



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SILVIO LEONARDO VALENÇA

AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL ENTRE PETRÓLEO  
PARAFÍNICO E SUPERFÍCIES COM RESINAS EPÓXI

SÃO CRISTOVÃO (SE)  
26 fev 10, 9 h

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



SILVIO LEONARDO VALENÇA

AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL ENTRE PETRÓLEO  
PARAFÍNICO E SUPERFÍCIES COM RESINAS EPÓXI

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Área de Concentração:** Propriedades e Desenvolvimento de Materiais.  
**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo.

SÃO CRISTOVÃO (SE) - BRASIL  
26 fev 10, 9 h

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

V152a Valença, Silvio Leonardo  
Avaliação da tensão interfacial entre petróleo parafínico e superfícies com resinas epóxi / Silvio Leonardo Valença. – São Cristóvão, 2010.  
88 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

1. Resina epóxi. 2. Petróleo parafínico. 3. Tensão interfacial. I. Título.

CDU 665.6:678.686

Dedico este produto, como fruto de um trabalho entre seres realmente humanos, para a minha eterna, querida e sempre amada mãe, Maria Elze; que humildemente e com suprema sabedoria continua me ensinando a viver nesta esfera terrena; como também aos meus amores Eugênia, Bruno, Silvia e Gabriela pelo aprendizado e evolução constante.

## AGRADECIMENTOS

Aos Deuses pela vida e oportunidade de evoluir diariamente nessa passagem terrena.

À minha mãe Maria Elze por tudo que fez e continua a fazer em minha vida, sendo, portanto, o maior exemplo em tudo para mim.

À minha querida Eugenia pelos ensinamentos, humildade, carinho, e tudo de bom que uma mulher é capaz de fazer por um homem.

Aos meus filhos Bruno, Silvia e Gabriela pelo amor entre nós, e fã para com vocês, principalmente com relação as suas diferenças individuais.

Aos meus irmãos Renato, Ademir, Ciroelinton, Marcio, Rosa e Newton, pelo amor fraterno e companheiro, sempre torcendo pelos nossos sucessos.

À minha querida, e eterna madrinha Edla, pelas suas participações desde os primeiros anos de ensinamento nesta vida até os dias atuais. MUITÍSSIMO obrigado por tudo, e sinto esta gratidão partindo do interior do meu coração.

À minha grandiosa e amada Petrobras, por tudo que pode me fornecer para que eu chegasse a ser um profissional de engenharia plenamente realizado. És realmente um exemplo de empresa no contexto mundial.

Ao meu grande amigo Willes, pelo incentivo incansável diante das coisas que me destino a fazer. Muito obrigado nego véio.

Aos meus amigos da Petrobras, Jean Carlo, José Sergio, Iveraldo Batista, Fernando Brito, Sergio Dantas, Francisco Carlos, Shirley Ferreira, Maxwell Tavares, Liomar Marques, José Eronildes e Cleovassostenes Melo, pelas colaborações constantes durante as nossas atividades para desenvolvimento das pesquisas.

À Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós - Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aos professores e funcionários pelos ensinamentos e convivência junto ao sistema de ensino.

Ao meu orientador professor Dr. Marcelo Macêdo, pela tranquilidade, sabedoria e sobriedade como timoneiro do nosso barco, até a chegada no final da competição.

À professora Dra. Ledjane Barreto, pela dedicação, respiração, e transpiração junto à ciência.

À professora Dra. Viviane Muniz por tudo de bom que propiciou no auxílio à execução deste trabalho. Vivi você realmente faz o diferencial no que tange ao *acontecer*. Muito obrigado.

Ao professor Dr. Wilton Walter, pelas orientações e colaborações durante a execução deste trabalho.

Ao mestre dos mestres, grande professor Dr. Frederico Cunha, pelos sábios ensinamentos das ciências cultas e ocultas em todos os nossos encontros. Fredão, você é um ser super bacana entre os terráqueos, e por isso sou seu fã.

À minha cunhada e professora Dra. Acácia Melo, pela presteza nos auxílios dos ensinamentos da ciência.

À minha cunhada e professora Msc. Anita Hermínia, pela sabedoria, paciência, dedicação e profecias de uma verdadeira santa, para com todos que se aproximam do seu ser.

Ao meu amigo e treinador de natação professor Laerte Ferreira, pelos incentivos e a torcida de sempre para superarmos os desafios. Lalá, obrigado sempre pelas suas orientações.

Ao colega da Pós - Graduação, Erivaldo Souza, pelo verdadeiro companheirismo nos momentos de estudo para superarmos as dificuldades, saiba que você é um amigo para sempre.

Ao doutorando André Silva, pela colaboração nos ensinamentos e execução das atividades de experimentos em laboratório.

À engenheira Valéria Santana Ribeiro da UFBA - IQ - LABLASER, pela colaboração e execução das atividades de experimentos em laboratório.

Quem sabe concentrar-se numa coisa e insistir nela como único objetivo, obtém, ao cabo, a capacidade de fazer qualquer coisa.

(MAHATMA GANDHI)

## RESUMO

O petróleo é um sistema químico bastante complexo, como por exemplo, o do tipo parafínico, o qual foi considerado como o fluido para ser avaliado nesse trabalho científico, através da tensão interfacial estática com as superfícies do tubo de condução metálico API 5L grau B e das resinas EPÓXI e EPÓXI – M.

O óleo parafínico produzido no poço 7-PIR-244D-AL, o qual está localizado no campo produtor de Pilar no estado de Alagoas, apresenta particularidades com relação ao escoamento, diferentes dos outros petróleos na Bacia Sedimentar de Sergipe e Alagoas.

As resinas utilizadas nos experimentos foram a EPÓXI comercialmente denominada DGEBA, como também a EPÓXI – M que foi produzida a partir da DEGEBA com a adição de uma substância cuja finalidade é reduzir o depósito de moléculas orgânicas e/ou inorgânicas nas suas superfícies durante o escoamento do petróleo.

A avaliação da tensão interfacial estática entre este tipo de petróleo parafínico e as superfícies das resinas EPÓXI (37,2 mN/m) e EPÓXI – M (14,8 mN/m) como também do tubo de aço (4.790,2 mN/m), gerou resultados; onde a performance desse fluido com relação a resina EPÓXI – M foi melhor quando comparada com a EPÓXI, e conseqüentemente em relação ao material metálico do tubo.

Como conseqüência dos dados obtidos através dos experimentos realizados entre estes materiais, concluiu-se a possibilidade de uso prático sobre a utilização da resina EPÓXI – M como revestimento junto à superfície interna de tubulações que possuam petróleo com considerável quantidade de parafina em sua composição, objetivando um melhor desempenho quanto ao escoamento desse fluido.

**Palavras Chave:** Tensão interfacial. Óleo parafínico bruto. Resina epóxi. Petróleo bruto.

## ABSTRACT

Oil is a very complex chemical system, as for instance, the paraffinic type which was considered as a fluid to be evaluated in this scientific paper, through the static interfacial tension with the surfaces of the API 5L grade B conduction pipe and the EPOXY and EPOXY – M resins.

The paraffinic oil produced in the 7-PIR-244D-AL well, which is located in the producing field of Pilar in the state of Alagoas, presents special characteristics concerning its flow which are different from the other oils in the Sedimentary Basin of Sergipe and Alagoas.

The resin used in the experiments were the EPOXY, commercially know as DGEBA, as well as EPOXY – M, which was produced from the DGEBA with the addition of a substance whose objective is to reduce the deposit of organic and/or inorganic molecules in its surfaces along the oil flow.

The evaluation of the static interfacial tension between this type of paraffinic oil and the surfaces of the EPOXY (37,2 mN/m), EPOXY – M (14,8 mN/m) resins and the steel pipe (4.790,2 mN/m) has produced results, the performance of this fluid compared with the EPOXY – M resin was better than when compared with the EPOXY and, as a consequence, better than when compared with the metallic material of the pipe.

As a result of the data got through the experiments with these materials, there was a conclusion about the possibility of practical use of the EPOXY – M resin as a coating in the internal surface of the pipes that carry oil with a considerable quantity of paraffin in its composition, aiming at a better performance relating to the flow of this fluid.

**Keywords:** Interface stress. Paraffinic crude oil. Stress between different layers. Crude oil.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Esquema de migração do petróleo nas formações Geológicas [Petrobras, 2009].....	21
<b>Figura 2</b>	Micrografia de uma rocha reservatório contendo Óleo [Petrobras]. .....	21
<b>Figura 3</b>	Limpeza de tubo condutor de petróleo com obstrução da seção interna por depósito de produto parafínico [Petrobras, 2009]. .....	25
<b>Figura 4</b>	Localização do Campo e Ativo de Produção de Alagoas [Petrobras]. .....	26
<b>Figura 5</b>	Localização dos Campos de Produção de Alagoas [Petrobras].....	26
<b>Figura 6</b>	Poço 7-PIR-244D-AL [Petrobras]. .....	27
<b>Figura 7</b>	Apresentação esquemática dos cinco limites de fases possíveis. ....	29
<b>Figura 8</b>	Ângulo de contato $\theta$ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. ....	30
<b>Figura 9</b>	Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida.....	31
<b>Figura 10</b>	Grupo funcional epóxi.....	33
<b>Figura 11</b>	Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A. ....	33
<b>Figura 12</b>	Determinação do equivalente epóxi por meio de titulação. ....	34
<b>Figura 13</b>	Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura catalítico...35	
<b>Figura 14</b>	Reação de cura entre os grupos epóxi e grupos amina. ....	35
<b>Figura 15</b>	Métodos para determinar a Tg numa curva de DSC [Canevarolo, 2004].....	37
<b>Figura 16</b>	a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação Vickers [Estrela, 2001].....	39
<b>Figura 17</b>	Contorno de uma gota pendente. ....	40
<b>Figura 18</b>	Sequência das operações de usinagem partindo do tubo (a) para obtenção do anel tubular (b), e confecção das amostras para análise, dos materiais retirados da região transversal, externa e interna (c).....	45
<b>Figura 19</b>	Local de retirada da amostra no tubo (a), e amostras metálicas embutidas em baquelite(b).....	47
<b>Figura 20</b>	Fotografias na tela do monitor durante o processo de medição de ângulos de contato. (a) Extremidade da agulha da seringa que contém o petróleo, (b)	

Formação da gota de petróleo durante o teste e (c) Gota desprendida da ponta da agulha e depositada na superfície da resina para a medição dos ângulos de contato.....	57
<b>Figura 21</b> Micrografias das amostras de resina EPÓXI curadas em temperaturas diferentes. Ampliação: 500 vezes. Escala: 40µm.....	59
<b>Figura 22</b> Micrografias das amostras de resina EPÓXI - M curadas em temperaturas diferentes. Ampliação: 500 vezes. Escala: 40µm.....	60
<b>Figura 23</b> Micrografias das amostras do tubo API 5L Grau B. Ampliação: 500 vezes Escala: 40µm.....	61
<b>Figura 24</b> Amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI – M com as respectivas temperaturas de cura. ....	62
<b>Figura 25</b> Amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI – M com as respectivas temperaturas de cura, apresentando transparência, translucidez e opacidade, com relação à transmitância da luz, na visualização da imagem de uma letra <b>X</b> impressa na folha de papel.....	62
<b>Figura 26</b> Dureza média (HV) das resinas em relação as suas temperaturas de cura.....	65
<b>Figura 27</b> Espectros da resina EPÓXI nas temperaturas de cura de 100, 120 e 140 °C.....	66
<b>Figura 28</b> Espectros da resina EPÓXI - M nas temperaturas de cura de 100, 120 e 140 °C.....	66
<b>Figura 29</b> Curvas de DSC da resina EPÓXI e EPÓXI – M [Meansfield, 2007]. ....	68
<b>Figura 30</b> Tensões Interfaciais Estáticas entre o petróleo parafínico e as resinas EPÓXI e EPÓXI – M. ....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Composição elementar média do petróleo .....	22
<b>Tabela 2</b>	Propriedades típicas da resina epóxi DGEBA. ....	34
<b>Tabela 3</b>	Dados característicos da resina Araldite GY 279. ....	43
<b>Tabela 4</b>	Valores em percentuais dos elementos da composição química do Tubo API 5L Grau B.....	44
<b>Tabela 5</b>	Dados referentes às propriedades do petróleo do poço 7-PIR- 244D- AL.....	58
<b>Tabela 6</b>	Dados da micro dureza da resina EPÓXI.....	69
<b>Tabela 7</b>	Dados da micro dureza da resina EPÓXI - M.....	69
<b>Tabela 8</b>	Dados da Tensão Interfacial do tubo API 5L Grau B.....	76
<b>Tabela 9</b>	Dados da Tensão Interfacial da resina EPÓXI.....	76
<b>Tabela 10</b>	Dados da Tensão Interfacial da resina EPÓXI - M.....	77
<b>Tabela 11</b>	Resumo dos resultados das resinas EPÓXI e EPÓXI - M.....	78

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**7-PIR-244D-AL:** poço exploratório do campo de Pilar com a numeração 244, do tipo Direcional e no estado de Alagoas.

**1-PIR-1-AL:** poço pioneiro do campo de Pilar com a numeração 1, do tipo vertical e no estado de Alagoas.

**DGEBA:** resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A.

**PETROBRAS:** Petróleo Brasileiro S.A..

**UN – SEAL:** Unidade de Negócios de Sergipe e Alagoas.

**UFS:** Universidade Federal de Sergipe.

**UNIT:** Universidade Tiradentes.

**BSW:** Basic Sediment Water.

**ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas.

**NBR:** Norma Brasileira.

**UFBA:** Universidade Federal da Bahia.

**DSC:** Differential Scanning Calorimeter.

**TG:** Temperatura de Transição Vítrea.

**API:** American Petroleum Institute.

**ASTM:** American Society for Testing and Materials.

**PVC:** Poli (cloreto de vinila).

**GR:** Grau.

**TIAC:** Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais.

**DIN:** Deutsches Institut für Normung.

**HB:** Dureza Brinell.

**HV:** Dureza Vickers.

## LISTA DE SÍMBOLOS

**°API:** grau API.

**°F:** grau fahrenheit.

**mg:** miligrama.

**% p/p:** porcentagem de partículas por partes.

**g:** grama.

**°C:** grau Celsius.

**Km<sup>2</sup>:** quilômetro quadrado.

**Km:** quilômetro.

**<:** menor do que.

**%:** porcentagem.

**N/m:** newton por metro.

**J/m<sup>2</sup>:** joule por metro quadrado.

**$\sigma_s$ :** energia de superfície do sólido.

**$\sigma_L$ :** tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor.

**$\sigma_{SL}$ :** energia da interface do sólido – líquido.

**cos  $\theta$ :** cosseno de teta.

**W:** trabalho.

**mPa.s:** milipascal-segundo.

**s:** segundo.

**g/cm<sup>3</sup>:** grama por centímetro cúbico.

**$\leq$ :** menor ou igual do que.

**$\geq$ :** maior ou igual do que.

**eq/Kg:** equivalente por quilograma.

**g/eq:** grama por equivalente.

**mm:** milímetro.

**HB:** dureza Brinell.

**HV:** dureza Vickers.

**Kgf:** quilograma força.

**rpm:** rotações por minuto.

**kgf/cm<sup>2</sup>:** quilograma força por centímetro quadrado.

**$\mu$** : micro.

**min**: minuto.

**$^{\circ}\text{C}/\text{min}$** : grau Celsius por minuto.

**nm**: nonometro.

**mW**: miliwatt.

**$\mu\text{m}$** : micrometro.

**$\approx$** : aproximadamente.

**$\text{cm}^{-1}$** : inverso do centímetro ou centímetro à menos um.

**$\text{g}/\text{cm}/1\text{s}$** : grama por centímetro por 1 segundo.

**mL**: mililitro.

**$\text{Kg}/\text{m}^3$** : quilograma por metro cúbico.

**mN**: milinewton.

**$^{\circ}$** : grau.

**$\text{mg}/\text{l}$** : miligrama por litro.

**cp**: centipoise.

**$\text{mN}/\text{m}$** : milinewton por metro.

**KOH**: hidróxido de potássio.

**$\nu_0$** : frequência.

**$+\nu_r$  e  $-\nu_r$** : frequências Raman.

**h**: Constante de Planck.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1	Produção de petróleo .....	20
2.1.1	Origem, tipos e particularidades.....	20
2.1.2	Problemas de escoamento do petróleo em dutos .....	24
2.1.3	Informações do campo de Pilar, na bacia de Alagoas .....	25
2.2	Fenômenos interfaciais .....	28
2.2.1	Tensão Interfacial.....	28
2.2.2	Tensão interfacial Estática (Ângulo de contato).....	30
2.3	Resina epóxi.....	33
2.3.1	Definições e características .....	33
2.3.2	Agentes de cura .....	34
2.4	Técnicas experimentais.....	36
2.4.1	- Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	36
2.4.2	- Espectroscopia RAMAN.....	38
2.4.3	- Micro dureza Vickers.....	39
2.4.4	- Medição de Ângulo de Contato segundo o método da Gota Pendente .....	39
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>42</b>
3.1	Objetivo geral .....	42
3.2	Objetivos específicos .....	42
<b>4</b>	<b>MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
4.1	Preparar e confeccionar amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI - M.....	43
4.1.1	- Método de preparação das amostras.....	43
4.2	Análises metalográfica da superfície do material do duto e microscópica das superfícies das resinas .....	44
4.2.1	- Análise da composição química do material do tubo .....	44
4.2.2	- Seleção do corpo de prova .....	45
4.2.3	- Limpeza do corpo de prova.....	46
4.2.4	- Amostra para medição da dureza do material .....	46
4.2.5	- Amostras para ensaio metalográfico.....	46
4.2.6	- Preparação das amostras para o ensaio metalográfico .....	47
4.2.7	- Lixamento e polimento.....	47

4.2.8	- Ataque químico .....	48
4.2.9	- Preparação das amostras das resinas para o ensaio microscópico da superfície .....	48
4.3	Caracterização das resinas (EPÓXI e EPÓXI - M) por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry) .....	48
4.3.1	- Método de preparação e análise das amostras .....	48
4.4	Caracterização das resinas (EPÓXI e EPÓXI - M) por Espectroscopia RAMAN.....	49
4.4.1	- Método de preparação e análise das amostras .....	49
4.5	Caracterização do petróleo extraído do poço petrolífero da bacia Sergipe/Alagoas.....	50
4.5.1	- Viscosidade.....	50
4.5.2	- Densidade e grau API .....	50
4.5.3	- Salinidade .....	51
4.5.4	- Percentual de BSW – BASIC SEDIMENT WATER.....	53
4.5.5	- Ponto de Fulgor .....	53
4.5.6	- Ponto de Fluidez .....	54
4.6	Determinação da micro dureza das superfícies das resinas EPÓXI e EPÓXI – M.....	55
4.6.1	- Método de preparação e análise das amostras .....	55
4.7	Determinações da tensão interfacial estática entre o petróleo e as superfícies das resinas. (EPÓXI e EPÓXI - M) e o tubo API 5L GR B.....	56
4.7.1	- Método de preparação e análise das amostras .....	56
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
5.1	Dados das análises do petróleo .....	58
5.2	Micrografia das superfícies do material do tubo e das resinas EPÓXI e EPÓXI – M.....	59
5.3	Caracterização qualitativa da transmitância na faixa da luz visível das resinas EPÓXI e EPÓXI - M.....	67
5.4	Dados das micro durezas superficiais.....	64
5.5	Dados dos espectros RAMAN.....	66
5.6	Dados da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
5.7	Dados das Tensões Interfaciais Estáticas.....	70
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de problemas que envolvem fenômenos de superfície, nos quais diferentes fluidos podem interagir com substratos sólidos, sempre foi assunto de grande interesse científico e econômico. A importância do estudo desses fenômenos é revelada por muitos processos tecnológicos que envolvem a aplicação direta de fluidos sobre diferentes tipos de superfícies. Dentre estes, pode-se citar algumas das áreas que englobam o uso de tintas, pesticidas, lubrificantes, detergentes, recuperação de petróleo e revestimentos por filmes finos.

