



COMPROMETIDA COM A PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA ENGENHARIA E DAS CIÊNCIAS MECÂNICAS

VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO PARA REVESTIMENTO DE DUTOS DE PETRÓLEO E GÁS

Marcelo Noboro Ralim Miyazaki, marcelonouha@gmail.com¹

Fellipe Tavares Barreto, fellipe.drums_mec@hotmail.com¹

Rodrigo de Farias Gomes, shpnft@gmail.com²

Marcelo Andrade Macêdo, mmacedo@ufs.br²

¹Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia Mecânica, Av. Marechal Rondon S/N, Bairro Rosa Elze, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos, CEP: 49100-000, São Cristóvão-SE.

²Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Física, Av. Marechal Rondon S/N, Bairro Rosa Elze, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos, CEP: 49100-000, São Cristóvão-SE.

Resumo: No Brasil, as estruturas de abastecimento de petróleo, gás e derivados, que interligam as fontes de produção e os centros de consumo, baseiam-se em dutos metálicos. O uso de revestimento polimérico interno em dutos tem como vantagem o impedimento de formação de depósitos de parafina e ainda, redução da rugosidade da superfície interna. As propriedades da resina epóxi podem ser melhoradas ou modificadas com a inclusão de nanomateriais na sua formulação. O nanocompósito formado pode apresentar maior resistência mecânica e térmica, superfícies menos rugosas, etc. Neste trabalho, compósitos de resina epóxi contendo partículas de cobalto foram preparados. As partículas foram obtidas pela redução de íons de cobalto por borohidreto de sódio em 2-propanol. A adição de polivinilpirrolidona (PVP) foi avaliada.

Palavras Chaves: epóxi, nanocompósito, revestimento polimérico

1. INTRODUÇÃO

A estrutura das tubulações brasileiras, que interligam as fontes de produção de petróleo e os centros de consumo, é basicamente metálica. Estudos realizados pela Petrobrás têm mostrado que esses dutos apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos de parafina. Devido ao atrito entre o produto e as paredes internas do tubo, é necessário um grande número de estações de bombeamento e de monitoramento periódico do desgaste da estrutura, acarretando a interrupção das atividades e prejuízo no processo. Quanto a cada problema, a sua extensão e gravidade estão relacionadas com o produto transportado, às condições de operação e localização. Embora procedimentos para inibir processos corrosivos sejam amplamente utilizados, têm-se observado, em alguns casos, que as medidas convencionais são insuficientes para prolongar a vida útil do duto (Ferreira, 2002; Quintella, 2007).

A aplicação de revestimentos poliméricos tem crescido nos últimos anos em todo o mundo. A principal razão está no aumento da durabilidade do material a ser protegido pelo revestimento, sempre que há uma razão custo-benefício muito atraente. Atualmente, resinas epóxi estão entre os materiais mais usados em revestimento. O uso de revestimento polimérico interno em dutos tem como vantagem o impedimento de formação de depósitos de parafina, redução da rugosidade da superfície interna, além de apresentar uma taxa de corrosão muito mais baixa que dos metais comumente utilizados. Os seus pontos positivos são baixo custo, versatilidade e disponibilidade no mercado internacional. Além disso, suas propriedades podem ser modificadas alterando-se sua formulação. Tais modificações podem ser maior resistência mecânica e térmica, superfícies menos rugosas, entre outras, estendendo o leque de aplicações da resina (Quintella, 2007).

