UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARILAINE MOREIRA DE LIMA

DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE UMA NOVA CERÂMICA Ba_2AlNbO_6 PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA PARA ENCAPSULAMENTO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Recife
2018

MARILAINE MOREIRA DE LIMA

DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE UMA NOVA CERÂMICA Ba_2AlNbO_6 PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA PARA ENCAPSULAMENTO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.
Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife
2018

Catalogação na fonte

Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

L732d Lima, Marilaine Moreira de.

Desenvolvimento e produção de uma nova cerâmica ba2alnbo6 perovskita cúbica complexa para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera / Marilaine Moreira de Lima 2018.

83folhas.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Cerâmica. 3. Perovskita. 4. Encapsulamento de sensores. 5. Indústria petrolífera. 6. Estabilidade em petróleo cru. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2018 - 162

28 de fevereiro de 2018

"DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE UMA NOVA CERÂMICA Ba_2AlNbO_6 PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA PARA ENCAPSULAMENTO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA INDÚSTRIA PETROLÍFERA"

MARILAINE MOREIRA DE LIMA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

_____

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

_____

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

_____

Prof. Dr. FLÁVIO JOSÉ DA SILVA (UFPE)

_____

Prof. Dr. JOSÉ CARLOS DA SILVA OLIVEIRA (UFPE)

Dedico este trabalho aos meus
avós Severino de Araújo
e Josefa Maria
por todo suporte e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família pela formação como pessoa, pelo amor e pela paciência.

Ao meu orientador e amigo, Professor Dr. Yogendra Prasad Yadava pela confiança, orientação, incentivo e conhecimento passado para a realização deste trabalho.

Aos professores do curso de graduação e pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPE que me acompanharam durante a minha jornada no departamento.

Aos técnicos Janaína Cirino, Walter Cordeiro, Rubens Andrade, Elaine Silva (DQF), Gian Carlos (CETENE) pela colaboração na realização dos experimentos.

Ao técnico da secretaria da Pós-Graduação Jorge Oliveira pelo enorme empenho na resolução de todos os problemas burocráticos.

Aos amigos Janaína Cirino e Paternak Barros por todo apoio, ajuda e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos e aos colegas do grupo do mestrado por toda união durante o curso.

As minhas colegas de trabalho do grupo de pesquisa Cerâmicas Especiais pelo auxílio e conhecimento repassado, especialmente, agradeço a Rebeka Domingues.

Ao departamento e ao programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade de estudo e utilização das instalações.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Agradeço a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para essa conquista.

RESUMO

Uma nova cerâmica Ba_2AlNbO_6 de estrutura perovskita cúbica complexa, baseada em óxido de nióbio, foi desenvolvida, caracterizada e sua estabilidade no ambiente de petróleo cru foi estudada. Os reagentes selecionados $BaCO_3$, Al_2O_3 e Nb_2O_5 foram caracterizados por difração de raios-X. Quantidade estequiométrica de cada reagente foi homogeneizada, compactada e calcinada a 1.150 ℃ durante 48 horas. O material produzido foi analisado por difração de raios-X e apresentou um parâmetro de rede $a_{experimental}$ = 8,3418 Å. A análise granulométrica do material calcinado e pulverizado indicou um tamanho de partícula médio de 10,95 μm. A cerâmica sinterizada foi caracterizada por densidade, microdureza Vickers, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. A cerâmica sinterizada foi submersa em petróleo cru *onshore* e *offshore* durante 60 dias. As cerâmicas foram retiradas do petróleo periodicamente com intervalos de quinze dias e analisadas. Os resultados mostraram que a cerâmica submersa em petróleo cru não sofreu alteração na estrutura perovskita complexa após a submersão em petróleo cru. Desta forma, a nova cerâmica desenvolvida Ba_2AlNbO_6 tem potencial aplicação como encapsulamento de sensores de temperatura que são empregados na indústria de petróleo e gás.

Palavras-chave: Cerâmica. Perovskita. Encapsulamento de sensores. Indústria petrolífera. Estabilidade em petróleo cru.

ABSTRACT

A new niobium based complex cubic perovskite oxide Ba_2AlNbO_6 ceramic was produced, characterized and studied its stability in crude petroleum environment for inert ceramic embedding for temperature sensors used in petroleum extraction. Selected reagents $BaCO_3$, Al_2O_3 and Nb_2O_5 were characterized by X-ray diffraction. The stoichiometric synthesis was homogenized, compacted and calcined at 1.150 ℃ during 48 hours in ambient atmosphere and the material produced was analysed by X-ray diffraction which presented a lattice parameter $a_{experimental}$ = 8,3418 and medium grain size of 10,95 μm. The sintered ceramic was characterized by density, optical microscopy, scanning electron microscopy and Vicker's microhardness testing. These sintered ceramics were submerged in onshore and offshore crude petroleum for 60 days. Ceramics were fortnightly taken out from the petroleum periodically and subjected to structural, microstructural and mechanical characterizations. Results showed that ceramics submerged in crude petroleum did not suffer in ther perovskite structure after petroleum submersion. These characteristics make this material potentially suitable for inert ceramic embedding for sensors used in petroleum extraction.

Keywords: Ceramic. Perovskite. Encapsulation of sensors. Stability in crude petroleum. Oil and gas industry.

.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

1.1 OBJETIVO GERAL 13

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 13

2 REVISÃO DA LITERATURA 14

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS 14

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS 15

2.2.1 Cerâmica tradicional 16

2.2.2 Cerâmica avançada 16

2.3 LIGAÇÃO QUÍMICA DAS CERÂMICAS 17

2.4 ESTRUTURA PEROVSKITA 18

2.5 PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS 21

2.5.1 Moagem 22

2.5.2 Conformação cerâmica 23

2.5.2.1 Prensagem uniaxial 23

2.5.3 Sinterização 25

2.5.3.1 Sinterização em estado sólido 26

2.6 SENSORES DE TEMPERATURA 288

2.7 PETRÓLEO 29

3 MATERIAIS E MÉTODOS 32

3.1 PRECURSORES UTILIZADOS 33

3.2 METODOLOGIA DE CALCINAÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO Ba_2AlNbO_6. 34

3.2.1 Homogeneização dos precursores 34

3.2.2 Preparação de compactados verdes para a calcinação 36

3.2.3 Calcinação dos compactados verdes 37

3.3 METODOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO Ba_2AlNbO_6 39
3.3.1 Homogeneização das pastilhas calcinadas 39
3.3.2 Preparação dos compactados calcinados Ba_2AlNbO_6 para a sinterização ..40
3.3.3 Sinterização dos compactados calcinados Ba_2AlNbO_6 41
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES, DO MATERIAL CALCINADO E DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 42
3.4.1 Caracterização dos precursores por difração de raios-X 42
3.4.2 Caracterização por difração de raios-X do material calcinado 43
3.4.3 Análise da distribuição de tamanho de partícula (ATP) do composto Ba_2AlNbO_6 43
3.4.4 Cálculo da densidade pelo método de Arquimedes da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 44
3.4.5 Análise por microscopia óptica (MO) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 ... 45
3.4.5.1 Embutimento metalográfico em resina da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 . 46
3.4.5.2 Lixamento do corpo de prova embutido 47
3.4.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 48
3.4.6.1 Metalização da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 49
3.4.7 Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 50
3.4.8 Análise mecânica por microdureza Vickers (MHV) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 50
3.5 CROMATOGRAFIA DO PETRÓLEO CRU 52
3.6 ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 56
4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS PRECURSORES . 56

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO MATERIAL CALCINADO 58

4.3 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (ATP) DO COMPOSTO Ba_2AlNbO_6 61

4.4 CÁLCULO DA DENSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 62

4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) DA CERÂMICA SINTERIZADA BA_2AlNbO_6 ANTES DA IMERSÃO EM PETRÓLEO 63

4.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 64

4.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 67

4.8 ANÁLISE MECÂNICA POR MICRODUREZA VICKERS (HV) DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 68

4.9 ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 69

4.9.1 Difratometria de raios-X (DRX) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru 70

4.9.2 Microscopia óptica (MO) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru 72

4.9.3 Microdureza Vickers (HV) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru 74

5 CONCLUSÕES 75

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 77

7 TRABALHOS SUBMETIDOS 77

REFERÊNCIAS 78

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas compreendem uma ampla classe de materiais cujas principais características as tornam interessantes para diversas aplicações. Estes materiais podem suportar altas temperaturas e são bons isolantes térmicos. Desta forma, são excelentes barreiras térmicas para aplicações que variam desde revestimento de fornos industriais até a cobertura de transporte espacial. Além disso, são materiais estruturais atraentes por serem duros, porém apresentam como desvantagem sua fragilidade. As propriedades elétricas variam de excelentes isolantes a supercondutores. Alguns materiais cerâmicos são capacitores e outros semicondutores em dispositivos eletrônicos. Enquanto, que os materiais piezoelétricos podem converter a pressão mecânica em um sinal elétrico, sendo especialmente úteis para sensores (SUBEDI, M. M., 2013).

O petróleo é uma matéria-prima de grande importância para a sociedade porque dele se pode extrair uma vasta quantidade de produtos indispensáveis no cotidiano. Como exemplo de produtos derivados do petróleo, podemos destacar: gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante, combustível para aviação, gás liquefeito do petróleo (GLP), solvente, nafta, parafina, gás natural, plástico, asfalto, polietileno (PVC), coque, borracha, querosene, entre outros (OLIVEIRA, J. C. S., 2013).

Na indústria de petróleo e gás, os sensores são empregados para fazer o monitoramento dos parâmetros de interesse como, por exemplo, temperatura, pressão e fluxo (ROPITAL, R., 2010). Devido à vital importância da qualidade dos produtos deste setor econômico, para atingir um nível satisfatório de competitividade na exploração do petróleo, faz-se necessária uma determinação precisa dos parâmetros de produção.

Normalmente, na indústria de petróleo e gás, a temperatura é medida por um detector de temperatura por resistência (DTR) ou um termopar. O DTR ou o termopar são emparelhados a um transmissor para monitorar as temperaturas do processo, incluindo fluidos, gases, produtos químicos, dentre outros.

No DTR, o elemento sensível fica submetido às altas temperaturas e ao ambiente quimicamente agressivo. Isto não só afeta a precisão dos resultados como

também reduz a vida útil dos sensores. Assim, uma solução tecnológica para solucionar este problema é fazer o encapsulamento do elemento sensível com um material que, ao mesmo tempo, seja inerte ao petróleo, dielétrico e suporte elevadas temperaturas (OLIVEIRA, J. C. S., 2013).

Os materiais cerâmicos avançados figuram como alternativas para múltiplas aplicações, especialmente para o uso em elevadas temperaturas. As cerâmicas perovskitas complexas com a fórmula geral $A_2BB'O_6$ são materiais versáteis que desempenham um papel importante em dispositivos eletrônicos modernos, como atuadores, capacitores, ressonadores, transdutores e sensores. Outros exemplos são os catalisadores e eletrodos para células de combustível de óxido sólido (MAITY, S. et al., 2013), (YADAVA, Y. P. et al., 2012).

Deste modo, neste trabalho estudou-se o comportamento de sinterização e as propriedades da nova cerâmica Ba_2AlNbO_6 para a fabricação de componentes cerâmicos de um Detector de Temperatura por Resistência (DTR). O objetivo deste trabalho foi desenvolver e produzir a cerâmica perovskita complexa ordenada Ba_2AlNbO_6 com características microestruturais homogêneas e estabilidade química para que possam operar em ambiente corrosivo, como é o da indústria petrolífera.