Em nosso trabalho científico estaremos considerando como fluido o petróleo (do latim *petra* = rocha e *oleum* = óleo), que é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontrados em estado sólido, líquido e gasoso a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas. O petróleo tanto pode aparecer em uma única fase como pode se apresentar em mais de uma fase em equilíbrio [Rosa *et al.*, 2006].

Na indústria petrolífera, o fluido referente ao petróleo faz parte do contexto desde a sua formação na rocha geradora deste hidrocarboneto, atingindo em seguida a sua saída do poço até os estágios de produção, transporte, refino, através de inúmeros equipamentos; como também durante a utilização de seus derivados em diversas áreas tecnológicas, tendo, dentre estas, a de geração de energia como sendo a de maior demanda desde a sua descoberta até os dias atuais [Yangming *et al.*, 2003].

O petróleo é um sistema químico bastante complexo, contendo muitos compostos individuais, desde alcanos de baixo peso molecular (metano, etano, propano e butano) até hidrocarbonetos mais complexos, de alto peso molecular ( $C_{20+}$ ). Além desses, outros compostos orgânicos e inorgânicos podem estar presentes no óleo cru, tais como resinas e aromáticos. As parafinas por sua vez, são componentes do petróleo constituídas de alcanos, de fórmula molecular  $C_nH_{2n+2}$ , onde  $n$  é o número de carbonos presentes na molécula [Thomas *et al.*, 2001].

O tipo de petróleo com característica parafínica produzido no poço 7-PIR-244D-AL, o qual está localizado no campo produtor de Pilar no estado de Alagoas, apresenta valores de viscosidades, em relação a determinadas temperaturas,

maiores que outros petróleos também oriundos da Bacia Sedimentar de Sergipe e Alagoas .

A deposição de parafinas nas superfícies da parede interna dos dutos de petróleo é um dos problemas críticos encontrados pela indústria petrolífera. À medida que o óleo escoar pelo duto perde calor para o meio onde ele está localizado e, quando uma determinada temperatura crítica for atingida, as parafinas podem precipitar-se e depositar-se nesta superfície do duto. O acúmulo de material depositado pode ocasionar um aumento na pressão requerida de bombeamento, uma diminuição da vazão ou mesmo o bloqueio completo da linha com decorrentes perdas na produção e nos custos referentes às desobstruções.

A avaliação da tensão interfacial estática entre este tipo de petróleo parafínico e a superfície da resina EPÓXI comercialmente denominada DGEBA, como também com a resina epóxi modificada (EPÓXI – M), permitirá a geração de resultados através desta grandeza que mede a resistência ao aumento da superfície. A tensão superficial é definida como o trabalho necessário para criar uma nova superfície de tamanho unitário, numa interface específica entre o fluido do petróleo e a superfície da resina. Para tal, a tensão interfacial estática líquido-sólido é a consequência direta das forças de interação intramoleculares do petróleo com a superfície, e, por sua vez, deve ser minimizada para aumentar a eficiência no transporte do petróleo [Adamson, 1967] e [Netz e Ortega, 2002].

Polímeros é uma palavra originária do grego que significa: *poli* (muitos) e *meros* (partes). São macromoléculas formadas por moléculas pequenas (*monômeros*) que se ligam por meio de uma reação denominada *polimerização*. Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Dentre os vários polímeros naturais podemos citar a celulose (plantas), caseína (proteína do leite), látex natural e seda. São exemplos de polímeros sintéticos o PVC, o nylon e acrílico. Com relação ao tipo de reação de polimerização, os polímeros sintéticos são classificados basicamente em dois grupos: de adição e de condensação. Os polímeros de adição são formados por monômeros iguais que apresentam pelo menos uma dupla ligação a qual é rompida para que ocorra a reação de adição. Como exemplo tem a formação de um polímero muito empregado em tubulações de água, o policloreto de vinila – PVC. Os polímeros de condensação são formados geralmente pela reação entre dois monômeros iguais ou diferentes, com eliminação de moléculas pequenas, por exemplo, água. O nylon 66 é um exemplo de polímero de condensação. Quanto à

fusibilidade, os polímeros sintéticos, podem ser classificados em termoplásticos (podem ser fundidos por aquecimento e solidificados por resfriamento) e termorrígidos (infusíveis e insolúveis, não permitem reprocessamento) [Canevarolo, 2004].

Resinas epóxi são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos, amplamente utilizados para aplicações adesivas e estruturais. Resinas epóxi lineares são convertidas durante a cura em um sistema termorrígido. Tais reações químicas causam uma mudança no estado físico da resina, partindo de um líquido viscoso para um gel e chegando a um material vitrificado. As resinas epóxi são de fácil processamento antes da cura completa, e elas apresentam excelentes propriedades após a cura, tais como alta tensão de ruptura e módulo de Young, resistência térmica e química e estabilidade dimensional. São materiais poliméricos caracterizados pela presença de pelo menos dois anéis de três membros (um oxigênio e dois carbonos) conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi [Mark *et al*, 1986].

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado reação de cura pela ação de endurecedores (agentes de cura). A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como às altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final [McDermott, 1990]. Tomando-se como referência essas propriedades mencionadas com relação às resinas, objetivamos que a sua superfície apresente tensões interfaciais com valores menores no que se refere à resina EPÓXI – M do que na DGEBA, quando em contato na sua superfície com o petróleo parafínico.

O revestimento com resina epóxi nas tubulações industriais e equipamentos em especial na indústria petrolífera, tem tido grande aplicabilidade com relação às necessidades de transporte do fluido do petróleo bombeado através dos mesmos, principalmente nos aspectos referentes aos controles de parâmetros operacionais e de segurança destes sistemas. Pode-se ter ainda a possibilidade de aplicar na prática os conhecimentos adquiridos, como também nos projetos de novos sistemas de plantas de tubulações que possuam produtos com considerável teor de parafina em sua composição, objetivando um melhor desempenho quanto ao escoamento do fluido.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 *Produção de petróleo*

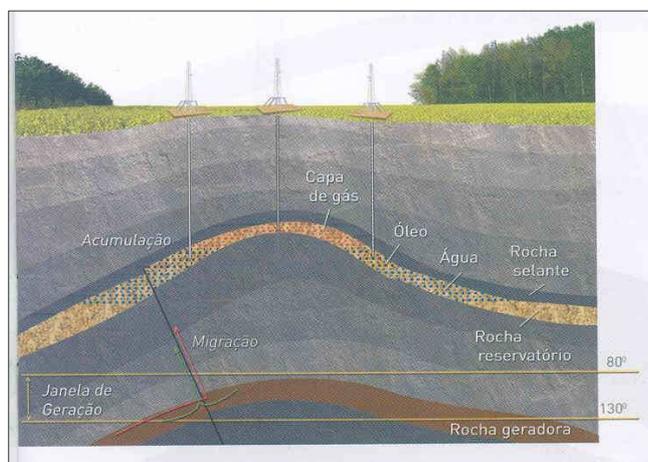
#### 2.1.1 *Origem, tipos e particularidades*

O petróleo, este fluido também conhecido como “ouro negro”, já vem tendo presença na vida humana desde os tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram montados com asfalto, enquanto que os fenícios utilizavam largamente o betume para efetuar a calefação de embarcações. Os egípcios usaram este produto na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides. Já os romanos lançaram mão do mesmo para fins bélicos. Por sua vez, no Mundo Moderno, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes de cerâmica, enquanto civilizações como os incas, os maias e outras mais antigas, também já estavam familiarizados com o petróleo, e, dele se aproveitavam para diversos fins. Este produto oleoso e de grande monta para a humanidade, era retirado de exsudações naturais encontradas em todos os continentes da terra [Thomas *et al*, 2001].

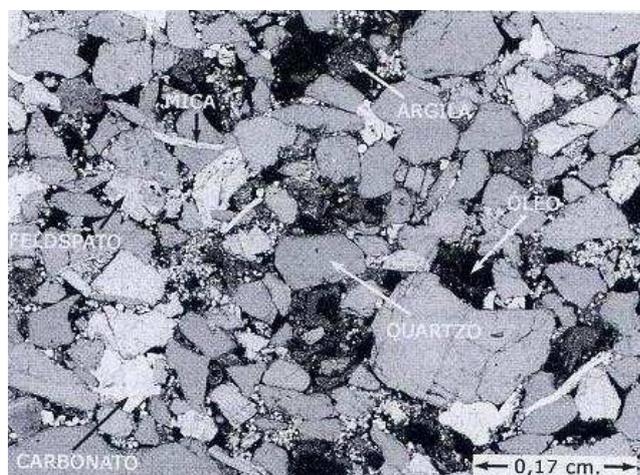
Conforme relata Thomas, para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica. Existem 3 tipos de migração:

- Migração primária – É a expulsão do petróleo da rocha geradora. Uma explicação aceita é a expulsão da água das rochas geradoras, que levaria consigo o petróleo durante o processo de compactação. Outra explicação estaria no microfraturamento das rochas geradoras. Isto explicaria o entendimento do fluxo através do meio de baixíssima permeabilidade, como as rochas argilosas (folhelhos).
- Migração secundária – É o percurso ao longo de uma rocha porosa e permeável até ser interceptado e contido por uma armadilha geológica.
- Migração terciária – A não contenção do petróleo em sua migração, permitiria seu percurso continuado em buscas de zonas de menor pressão, até se

perder através de exsudações, oxidação e degradação bacteriana na superfície [Thomas *et al*, 2001].



**Figura 1** Esquema de migração do petróleo nas formações Geológicas [Petrobras, 2009].



**Figura 2** Micrografia de uma rocha reservatório contendo Óleo [Petrobras].

O petróleo é um óleo natural fóssil, não renovável, resultado da decomposição de produto orgânico soterrado durante milhões de anos e submetidos a pressões e temperaturas elevadas. Basicamente, é uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) e hetero-compostos (não-hidrocarbonetos) [Petrobras, 2009].

Porém segundo a definição da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), tem-se o petróleo como:

“Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser extraída em estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo”.

Pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais são encontrados nessa mistura coloidal. A Tabela 1 exhibe a composição elementar média do petróleo. Mesmo com uma faixa razoavelmente estreita de variação da composição, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas destes hidrocarbonetos são muito grandes [Speight, 1999] e [Farah, 2000].

**Tabela 1** Composição elementar média do petróleo [Speight, 1999] e [Farah, 2000].

<b>ELEMENTO</b>	<b>PORCENTAGEM EM PESO</b>
Carbono	83,00 – 87,00
Hidrogênio	11,00 – 14,00
Enxofre	0,06 – 8,00
Nitrogênio	0,11 – 1,70
Oxigênio	menor que 0,5
Metais (Fe, Ni, V, etc)	menor que 0,3

Devido à sua composição extremamente complexa, a caracterização individual de cada componente não é possível. Usualmente, o petróleo é caracterizado segundo um conjunto de propriedades de interesse. São comuns as seguintes classificações:

- Segundo a família predominante dos hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos);
- Pelo rendimento em derivados (curva de ponto de ebulição verdadeiro - PEV);
- Pela densidade em escala API (American Petroleum Institute), definida como:

$${}^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{60/60}} - 131,5 \quad (1.1)$$

Onde  $d_{60/60}$  é a densidade relativa do petróleo a 60 °F.

- Pelo ponto de fluidez (superiores ou inferiores à temperatura ambiente);
- Pelo valor da acidez naftênica (acima ou abaixo de 0,5 mg KOH/g petróleo necessários para neutralização da acidez);
- Pelo teor de enxofre total (menores ou maiores que 1 % p/p);
- Pelo fator de caracterização de Watson (diagrama de Watson de densidade versus ponto de ebulição);
- Pelo Índice de Huang (baseado no índice de refração);
- Pela análise de SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).

Esta última classificação é baseada na polaridade e solubilidade relativa de grupos de hidrocarbonetos em diferentes solventes e diferentes condições. Cromatografia líquida de alto desempenho (*HPLC – High Performance Liquid Chromatography*) é normalmente usada para o fracionamento nestas famílias. Diferentes proporções destes grupos causam propriedades diferentes dos petróleos.

Por conseguinte, em acordo com o *American Petroleum Institute* (API), definimos e classificamos os hidrocarbonetos através das seguintes considerações:

**HIDROCARBONETOS** - São compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com a sua estrutura podem ser classificados como:

**Saturados**, denominados de alcanos ou parafinas (carbonos unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não): Hidrocarbonetos parafínicos normais; parafínicos ramificados; parafínicos cíclicos (naftênicos).

**Insaturados** ou olefinas (apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono).

**Aromáticos** ou arenos (apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura).

**NÃO HIDROCARBONETOS** - Constituintes que possuem compostos como enxofre, nitrogênio e metais, e são considerados impurezas como:

- Compostos Sulfurados (enxofre),

- Compostos Nitrogenados,
- Compostos Oxigenados,
- Resinas e Asfaltenos,
- Compostos Metálicos.

### 2.1.2 Problemas de escoamento do petróleo em dutos

O petróleo do tipo parafínico é considerado de importância fundamental, devido ao seu largo emprego industrial, diante do uso de um dos seus derivados denominado parafina. No entanto, descreveremos a seguir algumas particularidades e considerações observadas por técnicos e pesquisadores da indústria petrolífera, sobre este tipo de fluido desde o seu comportamento no reservatório, até o seu escoamento nos dutos transportadores.

Segundo Córdoba e Schall, os componentes de alto peso molecular, com cadeias de 20 ou mais carbonos, podem precipitar como ceras parafínicas quando o óleo é resfriado das temperaturas de reservatório para as temperaturas das tubulações, sendo responsáveis por muitos problemas enfrentados durante a produção, o transporte e o processamento do óleo. O teor dessa fração pesada numa mistura de petróleo é conhecido na indústria como *teor de parafina* [Córdoba e Schall, 2001].

Um exemplo bastante comum de operação onde esse processo de resfriamento pode ser desenvolvido é o escoamento de um óleo que contenha uma fração pesada, em oleoduto. Para ser transferida, geralmente a mistura é colocada a uma temperatura na qual é assegurado o bombeio, na fase líquida. Entretanto, freqüentemente a mistura escoar por dutos que estão sujeitos às temperaturas com valores mais baixos que as determinadas pelo projeto, e, por não possuírem um isolamento térmico adequado que evite a redução da temperatura de escoamento para valores abaixo da projetada, ocorre o fenômeno de parafinação em oleodutos, linhas de escoamento e *risers* de produção, que é associado ao desequilíbrio termodinâmico ao qual o petróleo é submetido durante o escoamento [Rocha *et al.*, 2000].



**Figura 3** Limpeza de tubo condutor de petróleo com obstrução da seção interna por depósito de produto parafínico [Petrobras, 2009].

Nas condições de temperatura e pressão nas quais o óleo é encontrado no reservatório, os constituintes que o compõem estão em equilíbrio termodinâmico, alcançado no tempo geológico, permanecendo as parafinas de alto peso molecular como constituintes solúveis, juntamente com frações mais leves. Quando o óleo é retirado do reservatório, geralmente com altas temperaturas (maiores que 60 °C), flui na tubulação de produção que o leva para as estações coletoras ou tanques próximos da locação do poço produtor. Durante esse processo, sua energia interna é diminuída devido à perda de calor sofrida para as vizinhanças, como o solo ou o ar do meio ambiente [Misra *et al.*, 1994].

A solubilidade de parafinas é uma função decrescente da temperatura, e por isso, ao atingir certa temperatura, começa a haver formação de cristais e depósitos ou gel dentro do sistema. Esta temperatura é chamada de Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais (TIAC) e é característica de cada petróleo. A cristalização é o processo pelo qual uma mistura sólida ordenada é produzida a partir de uma fase desordenada, tal como o óleo cru [Misra *et al.*, 1994].

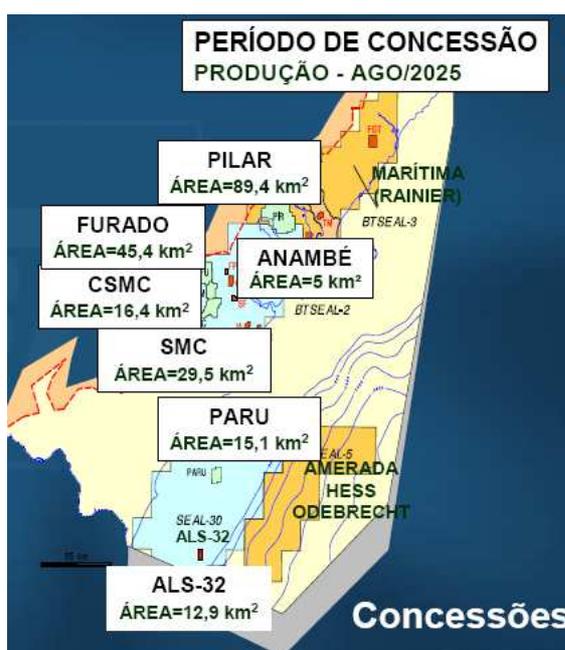
### 2.1.3 *Informações do campo de Pilar, na bacia de Alagoas*

O petróleo utilizado em nossos experimentos é classificado como parafínico, e foi captado do poço terrestre produtor no campo de Pilar, denominado

7-PIR-244D-AL (ver Figura 6), localizado no estado de Alagoas, conforme apresentado nas Figuras 4 e 5, seguintes [Petrobras, 2009]:



**Figura 4** Localização do Campo e Ativo de Produção de Alagoas [Petrobras].



**Figura 5** Localização dos Campos de Produção de Alagoas [Petrobras].



**Figura 6** Poço 7-PIR-244D-AL [Petrobras].

O campo de Pilar, cuja área de concessão é de 89,4 km<sup>2</sup>, faz parte da bacia de Sergipe-Alagoas e está localizado 20 km a oeste da cidade de Maceió, capital do estado de Alagoas, fazendo parte da área dos municípios de Marechal Deodoro, Pilar, Satuba e Rio Largo. Há duas formas de acesso ao campo a partir de Maceió: através da BR-101 passando pela cidade de Satuba, em direção a Aracaju ou via Pólo Cloroquímico de Alagoas (AL-101) em direção ao litoral sul de Maceió. O campo foi descoberto em 1981 com a perfuração do poço 1-PIR-1-AL, descobridor de gás na formação Penedo [Petrobras, 2009].

O óleo de Pilar apresenta uma densidade média de 39 °API a 20 °C e viscosidade de 1 cp (200°F). O ponto de fluidez varia de 15 a 33°C. A relação hidrocarbonetos parafínicos/aromáticos é cerca de 12. O teor de asfaltenos é baixo (<1%), assim como o índice de acidez (<1%). A salinidade da água de formação e a pressão original dos reservatórios variam muito em decorrência do alto grau de compartimentação dos reservatórios e da grande variação de profundidade [Petrobras, 2009].

