

ESTUDO DE ESTABILIDADE DE CERÂMICA $Ba_2AlWO_{5,5}$ NO AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU

Noelle D'Emery Gomes Silva, nokaa_demery@hotmail.com

Andréa Gonçalves Sousa, dea.a@hotmail.com

Ricardo Artur Sanguintti Ferreira, ras@ufpe.br

Yogendra Prasad Yadava, yadava@ufpe.br

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, CEP 50741-530, CDU, Recife-PE, Brasil.

Resumo: *Muitas das novas tecnologias incorporam componentes cerâmicos devido as suas propriedades químicas, elétricas, mecânicas, térmicas e estruturais. As cerâmicas apresentam elevada dureza e conseqüentemente resistem a elevadas pressões, possuem elevado ponto de fusão, resistindo a elevadas temperaturas e são altamente inertes a ambientes hostis. Devido a essas características, as cerâmicas especiais têm um grande potencial para uso na indústria do petróleo, onde o ambiente corrosivo é um problema constante para a fabricação de peças e componentes. Neste trabalho estudamos a estabilidade da cerâmica especial $Ba_2AlWO_{5,5}$ com estrutura cristalina perovskita cúbica complexa ordenada baseada em tungstato, após imersão da mesma no petróleo cru de mar e de terra oriundo dos poços da região Sergipana do nordeste brasileiro. O estudo da estabilidade da cerâmica foi feito através da comparação das análises de difração de raios-X, da microscopia óptica e da microdureza Vickers antes e depois da imersão da cerâmica no petróleo cru por diferentes períodos entre 15 a 45 dias. Concluímos através da comparação das análises que a cerâmica submersa no petróleo terrestre e marítimo, não teve suas propriedades estruturais, microestruturais e mecânicas modificadas mostrando que é estável em ambientes hostis.*

Palavras-chave: *estabilidade; cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$; petróleo cru*

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de desenvolvimento de tecnologias que viabilizem a otimização da exploração de poços petrolíferos é notória devido a importância dos seus derivados na sociedade moderna. Sabendo-se que esses são locais hostis, é preciso encontrar materiais que sejam capazes de resistir às intempéries impostas por esses ambientes.

As cerâmicas possuem determinadas características as quais as tornam materiais interessantes para diversas finalidades, inclusive nas altas tecnologias (Richardson, 1982; Callister, 1999). Devido ao seu caráter iônico e covalente, das ligações presentes, as cerâmicas são caracterizadas por serem duras, frágeis e com uma elevada natureza inerte. (Tejuca and G. Fiero, 1993; Chandler, 1967; Brandle and Fratello, 1990; Fratello et al 1996; Hove and Riley, 1965; Wells, 1985). Com as cerâmicas pode-se também formar muitos arranjos estruturais, gerando assim a obtenção de materiais cerâmicos para uma larga aplicação no setor industrial (Lapa, 2004). Produzimos a cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ que possui uma estrutura cristalina perovskita cúbica complexa porque foi encontrado na literatura que cerâmicas com esta estrutura são estáveis em ambientes hostis, podendo assim, ser usada principalmente na produção de componentes e encapsulamento de sensores de temperatura e pressão que será utilizado no monitoramento dos poços petrolíferos.

Neste trabalho foi estudado a estabilidade da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ quando colocada em ambiente de petróleo cru de mar e de terra e feita uma comparação entre as microscopias ópticas, a difração de raios-X e a dureza das amostras antes e depois da imersão das mesmas no petróleo. Com a análise foi possível observar que as amostras não sofreram grandes modificações mecânicas, estruturais e micro-estruturais o que nos incentiva a continuar os testes no petróleo por um período de tempo maior.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ foi preparada através da mistura dos óxidos constituintes Ba_2CO_3 , Al_2O_3 e WO_3 na proporção correta obtida com os cálculos estequiométricos da equação balanceada, a mistura foi realizada no moinho de bolas com bolas de alumina para se obter uma melhor homogeneização.

Foram feitas com a mistura, pastilhas com diâmetro de 30 mm numa prensa uniaxial que em seguida foi levada para o forno com temperatura de 1200°C por 24h para ser calcinada, pois essa é a etapa na qual ocorre a decomposição dos precursores e a formação do composto propriamente dito. Após a calcinação, as mesmas foram submetidas a análise

de difração de raios-X em forma de pó para saber se as mesmas constituíam ou não uma cerâmica com estrutura perovskita cúbica complexa ordenada e calcular seu parâmetro de rede.

