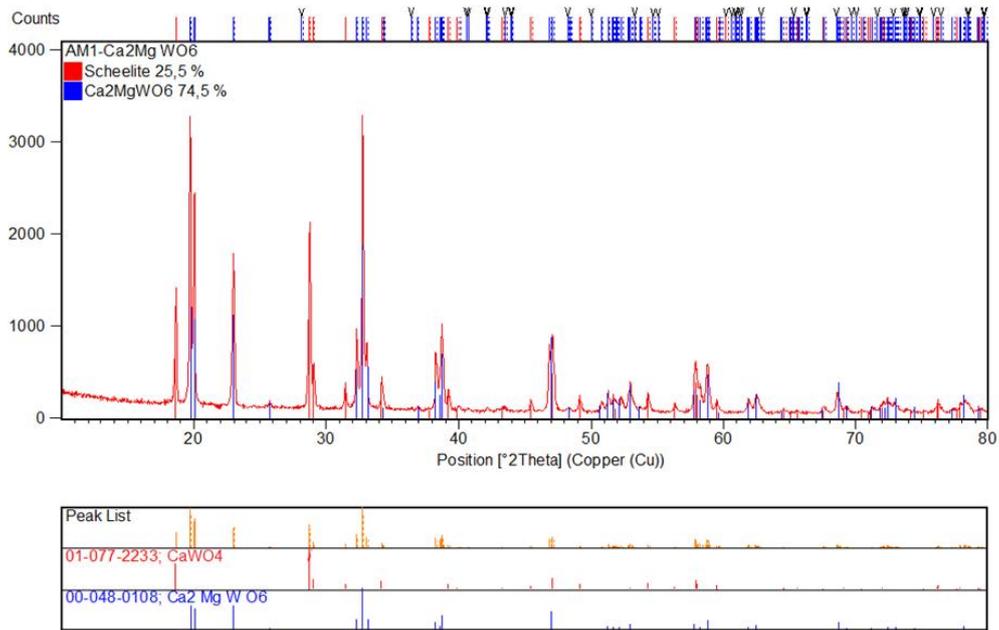


Figura 11- Difração de raios-x do com refinamento de fases Rietveld do corpo sinterizado em 1250 °C.

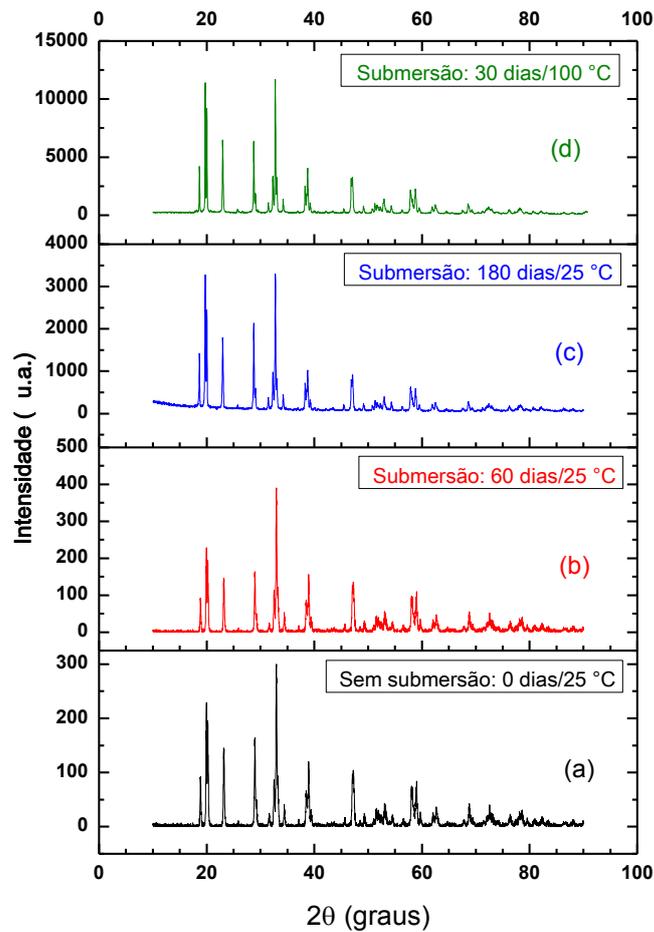


Figura 12 – DRX do corpo sinterizado em 1200 °C após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.