A escolha da estrutura cristalina foi devido às atraentes características apresentadas pela perovskitas complexas, que possuem aplicações em eletromecânica, supercondutividade e em funções que exijam uma combinação de propriedades desejadas (GUO, R., ROY, R., 2000). Adicionalmente, a estabilidade química ao petróleo já foi estudada pelo grupo de pesquisa de Cerâmicas Especiais e se destacam os materiais: Ca_2MgWO_6 (OLIVEIRA, J. C. S., et al., 2015); Sr_2MgWO_6 (OLIVEIRA, J. C. S., et al., 2015), $Ca_2AlZrO_{5,5}$ (DOMINGUES, R. O., 2015) e Ca_2AlNbO_6 (YADAVA, Y. P., et al, 2012). Um outro ponto relevante é a utilização do Nb_2O_5 como precursor, visto que o Brasil possui as maiores reservas mundiais do minério que um produto estratégico em áreas como a siderúrgica e a aeroespacial.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, produzir e caracterizar a nova cerâmica Ba_2AlNbO_6 de estrutura perovskita cúbica complexa baseada em óxido de nióbio e estudar a estabilidade desta cerâmica em petróleo cru *onshore* e *offshore* para o encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Selecionar e caracterizar por difração de raios-X os precursores, $BaCO_3$, Al_2O_3 e Nb_2O_5, para o desenvolvimento e a produção de uma nova cerâmica de estrutura perovskitas cúbica complexas ordenada do tipo Ba_2AlNbO_6;

b) Produzir o composto cerâmico Ba_2AlNbO_6 através do processo termo-mecânico;

c) Caracterizar a estrutura por meio da técnica de difração de raios-X e determinar o tamanho de partícula do composto calcinado através da técnica de ATP Laser (Análise de Tamanho de Partícula a Laser);

d) Compactar e sinterizar o composto Ba_2AlNbO_6 através do processo de sinterização direta;

e) Estudar o comportamento de sinterização por meio da análise microestrutural, densificação e dureza do produto cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6;

f) Estudar a estabilidade da cerâmica Ba_2AlNbO_6 em ambiente de petróleo cru *onshore* e *offshore.*

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

A palavra cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa 'matéria queimada', indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico em alta temperatura, chamado cozimento (BASU; BALANI, 2011) (CALLISTER, 2016).

A classificação mais comumente adotada para os materiais é aquela que leva em consideração a composição química e a microestrutura. Assim, em função da composição, as cerâmicas são compostos formados pela combinação de elementos metálicos e não-metálicos. Enquanto, que em função da microestrutura, as cerâmicas podem ser cristalinas ou amorfas (CALLISTER, 2016), (ASKELAN; PHULÉ, 2015).

Os materiais cerâmicos avançados estão contribuindo para os grandes avanços observados nas áreas da informática (*chips* para computadores), transporte terrestre (sensores, peças resistentes), transporte espacial (revestimentos de foguetes e satélites) e na eletrônica (circuitos integrados) (OLIVEIRA, J. C. S., 2013).

Entretanto, cerâmicas (cristalinas e não cristalinas) fraturam antes de apresentar deformação plástica considerável, onde o material falhará de maneira frágil, com pouca absorção de energia. A fratura dá-se através da seção reta do material, em direção perpendicular à carga aplicada e é impulsionada pela formação e propagação de trincas - através dos grãos e ao longo de planos cristalográficos. Em virtude disso, algumas aplicações são limitadas quanto ao uso dos materiais cerâmicos, sendo a sua principal desvantagem, frente aos metais. (CALLISTER, 2016).

Os supercondutores cerâmicos são compostos baseados em óxidos de ítrio, bário e cobre (YBCO) que podem, sob certas condições, transportar correntes elétricas sem qualquer resistência foram descoberto em 1986, sendo considerada uma descoberta revolucionária, pois não havia expectativa de que existissem materiais cerâmicos com propriedades supercondutoras, uma vez que se sabia que,

em geral, os produtos cerâmicos não conduzem eletricidades (ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. 2015).

Hoje, a indústria cerâmica tem a característica de ser básica para muitas outras indústrias, como exemplos: refratários são a base para a indústria metalúrgica; abrasivos são fundamentais para ferramentas; vidros são fundamentais para a indústria automobilística; cerâmicas vermelhas são a base do setor de construção e as cerâmicas avançadas são extensivamente aplicadas nas indústrias elétricas e eletrônicas. Muitas das novas tecnologias incorporam componentes cerâmicos devido a suas propriedades químicas, elétricas, mecânicas, térmicas e estruturais. Deste modo, pode-se atribuir a importância das cerâmicas não só ao fato de serem básicas a outras indústrias mas também por possuírem propriedades críticas a muitas aplicações.

Dentre as principais características das cerâmicas que as tornam materiais interessantes para diversas finalidades, podemos citar a elevada capacidade térmica, resistência à corrosão, o fato de poderem ser isolantes, condutoras ou supercondutoras, apresentarem propriedades magnéticas ou ausência de magnetismo e de serem duras e resistentes, porém frágeis. A maioria das cerâmicas tem boa resistência à compressão, contudo não são dúcteis quando solicitadas sob tração, assim as cerâmicas possuem elevada dureza e fratura de caráter frágil. As cerâmicas incluem os materiais inorgânicos, mono e policristalinos, os vidros amorfos e as vidro-cerâmicas (ASKELAN; PHULÉ, 2015).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS

Existem vários modos de classificar cerâmicas; um deles consiste em defini-las conforme sua classe de compostos químicos, em óxidos, carbetos, nitretos, sulfetos, fluoretos, etc. (ASKELAN; PHULÉ, 2015).

Um outro modo, é subdividir os materiais cerâmicos em duas classes: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As principais diferenças entre essas duas classes são as matérias-primas utilizadas, o processamento e as áreas de aplicação. (CARTER; NORTON, 2013).

2.2.1 Cerâmica tradicional

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre; consequentemente, a maior parte dos solos, rochas, argilas e areia se enquadra na classificação de silicatos (CALLISTER, 2016). Desta forma, um modo de classificar as cerâmicas tradicionais é definir como aquelas que compreendem a indústria de silicato: produtos argilosos, cimento e vidros silicatos.

Ou seja, na cerâmica tradicional, os materiais são fabricados com matérias-primas que são encontradas quase sempre na natureza, tais como argila, caulim, calcário, quartzo, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, feldspato, bauxita, grafita, zirconita, entre outros, utilizando-se, necessariamente, das altas temperaturas (HEIMANN, 2010).

Isto significa em termos práticos: cerâmica vermelha são materiais com coloração avermelhada - devido ao óxido de ferro - empregados na construção civil, tais como tijolos, telhas, além de utensílios domésticos e de adorno; cerâmicas ou materiais de revestimento como azulejos, placas e ladrilhos para piso e pastilhas; cerâmica branca que são materiais constituídos por um corpo branco, em geral, recobertos por uma camada vítrea, tais como louça sanitária, louça de mesa e adorno; materiais refratários; abrasivos; vidro; cimento e cal. Nesta categoria, técnicas avançadas de manufatura são muitas vezes usadas.

2.2.2 Cerâmica avançada

As cerâmicas avançadas, também conhecidas como cerâmicas novas, especiais, modernas, cerâmicas para engenharia, resultam de processos de transformação rigorosamente controlados de matérias-primas sintéticas de elevada pureza, visto que a presença de impurezas pode limitar as propriedades das cerâmicas produzidas. Estes óxidos são obtidos por via sintética, de modo a assegurar a pureza, a morfologia e o tamanho de partículas, de onde se obtém produtos de propriedades controladas com inúmeras funções, como eletrônica,

magnética, óptica, química, térmica, mecânica, biológica e nuclear (CALLISTER, 2016) (DOMINGUES, 2015).

Estas cerâmicas são utilizadas, principalmente, em processos que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e elevada resistência a abrasão. Os produtos deste segmento têm pequenos tamanhos e valores comerciais elevados (CARTER; NORTON, 2013).

Devido aos avanços tecnológicos, as cerâmicas avançadas têm um papel fundamental na vida moderna. Em particular, as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, e combinações de propriedades exclusiva das cerâmicas, têm sido exploradas em uma gama de novos produtos. Além disso, as cerâmicas avançadas são utilizadas em sistemas de comunicação por fibras ópticas, em sistemas microeletrônicos (MEMS - *Microelectromechanical Systems*), como rolamentos de esferas e isoladores térmicos de ônibus espaciais, em aplicações que exploram o comportamento piezoelétrico de uma variedade de materiais cerâmicos (CALLISTER, 2016), como proteção anticorrosiva, na fabricação de rolamentos resistentes ao desgaste à alta temperatura, revestimentos em geral, biocerâmicas (próteses dentárias, prótese de cabeças femoral), nanopartículas cerâmicas, células combustíveis de óxidos sólidos, entre outras aplicações.

2.3 LIGAÇÃO QUÍMICA DAS CERÂMICAS

Nos materiais cerâmicos ocorrem dois tipos de ligações interatômicas: iônicas e covalentes. Em geral, ligações iônicas e covalentes coexistem num mesmo composto. As características finais do material final dependem do mecanismo de ligação dominante, mas o caráter forte e direcional destas ligações requer elevadas temperaturas para o rompimento, dificultando o movimento relativo entre os átomos vizinhos, reduzindo drasticamente a sua capacidade de deformação plástica (CALLISTER, 2016), (ASKELAN; PHULÉ, 2015).

2.4 ESTRUTURA PEROVSKITA

Perovskita é o nome dado ao mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$) que foi descoberto em 1830 pelo geólogo Gustav Rose. O nome Perovskita vem da homenagem prestada pelo geólogo ao mineralogista RussoCount Lev Aleksevich von Perovski (LIMA, 2002; LIMA JÚNIOR, R. G, 2010).

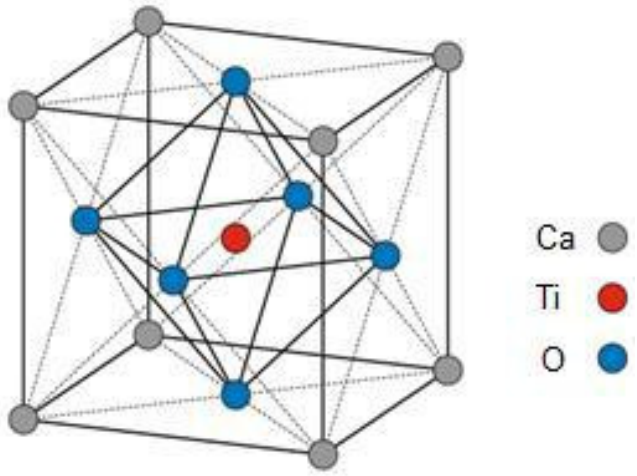
As cerâmicas perovskitas têm um grande valor tecnológico por possuírem flexibilidade quanto aos parâmetros de rede, permitindo assim várias aplicações tais como revestimento de sensores de temperatura, substrato para produção de filmes finos, materiais para tecnologia a laser, entre outros (BRANDLE& FRATELLO; 1990; FRATELLO et al, 1996).

Essas cerâmicas possuem uma diversidade de propriedade pois os elementos metálicos naturais possuem uma grande estabilidade para se manterem nesse tipo de estrutura e também por apresentarem a possibilidade de síntese com substituição de cátions (PEÑA e FIERRO, 2001; TEJUCA e FIERO, 1993).

A fórmula geral dos óxidos tipo perovskitas é ABO_3, chamada de Perovskita simples, onde A é um cátion grande como, por exemplo, os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; B é um cátion menor, como, por exemplo, os metais de transição (SILVA, 2004).

Ainda que a estrutura perovskita seja comumente tetragonal ou ortorrômbica, geralmente ela é ilustrada por uma estrutura cúbica (estrutura ideal), onde o cátion A (de maior tamanho) ocupa o centro do cubo, os cátions B ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se no centro de cada uma das 12 arestas do cubo. Isso acontece porque, inicialmente, acreditava-se que a célula unitária de $CaTiO_3$ podia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo com um íon de titânio como corpo centrado e íons de oxigênio nos centros das faces, como mostra a Figura 2.1 (GALASSO , 1969; SILVA, 2004; LAPA, 2004).

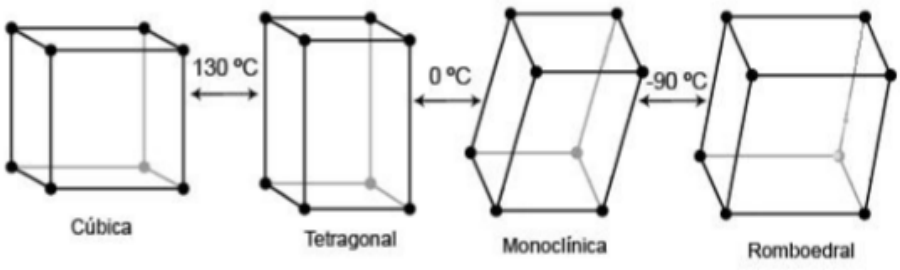
Figura 2.1: Estrutura Perovskita ABO_3.