Com o resultado positivo da análise, o pó foi novamente compactado formando duas pastilhas puras e duas com 0,5% de cobre, utilizando uma matriz de 2,5mm e 5,0mm de raio e levado ao mesmo forno a uma temperatura de 1300°C por 24h para ocorrer a sinterização em fase sólida. As pastilhas sinterizadas foram então lixadas com lixas que variam de #220 a #1500 e em seguida polidas com pasta diamantada tipo S de granulometria 1µm para um melhor acabamento da superfície para posteriormente serem analisadas pelos ensaios de microdureza Vickers (Hv) e microscopia óptica.

Essas pastilhas foram então submersas por quinze, trinta e quarenta e cinco dias em petróleo cru de terra e de mar, oriundo de poços de petróleo da região de Sergipe, simulando as condições reais em que serão submetidas posteriormente em poços petrolíferos. Após cada intervalo, as pastilhas foram analisadas através da microscopia óptica e ao fim dos 45 dias foram analisadas por difração de raios-x, microdureza Vickers e microscopia óptica.

Com os resultados das análises foi feita a comparação entre as microscopias ópticas, a microdureza Vickers e difração de raios-X das amostras antes e depois da imersão das mesmas no petróleo, sendo possível observar que as amostras não sofreram modificações mecânicas e micro-estruturais consideráveis, mostrando que a cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ é sim estável no ambiente de petróleo cru.

3. RESULTADOS E DISCURSSÃO:

Atualmente existem várias técnicas de caracterização de materiais, devido a isto escolhemos para utilizar neste trabalho a técnica de difração de raios-X porque esta é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, assim como analisa esta fase quantitativamente, obtêm precisamente os parâmetros de rede da cela unitária e, conseqüentemente, determina a estrutura cristalina.

O pó da amostra que foi calcinada a temperatura de 1200°C por 24h foi submetido à difração de raios-X com uma varredura de 10 – 100° com tempo de exposição de 1,0s em equipamento Siemens D-5000 com alvo de cobre (radiação $Cu - K\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Pode-se observar na Fig. 1 que pela relação das intensidades dos picos e posições angulares deles, o composto não apresenta outras fases além da fase única de uma perovskita cúbica complexa, $Ba_2AlWO_{5,5}$.

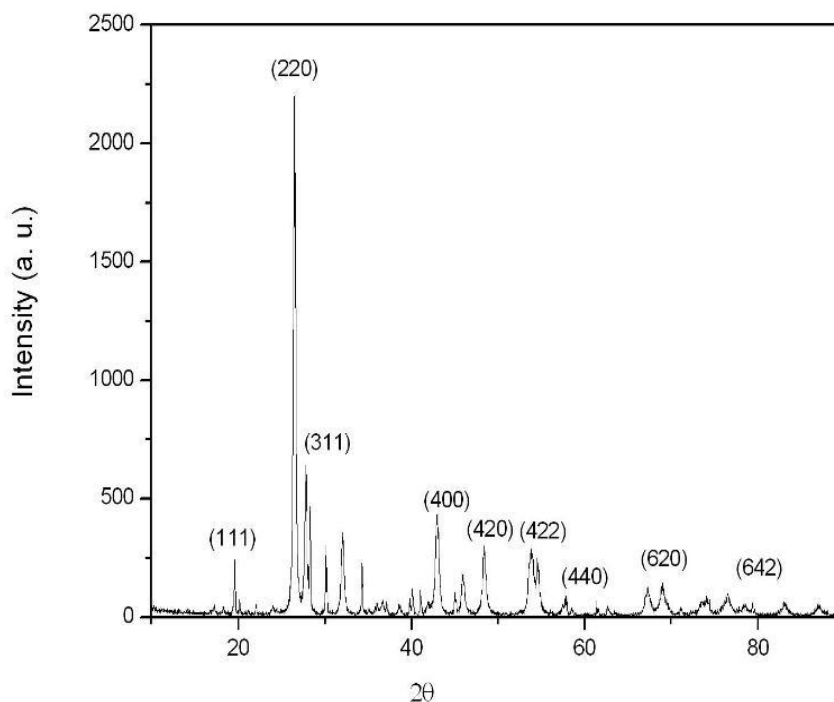


Fig. 1. Espectro de raios-X da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ sinterizada a 1300°C