## 2.2 *Fenômenos interfaciais*

### 2.2.1 *Tensão Interfacial*

A tensão superficial surge nos líquidos como resultado do desequilíbrio entre as forças agindo sobre as moléculas da superfície em relação às moléculas do líquido que se encontram no interior da solução. As moléculas de qualquer líquido localizadas na interfase líquido-ar realizam um número menor de interações intermoleculares comparadas com as moléculas que se encontram no interior do líquido. A força resultante que atrai as moléculas da superfície de um líquido para o seu interior torna-se o principal obstáculo para a formação de bolhas, gotas e para a nucleação de cristais em líquidos. Como estas forças de coesão tendem a diminuir a área superficial ocupada pelo líquido, observamos freqüentemente gotas adotarem a forma esférica. Pela mesma razão ocorre a formação de meniscos, e, a conseqüente diferença de pressões através de superfícies curvas, ocasiona o efeito denominado capilaridade. A esta força que atua na superfície dos líquidos dá-se o nome de tensão superficial e, geralmente, quantifica-se a mesma denominando-se o trabalho necessário para aumentar a área superficial [Adamson, 1967].

Em muitos campos da produção industrial, são comuns etapas de processamento que incluem o umedecimento de uma fase sólida. Existem muitos exemplos conhecidos tais como imprimir, pintar, borrifar, soldar. Geralmente estes são processos onde são geradas novas interfaces.

Tensão superficial pode ser observada em sistemas que consistem de duas ou mais fases. Uma fase é uma área restrita por superfícies que não tem alteração descontinuada significativa de qualquer parâmetro físico como a densidade ou sua composição. Cada fase consiste de um ou mais componentes. As últimas são chamadas fases mistas. O contato entre duas fases vizinhas somente existe nas bordas das fases. Existem fases gasosas, líquidas e sólidas, sendo possíveis as seguintes interfaces.

- Líquido / Gás (por exemplo, Petróleo / Gás Natural).
- Líquido / Líquido (por exemplo, Água Produzida / Petróleo).

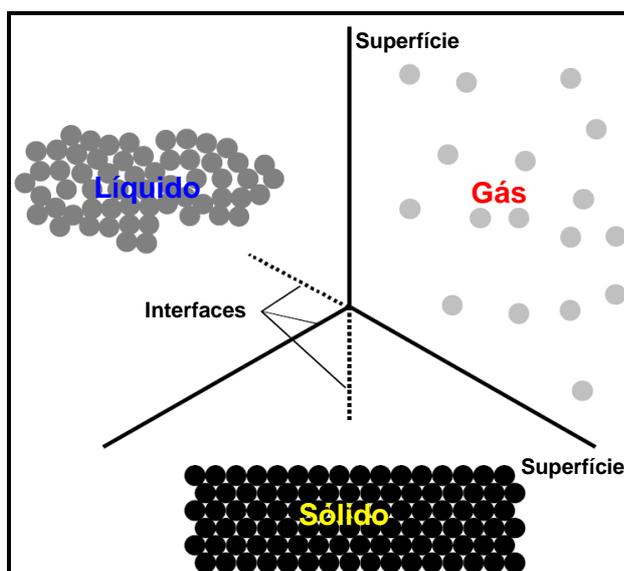
- Sólido / Líquido (por exemplo, Revestimento Epóxi / Petróleo).
- Sólido / Sólido (por exemplo, Revestimento Epóxi / Aço).
- Sólido / Gás (por exemplo, Revestimento Epóxi / Gás Natural).

As definições geralmente empregadas são as seguintes:

“Superfície” é usada quando se considera a fase divisória entre um gás e um líquido ou um sólido.

“Interface” é o termo usado quando se considera a fase divisória entre líquidos, sólidos, ou um líquido e um sólido.

Não existem interfaces entre gases, geralmente são miscíveis em qualquer concentração.



**Figura 7** Apresentação esquemática dos cinco limites de fases possíveis.

O símbolo  $\sigma$  serve para representar a tensão interfacial (ou superficial) e é igual ao trabalho reversível necessário para aumentar a interface. Sua dimensão é N/m, o que é formalmente equivalente à energia interfacial ( $J/m^2$ ). Ambos os termos muitas vezes são equiparados, o que a rigor somente é verdadeiro sob condições isotermiais sendo permitido para corpos sólidos quando a energia mecânica de mudanças estruturais for desprezível [Adamson, 1967].

Assim, com uma interface entre duas fases condensadas,  $\sigma$  é chamada tensão interfacial, com uma interface entre uma fase condensada e uma fase gasosa ou o vácuo é chamada de tensão superficial.

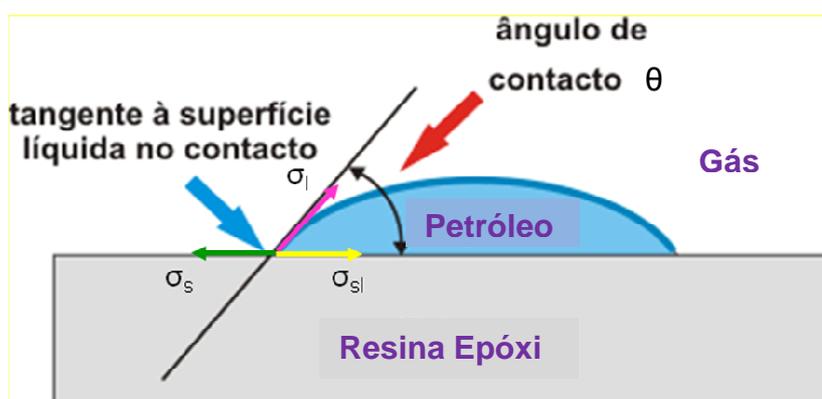
As tensões interfaciais são consequência direta das forças de interação intramoleculares.

As tensões superficiais ou interfaciais de líquidos podem ser medidas diretamente por métodos tensiométricos conhecidos como, por exemplo, o método da gota pendente.

Contudo, tensões superficiais de sólidos somente podem ser determinadas indiretamente. O método usado com maior frequência para determinar a tensão superficial de sólidos com baixa energia superficial (como plásticos) é a determinação dos dados do ângulo de molhabilidade.

### 2.2.2 Tensão interfacial Estática (Ângulo de contacto)

Conforme Netz, Ortega, Adamson, e Castellan, o ângulo de molhabilidade (também conhecido como ângulo de contato) entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida (ver Figura 8), depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, se forma um ângulo  $\theta$  de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor [Netz e Ortega, 2002], [Adamson, 1967] e [Castellan, 1986].



**Figura 8** Ângulo de contato  $\theta$  entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

Quando a gota se expande, como regra tem um ângulo de contato um pouco maior (ângulo de contato avançando) do que quando a gota fica menor (ângulo de contato se retraindo). A histerese do ângulo de contato como a diferença entre os ângulos de contato avançando e se retraindo é interpretada como uma seqüência de heterogeneidades geométricas e de energias superficiais do sólido. O ângulo de molhabilidade do líquido sobre o sólido se ajusta por si mesmo de modo que a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação para o estado de equilíbrio é descrita pela equação de Young:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (1.2)$$

onde  $\sigma_s$  e  $\sigma_l$  são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente;  $\sigma_{sl}$  é a energia da interface sólido – líquido e  $\theta$  é o ângulo de contato entre a gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

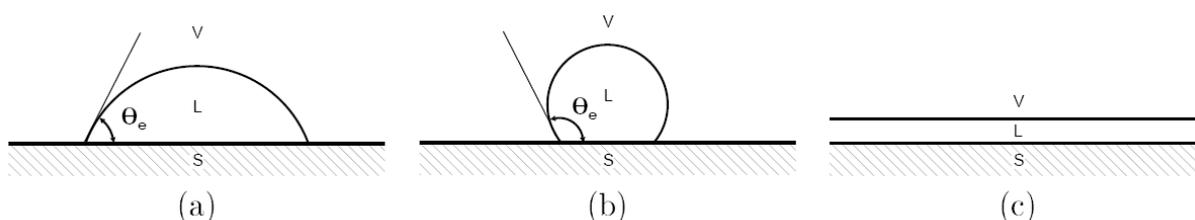
Se a gota deve ser removida novamente da superfície, a quantidade de energia que deverá ser despendida é aquela necessária para criar novamente as mesmas porções de superfície líquida e superfície sólida. Ao mesmo tempo é liberada a energia armazenada na interface entre líquido e sólido. O trabalho a ser feito é, portanto:

$$W = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (1.3)$$

Por comparação com a equação (1.2) o resultado deste trabalho, também chamado trabalho de adesão, é:

$$W_l = \sigma_l \cdot (1 + \cos \theta) \quad (1.4)$$

Da equação (1.4) pode ser visto que é necessário fazer trabalho toda vez que o processo de molhabilidade deve ser desfeito. Além disso, pode ser visto que ângulos de contato podem ser previstos quando o trabalho de adesão  $W$  pode ser calculado das propriedades conhecidas do líquido e do sólido.



**Figura 9** Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida.

Algumas configurações representando diferentes molhabilidades num sistema líquido (L) – vapor (V) – sólido (S) são esquematizadas na Figura 9. Estas configurações podem ser resumidas como:

- A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático menor que  $90^\circ$ . Nesta configuração a fase L é dita molhante;
- A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático maior que  $90^\circ$ . Nesta configuração a fase L é dita não-molhante;
- A gota se espalha completamente, recobrando toda a superfície e formando um filme fino do fluido molhante. Neste caso, presume-se que  $\theta_e = 0^\circ$ , ou no mínimo,  $\theta_e$  tende a  $0^\circ$ .

Valores mensuráveis da equação de Young são o ângulo de molhabilidade  $\theta$  e a tensão superficial do líquido  $\sigma_l$ . A tensão interfacial  $\sigma_{sl}$  entre a fase sólida e a fase líquida não pode ser medida. Portanto, somente a tensão da molhabilidade  $\sigma_s - \sigma_{sl}$  pode ser determinada exatamente de dados mensurados. Para determinar  $\sigma_s$  ou  $\sigma_{sl}$  deve se assumir um dos dois valores, geralmente  $\sigma_{sl}$  por que na maioria das vezes  $\sigma_s$  é o valor procurado.

Ângulos de contato de líquidos em superfícies poliméricas são utilizados para determinar a molhabilidade desses sólidos a partir do cálculo de suas tensões superficiais sólido-vapor. Apesar de a teoria ser baseada no equilíbrio de uma gota simétrica em uma superfície plana, horizontal, suave, homogênea e sólida, na prática é geralmente encontrada toda uma faixa experimentalmente acessível de ângulos de contato causando molhadura ou ângulo de contato de histerese (diferença entre o ângulo de avanço e de recuo no tempo). A razão é que ângulos de contato de superfícies poliméricas não são influenciados apenas pelas tensões superficiais de acordo com a equação de Young, mas também por outros fenômenos como rugosidade, heterogeneidade química, orientação molecular e solubilidade parcial do polímero (no caso de misturas poliméricas); e todos esses efeitos devem ser levados em consideração quando a medida de ângulo de contato for realizada [Van Oss, 1986].

## 2.3 Resina epóxi

### 2.3.1 Definições e características

Resinas epóxi são polímeros caracterizados pela presença de pelo menos dois anéis de três membros (Figura 10) conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi. [Mark *et al.* 1986]

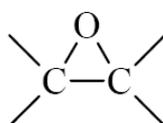


Figura 10 Grupo funcional epóxi.

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado reação de cura pela ação de endurecedores (agentes de cura). A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como em altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final [McDermott, 1990].

As resinas epóxi transformam-se em um sólido termorrígido tendo como ponto de partida o estado líquido. Logo, a viscosidade é um parâmetro de particular importância em resinas líquidas, pois, sendo função da temperatura, determina os parâmetros de processo [Mark *et al.* 1986].

Cerca de 90% da resina epóxi comercial é preparada a partir da reação do bisfenol - A (2, 2 - di (4' - hidroxifenil) propano) e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano). Essa reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol - A (DGEBA), tendo sua estrutura química representada na Figura 11.

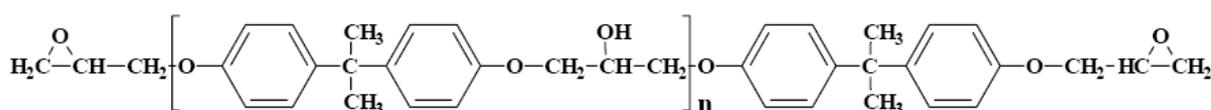


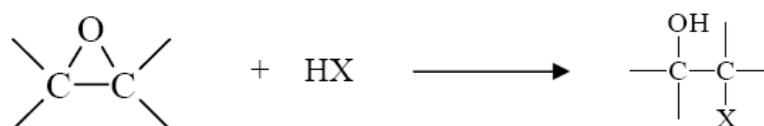
Figura 11 Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A.

O valor do grau de polimerização “n” é determinado pela razão dos reagentes. Se o valor de “n” situar-se entre 0 e 1 a resina epóxi é líquida. Quando “n” for maior que 2 a resina é sólida [Bauer, 1989].

As resinas epóxi são caracterizadas pela sua viscosidade, ponto de fusão, cor, número de hidroxilas, porcentagem de insaturação, distribuição de peso molecular e outros, por meio de procedimentos padronizados [Lee e Neville, 1967].

No caso de resinas líquidas, a viscosidade merece atenção especial, pois é dependente da temperatura, e a alteração em poucos graus pode produzir diferenças significativas nas características de processamento.

A quantidade de grupos epóxi é relatada denominada “equivalente epóxi” ou o “peso equivalente epóxi” e é definida como o peso da resina em gramas que contém um equivalente grama de epóxi. Este parâmetro é utilizado no cálculo da proporção de agente de cura necessário e pode ser determinado por análise de infravermelho ou por titulação com um grupo HX (Figura 12) [Lee e Neville, 1967].



**Figura 12** Determinação do equivalente epóxi por meio de titulação.

A Tabela 2 mostra algumas propriedades típicas da resina epóxi DGEBA.

**Tabela 2** Propriedades típicas da resina epóxi DGEBA [Mark *et al* 1986].

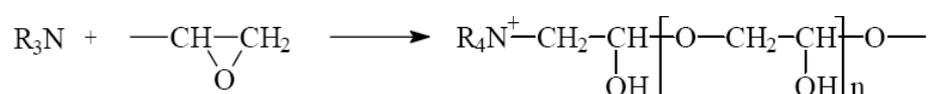
Peso Molecular Médio (Mw)	Equivalente Epóxi (EEW)	Faixa de Viscosidade (mPa.s) 25 °C
340	172 – 178	4000 – 6000
350	178 – 186	6500 – 9500
370	186 - 192	11000 - 15000

### 2.3.2 Agentes de cura

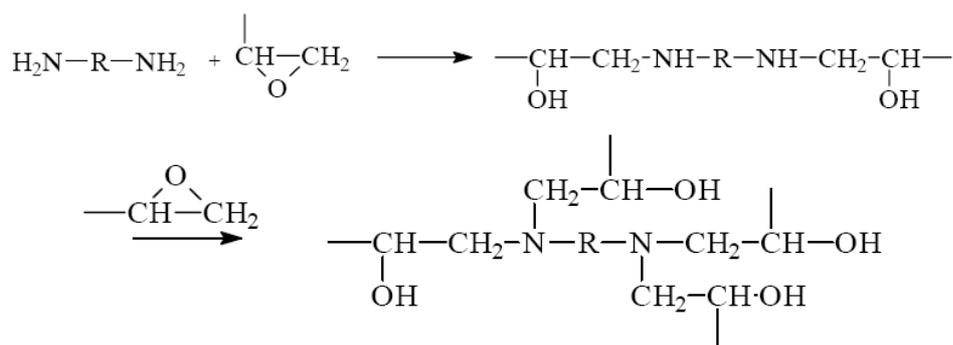
O excelente desempenho e propriedades dos sistemas epóxi são obtidos pela transformação da resina epóxi em sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis através da formação de ligações cruzadas durante a cura. Para isso, a resina epóxi é tratada com agentes de cura ou endurecedores. Esta escolha é

influenciada pelos métodos de processamento, condições de cura e propriedades físicas, químicas e térmicas desejadas.

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou coreativos. Os agentes de cura catalíticos funcionam como um iniciador para a homopolimerização da resina epóxi (Figura 13) enquanto que os agentes de cura coreativos atuam como um monômero no processo de polimerização (Figura 14). Os agentes de cura podem reagir com os grupos epóxi e os grupos hidroxilas pendentes na cadeia molecular da resina [Mark *et al.* 1986].



**Figura 13** Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura catalítico.



**Figura 14** Reação de cura entre os grupos epóxi e grupos amina.

O anel epóxi é susceptível a ataque por reagentes químicos com diferentes estruturas. Entretanto, os grupos mais importantes de agentes de cura coreativos são os que possuem átomos de hidrogênio ativos, exemplo: fenóis, alcoóis, aminas primárias e secundárias e ácidos carboxílicos. Curas catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis, exemplo: trialeto de boro; bases de Lewis, exemplo: aminas terciárias [Mark *et al.* 1986].

## 2.4 *Técnicas experimentais*

### 2.4.1 - *Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que usa a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R), segundo a equação ( $\Delta T = T_A - T_R$ ), enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de aumento da temperatura. O material e a referência são colocados em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas da amostra e da referência por meio do disco, com fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlada por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que  $\Delta T$ , em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico [Canevarolo, 2004].

A transição vítrea ( $T_g$ ) é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de plásticos e outros materiais amorfos ou semicristalinos. A  $T_g$  é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado flexível, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítrea. Abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da Transição Vítrea [Canevarolo, 2004].

Através da Figura 15, podemos observar os diversos métodos que são utilizados para a determinação da  $T_g$ , utilizando uma curva de DSC. Mencionaremos em seguida alguns dos métodos mais utilizados.

### Ponto Médio do sistema STAR

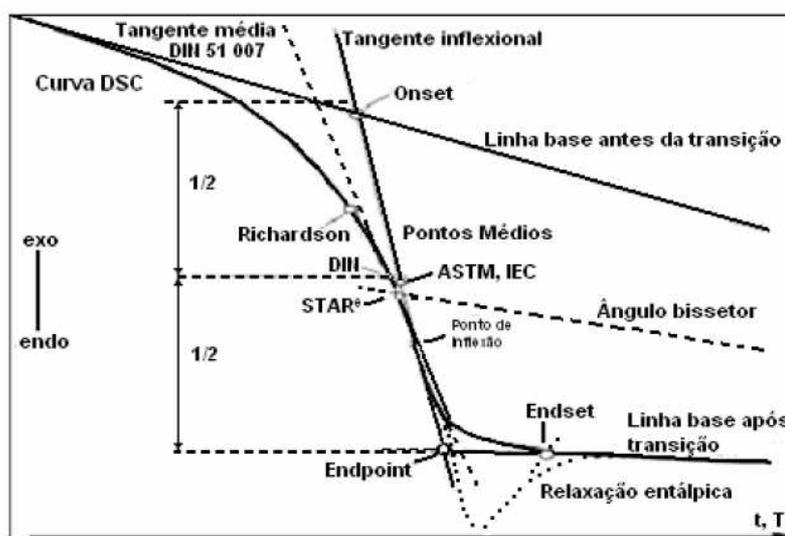
O ponto médio do sistema STAR é definido como o ponto de interseção da bissetriz do ângulo com a curva média. O ângulo é formado pela interseção das linhas bases antes e depois da transição.

### Ponto Médio ASTM (ASTM International Standards Worldwide)

O ponto médio ASTM é obtido pela interseção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau (“step”) e da tangente traçada pelo ponto de inflexão. A altura do degrau se define como a distância vertical entre o “Onset” e o “Endpoint”.

### Ponto Médio DIN (Deutsches Institut für Normung E.V)

O ponto médio DIN é definido como o ponto de interseção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau e da curva de medida. A altura do degrau é a distância vertical entre os pontos de interseção da tangente traçada pelo ponto médio e as linhas base da curva média, antes e depois da transição vítrea. A tangente do ponto médio determina de forma iterativa a  $T_g$ .