Fonte: PADILHA & JÚNIOR (1996).

A Figura 2.2 representa as distorções da célula unitária da estrutura cúbica ideal para as estruturas com simetrias tetragonal, monoclínica e romboédrica com transições de temperatura para $BaTiO_3$ (MACARIO, 2010). Um grande número de elementos podem ser combinado para formar perovskitas com estrutura ideal ou ligeiramente deformada.

Figura 2. 2: Distorções da célula unitária da estrutura cúbica ideal.



Fonte: MACARIO (2010).

É importante ressaltar que, nem todos os compostos do tipo ABO_3 tem uma estrutura perovskita. Existem poucos óxidos de estrutura perovskita com estrutura cúbica simples na temperatura ambiente, pois muitos compostos assumem esta forma quando submetidos a elevadas temperaturas (GALASSO, 1969).

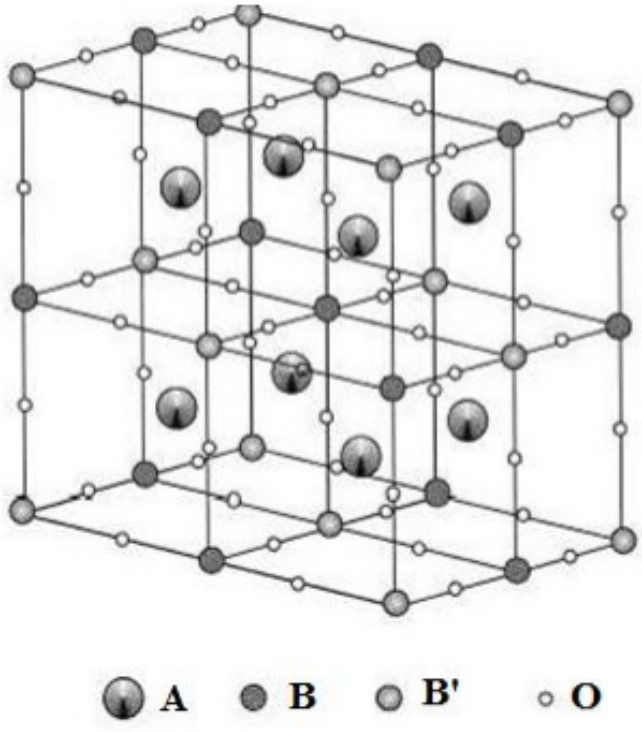
Ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, condutividade térmica e termoeletricidade estão entre as propriedades físicas mais interessantes

das perovskitas simples. Esses materiais são de grande interesse nas áreas de química do estado sólido, física e materiais avançados devido à sua estrutura e composição variada (TEJUCA e FIERRO, 1993; PEÑA e FIERRO, 2001).

A substituição dos cátions A e B por outros A' e B' é comum nas cerâmicas perovskitas simples, implicando a formação de novos compostos do tipo $A_2BB'O_6$, $AB_xB_y'O_3$, $A_3BB_2'X_9$, $AB_xB_y'O_{3-z}$, chamados de perovskitas complexas. Geralmente elas apresentam a fórmulas $A_2BB'O_6$ resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples.

Superestruturas na forma de planos ímpares caracterizadas por um ordenamento dos cátions B e B' são formadas quando estas cerâmicas são submetidas a um tratamento térmico adequado (YADAVA, et al, 2001; ORTIZ-DIAZ et al, 2007). A Figura 2.3 ilustra a estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa.

Figura 2.3: Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $A_2BB'O_6$.



Fonte: BARROS (2003) (Adaptada).

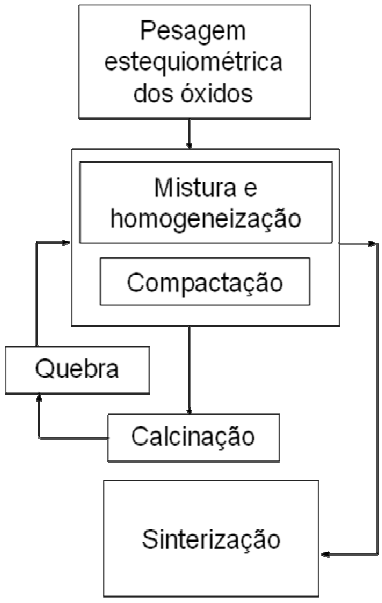
A forma tradicional de preparação de cerâmicas perovskitas é a mistura dos óxidos, hidróxidos ou carbonatos constituintes, mas como estes precursores têm, normalmente, grande tamanho de partículas, esta aproximação requer mistura e aquecimento extenso em elevadas temperaturas para gerar um material homogêneo e monofásico (TEJUCA, 1993).

2.5 PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS

Uma dos principais quesitos na produção de materiais cerâmicos é o processamento das matérias primas e o método de fabricação, pois influenciam diretamente a microestrutura e, consequentemente, as propriedades finais do produto.

A rota de fabricação a partir da queima de pós compactados é largamente utilizada na fabricação de cerâmicas policristalinas. Essa rota, simplificada na Figura 2.4, inicia pela etapa de preparação do pó cerâmico (trituração, mistura e moagem) e as etapas de secagem, conformação (prensagem, extrusão, etc), queima do pó e acabamento (RAHAMAN, 2005).

Figura 2.4: Fluxo básico para a produção de cerâmicas policristalinas pelo método de queima de pós.



Fonte: A Autora (2018).

2.5.1 Moagem

O objetivo de qualquer processo de moagem é diminuir o tamanho das partículas de um material sólido, visando aumentar a superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria prima; homogeneizar os vários materiais e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (RIBEIRO, 2001).

A moagem, além de misturar e homogeneizar os particulados cerâmicos, tem por objetivo aumentar a sua capacidade de sinterização já que os pós são reduzidos até a ordem de micrometros. Por outro lado, surgem forças atrativas nas superfícies das partículas que tendem a formar aglomerações que dificultam a processabilidade dos particulados (RAHAMAN, 2005).

O rendimento da moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima (quantidade, dimensão e forma inicial das partículas, dureza do material, umidade, sensibilidade à variação da temperatura, tendência à aglomeração), velocidade de rotação, quantidade e distribuição dos elementos de moagem (bolas de porcelana ou alumina). Desta forma, cada mistura terá um período de moagem experimental para obter uma granulometria específica. (RIBEIRO, 2001).

O moinho de bolas é um dos equipamentos mais utilizados no processo de moagem mecânica e mistura de pós cerâmicos. Estes moinhos são constituídos por um cilindro oco de metal (com eixo na posição horizontal sobre o qual é imprimido um movimento de rotação) e esferas feitas de um material resistente, como, por exemplo, alumina, que são capazes de trabalhar por muito tempo sem provocar contaminação da mistura. O interior do cilindro, onde rolam os corpos moentes, pode ser revestido por um material duro ou por borracha (RIBEIRO, 2001).

Durante o processo de moagem, enquanto o cilindro realiza um movimento rotatório constante, as esferas de alumina se chocam umas contras as outras, contra os pós e contra a parede do cilindro provocando a diminuição do tamanho das partículas. O tipo de moinho utilizado no processo e a relação entre o número de

bolas e a quantidade de material influenciam diretamente o tempo de moagem (RIBEIRO et al., 2001), (SOUSA, 2013).

2.5.2 Conformação cerâmica

A conformação de particulados é de fundamental importância no processamento cerâmico, uma vez que o material adquire a forma desejada e as características estruturais pretendidas, além de garantir o seu manuseio de forma simples e eficaz (ASKELAN; PHULÉ, 2015). O tipo de processo de conformação dependerá do tipo de produto que se desejar fabricar, sendo os processos mais comuns de conformação a prensagem, a extrusão e a colagem de barbotina (AMORÓS, 2000).

A prensagem de pós que é o análogo cerâmico à metalurgia do pó, é usada para fabricar tanto composições argilosas quanto não-argilosas, incluindo cerâmicas eletrônicas e magnéticas, assim como alguns produtos de tijolos refratários. Essencialmente, uma massa pulverizada contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou outro aglutinante é compactada na forma desejada por aplicação de pressão e assim o grau de compactação é maximizado e a fração de espaços vazios é minimizada (CALLISTER, 2016).

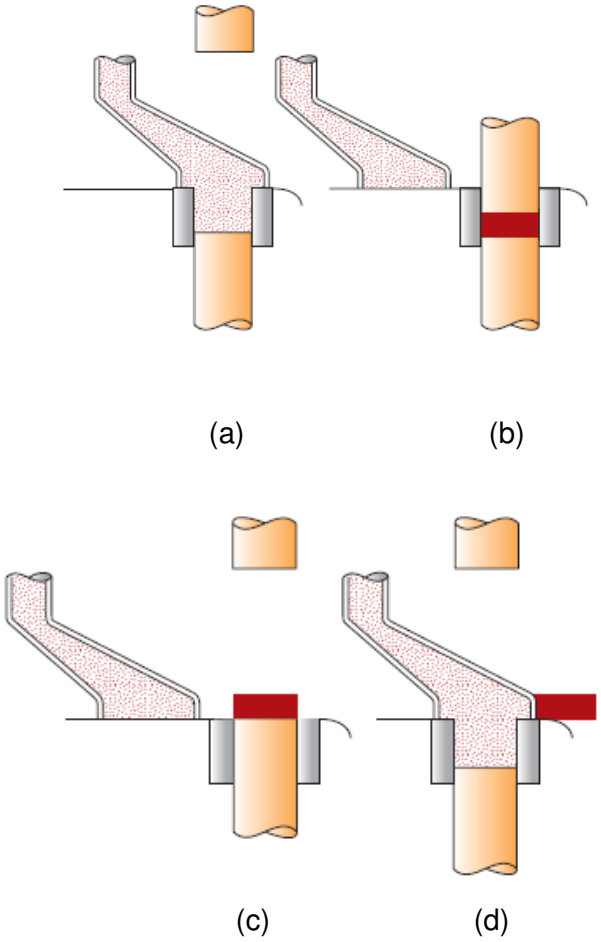
A compactação por prensagem é um processo amplamente utilizado devido a alta produtividade e por obter peças de formatos variáveis. Existem três processos básicos para a prensagem de pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática (ou hidrostática) e prensagem a quente.

2.5.2.1 Prensagem uniaxial

Prensagem uniaxial, ilustrada na Figura 2.5, é o processo mais utilizado atualmente por ser simples, barato e permitir alta produtividade, porém fica restrito a peças com formatos simples e de pequenas dimensões. O processo consiste em compactar o pó, através da aplicação de uma pressão no sentido axial sobre a matriz metálica rígida contendo o pó. O resultado é uma peça com o formato da matriz juntamente com a punção utilizada para a aplicação da pressão. Também

pode ser de dupla ação, onde tem-se a aplicação de forças em dois sentidos (CALISTER, 2016).

Figura 2.5: Representação esquemática das etapas de prensagem de pós. (a) A cavidade da matriz é preenchida com o pó. (b) O pó é compactado pela aplicação de pressão pela parte superior da matriz. (c) A peça compactada é ejetada pela ação de elevação da punção inferior. (d) A sapata de enchimento empurra a peça compactada para fora da matriz e a etapa de enchimento é repetida.



Fonte: CALISTER (2016).

As faces superior e inferior do material prensado apresentam maior densidade enquanto que a parte do meio apresenta densidade menor devido ao preenchimento irregular da matriz e devido à fricção das partículas com as paredes da matriz. O gradiente de pressão aumenta com o aumento da relação comprimento - diâmetro (KINGERY, 1960).

2.5.3 Sinterização

A sinterização é uma etapa muito importante no processamento de pós cerâmicos. Nesta etapa, ocorre a densificação dos compactados, devido à transformação do pó compacto poroso em um corpo sólido coerente e densificado, através do processo de difusão, ou seja, do transporte de matéria (CARTER e NORTON, 2007).

O processo de sinterização é ativado termicamente e é descrito como o transporte de matéria em uma massa de pós ou em um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre devido: ao crescimento de contatos entre as partículas, à redução de volume e à alteração geométrica dos poros.