Os resultados mostram que os ângulos de varredura ( $2\theta$ ) dos picos de difração raios-x mantiveram-se inalterados. Isto indica que não houve o aparecimento de novas fases e nem o desaparecimento das existentes, mesmo tendo ocorrido uma grande variação nas intensidades dos picos de difração dos raios-x. Deste modo, o corpo sinterizado em 1250 °C é inerte ao petróleo para as condições estabelecidas.

## CONCLUSÕES

É possível, pela tecnologia da sinterização em estado sólido, a produção de um material cerâmico com 74,5 % de  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$  com estrutura perovskita complexa e 25,5 % de  $\text{CaWO}_4$ , com microdureza Vickers de 460 HV, 11,39 % de perda de massa e retração linear média de 20,0 %.

O material produzido é inerte ao petróleo bruto extraído de um poço localizado no Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil, para as seguintes condições: a) 0 dias/25 °C; b) 60 dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.

## 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) RICHARDSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
- (3) GALASSO, F. S. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite*, Oxford, Pergamon Press (1969), p. 01-41.
- (4) ELLETT, A. J. *Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Separation Membrane Materials for the Oxyfuel Process*, Julich Forschungszentrum (2010), p. 07-12.
- (5) ORTIZ-DIAZ, O.; RODRÍGUEZ, M. J. A.; FAJARDO, F.; LANDÍNEZ-TÉLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J. *Physica B* 398 (2007), p. 248.
- (6) TORRES, L. F.; LANDÍNEZ-TÉLLEZ; ROA-ROJAS, J. *Magnetic Feature and Structural Properties of  $\text{CaDyMn}_2\text{O}_6$  complex Perovskite*. *Revista Colombiana de Física*. V. 43, N° 2 (2011), p. 494-497.
- (7) PATWE, S. J.; ACHARY, S. N.; MATHEWS, M. D.; TYAGI, A. K. *Crystal Structure and Thermal Expansion Behavior of  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$* , Elsevier, *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006), p. 486-493.

- (8) PATWE, S. J.; ACHARY, S. N.; MATHEWS, M. D.; TYAGI, A. K. Synthesis, Phase Transition and Thermal Expansion Studies on  $M_2MgWO_6$  ( $M = Ba^{2+}$  and  $Sr^{2+}$ ) Double Perovskites, *Journal of Alloys and Compounds* 390 (2005), p. 100–105.
- (9) SHIMOSAKA, A.; UEDA, Y.; SHIRAKAWA, Y.; HIDAHA, J. Sintering Mechanism of Two Spheres Forming a Homogeneous Solid Solubility Neck, *Kona* N° 21 (2003), p. 219-231.

## **SINTERING $Ca_2MgWO_6$ CERAMIC AND THEIR REACTIVITY TO PETROLEUM**

### **ABSTRACT**

The objectives of this study were the production of ceramic  $Ca_2MgWO_6$  and evaluation of their reactivity to petroleum. A synthesis was prepared using stoichiometric amounts of solid reactants CaO, MgO and  $WO_3$ . The synthesis was characterized by chemical composition, size distribution and by thermal analysis. A green compact was sintered at 1200 °C and analyzed by XRD. The XRD results showed the material consists predominantly of a complex perovskite-type ceramic  $Ca_2MgWO_6$ . Then the calcined material was fragmented in a ball mill and used to prepare three green compacted to be sintered at temperatures of 1250, 1300 and 1350 °C. The sintered bodies were evaluated by linear shrinkage, hardness, SEM, EDS microanalysis and submersion tests in petroleum. The results showed that a ceramic material was produced with 74.5% of  $Ca_2MgWO_6$  and which is inert to petroleum.

Keywords:  $Ca_2MgWO_6$ , ceramic, sintering, petroleum