Tabela 1. Dados do raio-X da cerâmica Ba₂AlWO_{5,5}

2θ	d(Å)	Int	hkl
19,57	4,5325	11,15	111
26,48	3,3633	100,00	220
27,82	3,2043	28,68	311
42,96	2,1036	19,66	400
48,49	1,8759	13,25	420
53,64	1,7073	13,47	422
57,84	1,5929	5,67	440
69,00	1,3560	6,88	620
79,33	1,2068	2,85	642

Usando os valores de (hkl) e o “d” da Tab. 1, pode-se obter através da fórmula ($d/a=1/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$) o parâmetro de rede experimental $a_{exp} = 8,4524 \text{ \AA}$, que pode ser comparado com o parâmetro de rede teórico que é $a_{teo} = 7,7508 \text{ \AA}$, observando-se uma diferença entre os parâmetros que é similar a outros sistemas de perovskitas complexas (Lapa 2004)

Houve, após o processo de calcinação da amostra, a sinterização da mesma numa temperatura de 1300°C por 24h. O processo de sinterização consiste na utilização da energia térmica e diversos mecanismos de transporte os quais convertem as pastilhas cerâmicas em sólidos policristalinos densificados. Através da redução da energia total de superfície obtém-se a força motriz do processo de sinterização o que aumenta o contato e o crescimento entre grãos. Há uma transformação dos grãos menores em grãos maiores e consequentemente ocorre uma substituição dos poros por matéria sólida. A necessidade de se obter uniformidade na microestrutura é em função de se prevenir o surgimento de tensões que provoquem o surgimento ou crescimento de espaços vazios que, por sua vez, são concentradores de tensão, responsáveis pela propagação de trincas e microtrincas no corpo sinterizado.

Após o processo de sinterização, as pastilhas foram separadas para as mais diversas análises como densidade, microdureza Vickers e microscopia óptica. As pastilhas foram lixadas e polidas até que ficassem com aspecto de “brilho espelhado”, estando assim, prontas para microdureza Vickers (Hv).

Ensaio de densidade foi feito pelo método de Arquimedes em um picnômetro de 50 ml, em balança analítica (precisão de 0,0001g), com água destilada. Através de pesagens sequenciais, foi então determinado o valor da densidade experimental em g/cm^3 : $D = 4,0905 \text{ g/cm}^3$; $D_{corrigida} = 4,8942 \text{ g/cm}^3$ e da densidade teórica $D_{teo} = 4,9164 \text{ g/cm}^3$. A discrepância entre as densidades teórica e experimental se deve ao fato da porosidade do corpo de prova e também pelas impurezas observadas na água destilada utilizada no experimento.

Alonso, J. A., (1997) mostra que a propriedade mecânica denominada dureza é largamente utilizada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais. Então as propriedades mecânicas descrevem o modo como um material reagi as forças, as cargas e impactos. Neste trabalho, as dureza mecânica da cerâmica sinterizada Ba₂AlWO_{5,5} foi estudada através do ensaio de dureza Vickers. A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece a penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada. O micro indentador Vickers produz uma indentação quadrada e então se mede suas diagonais, com esses valores calcula-se a dureza Vickers. Shannon, R.D. (1969) afirma que o valor da dureza Vickers (HV) é calculado pelo quociente da carga aplicada pela área da impressão deixada no corpo ensaiado; que nos fornece a seguinte fórmula:

$$HV = 1,8544P/d^2$$

Onde: HV – dureza Vickers; P – carga aplicada e d – média das diagonais da indentação.

As pastilhas foram então submetidas ao teste de microdureza Vickers. Para realizar o ensaio foi usada uma carga de 500g aplicada por uma indentador piramidal de diamante durante 30s. Fizeram-se cinco penetrações e obteve-se a média. As tabelas abaixo apresentam os valores do teste de microdureza feita na cerâmica original e na cerâmica com 0,5% de cobre.

Tabela 2. Resultado de microdureza Vickers da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$

	1ª indentação	2ª indentação	3ª indentação	4ª indentação	5ª indentação
D1	63,81	72,19	74,50	73,13	66,31
D2	74,13	84,88	77,81	84,50	75,38
HV	194,92	150,33	159,87	149,26	184,74

A microdureza média é 167,824 HV com desvio padrão de 20,8223.

Tabela 3. Resultado de microdureza da cerâmica com 0,5% de óxido de cobre

	1ª indentação	2ª indentação	3ª indentação	4ª indentação	5ª indentação
D1	72,69	81,31	76,88	65,13	74,06
D2	73,88	81,81	75,00	73,38	92,56
HV	172,64	139,39	160,78	193,32	133,59

A microdureza média da cerâmica com 0,5% de óxido de cobre é 171,922 HV com desvio padrão de 24,4584.