A diminuição da energia livre interfacial, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas que ocorre através da eliminação da porosidade, é a força motriz para a sinterização. Esta diminuição de energia de superfície ocorre porque a interface material/poro é substituída por uma interface material/material com energia inferior. Como a superfície do sistema é uma região de concentração de defeitos estruturais, a energia da superfície é bem maior que a energia no interior da estrutura cristalina. Logo, é possível diminuir a energia do sistema, diminuindo a sua área superficial. Na sinterização, o sistema evolui para o estado de menor energia.

Os fatores que influenciam a sinterização são:

- A natureza do material de partida (tamanho, distribuição de tamanho de partículas, composição);
- A densidade do compactado verde,
- O tamanho e a área superficial das partículas;
- A atmosfera, a temperatura (patamar e tempo de permanência na temperatura) e a taxa de aquecimento.

Existem três categorias básicas de sinterização: sinterização em estado sólido, sinterização por fluxo viscoso e sinterização via fase líquida, que serão descritas abaixo. Tanto na sinterização por fluxo viscoso como na sinterização via

fase líquida ocorre a formação de um líquido. A sinterização em estado sólido será descrita detalhadamente visto que foi a aplicada neste trabalho.

2.5.3.1 Sinterização em estado sólido

Em sistemas óxidos, como alumina e cerâmicas ferromagnéticas, o processo de sinterização em estado sólido é muito usado e requer o uso de pós muito finos a altas temperaturas para promover a difusão atômica ncessária (SILVA, 2000).

Na sinterização em estado sólido, a composição e a temperatura de queima não levam à formação de líquido, sendo toda a densificação atingida por mecanismos de difusão. A força motriz de processo é a redução na energia de superfície pela eliminação da interface sólido/gás, que se manifesta localmente (SILVA, 2000). Ou seja, a sinterização é um processo de transporte de matéria, termicamente ativado, em um compactado poroso, que resulta na diminuição da superfície específica livre devido ao crescimento de contatos entre as partículas, redução de volume e alteração geométrica dos poros.

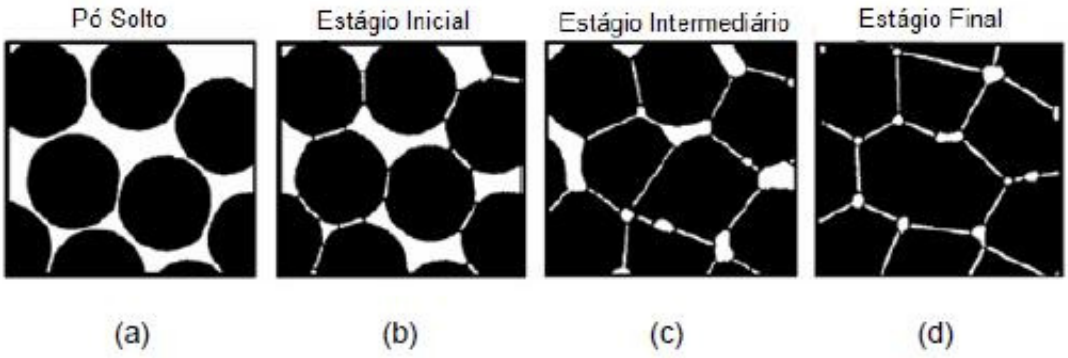
A formação de contornos de grão e o crescimento de pescoços entre as partículas ocorrem por mecanismos de transporte de massa (processo difusionais atômicos ativados termicamente) em temperaturas que variam geralmente entre 50% a 80% da temperatura de fusão do material.

Pós de pequena granulometria possuem temperatura de sinterização mais baixa e resulta numa microestrutura mais fina. Por esta razão, o processo de moagem dos pós é de fundamental importância e tem ligação direta com as características finais do produto (SOUSA, 2013).

A presença de pequenos defeitos como trincas, poros internos e cantos de grão, pode atuar como elevadores de tensão fazendo com que a resiatência dos materiais cerâmicos à fratura seja substancialmente menor do que a prevista na teoria das forças de ligações atômicas. A porosidade excessiva é também prejudicial à resistência à fratura, pois, além de ser concentradores de tensão, reduzem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada (CALLISTER, 2016).

O processo de sinterização é geralmente dividido em três estágios (SEEBER, 2008): inicial, intermediário e final como é mostrado de forma ilustrativa na Figura 2.6.

Figura 2.6: Estágios de sinterização no estado sólido (a) adesão, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário, (d) estágio final.



Fonte: SOUSA (2013).

Tem-se que o estágio inicial apresenta o crescimento de pescoço que se forma durante o contato durante o aquecimento do material. As dimensões iniciais das partículas se mantêm, a densidade do corpo aumenta e há uma diminuição da área superficial mas ainda não se verifica crescimento dos grãos (KINGERY, 1960).

Já no estágio intermediário, a sinterização acontece de forma mais lenta devido à redução na curvatura e da área de superficie especifica. Este estágio é caracterizado pela densificação e crescimento de grãos do material formando uma rede de poros interconectados. Nesse estágio a densidade relativa pode chegar a 90% da densidade teórica.

E por fim, o estágio final apresenta uma pequena densificação e é caracterizado pela presença de poros isolados. O crescimento de grão é evidenciado e a porosidade total é inferior a 10%. Esse estágio pode ser considerado lento quando comparado com os estágios inicial e intermediário.

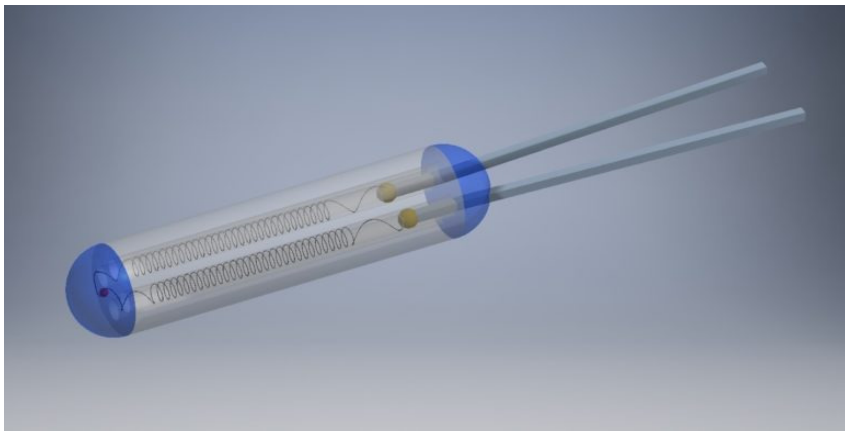
2.6 SENSORES DE TEMPERATURA

Um sensor é um dispositivo capaz de detectar estímulos externos e responder em consequência. Estes aparelhos podem transformar as grandezas físicas ou químicas em grandezas eléctricas. A sua função é captar a energia associada à informação e operar como transdutores, convertendo em uma forma de energia de fácil processamento. Dentre estas, pode-se citar a energia elétrica, térmica, magnética, mecânica e a radiante. Os aspectos como o controle de qualidade, a segurança e o meio ambiente são os mais beneficiados com o emprego dos sensores (LANTTO, V. et al., 2004), (FONTANA, FILHO; 2011).

Na indústria de petróleo e gás, a temperatura é tipicamente medida com um detector de temperatura de resistência (RTD). O RTD é emparelhado com um transmissor sem fio e monitora as temperaturas do processo, incluindo fluidos e gases, produtos químicos, motores, compressores e pilhas de flare.

Os sensores do tipo RTDs (ResistiveTemperature Detector) possuem como materiais sensíveis metais em que a resistência à passagem de corrente elétrica é sensível à temperatura, Figura 2.7. Esses metais apresentam variações em sua resistividade em função da temperatura o que torna possível mensurar a temperatura em que se encontram. O elemento sensor consiste de uma resistência em forma de fio metálico (platina, cobre ou níquel, por exemplo) revestido em bulbo de vidro ou cerâmico (MELO, 1989; BERNARDINO, 2014) .

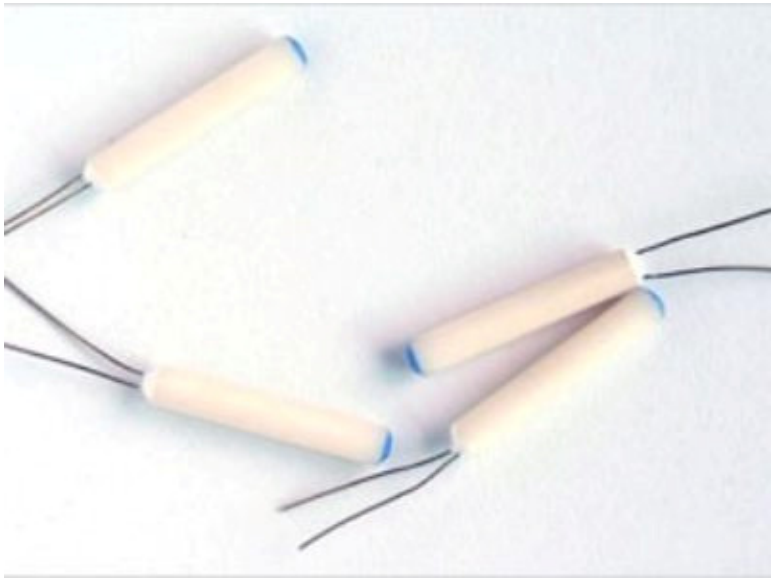
Figura 2.7: Desenho esquemático de um sensor DTR.



Fonte: Sensor Technology (2018).

O elementos sensível mais indicado para casos onde a precisão é um fator fundamental é o RTD de platina, Figura 2.8. Além disso, este sensor apresenta grande resistência a ambientes severos, diferente do cobre que pode apresentar problemas como oxidação. Enquanto isso, o níquel apresenta desvantagem na sua faixa de trabalho que está limitada a baixas temperaturas (SILVA, 2006).

Figura 2.8: RTD de platina com encapsulamentode material cerâmico isolante de alta pureza para uso industrial.



Fonte: Omega (2018).

2.7 PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura de várias substâncias, não uma substância pura, e por isso não possui fórmula química. A composição desta mistura pode sofrer variações de acordo com sua origem, portanto, cada reservatório de petróleo possui características como cor, densidade, teor de enxofre e acidez distintas (THOMAS, 2004; FARIAS, 2008; VIEIRA, 2013).

Inúmeros compostos orgânicos, constituídos predominantemente por hidrocarbonetos, compõem o petróleo. Os compostos orgânicos são substâncias formadas por carbono e hidrogênio que podem se juntar a átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre além de íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. O petróleo é um óleo inflamável que apresenta como principais impurezas os derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados (SZKLO, 2012).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo cru com concentração média 0,65% em peso em uma faixa compreendida entre 0,02 e 4,00 %. Esse elemento é considerado uma das mais indesejadas impurezas, pois provoca corrosão, aumenta a acidez, contamina catalizadores e interfere na cor e cheiro dos produtos finais a base de hidrocarbonetos.

De forma geral, quanto maior a densidade do óleo, maior o seu teor de enxofre. Além do enxofre, os compostos oxigenados aumentam a corrosividade e o odor do petróleo (SZKLO et al., 2012; VIEIRA, 2013).

Uma forma de expressar a densidade do petróleo é o grau API (American Petroleum Institute) que é indicado por um índice adimensional. Ele é expresso pela Equação 2.1, onde Δ é a densidade do petróleo em relação à água, ambos a 60°F.

$$API = 141,5/ \Delta - 131,5 \quad (2.1)$$

De acordo com esta definição, pode-se classificar o petróleo de acordo com a Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Classes de correntes do petróleo.

Classes	Grau de API	Enxofre (% massa)
Leve Doce	35-60	0-0,5
Leve azedo	35-60	>0,5
Médio meio azedo	26-34	0-1,1
Médio azedo	26-34	>1,1
Pesado doce	10-25	0-1,1
Pesado azedo	10-25	>1,1

Fonte: ARAÚJO (2015).