**Figura 15** Métodos para determinar a  $T_g$  numa curva de DSC [Canevarolo, 2004].

### 2.4.2 - Técnica de Espectroscopia RAMAN

O fenômeno causado pela interação radiação-matéria, que dá origem à técnica de espectroscopia Raman, se baseia em incidir um feixe de luz monocromática de frequência  $\nu_0$  sobre uma amostra, cujas características moleculares desejam-se determinar, e examinar a luz dispersada pela amostra. A maior parte da luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente, mas uma pequena fração apresenta uma variação de frequência, resultante da interação com a matéria. A luz que mantém a mesma frequência  $\nu_0$  que a luz incidente é chamada de dispersão de Rayleigh e não contém nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. A luz espalhada que apresenta frequências distintas em relação à radiação incidente é que proporciona informação sobre a composição molecular da amostra e é chamada de dispersão Raman [Skoog *at al*, 2002].

As novas frequências,  $+\nu_r$  e  $-\nu_r$ , são as frequências Raman, que são características da natureza química e do estado físico da amostra, sendo independentes da radiação incidente. As variações de frequência observadas no fenômeno de dispersão Raman são equivalentes a variações de energia.

Os íons e átomos ligados quimicamente para formar moléculas e redes cristalinas estão submetidos a constantes movimentos vibracionais e rotacionais. Essas oscilações ocorrem em frequências bem determinadas em função da massa das partículas e do comportamento dinâmico existente. Cada um dos movimentos vibracionais e rotacionais da molécula corresponderá a um valor determinado de energia molecular. Quando os fótons do feixe de luz incidente, com energia  $h\nu_0$  muito maior à diferença de energia entre dois níveis vibracionais ou rotacionais das moléculas, chocam com ela, a maior parte a atravessam, mas uma pequena fração é espalhada [Skoog *at al*, 2002].

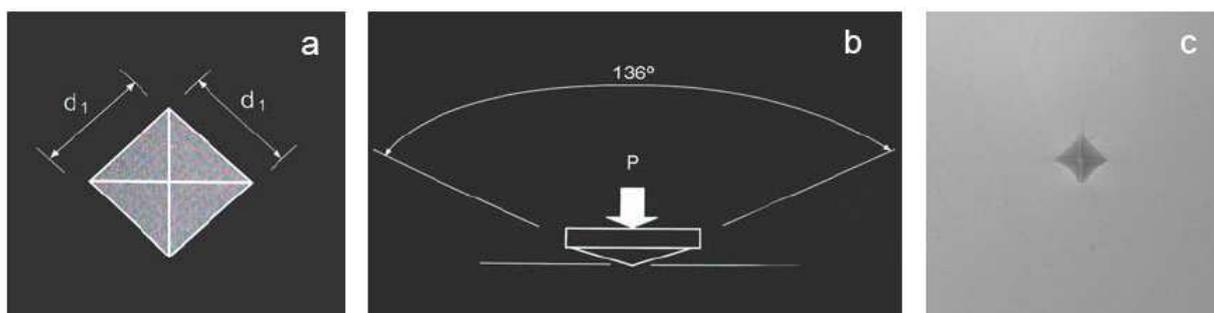
Esse espalhamento pode ser interpretado por meio do seguinte processo: o fóton incidente leva a molécula transitoriamente a um nível de energia vibracional ou rotacional superior não permitido, o qual a molécula abandona rapidamente para passar a um dos níveis de energia permitido emitindo um fóton. A frequência desse fóton dependerá do salto energético realizado pela molécula [Skoog *at al*, 2002].

Os deslocamentos de energia, observados em um experimento Raman, informam qual o espectro obtido na amostra e relatam quais elementos químicos presentes são encontrados no material analisado [Skoog *at al*, 2002].

A espectroscopia Raman é aplicada a análises quantitativas e qualitativas de materiais inorgânicos, orgânicos e biológicos (polímeros, cerâmicas, compósitos, vidros) [Skoog *at al*, 2002].

### 2.4.3 - Técnica de micro dureza Vickers

Este ensaio de dureza foi proposto em 1925 por Smith e Sandland. O indentador (penetrador) é uma pirâmide de diamante, de base quadrada, com um ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas (Figuras 16a, 16b e 16c). É utilizada carga com valor menor que 1 kgf, a qual produz uma impressão microscópica em forma de losango regular com a base quadrada.

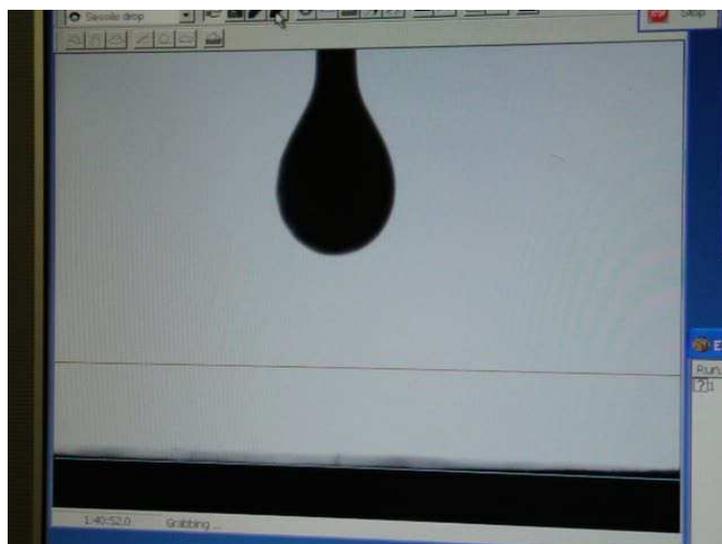


**Figura 16** a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação Vickers [Estrela, 2001].

### 2.4.4 - Técnica de medição de Ângulo de Contato segundo o método da Gota Pendente

O método da gota pendente é baseado na geração de uma gota bem formada, seu registro óptico e avaliação de seu contorno. Se a gota está em contato com o espaço gasoso circundante, pode ser determinada a tensão superficial do líquido que gera a gota com o gás do espaço gasoso. Se a fase adjacente é formada por um segundo líquido, a tensão interfacial existente entre os dois líquidos pode ser encontrada em se determinando o perfil da gota. O conhecimento da tensão superficial do líquido em relação à tensão superficial do sólido, como já considerado

na introdução, é um critério para fazer previsões referentes a processos de molhabilidade. Um critério muito crucial (especialmente também para adesão) é as porções polares e dispersas da tensão superficial ou interfacial de um líquido, como também para adesivos de contato não moldáveis, que são considerados como líquidos de alta viscosidade também em temperatura ambiente, onde pode ser assumida uma mobilidade molecular suficientemente grande. Se o adesivo e a superfície a ser colada têm a tensão superficial geral, igual ou muito similar, somente podem ser esperadas boas propriedades de colagem se a polaridade for aproximadamente a mesma. O conhecimento da polaridade fica menos importante quando as tensões superficiais gerais diferirem consideravelmente.



**Figura 17** Contorno de uma gota pendente.

O formato exterior da gota é determinado por duas forças. Por um lado, a ação da gravidade atua no comprimento da gota na direção vertical, pelo outro, a tensão superficial se esforça para manter a gota de forma esférica para minimizar sua superfície. Assim uma característica do estado de equilíbrio é a mudança da curvatura ao longo do contorno da gota. Este método, assim como todos aqueles que envolvem separação de duas superfícies, depende da suposição de que a circunferência multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém juntas as duas partes de uma coluna líquida. Quando esta força está equilibrada pelo peso da massa da porção inferior, a gota se desprende. Este equilíbrio de forças é descrito de um modo matemático, através da equação de Young-Laplace. Se o contorno da gota

é conhecido, a tensão superficial ou interfacial pode ser determinada resolvendo esta equação. A porção dispersa ou não polar da tensão superficial pode ser calculada em se medindo a tensão interfacial do líquido teste em relação a um líquido completamente não polar. A porção polar resulta da diferença entre a tensão superficial total e a porção dispersa.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivo geral*

Estudar as propriedades da tensão interfacial estática entre o petróleo parafínico e a superfície da resina epóxi.

#### 3.2 *Objetivos específicos*

- Caracterizar as propriedades físicas do petróleo como: densidade, viscosidade, grau API, salinidade, percentual de BSW, ponto de fulgor e ponto de fluidez;
- Preparar amostras com as resinas EPÓXI e EPÓXI - M;
- Caracterizar as propriedades típicas das resinas EPÓXI e EPÓXI - M através da espectroscopia Raman, da calorimetria exploratória diferencial (DSC), da transição vítrea ( $T_g$ ), da microscopia óptica da superfície e da micro dureza;
- Avaliar a tensão interfacial estática do petróleo com a superfície das resinas EPÓXI, EPÓXI - M e tubo de aço.

## 4 MÉTODOS

### 4.1 Preparar e confeccionar amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI - M

#### 4.1.1 - Método de preparação das amostras

A preparação da resina epóxi teve inicialmente a seleção dos elementos que compuseram a mistura da resina, como os produtos *Araldite GY 279* (resina) e o *Aradur 2963* (endurecedor), ambos fabricados pela HUNTSMAN.

**Tabela 3** Dados característicos da resina Araldite GY 279 [Huntsman, 2009].

PROPRIEDADES	VALORES
Aspecto (visual)	Líquido claro
Cor (ISO 5630-1)	≤ 2,00
Índice epóxi (ISO 3001)	4,80 – 5,15 [eq/Kg]
Equivalente epóxi (ISO 3001)	194 – 208 [g/eq]
Viscosidade a 25 °C (ISO 12058-1)	800 – 1500 [mPa.s]
Densidade a 25 °C (ISO 1675)	1,12 [g/cm <sup>3</sup> ]
Ponto de ignição (ISO 2719)	≥ 200 [°C]

A mistura da resina EPÓXI foi obtida na razão de partes por peso, pela adição em um Becker, na proporção de 100 gramas da Araldite GY 279 e 33 gramas do Aradur 2963, através de processo manual de agitação com um bastão de vidro, durante um intervalo de tempo de 15 minutos. Após a obtenção da mistura homogeneizada, foi feito o depósito da mesma sobre oito cubos confeccionados em uma matriz com placa de teflon de dimensão 76,00 mm x 25,90 mm x 0,11 mm. Então as amostras foram curadas durante 24 horas à temperatura de 25 °C. Posteriormente uma segunda cura foi realizada a temperaturas diferentes para cada amostra: 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C e 220 °C por um período de 8 horas em um forno do tipo mufla, no laboratório do Departamento de Física da UFS.

Entretanto, a resina EPÓXI - M detém reservas de informações técnicas, pelo fato de estar em processo para registro de patente no Instituto Nacional da

Propriedade Industrial – INPI, que é uma autarquia federal vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Assim, o processo de fabricação das amostras é semelhante ao da resina EPÓXI, diferenciando, pelo fato de que, durante a mistura dos componentes, foi adicionada uma substância com a finalidade de reduzir a aderência de moléculas orgânicas ou inorgânicas na superfície deste compósito polimérico.

#### **4.2 Análise metalográfica da superfície do material do duto e microscópica das superfícies das resinas**

O tubo de aço é referenciado pela Norma Internacional do *American Petroleum Institute* (API), que tem sua codificação como *API Specification 5L*, e menciona as considerações técnicas para *Tubos de Aço em Sistemas de Transporte de Petróleo e Gás Natural*. A análise metalográfica da superfície do material do tubo de condução do petróleo foi realizada em acordo com a norma ASTM - *Metallography and Microstructures/ Volume 9*.

##### **4.2.1 - Análise da composição química do material do tubo**

As análises químicas da amostra metálica do material do Tubo API 5L Grau B foram executadas pelo método de espectrometria de emissão óptica com utilização do espectrômetro de emissão óptica portátil de fabricação WAS/sonda UV PRO, no Laboratório de Corrosão e Materiais do Centro de Pesquisas da Petrobras - CENPES.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

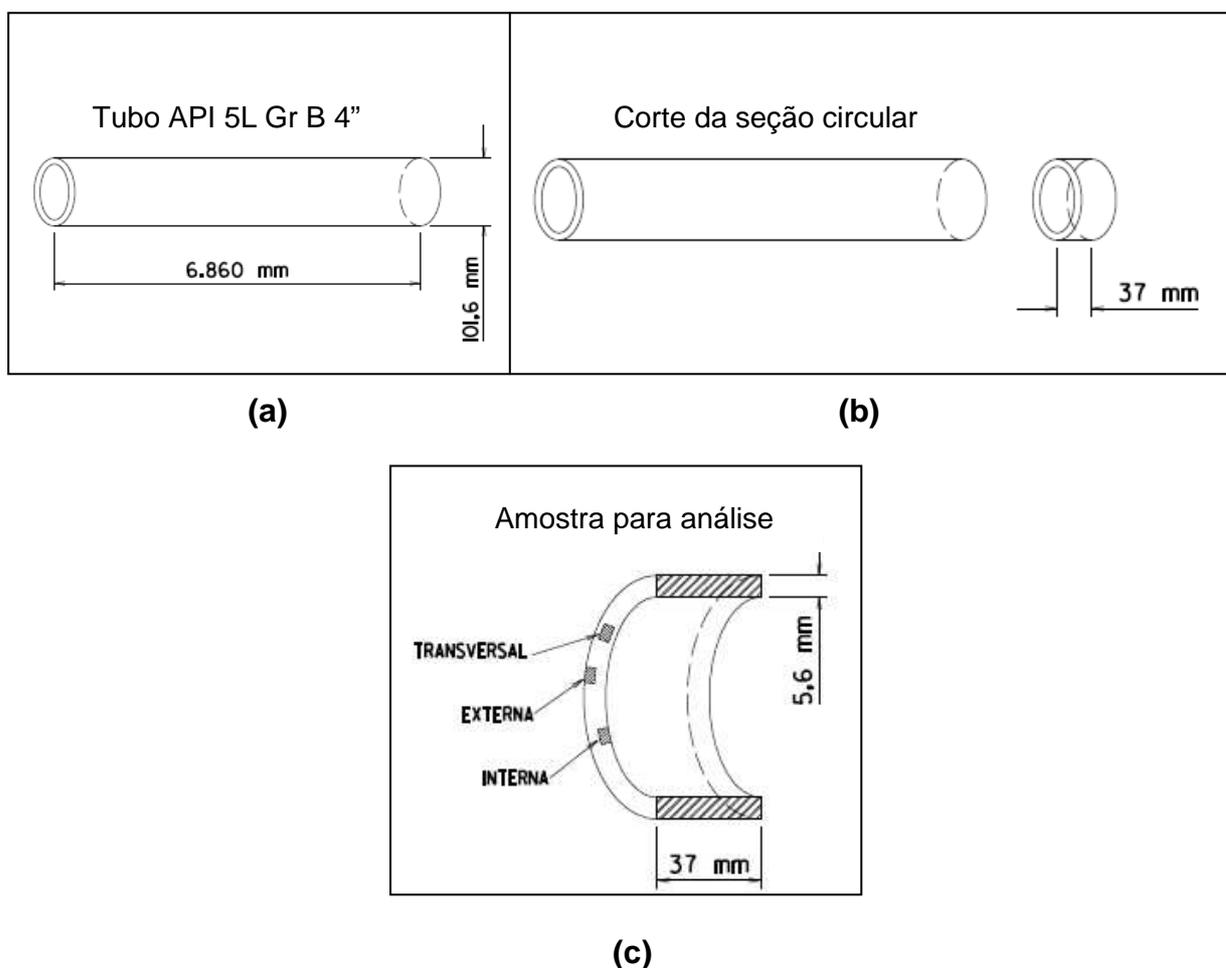
**Tabela 4** Valores em percentuais dos elementos da composição química do Tubo API 5L Grau B.

<b>MATERIAL</b>	<b>ELEMENTOS QUÍMICOS</b>									
API 5L	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Cr	Mo	Al
GRAU B	0,22	0,22	0,43	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,01	0,02

#### 4.2.2 - Seleção do corpo de prova

Foi analisada a seção de um tubo API 5L Gr B sem costura com comprimento de 6,86 metros (6.860 mm), diâmetro de 4 polegadas (101,60 mm) e espessura de 5,60 mm, conforme esquema da Figura 20. Também foi retirado um anel para análise e preparação dos corpos de prova de comprimento 37 mm, com uma serra automática de fita contínua do fabricante STARRET, modelo: ST 3420, com serra de 8 dpp (dentes por polegadas), com velocidade lenta.

A análise metalográfica das ligas envolveu as seguintes etapas: embutimento, lixamento, polimento, ataque químico e análise por microscopia óptica, tendo sido realizada no Laboratório de Metalografia da UN - SEAL/PETROBRAS.



**Figura 18** Seqüência das operações de usinagem partindo do tubo (a) para obtenção do anel tubular (b), e confecção das amostras para análise, dos materiais retirados da região transversal, externa e interna (c).

#### 4.2.3 - *Limpeza do corpo de prova*

Efetuu-se escovamento rotativo com escova de aço carbono na superfície do tubo, para limpeza de óxidos, incrustações, graxas e etc.

#### 4.2.4 - *Amostra para medição da dureza do material*

Retirou-se do corpo de prova uma amostra com as seguintes dimensões: área (20 mm x 35 mm) e espessura de 5,60 mm. O corte dos corpos de prova foi realizado com uma serra manual do tipo Starrett 300 mm – 18D, seguido posteriormente de um faceamento da superfície a ser medida, utilizando a lixadeira metalográfica com uma lixa de gana 150.

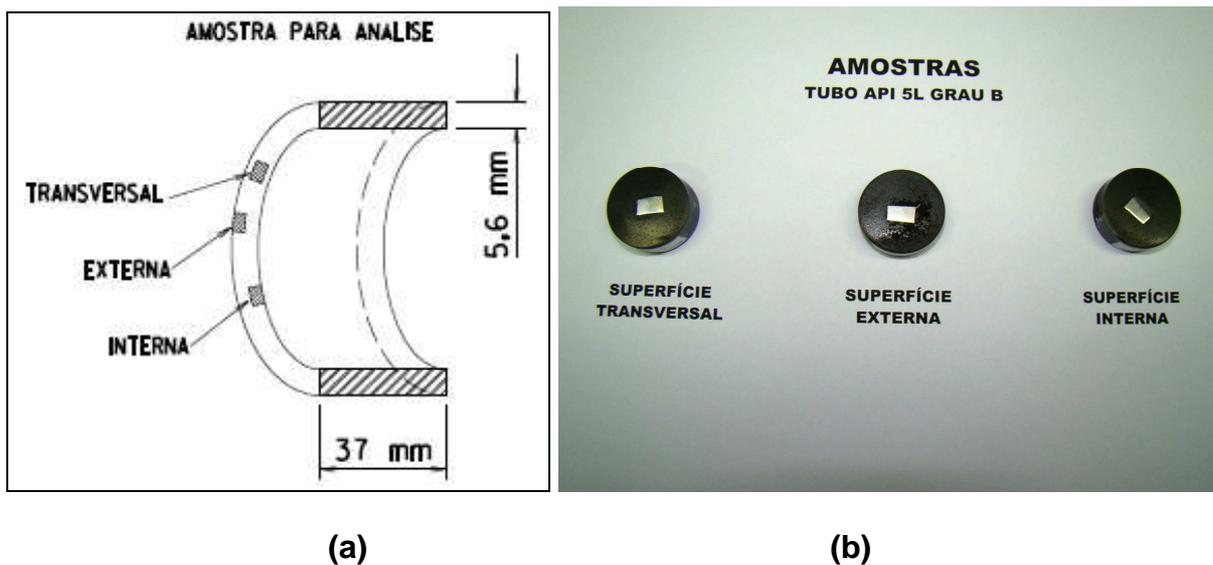
Foi realizada a medição de dureza conforme Padrão de Execução (PE 4AP-00343-B) da Petrobras, com um Durômetro Briro Reicherter modelo VA-1, com escala de 110 a 625 HB (Dureza Brinell).

