



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA IMAGEAMENTO NÃO INVASIVO EM TANQUES DE SIMULAÇÃO HIDRÁULICA

RAIANE VALENTI GONÇALVES

ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2013



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA IMAGEAMENTO NÃO INVASIVO EM TANQUES DE SIMULAÇÃO HIDRÁULICA

RAIANE VALENTI GONÇALVES

Engenheira Química

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. NARA REGINA DE SOUZA BASSO

CO-ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. MARA LISE ZANINI

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao projeto investigação de novas abordagens de imageamento não invasivo de arquitetura interna de depósitos sedimentares gerados em tanques de simulação hidráulica.

**Porto Alegre
Agosto, 2013**

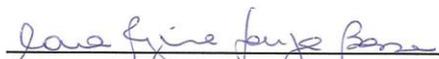


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA IMAGEAMENTO NÃO INVASIVO EM TANQUES DE SIMULAÇÃO HIDRÁULICA

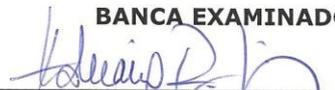
CANDIDATA: RAIANE VALENTI GONÇALVES

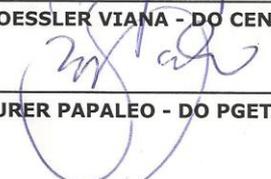
Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.


DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA


DRA. MARA LISE ZANINI - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA


DR. ADRIANO ROESSLER VIANA - DO CENPES - PETROBRÁS


DR. RICARDO MEURER PAPALEO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
AGRADECIMENTOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
SUMÁRIO	4
LISTA DE FIGURAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
LISTA DE TABELAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
LISTA DE SÍMBOLOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.1. Objetivos Específicos	Erro! Indicador não definido.
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3.1. Correntes de Densidade	Erro! Indicador não definido.
3.1.1. Correntes de turbidez	Erro! Indicador não definido.
3.2. Materiais Poliméricos	Erro! Indicador não definido.
3.3. Nanocompósitos	Erro! Indicador não definido.
3.3.1. Nanocompósitos poliméricos	Erro! Indicador não definido.
3.3.2. Cargas Inorgânicas	Erro! Indicador não definido.
3.3.2.1. Nanolâminas de grafite	Erro! Indicador não definido.
3.3.2.2. Negro de fumo	Erro! Indicador não definido.
3.3.2.3. Argila esfoliada	Erro! Indicador não definido.
4. MATERIAIS E MÉTODOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.1. Preparação de cargas nanométricas	Erro! Indicador não definido.
4.1.1. Nanolâminas de grafite	Erro! Indicador não definido.
4.1.2. Argila esfoliada	Erro! Indicador não definido.
4.2. Preparo dos nanocompósitos poliméricos	Erro! Indicador não definido.
4.3. Processamento dos corpos de prova	Erro! Indicador não definido.
4.4. Técnicas de caracterização	Erro! Indicador não definido.

- 4.4.1. Determinação das massas específicas dos materiais **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.4. Velocidade de queda **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.5. Espectroscopia de impedância elétrica **Erro! Indicador não definido.**

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.1. Morfologia das cargas inorgânicas adicionadas às matrizes poliméricas

Erro! Indicador não definido.

5.2. Dispersão de cargas inorgânicas na matriz polimérica ... Erro! Indicador não definido.

5.3. Forma dos grãos dos materiais preparados.....Erro! Indicador não definido.

5.4. Massa específica dos materiais preparadosErro! Indicador não definido.

5.5. Espectroscopia por impedância elétricaErro! Indicador não definido.

5.6. Velocidade de queda dos nanocompósitos preparados ... Erro! Indicador não definido.

5.7. Avaliação do contraste ótico dos materiais.....Erro! Indicador não definido.

6. CONCLUSÕES 11

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROSERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

ANEXOS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

ANEXO A : ENSAIOS DE VELOCIDADE DE QUEDA.....ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

RESUMO

GONÇALVES, Raiane Valenti. **Nanocompósitos poliméricos para imageamento não invasivo em tanques de simulação hidráulica**. Porto Alegre. 2013. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os mecanismos de iniciação, transporte e deposição de sedimentos em correntes de turbidez vêm sendo estudados devido ao seu potencial impacto ambiental. Além disso, os mecanismos de formação contêm os principais reservatórios de hidrocarbonetos. Grupos de pesquisas têm realizado simulações desses fenômenos, em modelos reduzidos, utilizando o carvão 205 como sedimento. Porém, esse material apresenta limitações quanto ao seu uso em técnicas de imageamento não invasivo para acompanhamento das correntes de turbidez em tanques de simulação hidráulica. Assim, essa pesquisa teve como objetivo preparar material polimérico com o potencial de substituir o carvão 205 nessas simulações. Foram preparados nanocompósitos baseados em matrizes termofixas contendo carga inorgânica (argila, grafite e negro de fumo). Por meio de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível verificar que as cargas incorporadas às matrizes poliméricas apresentavam dimensões nanométricas e estavam dispersas homogeneamente, exceto o negro de fumo que apresentou alguns pontos de aglomeração. Também por MEV foram avaliadas as formas das partículas, as quais foram classificadas como semi-angulares e semi-arredondadas. As propriedades elétricas foram investigadas por meio de espectroscopia por impedância elétrica. Os materiais avaliados apresentaram velocidades de queda e massa específica próximas as do carvão 205. Assim, todos os nanocompósitos preparados apresentaram características desejadas para substituir o carvão 205 em tanques de simulação hidráulica.