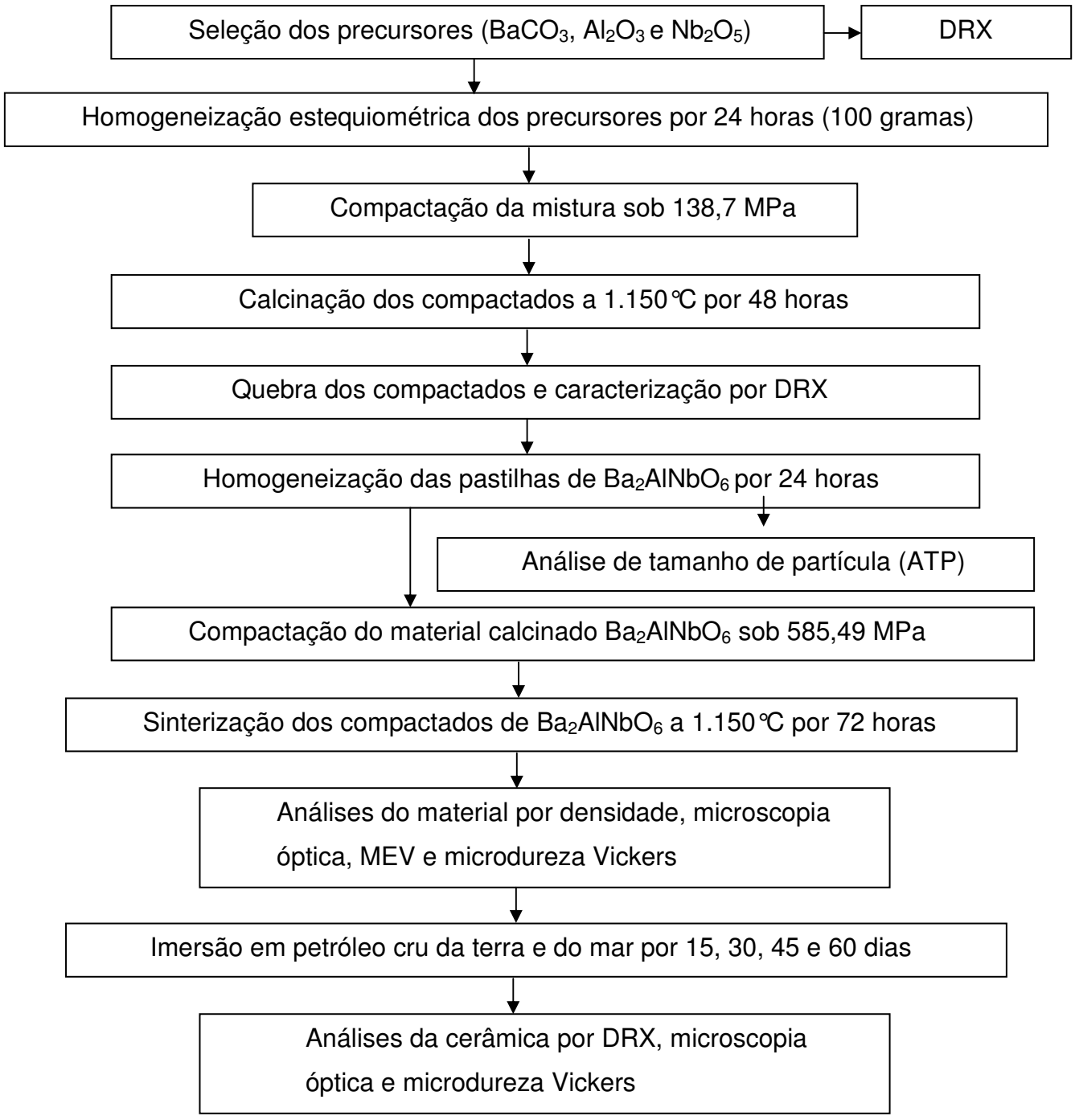
Tem-se então que, quanto menor o grau de API, maior é a densidade do petróleo ou mais pesado é o petróleo (SZKLO et al., 2012). Visto que no petróleo pesado os produtos são menos nobres, as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos

são maiores, possuem mais impurezas e são mais corrosivo, este tipo de petróleo possui um menor valor comercial (OLIVEIRA, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma ilustrado na Figura 3.1 descreve os materiais e a metodologia utilizados na fabricação e na caracterização da cerâmica Ba_2AlNbO_6.

Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental para a produção e o estudo da cerâmica de estrutura perovskita complexa Ba_2AlNbO_6.



Fonte: A Autora (2018).

A caracterização da cerâmica foi realizada antes e depois da imersão em petróleo cru *onshore* e *offshore* com o intuito de investigar se houve mudanças estruturais e/ou microestruturais no material cerâmico após a imersão em petróleo.

3.1 PRECURSORES UTILIZADOS

Com o objetivo de produzir a cerâmica de estrutura perovskita complexa Ba_2AlNbO_6, selecionou-se os seguintes precursores para esta síntese: carbonato de bário, $BaCO_3$, 99 % (VETEC, Brasil), óxido de alumínio também conhecido como alumina, Al_2O_3, (Elizabeth Cerâmicas, Brasil) e óxido de nióbio (V), Nb_2O_5, 99,9 % (Sigma - Aldrich, EUA).

As amostras foram produzidas pela rotina de reação em estado sólido com a estequiometria da reação determinada a partir da Equação 3.1:

$$4BaCO_{3(s)} + Al_2O_{3(s)} + Nb_2O_{5(s)} \rightarrow 2Ba_2AlNbO_{6(s)} + 4CO_2{}^{\uparrow}{}_{(g)} \quad (3.1)$$

A quantidade estequiométrica de cada reagente foi calculada e então pesada em uma balança analítica (MARCONI, modelo FA2014N) com precisão de 0,00001 g (Figura 3.2) no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

Figura 3.2: Balança analítica (MARCONI, modelo FA2014N).

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018)

Em seguida, essas quantidades foram misturadas simultaneamente de modo a obter-se um total de 100 gramas dos precursores.

3.2 METODOLOGIA DE CALCINAÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO Ba_2AlNbO_6

Todas as etapas dessa seção foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

3.2.1 Homogeneização dos precursores

O total de 100 gramas da mistura dos precursores foi condicionado em uma jarra cilíndrica de aço inoxidável com bolas de alumina. A jarra utilizada possui dimensões internas de 13,2 cm x 15,0 cm (diâmetro x comprimento) (Figura 3.3) e operou com 31 bolas de alumina com peso e diâmetro médio de 19,29 gramas e 2,25 centímetros, respectivamente.

Figura 3.3: Jarra de aço inoxidável e bolas de alumina.

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018).

Os precursores foram homogeneizados a seco por um período de 24 horas no moinho de bolas de baixa energia (MARCONI) (Figura 3.4) sob operação de 300 rotações por minuto. Nesta etapa, houve também a redução do tamanho de grão dos precursores. Com a redução de tamanho de grãos, existe um maior contato

entre eles após o processo de prensagem, que será descrito posteriormente, e assim uma otimização da cinética de reação.

Figura 3.4: Moinho de bolas (MARCONI).

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018).

Após 24 horas de homogeneização no moinho de bolas, retirou-se o material da jarra de aço inoxidável e desagregou-se os pós em um almofariz de alumina (Unilab 360 175) por um período de 1 hora. A Figura 3.5 mostra a mistura no almofariz para a desagregação.

Figura 3.5: Mistura no almofariz de alumina (Unilab 360 175) para a desagregação dos pós.

Fonte: A Autora (2018).

3.2.2 Preparação de compactados verdes para a calcinação

Esta etapa tem por objetivo conformar o material homogeneizado na etapa anterior para que ele possa ser calcinado. A importância da prensagem para a calcinação é conferir ao material a resistência mecânica suficiente para suportar o transporte até o forno, além de aumentar o contato intergranular entre os precursores e assim otimizar o tempo da reação química.

Inicialmente, aplicou-se o desmoldante etilenoglicol (VETEC, Brasil) à matriz metálica com o objetivo de reduzir a fricção dos pós com as paredes do molde e, assim, evitar a quebra das pastilhas. O molde metálico utilizado possui 30 milímetros de diâmetro e fabricado em aço resistente à abrasão tipo AISI D6 (HRC 58) (Figura 3.6). Em seguida, a mistura dos pós foi adicionada ao molde.

Figura 3.6: Matriz metálica AISI D6 de 30 milímetros de diâmetro.

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018).

Logo após, o material foi prensado uniaxialmente sob uma carga de 10 toneladas por uma prensa hidráulica manual (Ribeiro Equipamento, Brasil) durante 5 minutos para que houvesse a estabilização da carga (equivalente a 138,7 MPa durante 5 minutos). A Figura 3.7 mostra a prensa hidráulica utilizada.

Figura 3.7: Prensa hidráulica uniaxial (Ribeiro Equipamento, Brasil).

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018).

Após a prensagem, obteve-se os compactados verdes de 30 mm de diâmetro e aproximadamente 8 milímetros de espessura destinados à calcinação (Figura 3.8).

Figura 3.8: Compactados verdes destinados à calcinação.

Fonte: A Autora (2018).

3.2.3 Calcinação dos compactados verdes

Os compactados verdes foram acondicionados em cadinhos de alta alumina e calcinados por 48 horas a uma temperatura de 1.150 ℃ em um forno tipo mufla

(EDG 3P-S 1800) (Figura 3.9) para produzir por reação em estado sólido o material cerâmico.

Figura 3.9: Forno tipo mufla (EDG 3P-S 1800)

Fonte: A Autora (2018).

A literatura traz as temperaturas e o tempo de calcinação dos seguintes materiais cerâmicos: Ba_2YbNbO_6 (MAITY, S. K. et al., 2013) a 1.300 ℃ por 12 horas; Ba_2ErNbO_6 (MUKHERJEE, R. et al., 2014) a 1.370 ℃ por 15 horas e Ca_2AlNbO_6 (LIMA, M. L. et al., 2012) a 1.200 ℃ por 24 horas.

Devido a limitação de 1.150 ℃ do forno utilizado, o período de calcinação foi elevado, visto que o tempo é um dos fatores que regem a cinética de reação. Posteriormente, o material calcinado será submetido à análise de raios-X com o objetivo de verificar se realmente houve a formação da cerâmica de estrutura perovskita complexa Ba_2AlNbO_6.

O forno operou a partir da temperatura ambiente com elevação da temperatura de 10 ℃ por minuto e resfriamento ambiente (*furnace cooling*) que durou 24 horas. O forno utilizado encontra-se em um ambiente com temperatura média de 26 ºC e pressão de 1 atm.

As pastilhas calcinadas são mostradas na Figura 3.10.

Figura 3.10: Corpos cerâmicos calcinados.

Fonte: A Autora (2018).

As pastilhas calcinadas foram fragmentadas com a utilização de um almofariz de alumina (Unilab 360 175). O material pulverizado foi então submetido à análise por DRX e comprovou-se a formação do composto cerâmico de estrutura perovskita complexa Ba_2AlNbO_6.

3.3 METODOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO Ba_2AlNbO_6

3.3.1 Homogeneização das pastilhas calcinadas

Confirmada a formação do composto cerâmico Ba_2AlNbO_6, o material fragmentado foi homogeneizado por 24 horas em um moinho de bolas (MARCONI) a 300 rotações por minuto para ser compactado e sinterizado.

Nesta etapa, houve a redução do tamanho de grão do material cerâmico Ba_2AlNbO_6 que resultará na melhoria das propriedades mecânicas do composto cerâmico após o processo de sinterização.

3.3.2 Preparação dos compactados calcinados Ba_2AlNbO_6 para a sinterização

Esta etapa teve por objetivo conformar o composto cerâmico Ba_2AlNbO_6 para o posterior tratamento térmico de sinterização. Primeiramente, aplicou-se o desmoldante etilenoglicol (VETEV, Brasil) à matriz metálica resistente à abrasão tipo AISI D6 (HRC 58) de 15 milímetros de diâmetro e, em seguida, adicionou-se uma quantidade média de 3 gramas do composto cerâmico na matriz metálica de aço, Figura 3.11.

Figura 3.11: Matriz metálica AISI D6 de 15 milímetros de diâmetro.

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018).

Em seguida, o material foi prensado uniaxialmente sob uma carga de 12 toneladas com o auxílio da prensa hidráulica manual (Ribeiro Equipamento, Brasil) durante 5 minutos para que houvesse a estabilização da carga (equivalente a 585,49 MPa durante 5 minutos).

É válido ressaltar que a pressão para a sinterização (585,49 MPa) foi superior àquela da calcinação (138,7 MPa) (seção 3.2.2) com o objetivo de diminuir a porosidade dos compactados, aumentando assim a área de contato entre as partículas para otimizar o processo de difusão durante o tratamento térmico de sinterização.