Foram realizadas 10 medições por meio do penetrador de esfera de aço de raio correspondente a 2,50 mm, carga de 187,50 kgf e pré-carga de 10 kgf. Obteve-se um valor médio medido de dureza igual a 147 HB, com uma precisão do equipamento de  $\pm 2$  HB.

#### 4.2.5 - *Amostras para ensaio metalográfico*

Obtiveram-se três amostras com dimensões de 10 mm x 5 mm x 5,60 mm utilizando uma Cortadora Metalográfica com disco abrasivo (225 mm x 2 mm) da AROTEC-AA3 35/50 HRC, rotação de 3.600 rpm, refrigerada a água com óleo solúvel (OP-38-EM Lubrax), na proporção de 1:20, contendo também inibidor de corrosão.

Para a análise, foram escolhidas as seguintes áreas de interesse das amostras, com relação ao perfil tubular: superfície interna, superfície externa, superfície transversal.



**Figura 19** Local de retirada da amostra no tubo (a), e amostras metálicas embutidas em baquelite(b).

#### 4.2.6 - Preparação das amostras para o ensaio metalográfico

Efetou-se embutimento a quente das amostras com baquelite em pó na temperatura de 170 °C e com pressão de 150 kgf/cm<sup>2</sup>, através de uma Embutidora Metalográfica PRAZIS modelo BEM-30.

#### 4.2.7 - Lixamento e polimento

Foi utilizada uma Lixadeira Metalográfica da AROTEC, modelo APLD com rotação de 330 rpm, seguindo o Método MD da STRUERS conforme abaixo:

- Lixamento utilizando a seqüência de lixas: 150, 220, 400, 600, 800 e 1500;
- Passadas em ultrassom para eliminação de impurezas;
- Polimento com a Politriz da AROTEC modelo APLD, conforme procedimento apresentado no quadro seguinte.

DISCO	LUBRIFICANTE/ABRASIVO	TEMPO DE APLICAÇÃO
MD – PIANO 220 <b>PANO MARRON</b>	ÁGUA	2 min
MD – LARGO <b>PANO VERDE</b>	DIAPRO ALEGRO LARGO - 9 $\mu$	3 min
MD - DAC <b>PANO AZUL</b>	DIAPRO – DAC - 3 $\mu$	3 min
MD - NAP <b>PANO MARRON</b>	DIAPRO – NAP B – 1 $\mu$	3 min
MD - CHEM <b>PANO PRETO</b>	OP AA – 0,02 $\mu$	1 min

#### 4.2.8 - Ataque químico

As amostras foram imersas em uma solução de Nital (2% de ácido nítrico em álcool etílico), por um tempo de 5 segundos, e posteriormente foram secadas com um insuflador de ar quente do fabricante General Electric 1.400 Watts.

#### 4.2.9 - Preparação das amostras das resinas para o ensaio microscópico da superfície

A preparação das amostras das resinas para análises das suas superfícies foram realizadas, por meio do lixamento e polimento citado anteriormente para o material metálico do tubo condutor de petróleo.

### 4.3 Caracterização das resinas (EPÓXI e EPÓXI - M) por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry)

#### 4.3.1 - Método de preparação e análise das amostras

Para realização do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizamos o equipamento DSC 2010 Differential Scanning Calorimeter do fabricante

TA Instruments, localizado no Departamento de Química da UFS. Foi adicionado separadamente 3 mg de cada amostra no cadinho ou “panela” de alumínio, que foi fechado hermeticamente logo em seguida. Como referência, utilizou-se uma “panela” de alumínio vazia. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. Para obtenção dos resultados, a análise de DSC utilizou uma variação de temperatura de 25 a 200 °C com uma taxa de aquecimento 10 °C/min.

#### **4.4 Caracterização das resinas (EPÓXI e EPÓXI - M) por Espectroscopia RAMAN**

##### *4.4.1 - Método de preparação e análise das amostras*

Para análise da caracterização das moléculas da superfície tanto das amostras da resina EPÓXI como da EPÓXI – M, utilizou-se o método de espectroscopia RAMAN por meio do equipamento RAMAN DISPERSIVO – modelo SENTERRA, fabricado pela BRUKER OPTICS, acoplado a um microprocessador QUAD CORE 2 e utilizando o software OPUS, do laboratório do Departamento de Física da UFS.

Para a realização das análises das amostras através do método RAMAN, utilizamos os seguintes parâmetros de calibração para o equipamento.

Laser de excitação: 785 nm e 50 mW.

Resolução:  $\approx 3$  a  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Faixa espectral: 1.200 abc, 90 – 1.555 & 1.535 – 2.665 & 2.650.

Tempo de integração: 4 s.

Acréscimo – Companhia: 5.

Novo plano de fundo: 300 s.

Calibrar o comprimento de onda: 300 s

CCD temperatura (°C): - 65.

Fonte de laser: 785 nm.

Canal de medição: Microscope.

Abertura: 50  $\mu\text{m}$ .

Objetiva do microscópio: 20 x Raman.

## **4.5 Caracterização do petróleo extraído do poço petrolífero da bacia Sergipe/Alagoas**

### *4.5.1 – Viscosidade*

Os valores desta propriedade para caracterização do petróleo são obtidos através do método apresentado na norma ASTM D 7042 - Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).

A viscosidade dinâmica, também chamada absoluta, corresponde a um valor que é numericamente igual ao produto da viscosidade cinemática pela massa específica do líquido, ambos à mesma temperatura. No Sistema de Unidades de Medidas C.G.S, a unidade de viscosidade dinâmica é o POISE, cuja dimensão é dada em  $g/cm/1s$ .

Após colocar a amostra de petróleo com uma seringa no interior do Viscosímetro ANTON PARR, modelo SVM 3.000 (Stabinger Viscometer), realizamos os procedimentos do método para obtenção da viscosidade.

Geralmente o volume da amostra de petróleo varia na faixa de 10 a 20 mL, a depender do número de repetições no ensaio da viscosidade.

Com relação à temperatura da amostra os valores mais usados para a caracterização do petróleo são 37,8 °C, 50 °C e 60 °C, pois representam aproximadamente, a nossa realidade nos campos produtores da Bacia Sergipe e Alagoas.

### *4.5.2 - Densidade e grau API*

Os valores desta propriedade para caracterização do petróleo são obtidos através do método apresentado na norma ASTM D 5002 - Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer.

Densidade ( $\rho$ ) é o quociente da massa ( $m$ ) pelo volume ( $v$ ) da substância, ou seja:

$$\varphi = \text{Kg/m}^3 \text{ ou } \text{g/cm}^3$$

*Densidade relativa* é a razão entre a densidade ( $\varphi$ ) de uma substância e a densidade de uma substância de referência ( $\varphi_0$ ), onde:

$$d = \varphi / (\varphi_0) \quad (1.5)$$

#### Princípio de medição:

A medida da densidade e grau API é baseada na oscilação eletromagnética induzida de um tubo em U de vidro. Um movimento completo para trás e para frente de uma vibração é um período. Esta duração é o período de oscilação T. O número de períodos por segundo é a frequência F. Esta frequência muda quando o tubo está cheio com uma substância.

A frequência é função da massa. A variação dessa frequência é medida pelo sensor fixado no tubo de medida, e o período que é mostrado de oscilação, é obtido determinando através de cálculos, a densidade no display do Densitômetro – ANTON PAAR, modelo DMA 4.500 (Density meter).

O tempo de análise desde a agitação da amostra, colocação no recipiente, acionamento das funções, leitura dos dados e limpeza automática, é de um total de 10 minutos.

A quantidade da amostra a ser analisada no equipamento é de 50 mililitros.

No que se refere à temperatura da análise, ou seja, a que o usuário solicitar e a que o equipamento realizar, esta temperatura usada será convertida em densidade a 20 °C, em correlação com a da água a 4 °C.

#### 4.5.3 – Salinidade

Os valores desta propriedade para caracterização do petróleo por meio da determinação do sal no óleo bruto são obtidos através do método apresentado na norma ASTM D 6470 - *Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)*.

O procedimento, a seguir, menciona as etapas seqüenciais das tarefas utilizadas para obtenção dos dados, referente ao ensaio de salinidade em amostras de petróleo.

### Preparação de equipamento

Liga-se o Banho Termostático e separa-se a vidraria, com tempo aproximado de 5 minutos.

Agita-se o padrão da amostra, com tempo estimado de 5 minutos.

Mede-se 100 mL de óleo, água e solvente mais 25 mL de acetona, com tempo aproximado de 11 minutos.

Liga-se o aquecimento até ao início da ebulição da amostra, com tempo estimado em 9 minutos.

Observa-se, a partir do início da ebulição da amostra, até ao final, do tempo padrão que é de aproximadamente 30 minutos.

A partir do término da ebulição da amostra, observa-se o resfriamento por um tempo aproximado de 20 minutos.

Seguindo o procedimento, deve-se drenar, filtrar e avolumar a partir do término da ebulição da amostra, compreendendo um tempo aproximado de 20 minutos.

Separa-se a vidraria e colocam-se os reagentes para titulação com tempo correspondente a 15 minutos.

Efetua-se a limpeza do extrator com solvente e faz-se o aquecimento em um tempo aproximado de 15 minutos.

Para amostras mais parafínicas, coloca-se ácido clorídrico e deixa-se repousar por 10 minutos, drenando em seguida, lavando com água destilada, drenando de novo, e colocando acetona para secagem correspondendo a um tempo de 25 minutos.

O tempo de análise da salinidade da amostra de petróleo através do método com titulação potenciométrica é de aproximadamente 1 hora e 30 minutos. A temperatura pode chegar a 80 °C durante a extração.

O objetivo da colocação da amostra do petróleo em contato com solventes orgânicos e água em aquecimento, é para que ocorra a quebra da emulsão e o arraste pela água dos sais. Essa água será titulada potenciometricamente.

#### 4.5.4 - Percentual de BSW – BASIC SEDIMENT WATER

Este parâmetro representa a razão entre a vazão de mistura água e sedimentos e a vazão da mistura de óleo, água e sedimentos. Com isto, a partir da vazão bruta do petróleo, é possível determinar a razão de óleo correspondente ao poço.

Os valores desta propriedade para caracterização do petróleo são obtidos através do método apresentado na norma ABNT NBR 14647 – *Produtos de petróleo – Determinação da água e sedimentos em petróleo e óleos combustíveis pelo método de centrifugação*.

- O procedimento a seguir menciona as etapas seqüenciais das tarefas utilizadas para obtenção dos dados, referente ao ensaio de percentagem de BSW em amostras de petróleo.
- Faz-se a separação dos frascos de amostras vindas dos campos produtores de petróleo, por ordem de data de chegada e tanque de armazenamento.
- Faz-se a devida numeração dos frascos e dos tubos com amostra do petróleo.
- Adiciona-se nos tubos um volume de 25 mL de desemulsificante.
- Agita-se bastante os frascos para homogeneizar a mistura no seu interior.
- Coloca-se 25 mL da amostra de petróleo nos tubos.
- Agita-se bastante cada tubo com amostra de petróleo.
- Coloca-se a amostra de petróleo dentro do tubo no banho termostático a uma temperatura de 60 °C por um intervalo de tempo de aproximadamente 10 minutos.
- Colocam-se os tubos com as amostras de petróleo na centrífuga a uma rotação de 1.200 rpm por um período de 10 minutos.
- Obtêm as leituras dos dados no visor do instrumento.

#### 4.5.5 - Ponto de Fulgor

Este método de ensaio de ponto de fulgor e de combustão é dinâmico e depende de taxas definidas de aumento de temperatura para controle de precisão do método. É usado principalmente para materiais viscosos com ponto de fulgor igual ou

maior do que 79 °C. Também é usado para determinar o ponto de combustão, que é uma temperatura acima da temperatura do ponto de fulgor, na qual a amostra manterá a queima por, pelo menos, 5 segundos.

Os valores desta propriedade para caracterização do petróleo são obtidos através do método apresentado na norma ABNT NBR 11341 – *Derivados de petróleo – Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland*.

O procedimento a seguir, menciona as etapas seqüenciais das tarefas utilizadas para obtenção dos dados, referente ao ensaio do ponto de fulgor em amostras de petróleo.

- É feita a ligação do equipamento na fonte de energia elétrica, para aquecimento da amostra de petróleo que será colocada na cuba.
- Coloca-se a amostra de petróleo no interior da cuba para levar ao aquecimento no equipamento.
- É feita a imersão do termômetro no interior da amostra de petróleo para o controle da temperatura e verificação da mesma durante o ensaio do Ponto de Fulgor.
- Apagam-se as luzes do interior da capela e desliga-se o seu sistema de exaustão de ar, para evitar que as correntes de ar no seu interior não influenciem a chama.
- Liga-se a chama do aparelho com o auxílio da chama de um isqueiro e coloca-se em contato com a superfície da amostra que continua sendo aquecida.
- No momento em que a amostra gera um lampejo instantaneamente, registra-se a temperatura imediatamente do Ponto de Fulgor, e posteriormente apagam-se as chamas.

#### 4.5.6 - *Ponto de Fluides*

Esta propriedade, referente ao ponto de fluides, determina a menor temperatura, expressa em múltiplos de 3 °C, na qual o óleo ainda flui quando resfriado e observado sob condições específicas.

Os valores desta propriedade para caracterização do petróleo são obtidos através do método apresentado na norma ABNT NBR 11349 – *Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fluides*.

O procedimento a seguir menciona as etapas seqüenciais das tarefas utilizadas para obtenção dos dados, referente ao ensaio do ponto de fluidez em amostras de petróleo, com o objetivo de verificar o ponto de fluidez do petróleo, para efeito de controle desta variável nas operações de sua transferência e bombeio.

- Inicialmente, coloca-se um volume de 50 mL da amostra de petróleo no tubo de vidro.
- Coloca-se o tubo com a amostra de petróleo em um banho termostático até atingir a temperatura de 30 °C.
- Introduce-se um termômetro através de uma rolha de silicone, na amostra de petróleo que está no interior do tubo de vidro.
- Coloca-se o tubo de vidro na cuba térmica retirada de um ambiente de congelamento.
- Verifica-se a fluidez da amostra a cada 3 °C, inclinando levemente o tubo, por um tempo no máximo de 5 segundos.
- Quando a amostra não permitir mais a fluidez no tubo de vidro, considera-se a temperatura do ponto de fluidez como a temperatura lida anteriormente.

#### **4.6     *Determinação da micro dureza das superfícies das resinas EPÓXI e EPÓXI – M.***

##### *4.6.1     - Método de preparação e análise das amostras*

Para a obtenção das micro durezas das resinas EPÓXI e EPÓXI - M, utilizamos o aparelho com micro durômetro denominado MICRO HARDNESS TESTER, do fabricante SHIMADZU, modelo HMT-2, do Laboratório de Corrosão e Materiais da UNIT.

As micro durezas Vickers das resinas foram obtidas através da fixação das amostras no cabeçote do equipamento, e observação da sua microestrutura por meio de um microscópio com ampliação da imagem por uma objetiva de 40 vezes. A carga de trabalho aplicada foi de 98,07 mN durante um período de penetração de 10 segundos. Foram programadas 10 medidas da micro dureza a serem realizadas pelo

equipamento, para cada amostra de resina. O penetrador (modelo normal em forma de pirâmide triangular) é pressionado contra a superfície da resina através de uma força eletromagnética. A carga é ampliada a uma taxa constante desde o valor zero até ao pré-ajustado. A profundidade é medida automaticamente enquanto ocorre a penetração no material. Além disto, se o tamanho da impressão pode ser observado pelo microscópio, a dureza da amostra pode ser obtida a partir da deformação plástica do material, através da medição do comprimento da diagonal do penetrador.

#### **4.7 Determinações da tensão interfacial estática entre o petróleo e as superfícies das resinas. (EPÓXI e EPÓXI - M) e o tubo API 5L GR B**

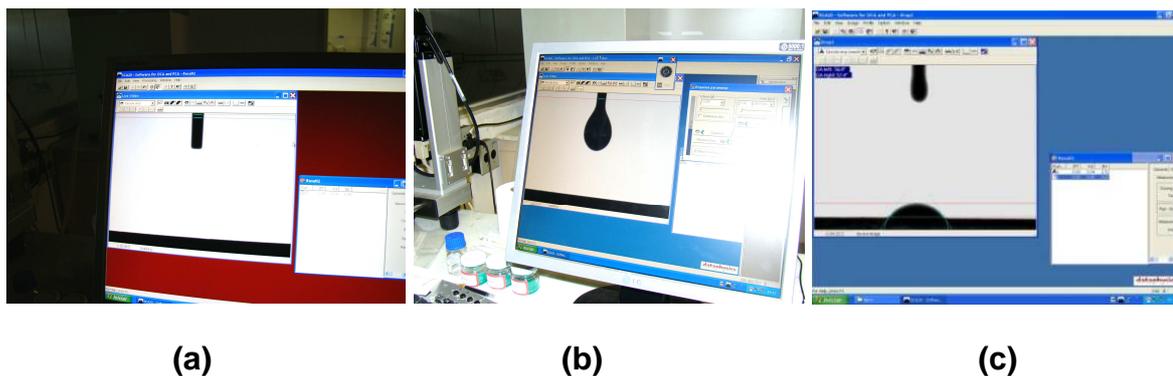
##### *4.7.1 - Método de preparação e análise das amostras*

Para a realização dos experimentos referentes às medições das tensões interfaciais através dos ângulos de contato pelo método da gota pendente entre o petróleo parafínico e as amostra de resinas, utilizamos o Tensiômetro cujo modelo é o *Contact Angle Measuring – OCA 15 PLUS* do fabricante *Data Physics Instruments GmbH*, por intermédio do programa computacional *SCA 20 – Software for OCA and PCA.OCA – optical contact angle*, no laboratório LABLASER do Instituto de Química da UFBA.

Com relação à obtenção dos valores das tensões interfaciais, foram realizados os experimentos por meio da medição do ângulo de contato entre as superfícies das resinas EPÓXI, EPÓXI – M e tubo de aço com relação ao petróleo parafínico.

O petróleo permaneceu durante as medições em uma atmosfera termicamente controlada sob um sistema de circulação de água aquecida gerada pelo equipamento de banho termostático, com temperatura controlada de 60 °C.

Estabeleceu-se a tolerância de  $\pm 0,1^\circ$  com relação ao ângulo de contato, após a queda da gota de petróleo na superfície plana do material da amostra.