A escolha do uso de nanopartículas de cobalto se deve ao fato de que elas são muito reativas, sendo usadas, por exemplo, como catalítico na síntese de hidrocarbonetos pelo processo Fischer-Tropsch (Khodakov, 2007). Essa reatividade favorece uma interação maior entre a matriz (resina epóxi) e o “aditivo” (partículas magnéticas), aumentando a resistência mecânica do compósito. Além disso, estudos recentes indicam um aumento significativo das propriedades mecânicas de filmes e pastilhas de cobalto nanocristalino em relação ao policristalino (Karimpoor, 2003; Wang, 2006; Grass, 2007; Karimpoor, 2007). Como partículas magnéticas tendem a se alinhar, formando estruturas em forma de corrente (Leng, 2008), espera-se um aumento de resistência mecânica devido à presença de “vergalhões” na estrutura. O uso de polivinilpirrolidona (PVP), na preparação de certas amostras, além da inclusão do cobalto, deve-se ao fato de ele ser um eficiente compatibilizador da matriz epóxi, pois a polaridade deste grupo fornece alta afinidade

por epóxi-amina (Blanco, 2007). Outro aspecto é que o PVP provê um sistema com uma boa distribuição de carga (Subramanian, 2005).

Este trabalho visa produzir um revestimento, a partir da matriz polimérica do epóxi, capaz de ser analisado em campo e que possa diminuir a paralisação de linhas de bombeamento de petróleo por entupimento ou desgaste das paredes internas das tubulações por possuir baixa interação superficial com derivados de hidrocarboneto e pelo aumento da dureza do nanocompósito. O estudo comparativo demonstrou uma boa eficiência do material e uma aplicabilidade possivelmente viável na indústria petroquímica.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação das Resinas Epóxi Modificadas e não Modificadas

Na Figura (1), está esquematizado o procedimento de preparação das resinas epóxi modificadas com e sem partículas de cobalto e de PVP. Foram preparadas nove amostras de resina epóxi em forma de filme, em três lotes de três amostras cada. No primeiro lote, foram preparadas três amostras com a inclusão de partículas de cobalto, somente. O segundo lote foi preparado com três amostras com a inclusão de partículas de cobalto e de PVP. No último lote, três amostras foram preparadas sem a inclusão de partículas, ou seja, contendo apenas Araldite GY 279 e Aradur 2963, os quais serão referidos, a partir de agora, como araldite e aradur, respectivamente. Todas as amostras foram curadas. Foram obtidas as medidas das propriedades desejadas, tendo-se, desse modo, uma média entre as propriedades das três amostras de cada lote. No processo de cura, a amostra foi levada a um forno do tipo mufla, à temperatura de 140 °C, a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 8h, depois, sendo resfriada no próprio forno.