3.3.3 Sinterização dos compactados calcinados Ba_2AlNbO_6

A sinterização empregada neste trabalho foi a sinterização pelo método direto, em que o material calcinado é sinterizado diretamente na temperatura desejada.

Os compactados calcinados foram acondicionados em cadinhos de alta alumina e submetidos à temperatura de 1.150 °C por 72 horas em um forno tipo mufla (EDG 3P-S 1800) com a finalidade de sinterizar o material cerâmico Ba_2AlNbO_6 em fase sólida. Os parâmetros de aquecimento e resfriamento do forno foram os mesmos da seção 3.2.3.

Tendo em vista a temperatura e o tempo de sinterização dos seguintes materiais cerâmicos: Ba_2YbNbO_6 (MAITY, S. et al., 2013) a 1.370 °C por 10 horas; Ba_2ErNbO_6 (MUKHERJEE, R. et al., 2014) a 1.390 °C por 10 horas e Ca_2AlNbO_6 (LIMA, M. L. et al., 2012) na faixa de temperatura de 1.250 °C - 1.350 °C por 24 horas e dada a limitação de 1.150 °C do forno utilizado, o período de calcinação foi elevado neste trabalho, pois a sinterização é um processo difusional regido também pelo tempo.

A Figura 3.12 mostra a cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 de 15 milímetros de diâmetro e aproximadamente 3 milímetros de espessura.

Figura 3.12: Cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6.

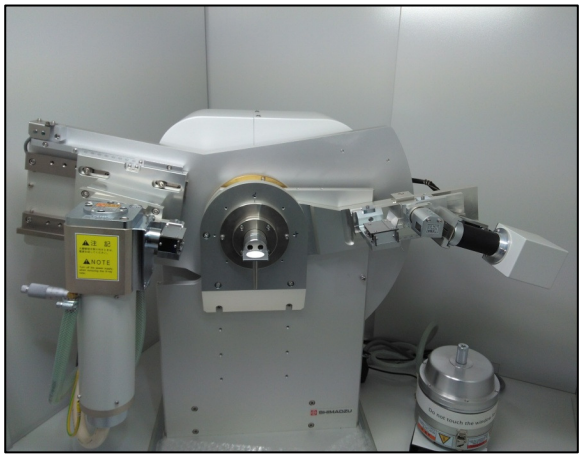
Fonte: A Autora (2018).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES, DO MATERIAL CALCINADO E DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6

3.4.1 Caracterização dos precursores por difração de raios-X

A caracterização dos precursores foi realizada por difratometria de raios-X, utilizando-se um difratômetro (SHIMADZU, modelo XRD-7000) (Figura 3.13). Análise realizada no COMPOLAB, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

Figura 3.13: Difratômetro de raios-X (SHIMADZU, modelo XRD-7000).



Fonte: A Autora (2018).

Os parâmetros do difratômetro são indicados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de varredura.

PARÂMETRO	**VALOR**
Configuração	θ-2θ
Radiação	CuK_α
K-Alpha1 [Å]	1,5406
K-Alpha2 [Å]	1,54439
K-Beta [Å]	1,39222
Energia no tubo	30 mA, 40 kV
Faixa angular (º2θ)	10º a 90º
Passo	0,02º
Tempo de varredura	80 min

O objetivo desta análise foi garantir que, de fato, os precursores utilizados eram $BaCO_3$, Al_2O_3 e Nb_2O_5 constituídos por uma única fase para a síntese do composto cerâmico Ba_2AlNbO_6.

3.4.2 Caracterização por difração de raios-X do material calcinado

Após a calcinação, o material formado foi submetido à difratometria de raios-X no COMPOLAB, com o objetivo de confirmar se houve a formação do composto cerâmico de estrutura perovskita complexa do tipo $A_2BB'O_6$.

Cerca de 3 gramas do pó obtido após a etapa de calcinação foi separado em um tubo de Eppendorf para a análise de DRX utilizando-se o difratômetro de raios-X (SHIMADZU, modelo XRD-7000). Através da análise de difração de raios-X, confirmou-se a formação da estrutura perovskita complexa do tipo Ba_2AlNbO_6.

3.4.3 Análise da distribuição de tamanho de partícula (ATP) do composto Ba_2AlNbO_6

Uma vez confirmada a formação do composto cerâmicos Ba_2AlNbO_6, o material pulverizado e homogeneizado por 24 horas no moinho de bolas foi submetido à análise de distribuição de tamanho de partícula no CETENE a fim de obter o tamanho de partícula do pó cerâmico Ba_2AlNbO_6.

O ensaio foi realizado por análise via úmida com a utilização de água destilada em fluxo no analisador de tamanho de partículas (Microtrac, modelo S3500) (Figura 3.14).

Figura 3.14: Analisador de tamanho de partícula (Microtrac, modelo S3500).

Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2018).

3.4.4 Cálculo da densidade pelo método de Arquimedes da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

A análise de densidade do material cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6 foi realizada pelo método de Arquimedes no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

Utilizou-se água destilada, empregando-se um picnômetro de 50 mililitros (DiogoLab), uma balança analítica de precisão 0,0001 gramas (Marconi, modelo FA2014N) sob temperatura ambiente controlada de 22 ℃.

A expressão matemática para calcular a densidade ou massa específica das partículas sólidas (D) em g/cm^3 através do método de Arquimedes é dada pela Equação 3.2 em que os parâmetros são explicados abaixo.

$$D = \frac{(b - a)}{(b - a - c + d)} \tag{3.2}$$

Em que:

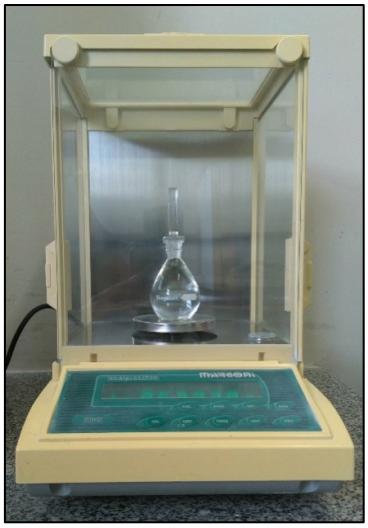
(a): massa do picnômetro vazio com sua rolha;

(b): massa do picnômetro vazio com sua rolha e a amostra;

(c): massa do picnômetro com a rolha e seu volume ocupado pela água destilada e pela amostra (Figura 3.15).

(d): massa do picnômetro cheio de água com a rolha.

Figura 3.15: Balança (Marconi, modelo FA2014N) com o picnômetro (DiogoLab) tendo seu volume ocupado pela água destilada e pela amostra.



Fonte: A Autora (2018).

A Equação 3.3 traz a correção da Equação 3.2 ao levar em conta a massa específica da água à temperatura de 22 °C que corresponde a 0,9978 g/cm^3 (D').

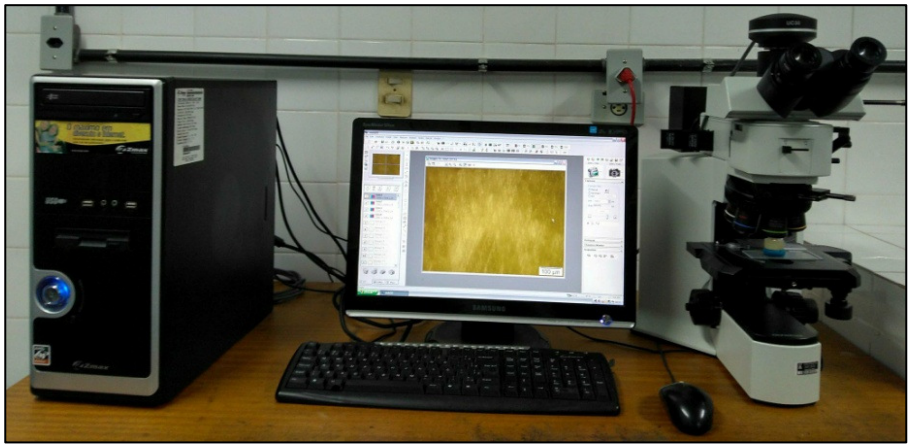
$$D = \frac{(b - a)}{(b - a - c + d)} D' \tag{3.3}$$

3.4.5 Análise por microscopia óptica (MO) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

Esta análise foi realizada empregando-se o microscópio óptico (Olympus, modelo BX51M) que possui o *software Analysis* acoplado. A Figura 3.16 mostra o microscópio com o sistema de captação de imagem acoplado. O microscópio possui a lente ocular com aumento de 10x e as lentes objetivas com aumentos de 5x, 10x, 20x e 50x.

Como descrito a seguir, as amostras foram preparadas metalograficamente para que fossem analisadas por microscopia óptica. As etapas descritas a seguir foram realizadas no Laboratório de Metalografia da UFPE, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

Figura 3.16: Microscópio óptico (Olympus, modelo BX51M) e o sistema de captação de imagens acoplado.



Fonte: A Autora (2018).

3.4.5.1 Embutimento metalográfico em resina da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

Faz-se necessário o embutimento do corpo de prova de pequena dimensão (15 milímetros de diâmetro e 3 milímetros de espessura) para garantir o manuseio do corpo de prova durante o lixamento e o nivelamento da amostra para a análise por microscopia óptica e para o ensaio mecânico de microdureza Vickers.

O corpo de prova foi embutido pelo processo a frio. Inicialmente, o desmoldante é colocado na superfície do molde polimérico, em seguida, o corpo cerâmico é colocado dentro do molde com a superfície que será analisada voltada para baixo e, só então, é adicionado ao molde o líquido viscoso formado por resina poliéster (FORTEL, Brasil) utilizando-se também o catalisador e o acelerador de mesma marca. Um béquer e uma espátula foram empregados na preparação da resina e o tempo de cura do embutimento foi de 24 horas.

A Figura 3.17 mostra o molde polimérico onde se encontram o corpo cerâmico e o líquido viscoso para o embutimento a frio.

Figura 3.17: Molde polimérico com o corpo cerâmico e o líquido viscoso para o embutimento a frio.

Fonte: A Autora (2018).

3.4.5.2 Lixamento do corpo de prova embutido

As amostras cerâmicas foram submetidas a uma preparação ceramográfica tradicional. O lixamento a seco foi realizado com o auxílio de uma politriz (Arotec, modelo APL4) (Figura 3.18) empregando-se sucessivamente lixas d'água (NORTON, EUA) de grana #360, #400, #600 e #1000.

Figura 3.18: Lixamento da amostra na politriz (Arotec, APL4).

Fonte: A Autora (2018).

Depois de obtida uma superfície com um bom espelhamento, o corpo cerâmico embutido foi prensado sobre uma massa na superfície de uma placa de acrílico plana com o auxílio de uma prensa manual, estando a superfície da cerâmica protegida. Esse procedimento garantiu o nivelamento da superfície de análise do corpo cerâmico para a microscopia óptica e para o ensaio de microdureza Vickers.

O aparato utilizado para o nivelamento do corpo de prova cerâmico pode ser observado na Figura 3.19.

Figura 3.19: Aparato para nivelar a superfície do corpo de prova cerâmico.

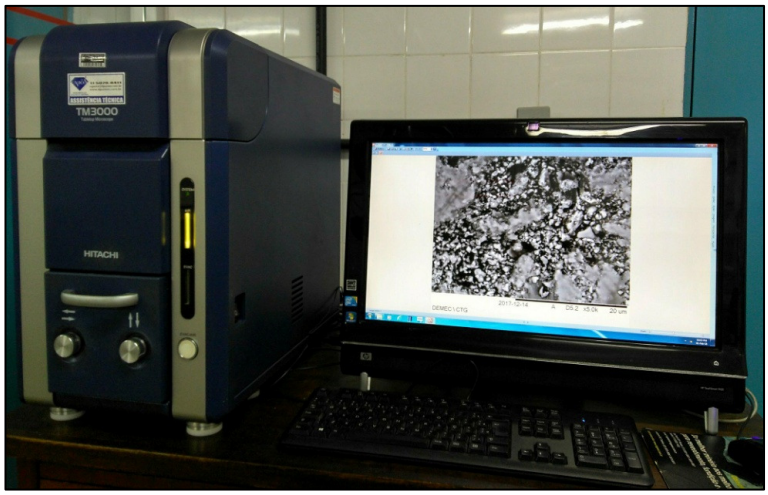
Fonte: A Autora (2018).