Palavras-Chaves: nanocompósitos poliméricos – nanolâminas de grafite - correntes de turbidez.

ABSTRACT

GONÇALVES, Raiane Valenti. **Polymer nanocomposites for noninvasive imaging in tanks of hydraulic simulation.** Porto Alegre. 2013. Master Thesis. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The mechanisms of initiation, transport and deposition of sediment in turbidity currents have been studied because of its potential environmental impact and for containing the main hydrocarbon reservoirs. Several research groups have performed simulations of these phenomena in reduced models, using the coal 205 as sediment. However, this material has limitations on its use in noninvasive imaging techniques for monitoring of turbidity currents in tanks of hydraulic simulation. Thus, this study aimed the preparation of polymer nanocomposites with the potential to replace the coal 205 in these simulations. Polymer nanocomposites based on thermosetting matrices containing inorganic filler (clay, graphite and carbon black) were prepared. By means of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) micrographs it was possible to verify that the fillers incorporated into polymer matrices showed nanometric dimensions and were dispersed homogeneously, except the carbon black that presented some points of agglomeration. The forms of particles are also evaluated by SEM, classified as semi-angular and semi-rounded. The electrical properties were investigated using electrical impedance spectroscopy. The materials studied presented values of settling velocities and density near the coal 205. Thus, all nanocomposites prepared exhibited the desired characteristics to replace the coal 205 in tank hydraulics simulation.

Key-words: polymer nanocomposites – graphite nanosheets – turbidity currents.

1. INTRODUÇÃO

As correntes de densidade não conservativas vêm despertando o interesse em diversas áreas da ciência em razão do seu potencial de impacto ambiental e pela formação de sistemas turbidíticos, quando ocorrem em ambiente subaquoso. Os estudos dos sistemas turbidíticos atraem, além dos pesquisadores, o interesse da indústria do petróleo, pois estes sistemas contêm algumas das principais reservas de hidrocarbonetos do mundo (Kneller & Buckee, 2000).

O principal tipo de correntes de densidades não conservativas, e alvo dessas pesquisas, é a corrente de turbidez. Correntes de turbidez são correntes de densidade formadas por partículas sólidas em suspensão, cujo depósito recebe o nome de turbidito. As partículas sólidas em suspensão são responsáveis pela diferença de densidade entre o fluxo e o fluido envolvente que ocorre nessas correntes (Simpson, 1982).

O acompanhamento das correntes de densidade é difícil, devido ao fato de ocorrerem em geral a partir de eventos catastróficos, em ambiente subaquoso profundo (lagos ou oceanos) de difícil acesso e observação. Por consequência os estudos dos sistemas turbidíticos são realizados de modo indireto a partir de modelos reduzidos.

Simulações de correntes de densidade não conservativas são realizadas em tanques hidráulicos como no Núcleo de Estudos em Correntes de Densidade (NECOD) do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com o objetivo de estudar a formação de sistemas turbidíticos. O Carvão Mineral Cardiff 205 (carvão 205) é utilizado como material granular nessas simulações devido às suas características físicas que estão

apresentadas na Tabela 1.1. Porém, durante o desenvolvimento das correntes de turbidez, o carvão 205 não é visualizado em virtude da sua coloração escura, dificultando o estudo do comportamento do fluxo e de seus depósitos (Manica, 2002).

Tabela 1.1. Características do carvão 205 (Manica, 2002).

Características do Carvão 205	
Densidade (kg.m⁻³)	1190
Classificação segundo AGU (American Geologist Union)	Areia muito fina
Forma das partículas	Semi-angular e semi-arredondada
Faixa granulométrica predominante (mm)	0,177 a 0,063
Velocidade de queda média (m.s⁻¹)	0,0010

Assim, o objetivo deste trabalho é o preparo de materiais poliméricos que possam ser detectados por técnicas de imageamento não invasivas. Esses materiais devem ser capazes de serem utilizados como partículas sólidas para simular processos e depósitos sedimentares em tanques hidráulicos, substituindo o carvão 205. Este trabalho está inserido no projeto “Investigação de novas abordagens de imageamento não invasivo de arquitetura interna de depósitos sedimentares gerados em tanques de simulação hidráulica”, desenvolvido pela Faculdade de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) em parceria com o Núcleo de Estudos em Correntes de Densidade (NECOD) do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), financiado pela PETROBRAS.