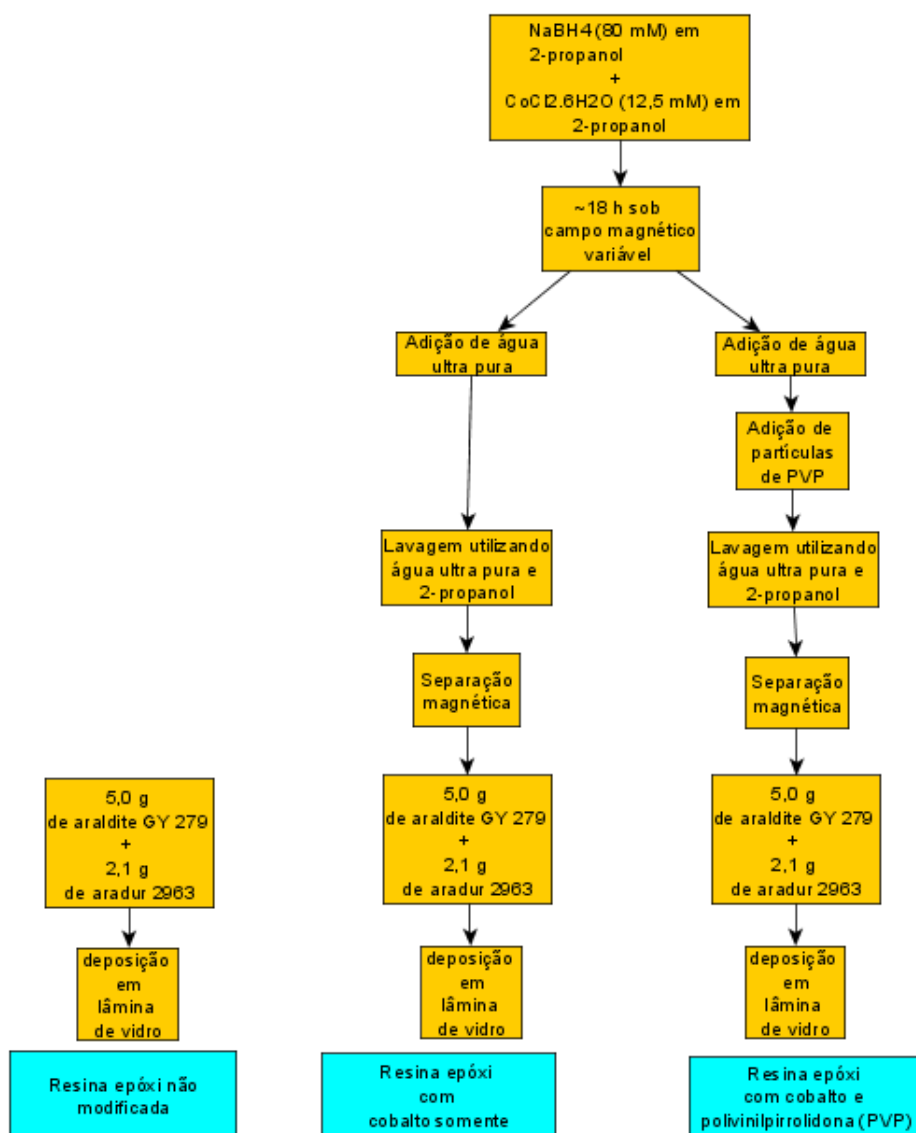


Figura 1. Fluxograma da preparação das resinas epóxi modificadas com e sem partículas de cobalto.

2.2. Medidas de Dureza Vickers

O ensaio de ultramicrodureza é utilizado na caracterização de propriedades mecânicas dos materiais. Essas propriedades são fortemente determinadas pelas características físicas e químicas das superfícies externas e internas, delimitando assim as potencialidades de aplicação tecnológica do material (Tavares, 1997). O ensaio de dureza é simples e mais de uma propriedade pode ser obtida, mas valores obtidos não podem ser comparados com os obtidos por técnicas diferentes. No caso do ensaio de dureza Vickers, um penetrador, com geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. A impressão resultante é observada sob um microscópio e medida, esta é convertida em um número índice de dureza (HV) (Jr, 2008). A microdureza Vickers é dada pela Eq. (1).

$$H_v = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

Onde “P” é a carga aplicada, “d” é a diagonal da figura geométrica impressa pelo indentador e “1,8544” é uma constante, um fator geométrico para a pirâmide de diamante (indentador) (Bektes, 2004).

Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de microdureza. O teste foi realizado em um ultramicrodurômetro, da fabricante Shimadzu, modelo DUH-211. Este aparelho permite registrar os valores da carga aplicada em função da profundidade de penetração; do módulo de elasticidade; das durezas Vickers dinâmicas durante o carregamento e o descarregamento e da dureza Vickers propriamente dita. Os valores de ultramicrodurezas Vickers foram determinados conforme a norma ASTM E 384. A carga máxima foi de 3,2 mN a uma taxa de 0,7 mN/s. Foram feitas 11 medidas de microdureza para cada amostra. Com isso, foram obtidos os valores médios e as respectivas incertezas das grandezas da microdureza Vickers e do módulo de elasticidade de cada amostra.

2.3. Medidas de Ângulo de Contato

A molhabilidade é a propriedade que indica a afinidade entre uma fase sólida e uma líquida, e o ângulo de contato é uma forma de se quantificar experimentalmente esse conceito. Na Figura (2) há a ilustração de uma gota (2) depositada sobre uma superfície sólida (3). O restante do espaço ao redor da gota é preenchido pelo fluido (1) (Salager, 2004).