3.4.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

A análise por microscopia eletrônica de varredura do material cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6 foi realizada no Laboratório de Metalografia da UFPE, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para examinar a microestrutura na superfície das cerâmicas sinterizadas através de aumentos de 500x, 1.000x, 2.000x, 3.000x, 4.000x, 5.000x e 6.000 vezes. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura (HITACHI, modelo TM3000) (Figura 3.20) capaz de captar elétrons retroespalhados e possui o *software* TM3000 de análise acoplado.

Figura 3.20: Microscópio eletrônico de varredura (HITACHI, modelo TM3000).

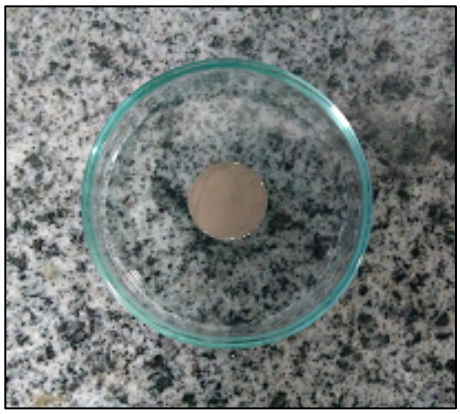


Fonte: A Autora (2018).

3.4.6.1 Metalização da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

A metalização da amostra foi realizada na Central Analítica - Microscopia Eletrônica da UFPE situada no Departamento de Química Fundamental. A amostra sinterizada Ba_2AlNbO_6 de 15 milímetros de diâmetro e 3 milímetros de espessura foi metalizada com ouro em uma unidade de recobrimento (QUICK COATER, modelo SC-701) pelo tempo de 2 minutos e sob uma corrente de 5 miliamperes, gerando uma espessura de recobrimento de 9 nanômetros aproximadamente. Esta etapa foi imprescindível para a análise, visto que se trata de um composto cerâmico não condutor, Figura 3.21.

Figura 3.21: Cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 metalizada com ouro.



Fonte: A Autora (2018).

3.4.7 Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do material cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6 foi realizada no Laboratório de Metalografia da UFPE, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (HITACHI, modelo TM3000), visto que este microscópio eletrônico de varredura possui um detector específico acoplado capaz de captar raios-X e identificar os espectros dos elementos constituintes em um ponto específico da amostra.

3.4.8 Análise mecânica por microdureza Vickers (MHV) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6

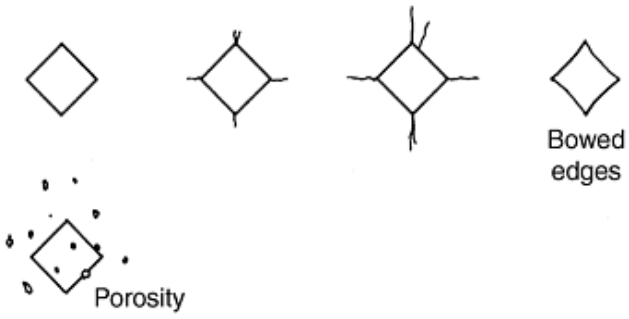
Segundo a norma ASM *International*, o ensaio de dureza é uma propriedade importante para aplicações de engenharia que exigem boa resistência tribológica. A norma cita como técnicas comuns para determinar a dureza de materiais cerâmicos os ensaios Vickers (HV), Knoop (HK) e Rockwell superficial (HR) (ASM Handbook, 2000).

Neste trabalho, foi utilizada a dureza Vickers e, como especificado na norma, os quesitos abaixo foram rigorosamente seguidos:

- Um número adequado de indentações deve ser usado, de preferência dez ou mais;
- A combinação máquina-observador deve ter um meio de calibração, de preferência um bloco de teste de alta dureza;
- Impressões danificadas devem ser ignoradas;
- Fraturas nas bordas devem ser aceitas mas a impressão deve está intacta;
- A dureza pode variar com a carga de indentação para cargas pequenas. Para indentações Knoop e Vickers são recomendadas cargas de indentação maiores ou iguais a 9,8 N (2,2 lbf).

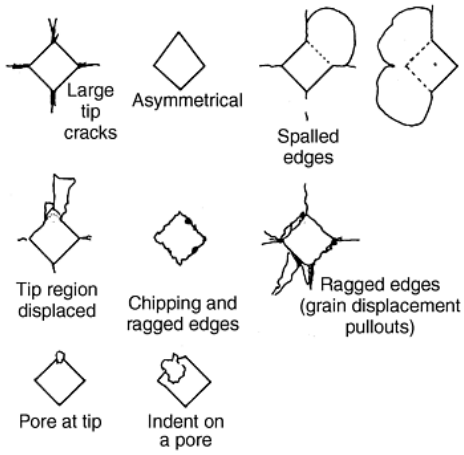
As Figuras 3.22 e 3.23 trazem, respectivamente, as indentações aceitáveis e inaceitáveis de acordo com a norma ASM *International* para a dureza Vickers em materiais cerâmicos (ASM Handbook, 2000).

Figura 3.22: Identações aceitáveis para o teste de dureza Vickers em materiais cerâmicos segundo a norma ASM *International*.



Fonte: ASM *International* (2003).

Figura 3.23: Identações inaceitáveis para o teste de dureza Vickers em materiais cerâmicos segundo a norma ASM *International*.



Fonte: ASM *International* (2003).

A mostra submetida à microscopia óptica foi também submetida ao ensaio mecânico de microdureza Vickers com o objetivo de estudar a propriedade mecânica por penetração do material cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6.

O ensaio de microdureza foi realizado no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica. As medições foram feitas utilizando-se um microdurômetro Vickers de bancada com *display* digital (Shimadzu, modelo HVS-5 nº 0021) acoplado a um microscópio metalográfico (Zeiss, modelo Jenavert) (Figura 3.24) com penetrador piramidal de diamante. Aplicou-se uma carga de 1.000 gramas por um período de 10 segundos e a identificação das impressões foi realizada com o auxílio da lente de aumento de 10x do microscópio ótico acoplado ao microdurômetro Vickers.

Figura 3.24: Microdurômetro Vickers (Shimadzu, modelo HVS-5 nº 0021).

Fonte: A Autora (2018).

Realizou-se 12 identações por toda a superfície de cada pastilha e descartou-se as 2 medidas mais discrepantes. Com as 10 medidas finais foi calculada a microdureza média e o desvio padrão amostral da microdureza do material cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6 antes e após a imersão no petróleo cru *onshore* e *offshore*.

3.5 CROMATOGRAFIA DO PETRÓLEO CRU

A composição do petróleo *onshore* foi determinada por análise cromatográfica, tendo sido realizada pela própria Petrobrás e a massa específica e o ponto de fluidez foram realizados no Departamento de Engenharia Química da UFPE. Porém, o petróleo *offshore* não foi caracterizado pela Petrobras e continha muita água de

modo que não foi possível obter os valores da massa específica e do ponto de fluidez.

A Tabela 3.2 apresenta a cromatografia do petróleo bruto *onshore* extraído do litoral do Estado do Rio Grande do Norte no Nordeste do brasileiro.

Tabela 3.2: Cromatografia do petróleo *onshore*.

Produto analisado	Cromatografia	
	Resultado	Método
Água e sedimento (% volume)	0,30	D 4007
Densidade relativa	0,8852	D 5002
Gás sufídrico - fase vapor (ppm)	1750	D 5705
Água (Karl Fischer) % massa	0,8392	D 4377
Sal (NaCl) (mg/L)	7,4	D 3230
Densidade (grau API)	26,90	D 4057

Fonte: Petrobrás.

O resultado mostra que o petróleo selecionado para o ensaio de estabilidade apresenta um pequeno conteúdo de água e sedimentos, um razoável teor de sal (cloreto de sódio) e pequeno conteúdo de gás sulfídrico. Este petróleo é considerado do tipo médio (26,90 °) pela classificação da *American Petroleum Institute* - API (OLIVEIRA, J. C. S., 2013).

A massa específica e o ponto de fluidez do petróleo *onshore* utilizado também foram estudadas. Os resultados obtidos e os métodos utilizados estão expressos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Análise do petróleo *onshore*

Petróleo *onshore*	Resultado	Método
Massa específica	985 kg/m^3	NBR 7148 ASTM D 1298
Ponto de fluidez	27 ºC	NBR 11349 ASTM D 97

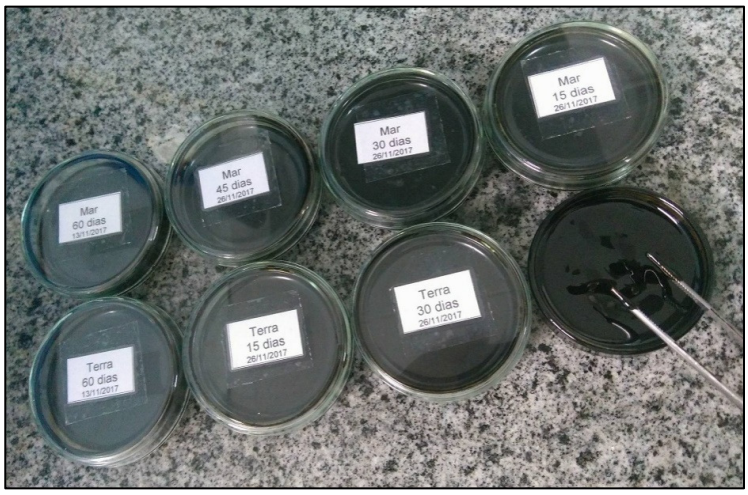
Fonte: (DOMINGUES, R. O., 2015).

3.6 ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6

A estabilidade dos materiais cerâmicos foi avaliada pela submersão das pastilhas sinterizadas Ba_2AlNbO_6 no petróleo cru extraído de poço *onshore* e *offshore* situados no litoral do Estado do Rio Grande do Norte, na região Nordeste do Brasil.

O petróleo foi adicionado às placas de Petri de vidro datadas e identificadas quanto à procedência do petróleo adicionado (petróleo oriundo de um poço *onshore* ou *offshore*). Em seguida, as amostras foram adicionadas ao sistema de modo que ficasse totalmente imersas no petróleo. A Figura 3.25 mostra os sistemas para o estudo da estabilidade das cerâmicas em petróleo cru.

Figura 3.25: Sistemas para o estudo da estabilidade da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 em petróleo *onshore* e *offshore*.



Fonte: A Autora (2018)

Os sistemas foram armazenados em armários fechados no laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE para evitar a reação com gases tóxicos da atmosfera. As cerâmicas ficaram submersas em petróleo cru sob a temperatura ambiente média de 25 ℃ e pressão de 1 atm aproximadamente.

Tanto as amostras imersas em petróleo *onshore* quanto as imersas em petróleo *offshore* ficaram submersas por 15, 30, 45 e 60 dias, totalizando oito sistemas estudados. As superfícies das amostras foram analisadas por microscopia óptica com o objetivo de avaliar a estabilidade das cerâmicas quanto ao aparecimento de fissuras. A dureza foi estudada por microdureza Vickers e a análise estrutural foi analisada por difração de raios-X.