**Figura 20** Fotografias na tela do monitor durante o processo de medição de ângulos de contato. (a) Extremidade da agulha da seringa que contém o petróleo, (b) Formação da gota de petróleo durante o teste e (c) Gota desprendida da ponta da agulha e depositada na superfície da resina para a medição dos ângulos de contato.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 *Dados das análises do petróleo*

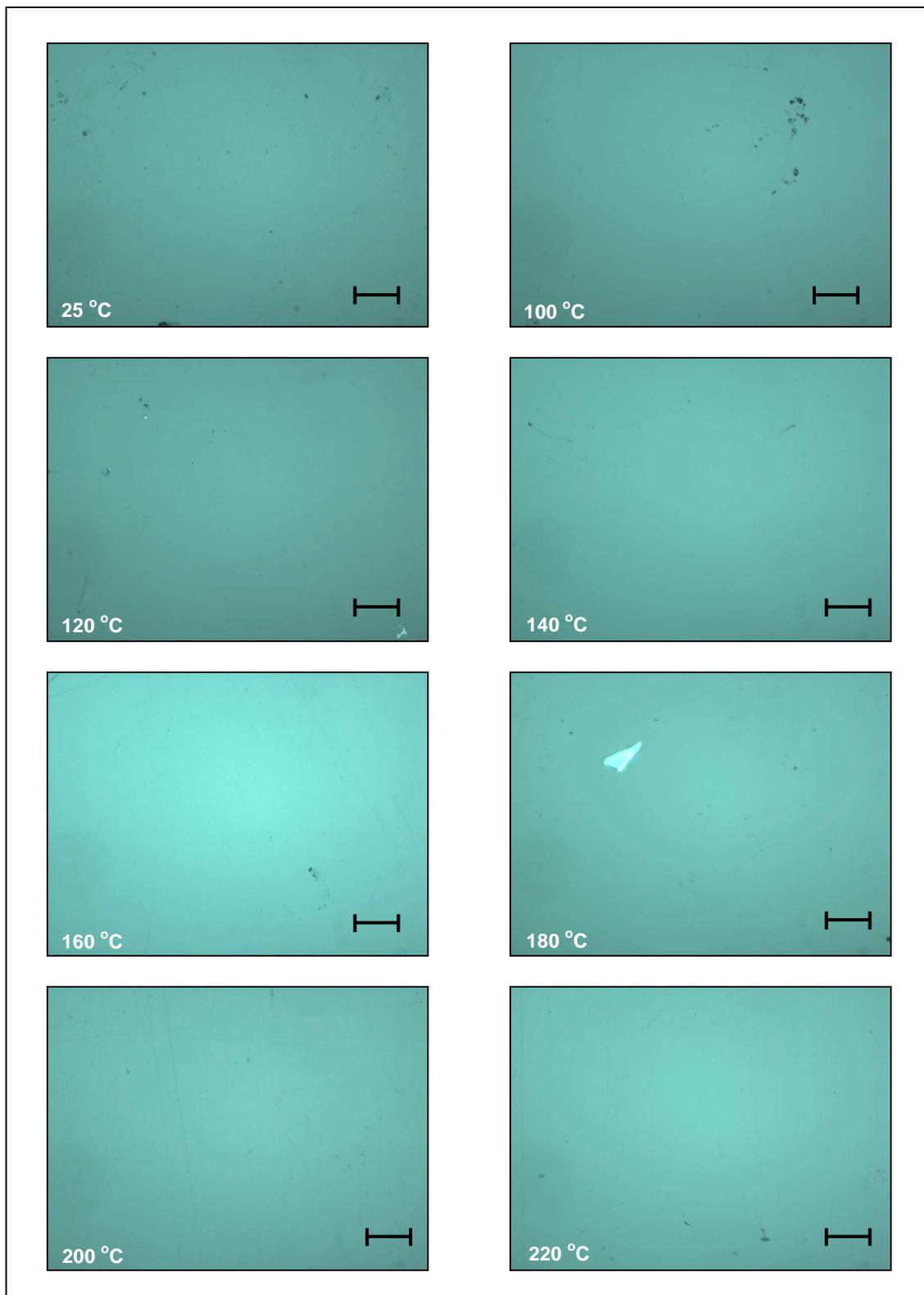
Após a realização dos procedimentos para obtenção dos dados característicos das propriedades físicas do petróleo extraído do poço em produção 7-PIR- 244D-AL no campo de Pilar, e situado no estado de Alagoas, apresentamos os seguintes valores, conforme a Tabela 5.

Em acordo com os valores apresentados, principalmente com relação a viscosidade, constata-se que esse petróleo utilizado nos experimentos para avaliações das tensões interfaciais é do tipo parafínico.

**Tabela 5** Dados referentes às propriedades do petróleo do poço 7-PIR- 244D-AL.

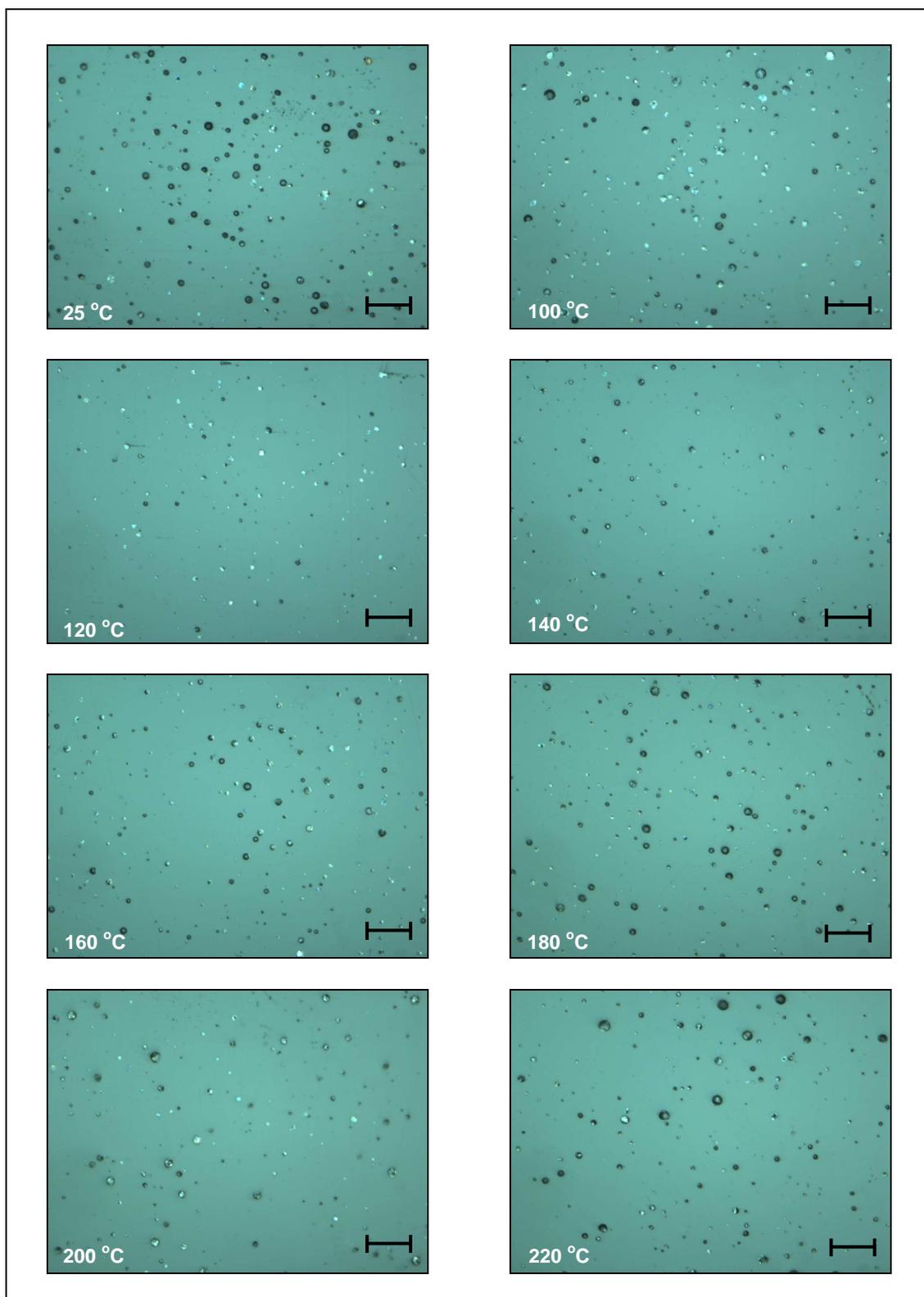
<b>PROPRIEDADES</b>	<b>VALORES</b>
BSW (%)	0,20 %
SALINIDADE (mg/l)	354,50 mg/l
DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> ) a 20 °C	0,84 g/cm <sup>3</sup>
GRAU API	36,26
PONTO DE FLUIDEZ (°C)	27 °C
VISCOSIDADE (cp a 37.8 °C)	12,40 cp
VISCOSIDADE (cp a 50 °C)	6,47 cp
VISCOSIDADE (cp a 60 °C)	4,90 cp
VISCOSIDADE (cp a 70 °C)	3,79 cp
VISCOSIDADE (cp a 90 °C)	3,43 cp

**5.2 Micrografia das superfícies do material do tubo e das resinas EPÓXI e EPÓXI – M**



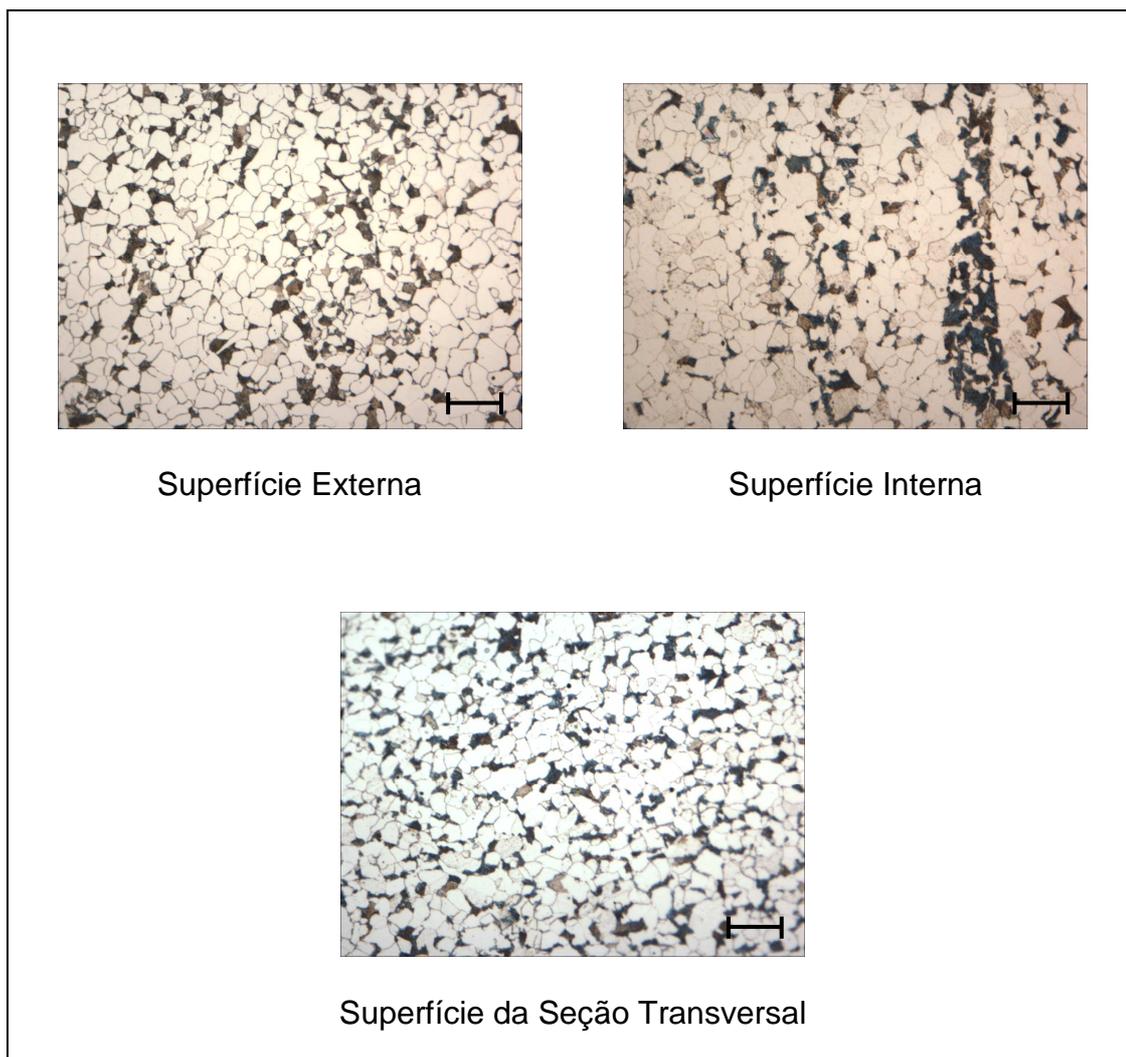
**Figura 21** Micrografias das amostras de resina EPÓXI curadas em temperaturas diferentes.

Ampliação: 500 vezes. Escala: 40 $\mu$ m.



**Figura 22** Micrografias das amostras de resina EPÓXI - M curadas em temperaturas diferentes.

Ampliação: 500 vezes. Escala: 40 $\mu$ m.



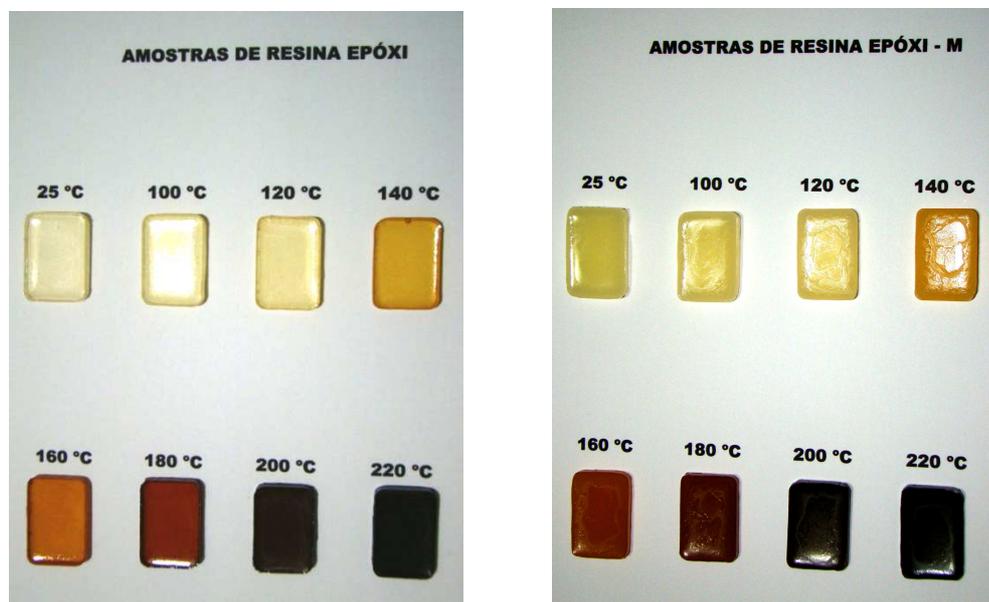
**Figura 23** Micrografias das amostras do tubo API 5L Grau B. Ampliação: 500 vezes.

Escala: 40 $\mu$ m.

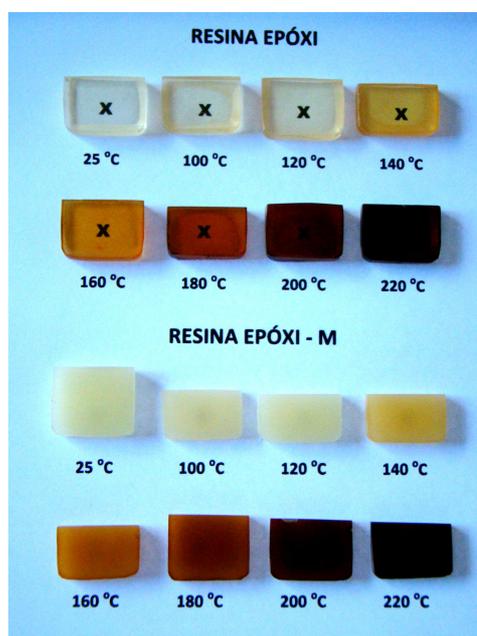
Utilizou-se um Microscópio Óptico Olympus modelo BX 51M com Câmara Fotográfica Digital Olympus Q-color 5, acoplado a um Computador com o Software Q Capture Pro, para a visualização e análise do arranjo da microestrutura na superfície do material do tubo.

A análise das amostras através do microscópio óptico, foi realizada com ampliações das imagens da microestrutura das superfícies das seções externa, interna e transversal do tubo API 5L Grau B conforme Figura 25. Conclui-se que existe uma homogeneidade na estrutura da granulometria do material por meio dos contornos de grãos, constituídos de ferrita e perlita, salientando-se, no entanto, o alinhamento dos grãos referentes à micrografia da seção interna. Este alinhamento foi atribuído ao processo de fabricação desse elemento tubular.

### 5.3 Caracterização qualitativa da transmitância na faixa da luz visível das resinas EPÓXI e EPÓXI - M



**Figura 24** Amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI – M com as respectivas temperaturas de cura.



**Figura 25** Amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI – M com as respectivas temperaturas de cura, apresentando transparência, translucidez e opacidade, com relação à transmitância da luz, na visualização da imagem de uma letra X impressa na folha de papel.

Para as resinas através da inspeção visual e com o auxílio de uma lupa com aumento de 20 vezes, observou-se, em conformidade com a Figura 24, que a cor era uniforme em toda a extensão de cada uma das amostras. No entanto, ela

variava do amarelo claro transparente ao marrom escuro opaco, dependendo da temperatura de cura para cada amostra da resina EPÓXI. Por conseguinte, nas amostras da resina EPÓXI – M a cor variou do amarelo claro translúcido para o marrom escuro opaco na medida em que a temperatura de cura aumentava o seu valor.

Na Figura 25 observam-se amostras de resinas EPÓXI e EPÓXI – M com as respectivas temperaturas de cura, apresentando particularidades sobre propriedades ópticas do material como transparência, translucidez e opacidade, com relação à transmitância da luz, através da visualização da imagem de uma letra **X** impressa na folha de papel. Esses fenômenos importantes se fundamentam na característica que os polímeros não cristalinos (amorfo) não absorvem significativamente a luz, e em consequência disso, têm maior transparência. Por outro lado, caso os polímeros contenham aditivos e apresentem uma estrutura semicristalina, como é o caso da resina EPÓXI – M, poderão absorver a luz.

Quanto às resinas EPÓXI (Figura 21), constata-se através das imagens na superfície obtidas em microscópio óptico computadorizado por meio dos contrastes das variações de intensidade luminosa (absorção ou reflexão) ou de cor na imagem, que o material possui uma estrutura com característica amorfa, apresentando formas características de bolhas, vazios e pigmentos de impurezas (contaminantes). Estas são provavelmente provenientes do processo de mistura dos componentes da resina para confecção das amostras.

Para as resinas EPÓXI – M (Figura 22) observa-se, por meio das micrografias das superfícies, que o composto polimérico também apresenta uma estrutura amorfa da sua matriz. No entanto ressalta-se a presença de agregados com formas esféricas (agente modificador), como também de bolhas e algumas impurezas provenientes do processo de fabricação das resinas.

É notório que, em relação às imagens das superfícies das amostras das resinas EPÓXI – M (Figura 22), o agente modificador nas temperaturas de 25 °C e 100 °C apresenta-se disperso em maior quantidade na estrutura da resina, em relação as demais temperaturas de cura. Isto é devido tanto ao processo de formações das ligações químicas estar na fase de procedimento inicial na mistura, como também ao crescimento da forma esférica desse agente devido às velocidades de nucleação no processo de fusão para as temperaturas de cura mais elevadas.