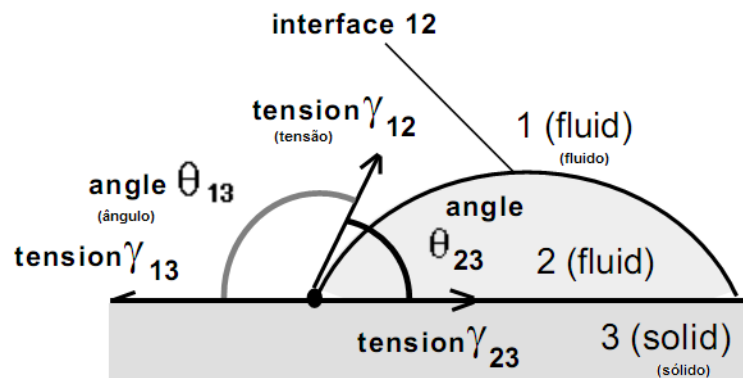


Figura 2. Ilustração da molhabilidade e do ângulo de contato. (Salager, 2004)

O equilíbrio entre os vetores tangentes as respectivas superfícies da Fig. (2) é dado por:

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{13} = 0 \quad (2)$$

Onde γ é a tensão interfacial. No caso mostrado da Figura (2), o sólido se encontra em uma superfície plana e qualquer componente de força vertical pode ser absorvida pelo sólido. O único movimento significativo pode ocorrer ao longo da superfície, logo a Eq. (2) pode ser escrita como a Eq. (3).

$$\gamma_{13} = \gamma_{23} + (\gamma_{12} \cdot \cos \theta_{23}) \quad (3)$$

Onde θ_{23} é o ângulo entre o fluido (2) e o sólido (3) (Salager, 2004).

As medidas de ângulo de contato foram feitas por um método desenvolvido no nosso próprio laboratório. Utilizamos como amostra uma solução de etileno glicol e rodamina. Foi pipetado 16 μL da solução sobre a amostra. A rodamina serviu para promover o contraste entre a gota e a superfície, visto que foi utilizada uma lâmpada de raios UV para excitar a rodamina, a qual ficou com uma cor avermelhada. Fotografou-se o perfil da gota que se formou sobre a superfície da resina. A foto foi tratada com softwares de edição de fotos e posteriormente inserida no AutoCAD para a análise e medição do ângulo de contato. Uma das fotos, já tratada e analisada, pode ser visualizada na Fig. (3).

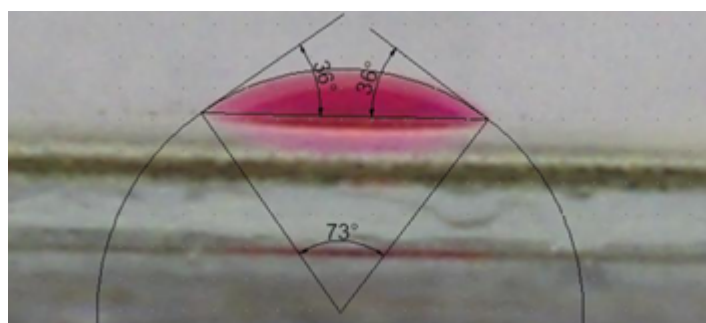


Figura 3. Foto utilizada para medida do ângulo de contato de uma das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Índice de Dureza Vickers (DHV)

Os resultados obtidos para os ensaios de ultramicrodureza das amostras dos nanocompósitos de resina preparados estão apresentados na Tab. (1). Nessa tabela, “ F_{max} ” denota, em mN, a força máxima submetida à amostra pelo penetrador Vickers; “DHV-1” denota, em índice de dureza Vickers, a dureza dinâmica de carregamento e a própria dureza Vickers e “E” denota, em 10^3 N/mm^2 , o módulo de elasticidade da amostra.