Pode-se observar que o composto obteve um ótimo resultado quanto a dureza, comprovando que houve uma boa homogeneidade dos grãos e sinterização da fase $Ba_2AlWO_{5,5}$.

A microestrutura define a qualidade do produto final de produtos cerâmicos e sua resistência mecânica. As amostras, tanto normais como as com cobre, foram analisadas através da microscopia óptica antes da submersão no petróleo com ampliação de 10x como mostra a Fig.2.

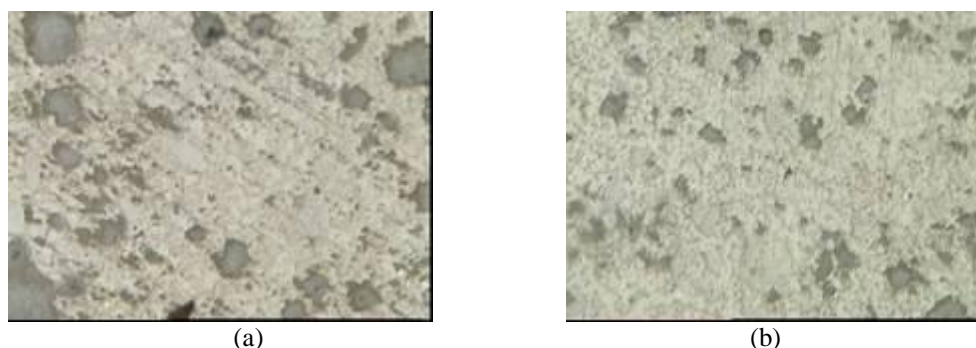


Figura 2. Microscopia Óptica (a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ e (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

Após fazer todas as análises, foram então colocadas no petróleo sergipano, duas pastilhas puras e duas pastilhas com 0,5% de cobre. Uma amostra pura e uma com 0.5% de cobre foram colocadas no petróleo sergipano de terra e outra sendo pura e outra sendo com 0.5% de cobre foram colocadas no petróleo sergipano do mar. As quatro pastilhas permaneceram submersas no petróleo por um período de quinze, trinta e quarenta e cinco dias. Após esses períodos, as amostras foram retiradas do petróleo e o excesso do mesmo foi removido por papel toalha. Quando as amostras ficaram completamente secas, elas foram novamente observadas por microscopia óptica.

Ao final dos quarenta e cinco dias imersas no petróleo cru, as amostras foram também reanalisadas através dos ensaios de difração de raios-X, microdureza Vickers e com isso ser possível fazer a comparação.

O resultado da difração de raios-X como pode ser observado abaixo, a fig. 3, mostra que pela relação das intensidades dos picos e posições angulares deles o composto tem uma fase única de uma peroviskita cúbica complexa, $Ba_2AlWO_{5,5}$. Isso conclui que a cerâmica é estável no petróleo quanto à estrutura cristalina devido a não alteração do ensaio.

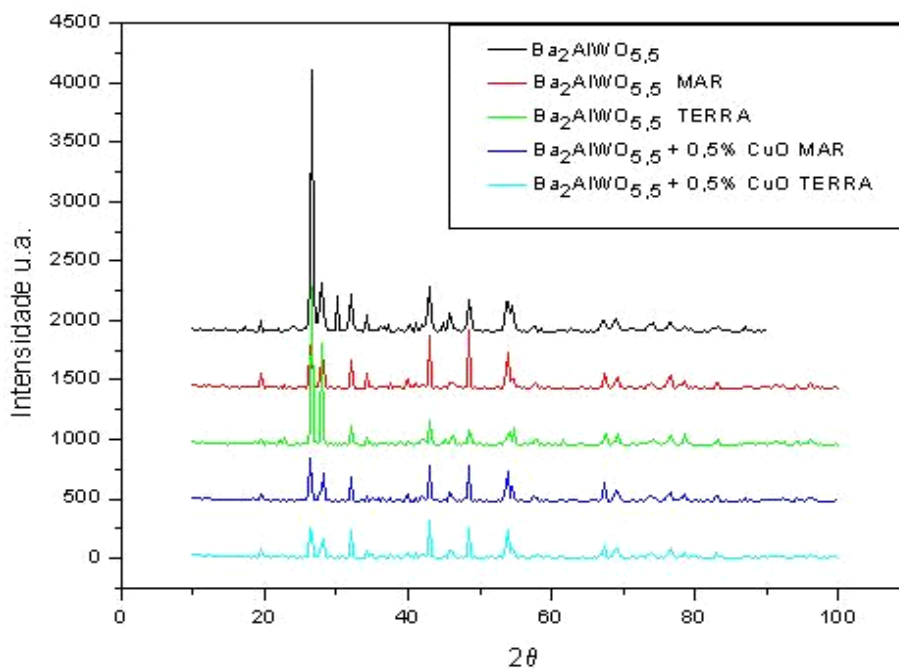


Figura 3. Difração de raios-X da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$