#### 5.4 *Dados das micro durezas superficiais*

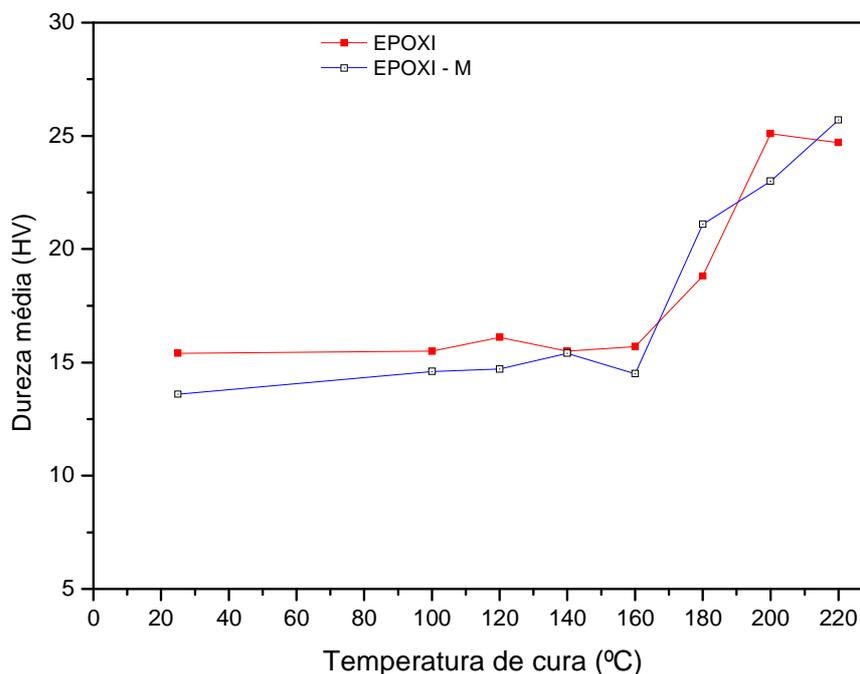
Após a realização dos procedimentos para obtenção das micro dureza Vickers nas amostras da resina EPÓXI e EPÓXI - M, apresentamos as Tabelas 6 e 7, como também a Figura 26 com o gráfico dos valores da micro dureza em relação as temperaturas de cura.

**Tabela 6** Dados da micro dureza da resina EPÓXI.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>MÉDIA [HV]</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
EPÓXI a 25 °C	15,40	0,61
EPÓXI a 100 °C	15,50	0,89
EPÓXI a 120 °C	16,10	0,47
EPÓXI a 140 °C	15,50	0,52
EPÓXI a 160 °C	15,70	0,46
EPÓXI a 180 °C	18,80	0,76
EPÓXI a 200 °C	25,10	0,80
EPÓXI a 220 °C	24,70	0,80

**Tabela 7** Dados da micro dureza da resina EPÓXI - M.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>MÉDIA [HV]</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
EPÓXI - M a 25 °C	13,60	0,81
EPÓXI - M a 100 °C	14,60	0,42
EPÓXI - M a 120 °C	14,70	0,21
EPÓXI - M a 140 °C	15,40	0,49
EPÓXI - M a 160 °C	14,50	0,86
EPÓXI - M a 180 °C	21,10	0,87
EPÓXI - M a 200 °C	23,00	0,89
EPÓXI - M a 220 °C	25,70	0,48



**Figura 26** Dureza média (HV) das resinas em relação as suas temperaturas de cura.

O comportamento da micro dureza das resinas estudadas com cura entre 25 e 120 °C apresenta similaridade. Entretanto, denota-se que a composição da resina exerce uma pequena influência na micro dureza. Nas temperaturas entre 25 e 120 °C, observa-se que a EPÓXI – M apresentou uma perda de dureza de 12,6 e 9% respectivamente, quando comparada com a EPÓXI, provavelmente em decorrência da presença do agente modificador na sua composição.

Com relação à temperatura de cura de 140 °C, observa-se valores semelhantes na micro dureza. Este comportamento por sua vez, pode ser atribuído a estrutura de estas resinas estarem em conformidade com a literatura, ou seja, presença de picos característicos da estrutura epóxi nos espectros apresentados através do RAMAN (Figura 27 e 28).

## 5.5 Dados dos espectros RAMAN

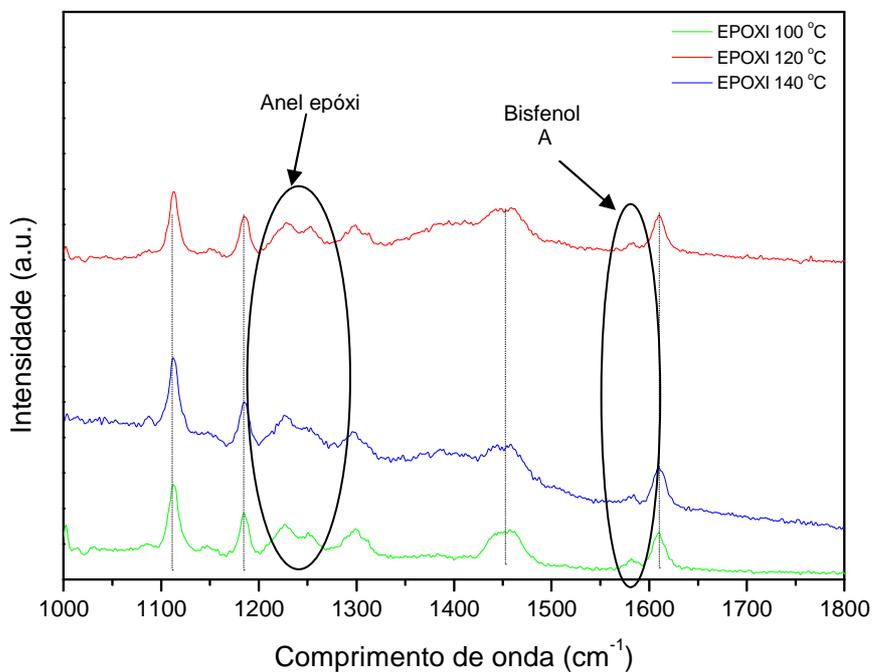


Figura 27 Espectros da resina EPÓXI nas temperaturas de cura de 100, 120 e 140 °C.

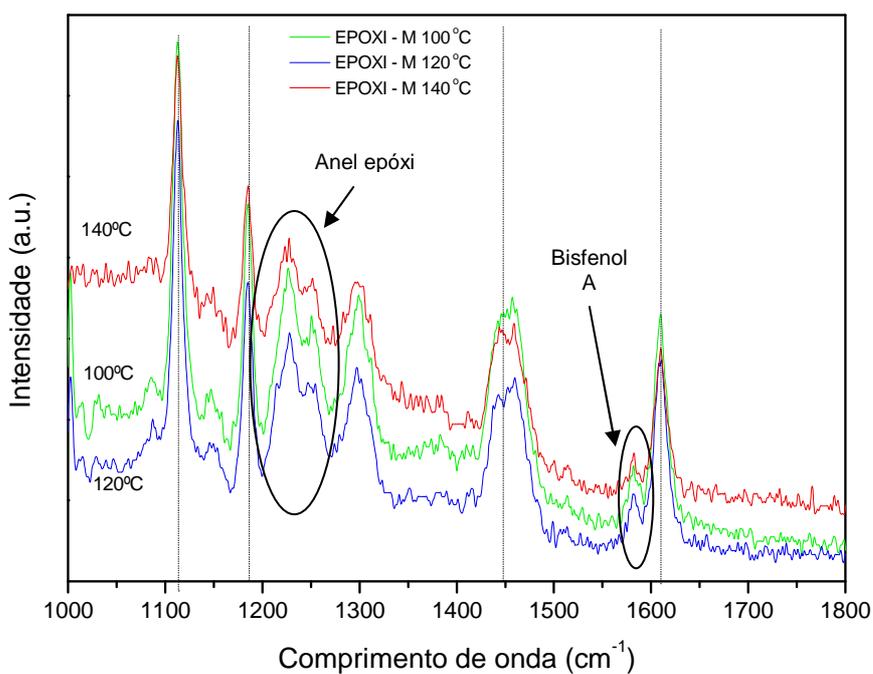


Figura 28 Espectros da resina EPÓXI - M nas temperaturas de cura de 100, 120 e 140 °C.

Com relação aos espectros apresentados nas Figuras 27 e 28 das resinas estudadas e submetidos às temperaturas de cura de 100, 120 e 140 °C, a primeira banda, situa-se em aproximadamente  $1.250\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação axial simétrica do anel epóxi, em que todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase. Tem-se ainda no mesmo gráfico, a região de  $1.580\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao grupo aromático atribuído ao anel benzênico C – C presente no Bisfenol A, componente principal da resina epóxi comercialmente denominada DGEBA.

Igualmente, a Figura 27 e 28 dos espectros RAMAN das resinas apresentam aspectos qualitativos referentes às temperaturas de cura de 100, 120 e 140 °C, onde observam-se os picos característicos em 1.111, 1.185, 1.455 e 1.612 de comprimento de onda. Esses picos são provenientes do conjunto de reações, nos quais moléculas simples reagem entre si formando uma rede tridimensional na estrutura do polímero, caracterizada como uma molécula de alta massa molar nestas temperaturas.

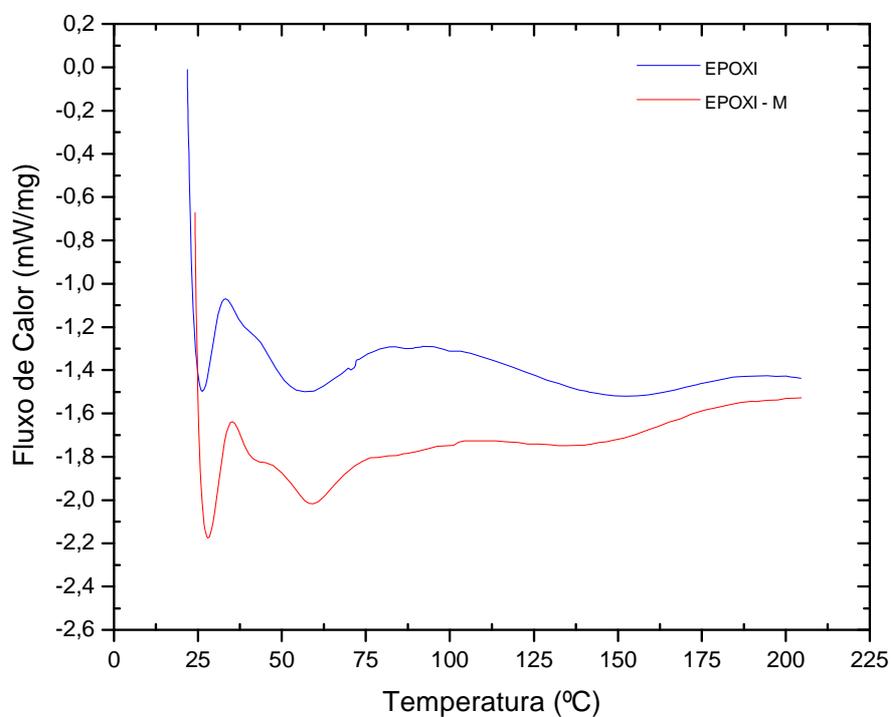
Com relação aos resultados na temperatura de 25 °C, não foi possível obter um espectro representativo, tendo em vista o começo do processo de polimerização da resina entre a base DGEBA e o catalisador a base de amina, onde a densidade de ligações cruzadas por meio desses dois componentes é ainda muito baixa, sem gerar portanto, as identificações com precisão dessas ligações nesta temperatura de cura.

Referente às temperaturas de cura de 160, 180, 200 e 220 °C os espectros também não apresentaram resoluções consideráveis, provavelmente devido ao início de degradação da resina nestas temperaturas, proveniente do conjunto de reações que envolve quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar. Estes resultados são corroborados pela análise de micro dureza.

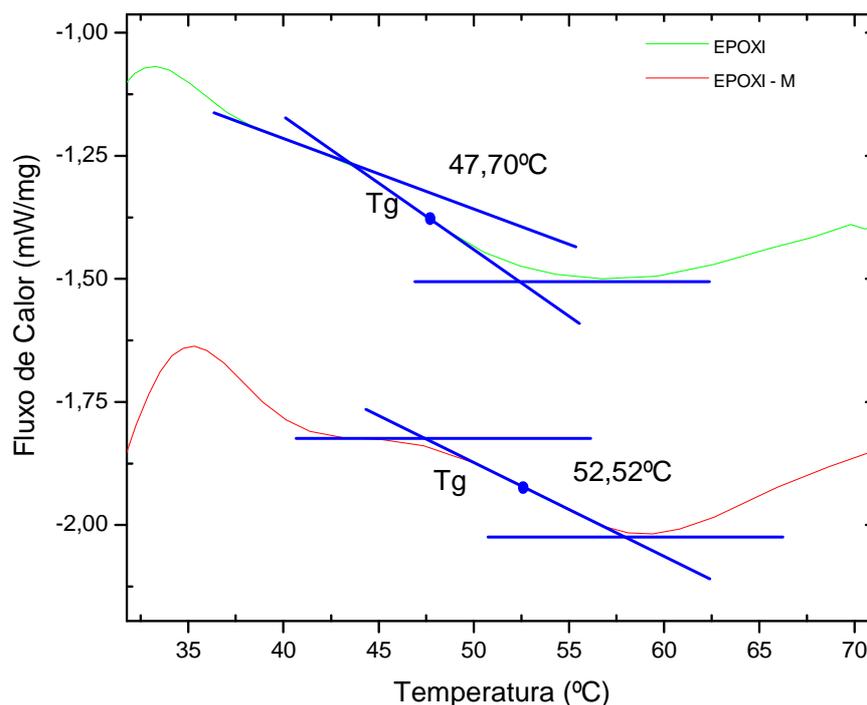
Com base na análise dos espectros obtidos no RAMAN, a inserção de um agente modificador na resina epóxi base DGEBA, não descaracterizou a sua estrutura, modificando apenas algumas propriedades físico-químicas.

## 5.6 Dados da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por meio da realização dos procedimentos para obtenção das curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nas amostras da resina EPÓXI e EPÓXI - M apresentamos os perfis destas curvas conforme a Figura 29. A Figura 30 apresenta a determinação das temperaturas de Transição Vítreia (Tg) destes materiais.



**Figura 29** Curvas de DSC da resina EPÓXI e EPÓXI – M [Meansfield, 2007].



**Figura 30** Transição Vítrea (Tg) da resina EPÓXI e da EPÓXI – M [Meansfield, 2007].

Através dos perfis das curvas da Figura 29, observa-se que, em relação ao fluxo de calor, o material referente a resina EPÓXI – M é mais endotérmico do que o material da resina EPÓXI. Nota-se também que a diferença do fluxo de calor entre as curva da resina EPÓXI e EPÓXI – M passa a ser reduzida para temperaturas superiores a aproximadamente 100 °C. Isto pode ser atribuído a degradação térmica por cisão de cadeia principal na estrutura do polímero instabilizada termicamente e atacada por uma molécula de baixa massa molar (oxigênio, água, etc.)

Utilizando-se da técnica de caracterização por DSC por meio do método do Ponto Médio ASTM, e efetuando-se os cálculos conforme apresentado na Figura 30, constata-se que a partir da curva do material da resina EPÓXI a sua Transição Vítrea (Tg) ocorre aproximadamente na temperatura de 47,70 °C, enquanto que, com relação a resina EPÓXI – M o valor correspondente à temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural é de 52,52 °C.

Portanto, observa-se que a Tg da resina EPÓXI – M é maior do que a resina EPÓXI, provavelmente devido à influência de fatores provenientes da adição do agente modificador durante o processamento de cura como:

- presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal, provendo rigidez à mesma, tendendo a aumentar a Tg,
- existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tendendo a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias, ou seja, com a presença de polaridade resultando no aumento da Tg,
- tendo em vista que a Tg é a temperatura onde o nível energético para a movimentação da cadeia é atingido, o aumento da massa molecular da cadeia polimérica, ou seja, aumento do comprimento da molécula a ser movimentada, tende a aumentar a Tg.

Por fim, conclui-se que a resina EPÓXI – M possui uma Tg maior do que a EPÓXI, indicando, portanto, que será necessária uma maior temperatura para que o material desta resina saia do estado vítreo (mais ordenado) para o estado com características de “borracha” (mais maleável).

### 5.7 *Dados das Tensões Interfaciais Estáticas*

Para a obtenção dos valores das tensões interfaciais foram realizados os experimentos por meio da medição do ângulo de contato entre as superfícies das resinas EPÓXI, EPÓXI – M e tubo de aço com relação ao petróleo parafínico usando-se a técnica de Gota Pendente. A tensão interfacial do material do tubo API 5L Grau B e das resinas EPÓXI e EPÓXI – M com o petróleo estão apresentadas nas Tabelas 8, 9 e 10 e Figura 31.

**Tabela 8** Dados da Tensão Interfacial do tubo API 5L Grau B.

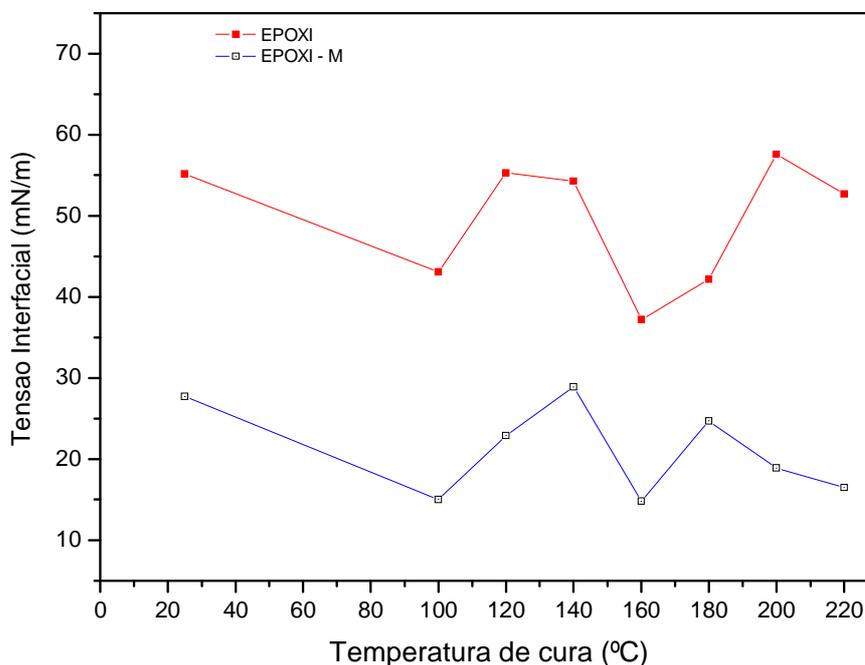
Amostra	Ângulo esquerdo (°)	Ângulo direito (°)	Tensão (mN/m)
Tubo API 5L	23,0	22,9	4.790,2

**Tabela 9** Dados da Tensão Interfacial da resina EPÓXI.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo esquerdo (°)</b>	<b>Ângulo direito (°)</b>	<b>Tensão (mN/m)</b>
Curada a 25 °C	20,5	21,5	55,2
Curada a 100 °C	19,7	19,7	43,1
Curada a 120 °C	21,4	22,1	55,3
Curada a 140 °C	23,9	23,2	54,3
Curada a 160 °C	34,8	35,0	37,2
Curada a 180 °C	17,4	17,5	42,2
Curada a 200 °C	17,0	17,8	57,6
Curada a 220 °C	16,4	15,5	52,7

**Tabela 10** Dados da Tensão Interfacial da resina EPÓXI - M.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo esquerdo (°)</b>	<b>Ângulo direito (°)</b>	<b>Tensão (mN/m)</b>
Curada a 25 °C	24,5	24,7	27,7
Curada a 100 °C	30,5	29,7	15,0
Curada a 120 °C	20,9	21,9	22,9
Curada a 140 °C	18,7	19,4	28,9
Curada a 160 °C	22,2	22,6	14,8
Curada a 180 °C	20,5	21,4	24,7
Curada a 200 °C	30,7	31,2	18,9
Curada a 220 °C	30,8	30,9	16,5



**Figura 30** Tensões Interfaciais Estáticas entre o petróleo parafínico e as resinas EPÓXI e EPÓXI – M.

Observa-se na Figura 31 que as tendências de acréscimo ou decréscimo de tensão interfacial com relação às resinas estudadas, ocorreram nas temperaturas de cura para 140 e 200 °C.