Tabela 1. Resultados obtidos para o ensaio de ultramicrodureza das amostras de resina epóxi modificadas com cobalto (Epóxi_Co), com cobalto e PVP (Epóxi_Co e PVP) e não modificadas (Epóxi), com as respectivas datas de preparação.

Amostra	F_{max} (mN)	DHV-1 (HV)	$E \times 10^9$ (N/m ²)
Epóxi_Co_28/05	$3,07 \pm 0,02$	$18,5 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$
Epóxi_Co e PVP_02/06	$3,060 \pm 0,002$	$22,4 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,1$
Epóxi_09/07	$3,09 \pm 0,01$	$17,2 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2$

Por meio da Tabela (1), pode-se observar que a inclusão de nanopartículas de cobalto provocou um aumento de cerca de 7,5%, tanto na dureza quanto no módulo de elasticidade da resina epóxi não modificada. Já a inclusão de cobalto e PVP provocou um aumento de cerca de 30,0%. A dureza da amostra de resina não dopada foi significativamente baixa. Considerando os resultados obtidos, nota-se que o PVP reforçou o material polimérico substancialmente, mesmo em relação à resina dopada somente com cobalto.

3.2. Ângulo de Contato (Índice de Molhabilidade)

Os valores obtidos para a análise e medição do ângulo de contato para as amostras de resina epóxi estão apresentados na Tab. (2).

Tabela 2. Resultados obtidos das medidas de ângulo de contato das amostras de resina com relação a uma solução de rodamina e etilenoglicol.

Amostra	Ângulo de Contato (graus)
Epóxi_Co_28/05	28
Epóxi_Co e PVP_02/06	44
Epóxi_09/07	46

Por meio da Tabela (2), nota-se que a amostra curada da resina modificada com cobalto apresentou a maior molhabilidade dentre as restantes. Porém, a inclusão de cobalto e PVP promoveu uma menor molhabilidade em relação à amostra de resina não modificada. Já as amostras com inclusão somente de cobalto apresentaram a maior molhabilidade dentre os tipos de amostra.

4. CONCLUSÃO

Amostras de compósitos de resina epóxi contendo partículas de cobalto, somente, e cobalto e polivinilpirrolidona, juntos, foram preparadas. Assim, efetuaram-se medidas importantes de propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade e a energia de superfície, esta última sendo representada pelo ângulo de contato entre as amostras e uma solução de etileno glicol e rodamina, que é um derivado de hidrocarboneto. Verificou-se assim, a viabilidade do uso das partículas preparadas, para fins de projeto.

Através dos resultados deste trabalho referentes às propriedades mecânicas das amostras de resina curadas, observou-se que tanto o módulo de Young quanto a dureza da resina epóxi não modificada foram alterados significativamente. A inclusão de nanopartículas de cobalto provocou um aumento de cerca de 7,5% nessas propriedades, enquanto que a inclusão de cobalto e PVP provocou um aumento de cerca de 30,0%. Esses resultados mostram um aumento em tais propriedades com a inclusão das nanopartículas. Porém, a inclusão de cobalto e PVP apresentou melhores resultados nas propriedades mecânicas do epóxi, pelo maior aumento da dureza do nanocompósito.

O estudo da interação da superfície de contato da resina epóxi com a solução de etileno glicol e rodamina mostrou que a molhabilidade da resina, dependendo do tipo de partícula, pode ser melhorada ou prejudicada. Isso é verificado pelo fato de que a inclusão somente de cobalto aumentou a molhabilidade da resina pura, enquanto que a adição de PVP e cobalto provocou uma diminuição dessa propriedade. Sendo assim, a inclusão de cobalto e PVP promoveu uma melhor viabilidade quanto à interação superficial desejada para a resina com relação a um líquido como um hidrocarboneto.