As pastilhas foram submetidas novamente ao teste de microdureza Vickers tendo o resultado ilustrado nas tab. 4 e tab. 5. Com essas tabelas, podemos ver que a propriedade mecânica da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ não se alterou porque os valores da dureza da cerâmica antes e após imersão no petróleo cru não se alteraram.

Tabela 4. Resultado da microdureza da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$

Tipo de cerâmica	Dureza (HV)	Desvio Padrão
Pura	167,824	20,822
Imersão em mar	158,490	22,253
Imersão em terra	157,416	23,053

Tabela 5. Resultado da microdureza da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\%CuO$

Tipo de cerâmica	Dureza (HV)	Desvio Padrão
Pura com cobre	171,922	18,734
Imersão em mar	175,042	20,005
Imersão em terra	173,314	20,234

A microscopia óptica foi realizada para analisar se houve ou não ataque do petróleo no material após a imersão no petróleo.

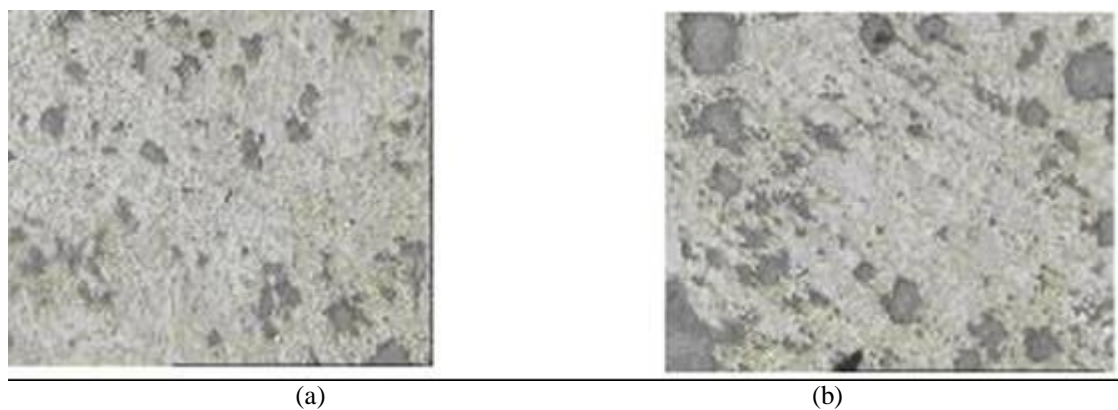


Figura 4. Microscopia Óptica antes da imersão no petróleo
(a) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$ e (b) $Ba_2AlWO_{5,5}$

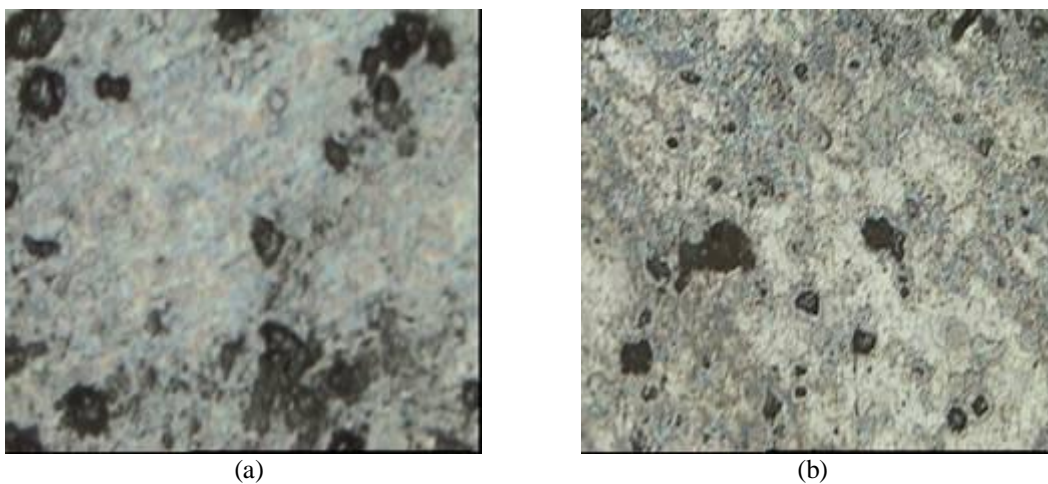


Figura 5. Microscopia óptica após imersão no petróleo de mar após 15 dias
(a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