Neste trabalho optou-se pela preparação de nanocompósitos à base de polímeros termofixos, por estes materiais apresentarem fácil síntese, serem inerte e facilmente coloridos com a adição de um corante ou carga. Junto a essas matrizes poliméricas, cargas inorgânicas foram adicionadas a fim de conferir propriedades perceptíveis por diferentes métodos de imageamento não invasivo. Nanolâminas de grafite e negro de fumo foram incorporadas às matrizes poliméricas. Essas cargas foram escolhidas por serem abundantes, de baixo custo e por possuírem propriedades elétricas, apropriadas para serem detectadas por meio de tomografia

por impedância elétrica. A argila também foi dispersa no material termofixo com o objetivo de ser corante natural e gerar contraste entre as camadas deposicionais de sedimentos.

Desta maneira, obtivemos materiais poliméricos com propriedades semelhantes as do carvão 205 (massa específica, velocidade de queda, forma e tamanho de grãos), capazes de substituí-lo como sedimentos em simulações de correntes de turbidez, em tanques hidráulicos. Além disso, os nanocompósitos precisam apresentar propriedades que sejam detectadas por técnicas de imageamento não invasivas, tais como ultrassom e tomografia por impedância elétrica.

2. CONCLUSÕES

Essa pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de metodologias de preparo de materiais poliméricos com adições de cargas. As cargas inorgânicas foram reduzidas a dimensões nanométricas a partir de processos *top-down*, exceto o negro de fumo que foi fornecido nessa dimensão. A grafite em flocos foi reduzida a nanolâminas de grafite por meio de tratamentos químicos e físicos. Já, a argila *in natura* sofreu um processo de esfoliação química reduzindo-se a argila esfoliada. A microscopia eletrônica de transmissão e a microscopia eletrônica de varredura mostraram que as estruturas dessas cargas reduzidas são de geometria lamelar com espessuras de dimensões nanométrica.

O processo *in situ* mostrou-se eficiente para a síntese de nanocompósitos poliméricos com nanolâminas de grafite e argila esfoliada. O método de polimerização em massa também foi adequado para preparar o material termofixo com negro de fumo. As dispersões das cargas inorgânicas nas matrizes poliméricas foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão. A partir dessa caracterização, foi possível visualizar uma distribuição uniforme das nanolâminas de grafite e argila esfoliada no polímero, com algumas regiões de aglomeração de cargas. No caso do negro de fumo, a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica foi heterogênea.

Os materiais preparados foram caracterizados quanto à massa específica, forma e tamanho de grão, e velocidade de queda. Os resultados dessas caracterizações foram comparados com as características do material utilizado como sedimento nas simulações de correntes de turbidez em tanques hidráulicos. As massas específicas dos nanocompósitos preparados foram avaliadas a partir do método do picnômetro, e os valores encontrados foram próximos ao do carvão 205.

A forma das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, e os nanocompósitos apresentaram a mesma forma do material de referência: semi-angular e semi-arredondado.

Os tamanhos de partículas foram selecionados por meio da Equação de Rubey, levando em consideração a massa específica dos nanocompósitos. Como todos os materiais preparados apresentaram resultados adequados de massa específica, forma e tamanho de grãos, eles foram caracterizados quanto à velocidade de queda. Todos os nanocompósitos afundaram e apresentaram comportamento deposicional adequado. Tanto o material puro, quanto o material com adição de nanolâminas de grafite, apresentaram resultados satisfatórios de velocidade de queda.

A adição de 1,0% de nanolâminas de grafite aumentou significativamente a condutividade elétrica da matriz polimérica. Essa melhoria na condutividade elétrica está relacionada com o aumento da mobilidade de rede dos portadores de carga. As propriedades elétricas dos demais nanocompósitos preparados não foram modificadas pela adição de carga condutora. Este resultado pode ser justificado considerando a pequena concentração da carga adicionada ou/e a dificuldade de dispersão da mesma, impedindo a formação da rede condutiva na matriz polimérica. Dessa forma, esses materiais com diferentes características de condutividade elétrica podem ser utilizados como contraste em tomografia por impedância elétrica.

Os materiais foram depositados com carvão 205 em tanques de simulação e o contraste ótico foi avaliado. As amostras preparadas, tanto com corante, quanto com cargas apresentaram coloração adequada para a simulação de correntes de densidade não conservativas, pois foi possível visualizar as diferentes camadas de sedimentação.

Portanto, os resultados das caracterizações realizadas demonstram que os materiais poliméricos avaliados neste estudo apresentam potencial de aplicação em tanques de simulação hidráulica.