As análises através do ensaio de dureza e do estudo da interação superficial demonstraram que a inclusão de partículas de cobalto e PVP promoveu a melhor formulação para a resina quanto a sua utilização em revestimentos de dutos de petróleo e gás, por possuir baixa interação superficial com derivados de hidrocarboneto, resultando na diminuição da perda de carga por atrito, e pelo aumento da dureza do nanocompósito.

5. REFERÊNCIAS

- Bektes M., Uzun O., Akturk S., Ekinici A. E., Uçar N., 2004, "VickersMicrohardnessStudiesofFe-MnBinaryAlloys", Chinese Journal of Physics, Vol. 42, No. 6.
- Blanco I. P., Hoppe C. E., Quintela L. M. A., Rivas J., 2007, "Control on the dispersion of gold nanoparticles in an epoxy network", Journal of Non-Crystalline Solids 353, pp. 826-828.
- Ferreira M. et al, 2002, "Polímeros: Ciência e Tecnologia", Associação Brasileira de Polímeros, Vol. 12, São Carlos, Brasil, pp. 180-187.
- Grass R. N. et al, 2007, "Grain growth resistance and increased hardness of bulk nanocrystalline fcc cobalt prepared by a bottom-up approach", Nanotechnology 18, 035703.
- Jr, W. D. C., "Ciência e Engenharia dos Materiais uma Introdução", 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC – RJ, 2008.
- Karimpoor A. A. et al, 2007, "Charpy impact energy of nanocrystalline and polycrystalline cobalt", Scripta Materialia 56, pp. 201-204.
- Karimpoor A. A. et al, 2003, "High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility", Scripta Materialia 49, pp. 651-656.
- Khodakov A. Y. et al, 2007, "Advances in the development of novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels", Chemical Reviews 107, pp. 1692-1744.
- Leng J. S. et al, 2008, "Applied Physics Letters", (92), 204101.
- Quintella C. M. et al, 2007, "Energy & Fuels", pp. 2311-2316.
- Salager, J. L., 1994, "Interfacial Phenomena in Dispersed Systems", v.1, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Subramanian G., Andrews, 2005, "Preparation of SWNT-reinforced composites by a continuous mixing process". Malcolm J. Nanotechnology 16, pp. 836-840.
- Tavares C. J. M., 1997, "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de tin/zrn depositadas por pvd", Dissertação de Mestrado, Universidade de Minho, p.50.
- Wang L. et al, 2006, "A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure", Materials Chemistry and Physics 99, pp. 96-103.

6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluídos no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE FOR COATING OF OIL AND GAS PIPES

Marcelo Noboro Ralim Miyazaki, marcelonouha@gmail.com¹
Fellipe Tavares Barreto, fellipe.drums_mec@hotmail.com¹
Rodrigo de Farias Gomes, shpnft@gmail.com²
Marcelo Andrade Macêdo, mmacedo@ufs.br²

¹Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia Mecânica, Av. Marechal Rondon S/N, Bairro Rosa Elze, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos, CEP: 49100-000, São Cristóvão-SE.

²Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Física, Av. Marechal Rondon S/N, Bairro Rosa Elze, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos, CEP: 49100-000, São Cristóvão-SE.

***Abstract:** In Brazil, the supplies structures of petroleum and gas, which interconnect the production sources to consumption centers, are based on metallic pipes. The use of polymers for internal coating of pipelines is beneficial because it prevents the paraffin deposits formation as well as the decrease of the internal surface rugosity. The epoxy resin properties can be improved or modified by the inclusion of nanomaterials in its formulation. The nanocomposite produced may have high mechanical and thermal resistances, less rough surfaces as well as other features. In this work were prepared epoxy resin composites that contains cobalt particles. The particles were obtained from the reduction of cobalt ions by sodium borohydride in 2-propanol. The addition of polyvinylpyrrolidone (PVP) was evaluated.*

***Keywords:** epoxy, nanocomposite, polymer coating.*

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.