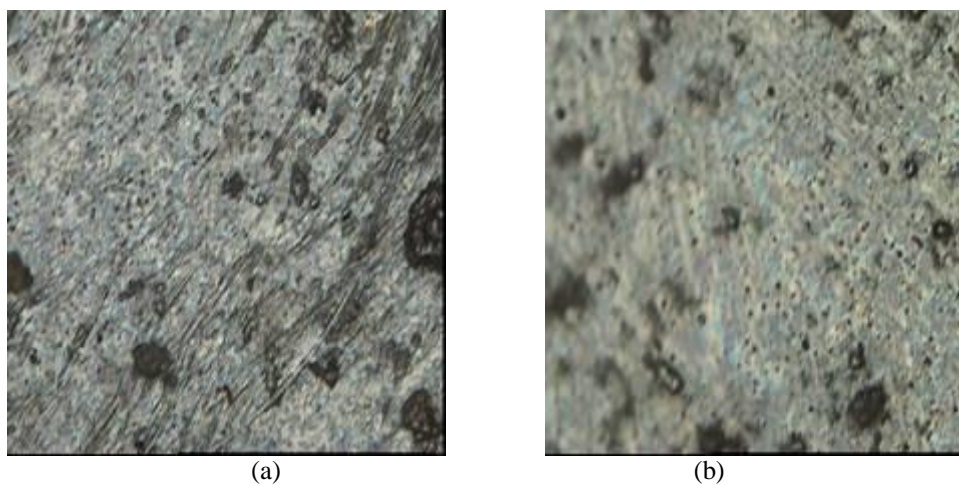


Figura 6. Microscopia óptica após imersão no petróleo de terra após 15 dias
(a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

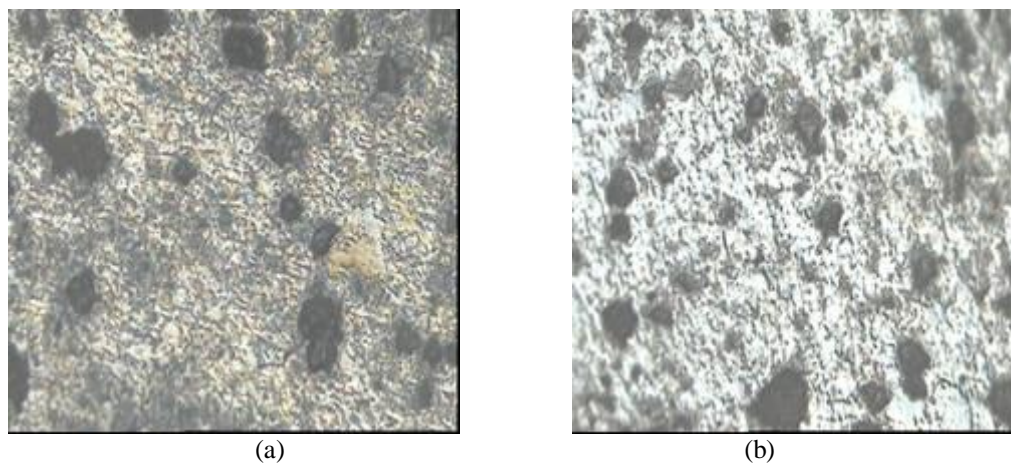


Figura 7. Microscopia óptica após imersão no petróleo de mar após 30 dias
(a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