As tensões interfaciais apresentadas das amostras da resina EPÓXI – M foram sempre inferiores às da resina EPÓXI, o que certamente foi influência da adição do agente modificador na sua composição, que, por sua vez, também irá influir na aderência da gota do petróleo parafínico com a superfície dessa resina.

Observa-se um percentual de 63% entre os valores de máximo e mínimo da tensão interfacial da resina EPÓXI, com relação às temperaturas de cura, enquanto que, com relação a resina EPÓXI – M este valor é de 50%. Portanto, conclui-se que para a resina EPÓXI, essa correlação é proveniente da homogeneidade na sua composição, enquanto que, para a resina EPÓXI – M atribui-se ao fato da adição do agente modificador, o qual em relação as temperaturas de cura comportou-se de forma mais ou menos homogênea na composição da resina modificada.

A função do agente modificador na composição da resina EPÓXI – M, literalmente influenciou na redução da tensão interfacial após a análise do petróleo parafínico com a superfície da amostra, corroborado também pelas micrografias superficiais apresentadas e discutidas a partir da Figura 24.

Nota-se também na Figura 31 uma tendência totalmente oposta em relação à tensão interfacial quando se aumenta a temperatura entre as amostras das resinas EPÓXI e EPÓXI – M, ou seja, por meio de uma análise no gráfico gerado pelos valores desta figura, denota-se que as tensões interfaciais com relação à temperatura de cura da resina EPÓXI tendem a aumentar, enquanto que para a resina EPÓXI – M diminuem. Atribui-se este fato certamente a presença do agente modificador adicionado na resina EPÓXI – M, o qual contribui na composição da estrutura deste tipo de amostras, principalmente nas suas superfícies.

**Tabela 11** Resumo dos resultados com as resinas EPÓXI e EPÓXI - M

<b>Característica</b>	<b>EPÓXI</b>	<b>EPÓXI - M</b>
Micrografia	Estrutura amorfa	Estrutura amorfa com agente
Transparência	Transparente à opaca	Translúcida à opaca
Micro Dureza	↑	↓
DSC	↓	↑
Tg	↓	↑
Tensão Interfacial	↑	↓

## 6 CONCLUSÕES

Diante dos objetivos estabelecidos inicialmente nesse trabalho de pesquisa e dos dados obtidos após os experimentos mencionados no seu conteúdo, percebe-se notadamente a fácil manipulação com relação à preparação das resinas para um processamento de obtenção das amostras.

Denota-se por sua vez, que o agente modificador adicionado de forma efetiva, ou seja, com eficiência e eficácia principalmente com relação à homogeneidade na mistura com a resina epóxi, resultou em um novo compósito polimérico com características essenciais para atendimento ao propósito dessa pesquisa.

Constatou-se segundo análises térmicas que a variável termodinâmica de entalpia, apresentou elevação nos seus valores com relação à obtenção da resina EPÓXI – M. Já que a quantidade da resina é a mesma, observa-se como conseqüência o aumento do número de bolhas, e a redução do seu tamanho na sua estrutura, o que provavelmente ocasionará o aumento da resistência mecânica do material.

A introdução do agente modificador conduziu a obtenção de um material (EPÓXI – M), com uma Tg mais alta do que a EPÓXI, e conseqüentemente maior estabilidade térmica em altas temperaturas

A função do agente modificador na composição da resina EPÓXI – M, literalmente influenciou na redução da tensão interfacial nos ensaios do petróleo parafínico com a superfície da amostra, conduzindo por sua vez a uma condição favorável para com o escoamento desse fluido, e por sua vez reduzindo o depósito de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas na interface com a superfície da resina.

O valor da Tensão Interfacial do aço - petróleo foi de aproximadamente 323,66 vezes maior, quando comparada com da resina EPÓXI – M - petróleo.

Conclui-se, portanto, que a resina EPÓXI – M apresentou propriedades e características que possivelmente poderá ser utilizado como revestimento na superfície interna de dutos de condução de petróleo.

Como sugestão para trabalhos futuros e complementares aos que foram desenvolvidos nessa pesquisa, se faz necessário um estudo da caracterização da interface e propriedades dessa resina modificada com relação ao seu depósito como revestimento, na superfície metálica do tubo.

## 7 REFERÊNCIAS

ADAMSON A., **Physical Chemistry of Surfaces**, Sixth Edition, Wiley-Interscience Publication, 1997.

ADDISON, G. E., **Paraffin Control More Cost-Effective**. Paper SPE13391, 1984.

ALLEN, T. O., Roberts, A. P., **Production Operations: Well Completions, Workover, and Stimulation**. Vol.2, Fourth Edition. Tulsa, USA, 1999.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), **Technical Data Petroleum Refining**. 2nd Ed., 1970.

ANDRÉS, M. A.; GARMENDIA, J.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I., **Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the mixtures**. Journal of Applied Polymer Science. v. 69, p. 183 – 191, 1998.

ASKELAND, D. R.; P. P. PHULÉ. **The Science and Engineering of Materials**, Cengage, 2008.

ATKINS, P.. **Físico-química** – Rio de Janeiro: LTC, v.I,II e III, 1999.

AZEVEDO, L. F. A., **Wax Deposition in Subsea Pipelines: a Review of Modeling Attempts**. PUC-RIO, 2001.

BAUER, R. S., **Application of epoxy resins in advanced composites**, 34th International Sample Symposium, v. 2, p. 1900, 1989.

BEHAR, E., A. DELION, J. HERRI, A. SUGIER, and M. THOMAS, **Hydrates Problem Within the Framework of Multiphase Production and Transport of Crude Oils and Natural Gases - part1 - Physical Chemistry of Hydrates Formation and Dissociation**,: Rev. IFP, v. 49, p. 265, 1994.

BOMBA, J. G., **Offshore Pipeline Transport of Waxy Crude Oils**. Paper SPE14622, 1986.

BOOGH, L.; PETTERSSON, B.; JAPON, S.; MANSON, J. A., **A novel toughening system for thermoset resins and its composites**. Proceedings of ICCM – 10, Cap. VI, p. 389 – 396, 1995.

BORGES, S.M.S.; **Recuperação secundária de óleo pesado e completação de reservatórios de campos maduros utilizando o subproduto (glicerina bruta) da produção do biodiesel**, Lablaser, IQ, UFBAI *Prêmio Petrobrás de Tecnologia*, 2005.

BROWN, T. S., Nielsen, V.G., Erickson, D.D., **The Effects of Light Ends and High Pressure on Paraffin Formation**. Paper SPE28505, 1994.

BURGER, E. D., Perkins, J. H., Striegler, J. H., **Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline**. Paper SPE8788, 1981.

BUTLER, R. M. & McLeod, D., M., **Solid Liquid Equilibria in Wax Crystallization. The can**. J. Chemical Engineering, 1961.

CALLISTER WILLIAM D., Jr.. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**, editora LTC, 2005.

CANEVAROLO, V. S, Jr, **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Editora Artiber, 2004.

CARDOSO, LUIZ CLÁUDIO. **Petróleo: do poço ao posto** – Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., 2005.

CARNAHAN, N. F., **Paraffin Deposition in Petroleum Production**. Paper SPE19895, 1989.

CASTELLAN, G.. **Fundamentos de físico-química** – Rio de Janeiro: editora LTC, 1986.

CHANG, T. D.; CARR, S. H.; BRITTAIN, J. O., **Studies of epoxy resin systems: Part B: Effect of crosslinking on the physical properties of an epoxy resin**. Polymer Engineering and Science. v. 22, p. 1213 – 1220, 1982.

CHIKHI, N.; FELLAHI, S.; BAKAR, M., **Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber**. European Polymer Journal. v. 38, p. 251 – 264, 2002.

COLPAERT, HUBERTUS. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3.ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1974.

CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F.; ZHU, Q.; LAINE, R. M., **Organic/Inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanos**. Journal of the American Chemical Society. v. 123, p. 11420 – 11430, 2001.

CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M., **Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using core-shell rubber particles: A three-component hybrid system**. Macromolecules. v. 37, p. 3267 – 3276, 2004.

CÓRDOBA, A. J., Schall, C. A., **Solvent Migration in a Paraffin Deposit**. Fuel 80, 1279 – 1284, 2001.

COTRIM, M. L., Hombeeck, M. V., **Prevenção e Remoção de Depósitos de Parafina em Linhas de Produção Offshore**. V Seminário de Produção de Óleo, CENPES/DIPILOT, 1991.

COTRIM, M. L., Marques, L. C. C., **Metodologia para a Detecção da Temperatura Inicial do Aparecimento de Cristais no Petróleo**. V Seminário de Produção de Óleo. CENPES/DIPILOT, 1991.

ERICSON, D. D., Nielsen, V. G., Brown, T. S., **Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil**. Paper SPE 26604, 1993.

FRÖHLICH, J.; HOLGER, K.; THOMANN, R.; FREY, H.; MÜLHAUPT, R., **Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening**. Polymer. v. 45, p. 2155 – 2164, 2004.

HAMMAMI, A., Raides, M., **Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field Data**. Paper SPE 38776, 1997.

HANS-Ju"rgen Butt, Brunero Cappella, Michael Kappl. **Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications**. Max-Planck-Institute for Polymer Research, D-55128 Mainz, Germanyb Federal Institute for Material Research and Testing, D-12205 Berlin, Germany. Accepted 1 August 2005.

HIEMENZ P., **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, M. Dekker, 1977.

[http://s6000as11.serinf.petrobras.com.br/fotoweb/acervo.asp?id=5002&codigo\\_pai=329&cabecalho=Mem%F3ria%5Fdo%5Fpetr%F3leo](http://s6000as11.serinf.petrobras.com.br/fotoweb/acervo.asp?id=5002&codigo_pai=329&cabecalho=Mem%F3ria%5Fdo%5Fpetr%F3leo). Novembro de 2009.

HULT, A.; JOHANSSON, M.; MALMSTROM, E., **Hyperbranched polymers. Branched Polymers II Advances in Polymer Science**. v. 143, p. 1 – 34, 1999.

[http://www.huntsman.com/advanced\\_materials/](http://www.huntsman.com/advanced_materials/). Outubro de 2009.

HUNTunt, J. M., **The origin of petroleum in carbonate rocks, in Carbonate rocks, physical and chemical aspects**: New York, Elsevier, Developments in Sedimentology, v. 9B, p. 225-251, 1967.

IIJIMA, T.; ARAI, N.; FUKUDA, W.; TOMOI, M., **Toughening of aromatic diaminecured epoxy resins by poly(ethylene phthalats)s and the related copolyesters**. European Polymer Journal. v. 31, p. 275 – 284, 1995.

JORDA, R. M., **Paraffin Deposition and Prevention in Oil Wells**. 1605; Trans. AIME, 237,JPT, Dec 1996.

KHALIL, C. N., Rocha, N. O., **Controlling Wax Deposition in Offshore Production Systems – The Petrobras Experience**. IBC Global Conference Limited, 1999.

L. Merad, M. Cochez, S. Margueron, F. Jauchem, M. Ferriol, B. Benyoucef, P. Bourson, **In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy**. Polymer Testing 28 (2009) 42-45, 2009.

LAINE, R. M.; CHOI, J.; LEE, I., **Organic-inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions**. Advanced Materials. v. 13, p. 800 – 803, 2001.

LEE, H.; NEVILLE, K., **Handbook of Epoxy Resins**, McGraw Hill. Inc. USA, 1967.

LONG, D. A. **Raman Spectroscopy**, McGraw-Hill, London, 1977.

MARK, H. F.; BIKALES, M. N.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering, Emulsion polymerization to fibers, manufacture**, v. 6, John wiley & sons, New York, 1986.

MARTINEZ, I.; MARTIN, M.D.; ECEIZA, A.; OYANGUREN, P.; MONDRAGON, I., **Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior**. Polymer. v. 41, p. 1027 – 1035, 2000.

MCCLAFLIN, G. G., Whitfill, D. L., **Control of Paraffin Deposition in Production Operations**. Paper SPE 12204, 1983.

McDERMOTT, J., **The structure of the advanced composites industry**. Advance composites Bluebook, 1990.

MEZZENGA, R.; MÅNSON, J. A. E.; **Thermo-mechanical properties of hyperbranched polymer modified epoxies**. Journal of materials science. v. 36, p. 4883 – 4891, 2001.

MISRA, S., Baruah, S., Singh, K., **Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: a Review**. Paper SPE28181, 1994.

MORALES, A. R., **Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômero reativo**. Dissertação de Mestrado. UFSCAR, 1989.

NETZ, Paulo A., Ortega, George G.. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas** – Porto Alegre: Aetmed, 2002.

OCHI, M.; TAKAHASHI, R., **Phase Structure and Thermomechanical Properties of Primary and Tertiary amine-Cured Epoxy/Sílica Hybrids**. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. v. 39, p. 1071 – 1084, 2001.

PAEZ, J. E., R. BLOK, H. VAZIRI, and M. R. ISLAM, **Problems in Gas Hydrates: Practical Guidelines for Field Remediation**, SPE paper 69424: 2001.

PARDINI, L. C.; **Comportamento dinâmico mecânico e a fratura de materiais compostos epóxi/elastômeros/fibra de carbono**. Dissertação de mestrado. UFSCAR, 1990.

PARKS, C. F., **Chemical Inhibitors Combat Paraffin Deposition**. Oil & Gas J.(April) 58, 97, 1960.

PILLA, L.. **Físico-química** – Rio de Janeiro: editora LTC, v.I,II, 1979.

QUINTELLA, C. M.; LIMA, A M V; SILVA, E B, **Selective inhibition of paraffin deposition under high flow rate as a function of the crude oil paraffin type and content by fluorescence depolarization:PP and HDPE**. J. Phys. Chem. B, v. 110 (14): 7587-7591, 2006b.

QUINTELLA, C. M.; LIMA, Â. M. V.; GONÇALVES, C. C.; WATANABE, Y. N.; SCHREINER, M. A.; MAMMANA, A. P.; PEPE, I.; PIZZO, A. M. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2003, *262*(1), 221-226.

QUINTELLA, C. M.; MUSSE, A. P. S.; CASTRO, M. T. P. O.; WATANABE, Y. N. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2004, *271*, 201-205.

QUINTELLA, C. M.; MUSSE, A. P. S.; GONÇALVES, C. C.; CASTRO, M. T. P. O. *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*(33), 8511-8516.

RAMOS, D. V.; COSTA, H. M.; SOARES, V. L. P.; NASCIMENTO, R. S. V., **Hybrid composites of epoxy resin modified with carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer and fly ash microspheres.** *Polymer Testing.* v. 24, p. 219 – 226, 2005.

RATNA, D. R.; VARLEY, R. K.; RAMAN, S.; SIMON, G. P., **Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin.** *Journal of Materials Science.* v. 38 p. 147 – 154, 2003.

REY, L.; POISSON, N.; MAAZOUZ, A.; SAUTEREAU, H., **Enhancement of crack propagation resistance in epoxy resins by introducing poly(dimethylsiloxane)particles.** *Journal of Materials Science.* v. 34, p. 1775 – 1781, 1999.

RIEW, C. K.; SIEBERT, A. R.; SMITH, R. W.; FERNANDO, M.; KINLOCH, A. J., **Toughened Plastics II-Novel approaches in Science and Engineering.** American Chemical Society. v. 252, Washington, 1996.

ROMEU, R. K., Khalil, C. N., Rabinovitz, A., **Paraffin Precipitation the Formation in D. João Field.** Paper SPE 21108, 1990.

ROSEN M, **Surfactants and interfacial phenomena,** Wiley, 1978.

SALAGER J.L., **Adsorción y mojabilidad,** Cuaderno FIRP N° 160, ULA, 1990.

SALAGER J.L., **Fenómenos Interfaciales em Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos**, Cuaderno FIRP S122-N, ULA, 1990.

SANTOS, P. C. S., **Precipitação de Parafinas em Misturas de Petróleo: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica**. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 227p, 1994.

SCAIANO, J. C. **Polymeric surfaces for heavy oil pipelines to inhibit wax deposition: PP, EVA28 and HDPE**, Energy Fuels, 20 (2): 620-624, 2006a.

SHACKELFORD, JAMES F. **Introduction to materials science for engineers**. 6.ed. Americana. Pearson Prentice Hall, 2008.

SHECHTER, L.; WYNSTRA, J.; KURKIY, R. P., **Glycidyl Ether Reactions with Amines**. Industrial and Engineering Chemistry. v. 48, p. 94, 1956.

SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, Wiley, New York, 1991.

Skoog, D., A.; Holler, F., J.; Nieman, T., A.; **Princípios de Análise Instrumental**, Bookman, Porto Alegre, 2002.

SMITH, I. T., **The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines**. Polymer. v. 2, p. 95 – 108, 1961.

SMITH, P. V., Jr., **Preliminary note on origin of petroleum**: Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., v. 36, no. 2, p. 411-413, 1952.

SOKOLOV, V. A., **The organic and inorganic formation of hydrocarbons: USSR All-Union Oil and Genesis Symposium Proc.**, Moscow, p. 113-133 (in Russian); 1967, Abs., in Petroleum Abs., v. 7, no. 49, abs. 90,916, p. 3245, 1967.

SUNDER, A.; HEINEMANN, J.; FREY, H., **Controlling the growth of polymer trees: Concepts and perspectives for hyperbranched polymers**. Chemistry-A European Journal. v. 6, p. 2499 – 2506, 2000.

THOMAS, J. E., et. al., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro – RJ, 2001.

VALLO, C. I.; HU, L.; FRONTINI, P. M.; WILLIAMS, R. J. J., **Toughened-hybrid epoxies: influence of the rubber-phase morphology on mechanical properties**. Journal of Materials Science. v. 29, p. 2481 – 2486, 1994.

VAN OSS C.J.,1986. “**The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in hydrophobic interactions’ between biopolymers and low energy surfaces**”. J CollInterface Sci v.111, pp. 378-390, 1986.

VECCHIA, G. D. **Nanocompósitos de sistema epóxi: Cura da resina epóxi DGEBA com o octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e a etilenodiamina**. Dissertação de mestrado Unesp Ilha Solteira SP, 2003.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3rd. Edition. Wiley. New York, 1986.

WU, H.; XU, J.; LIU, Y.; HEIDEN, P., **Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets**. V. Epoxy resin toughened with hyperbranched polyester. Journal of Applied Polymer Science. v. 72, p. 151 – 163, 1999.

[www.tnpetroleo.com.br/download.php/revista/download/i/217/nome/08342bb4b9b53eefac71e2e00861b0e9](http://www.tnpetroleo.com.br/download.php/revista/download/i/217/nome/08342bb4b9b53eefac71e2e00861b0e9). Novembro de 2009.

YAMINI, S.; YOUNG, R. J., **The mechanical properties of epoxy resins. Part 1:Mechanisms of plastic deformation**. Journal of Materials Science. v. 15, p. 1814 – 1822, 1980.

YAMINI, S.; YOUNG, R. J., **The mechanical properties of epoxy resins. Part 2: Effect of plastic deformation upon crack propagation.** Journal of Materials Science. v. 15, p. 1823-1831, 1980.

YU, Y.; ZHANG, Z.; GAN, W.; WANG, M.; LI, S., **Effect of polyethersulfone on the mechanical and rheological properties of polyetherimide-modified epoxy systems.** Industrial & Engineering Chemistry Research. v. 42, p. 3250 – 3256, 2003.

ZHONGL, Z.; ZHENG, S.; HUANG, J.; CHENG, X.; GUO, O.; WEI, J., **Phase behaviour and mechanical properties of epoxy resin containing phenolphthaleinPoly (ether ether ketone),** Polymer. v. 39, p. 1075 – 1080, 1998.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)