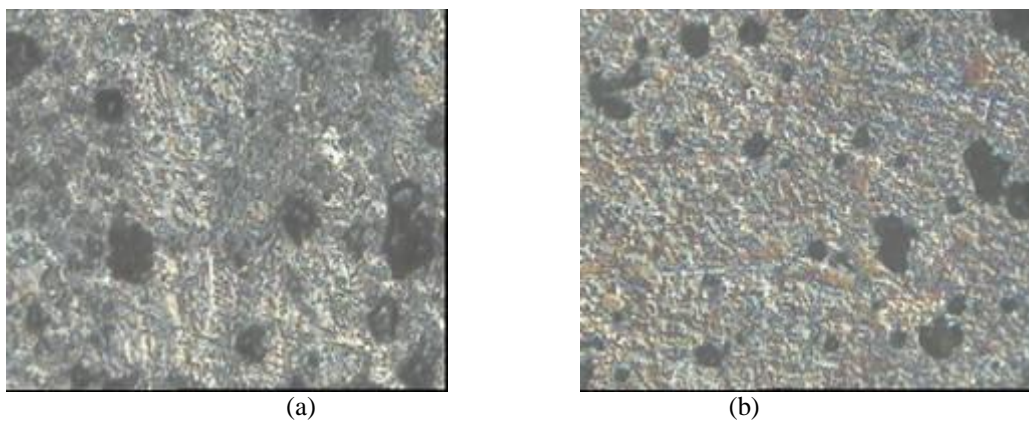


Figura 8. Microscopia óptica após imersão no petróleo de terra após 30 dias
(a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

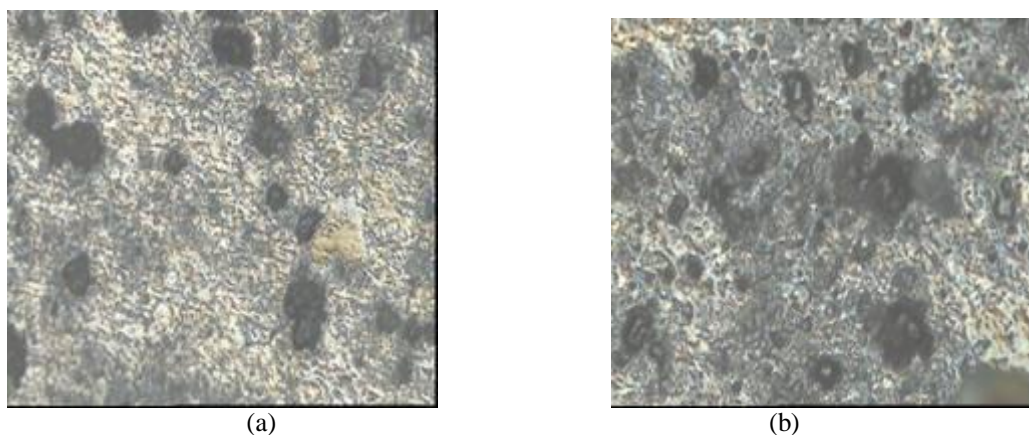


Figura 9. Microscopia óptica após imersão no petróleo de mar após 45 dias
(a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

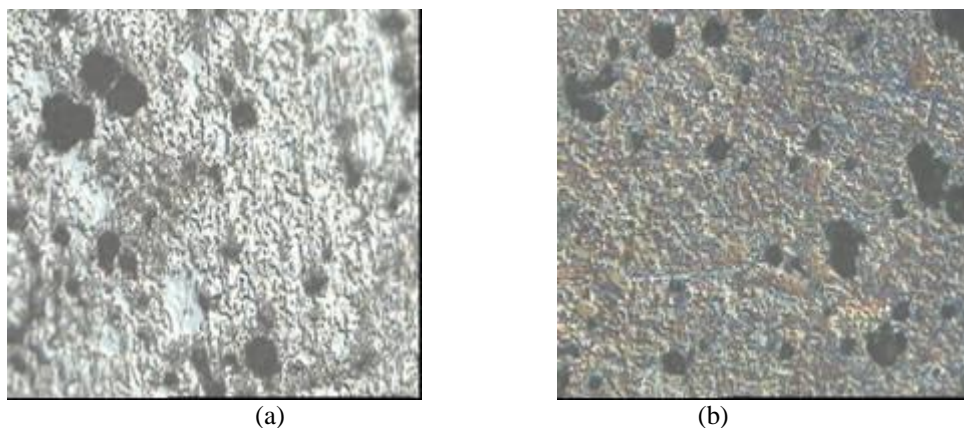


Figura 10. Microscopia óptica após imersão no petróleo de terra após 45 dias
(a) $Ba_2AlWO_{5,5}$ (b) $Ba_2AlWO_{5,5} + 0,5\% CuO$

Através dos resultados da microscopia óptica mostrada nas fig.4, fig.5, fig.6, fig.7, fig.8, fig.9 e fig.10; observamos que a cerâmica não foi muito afetada pela a ação do petróleo cru, mostrando que é estável em ambientes hostis quanto sua microestrutura.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado as características da cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ através de vários experimentos. A difração de raios-X, mostra que essa cerâmica tem estrutura perovskita cúbica complexa, nos dar o parâmetro de rede experimental ($a_{exp} = 8,4524\text{Å}$) para podermos compará-los com o teórico, ($a_{teo} = 7,7508\text{Å}$), com isso vemos que os parâmetros de rede são muito próximos.

Após a sinterização, a cerâmica $Ba_2AlWO_{5,5}$ foi analisada pelo teste de dureza Vickers, foi mostrada através desse teste que o composto obteve um ótimo resultado, comprovando que houve uma boa homogeneidade dos grãos e assim uma boa sinterização. O ensaio de densidade da amostra foi realizado pelo método de Arquimedes, que mostrou seu resultado próximo da densidade teórica.

As cerâmicas foram então imersas no petróleo cru de mar e de terra por um período de 15, 30 e 45 dias, que através da comparação das análises de microscopia óptica, microdureza Vickers e difração de raios-X sua estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas não sofreram alterações devido ao ataque químico do petróleo mostrando-se assim que são apropriadas para utilização em ambientes quimicamente hostis, como o da indústria petrolífera.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, J. A., Cháscales, C., Garcia casado, P., Asines, I. J., 1997, "Solid State Chem". 128. 247.
- Arakawa, T., 1993, "Perovskite Oxides as Solid State Chemical Sensores in Properties and applications of Perovskite-Type Oxides", Eds. L.G. Tejuca and J. L. G. Fiero, Marcel Dekker Inc. New York, pp361-377.
- Brandle, C. D. and Fratello, V.J., Preparation of perovskite oxides for high T_c superconductor substrates *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2160-2164.
- Callister Jr, W. D., 1999, "Materials Science and Engineering: an Introduction", 5ª edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 871.
- Chandler, M., 1967 "Ceramics in the Modern World", Double Day & Co. Inc., Garden City, NY.
- Fratello, V. J., Berkstresser, C.W., Brandle, C.D. and Van Graitis, A.J., Nickel Containing Perovskites, *J. Crystl. Growth* 166 (1996) 878 882.
- Hove, J. E. and Riley, W. C., 1965, "Modern Ceramics", John Wiley and Sons, NY, 1965
- Lapa, C., 2004, Produção e desenvolvimento de cerâmicas tungstato perovskitas complexas para componentes cerâmicos de sensores de temperatura de poços de petróleo, Dissertação de Mestrado. Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.
- Richerson, D. W., 1982, "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker, Inc., NY.
- Shannon, R.D. and Prewit, C.T., 1969, "Effective Ionic Radii in Oxides and luorides", *Acta. Crystallographica B* Vol. 25 pp. 925.
- Wells, F., 1986, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed. Clarendon Press Oxford, U.K. p.279.

A stability study of the ceramic $Ba_2AlWO_{5,5}$ in the crude petroleum environment.

Noelle D'Emery Gomes Silva, nokaa_demery@hotmail.com

Andréa Gonçalves Sousa, dea.a@hotmail.com

Ricardo Artur Sanguintti Ferreira, ras@ufpe.br

Yogendra Prasad Yadava, yadava@ufpe.br

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Academico Hélio Ramos s/n, CEP 50741-530, CDU, Recife-PE, Brazil.

Abstract: Most new technology incorporates ceramic components due to their chemical, electrical, mechanical, thermal and structural properties. Ceramics have a high level of hardness and consequently they resist high pressure, have a high melting point due to their ability to withstand high temperatures and they are highly inert to hostile environment. Because of these characteristics the special ceramics have a great potential to be used in the petroleum industry, where the corrosive environment is a constant problem for manufacture of parts or components.

In this paper we studied the stability of the special ceramic $Ba_2AlWO_{5,5}$ with ordered complex cubic perovskite crystal structure based on tungsten, after immersing the same in crude petroleum extracted from the ocean and the earth from wells in the region of Sergipe in northeastern Brazil. The stability of the special ceramic was measured by comparing the analysis of x-ray diffraction, optical microstructure and microhardness before and after immersion of the ceramic $Ba_2AlWO_{5,5}$ in the crude petroleum for different periods over 15-45 days. We concluded by comparing the analysis that the ceramic submerged in the petroleum has not had its structural, microstructural and mechanical properties modified, showing that it is stable in hostile environments.

Keywords: stability; $Ba_2AlWO_{5,5}$ ceramic; crude petroleum.