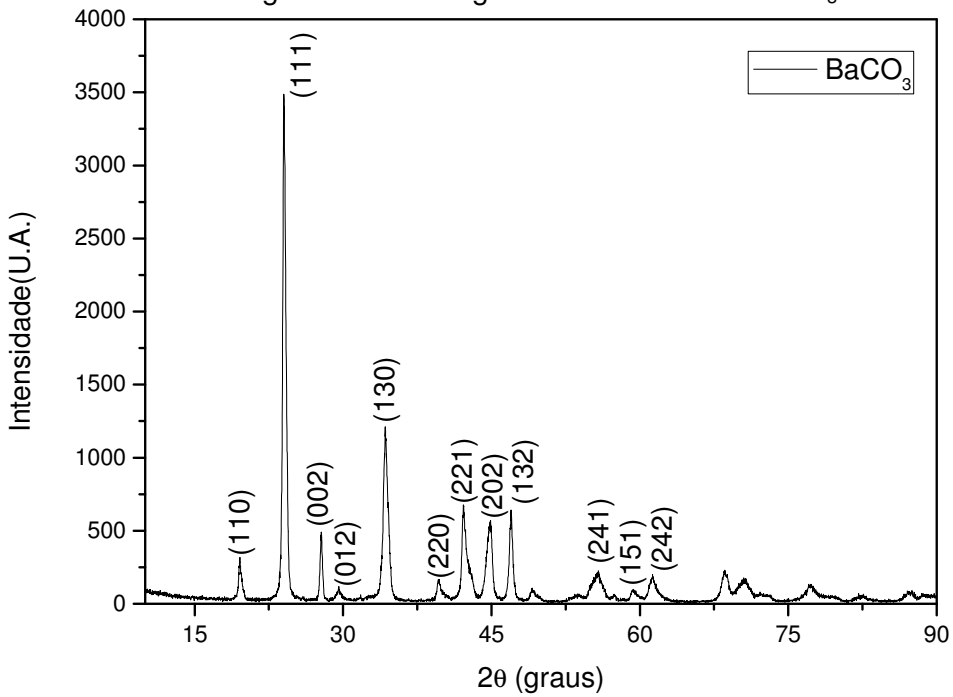
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS PRECURSORES

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 ilustram os difratogramas de raios–X dos precursores utilizados. O difratograma de cada material, $BaCO_3$, Al_2O_3 e Nb_2O_5, foi comparado com a fichas cristalográfica 5-0378, 47-1770 e 27-1003 respectivamente do banco de dados ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*) com o objetivo de confirmar que os precursores utilizados eram pós monofásicos de carbonato de bário, óxido de alumínio e óxido de nióbio.

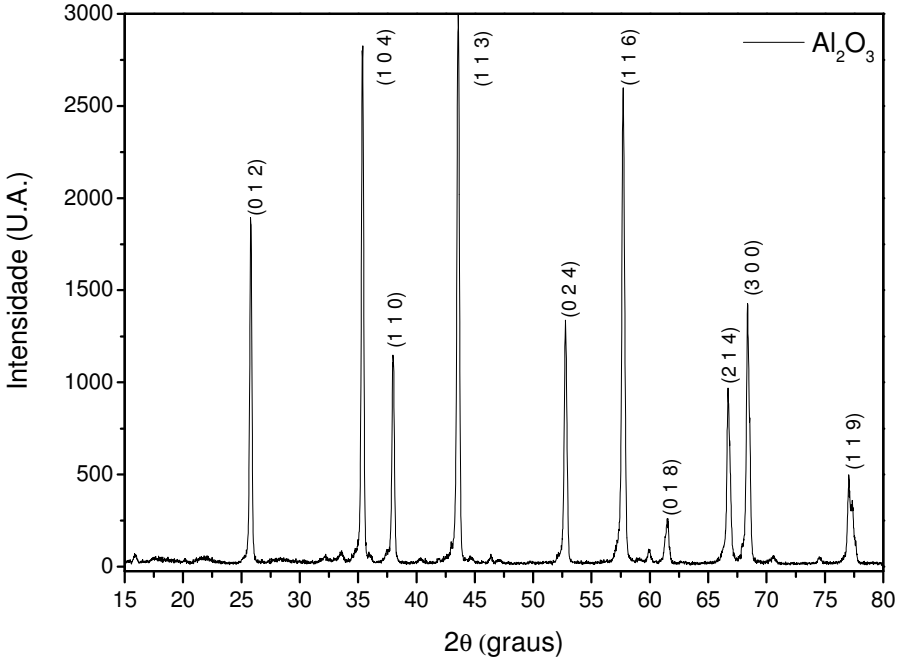
A indexação dos picos dos difratogramas do $BaCO_3$, Al_2O_3 e o Nb_2O_5 foram realizadas comparando-se aos padrão de difração do $BaCO_3$ (TIPCOMPOR, N. et al., 2012), Al_2O_3 (SANTOS, P. S. et al., 2000) e Nb_2O_5 (RABA, A. M. et al., 2016).

Figura 4.1: Difratograma de raios-X do $BaCO_3$.



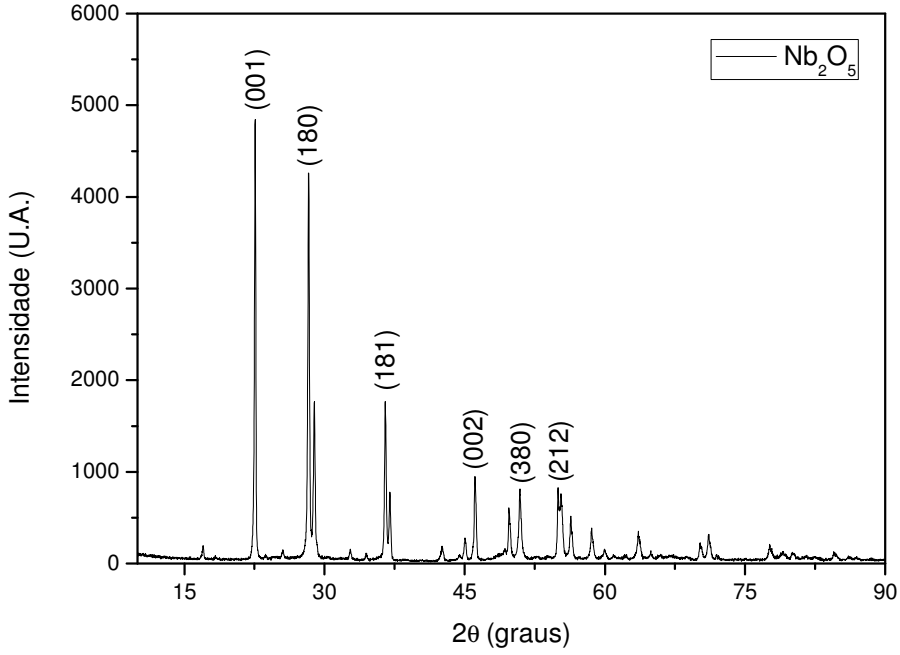
Fonte: A Autora (2018).

Figura 4.2: Difratograma de raios-X do Al_2O_3.



Fonte: A Autora (2018).

Figura 4.3: Difratograma de raios-X do Nb_2O_5 .



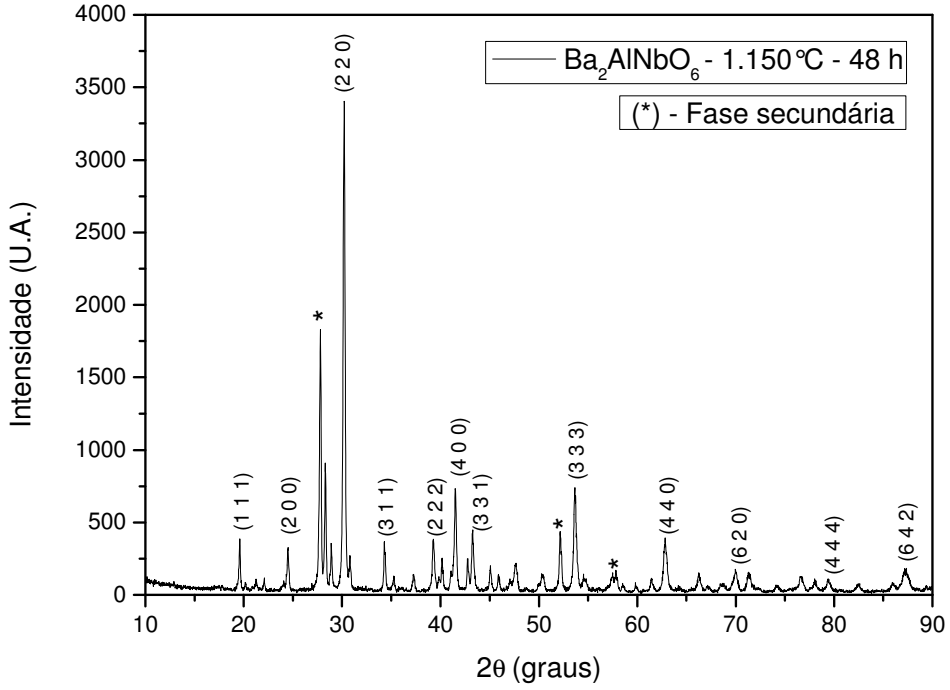
Fonte: A Autora (2018).

Pode-se então comprovar, de acordo com o banco de dados ICDD de materiais e com a literatura, que se trata dos reagentes selecionados: $BaCO_3$, Al_2O_3 e Nb_2O_5 respectivamente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO MATERIAL CALCINADO

A Figura 4.4 apresenta o difratograma de raios – X do material calcinado à temperatura de 1.150 ℃ por 48 horas.

Figura 4.4: Difratograma de raios-X do espectro Ba_2AlNbO_6.



Fonte : A Autora (2018).

Primeiramente, foi feita uma busca no ICDD-PDF por padrões similares ao do material calcinado e pulverizado e obteve-se como padrão de difração similar o difratograma do composto Ba_2YbNbO_6 que possui estrutura perovskita cúbica complexa ordenada, ficha cristalográfica 24-1144. Com esta análise foi confirmada a produção de uma nova cerâmica Ba_2AlNbO_6.

A indexação dos picos foi realizada comparando-se o padrão de difração do composto Ba_2AlNbO_6 ao do composto Ba_2YbNbO_6 (MAITY, S. et al., 2013). No difratograma, os picos indicado por asterisco (*) representam uma segunda fase.

Os parâmetros de difração de raio-X da cerâmica Ba_2AlNbO_6 estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica Ba_2AlNbO_6

2θ (graus)	d (Å)	h k l
19,62	4,5367	1 1 1
24,52	3,6402	2 0 0
30,20	2.9673	2 2 0
34,32	2,6200	3 1 1
39,28	2,3000	2 2 2
41,48	2,1828	4 0 0
43,28	2,0961	3 3 1
53,66	1,7127	3 3 3
62,80	1,4837	4 4 0
69,98	1,3480	6 2 0
79,38	1,2104	4 4 4
87,30	1,1199	6 4 2

Fonte: A Autora (2018).

Na Tabela 4.1 estão contidos os ângulos de difração, as distâncias interplanares (d) e os índices de Miller (h k l) da cerâmica Ba_2AlNbO_6. As distâncias interplanares foram calculadas utilizando-se a Lei de Bragg (Equação 4.1).

$$n\,\lambda = 2\,d\,\mathrm{sen}\theta \qquad (4.1)$$

Em que:

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

n = número inteiro (ordem de difração);

d = distância interplanar para o conjunto de planos (h k l) (índice de Miller) da estrutura cristalina;
θ = ângulo de incidência dos raios-x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Em seguida, foi utilizada a Equação 4.2 para calcular o parâmetro de rede experimental (*a*).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{4.2}$$

Usando os valores de (h k l) e (d) da Tabela 4. pode-se obter através da Equação 4.2 o parâmetro de rede experimental $a_{experimental}$ = 8,3418 Å.

Segundo Brandle & Fratello (1990), para materiais com estrutura do tipo $A_2BB'O_6$, usando o modelo de esferas rígidas, o parâmetro de rede teórico médio pode ser calculado aplicando as equações a seguir:

$$a_A = 2\left(\frac{R_A + R_o}{\sqrt{2}}\right) \tag{4.3}$$

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_o \tag{4.4}$$

$$a_{cal} = \frac{(a_A + a_B)}{2} \tag{4.5}$$

Onde, R_A, R_B, $R_{B'}$ e R_O são os raios iônicos dos respectivos cátions A, B, B' e do ânion oxigênio, ou seja, bário (Ba^{+2}), alumínio (Al^{3+}), nióbio (Nb^{5+}) e oxigênio (O^2); a_A e a_B são os parâmetros de rede calculados com base nos cátions A e B e a_{cal} é o parâmetro de rede médio calculado.

Dado os raios iônicos do bário (Ba^{2+}), alumínio (Al^{3+}), nióbo (Nb^{5+}) e oxigênio (O^{2-}) que correspondem a 1,35 Å, 0,53 Å, 0,78 Å e 1,40 Å respectivamente, e as

relações citadas acima, obteve-se o valor médio de a_{cal} = 7,9991 Å para o parâmetro de rede teórico da cerâmica de estrutura perovskita complexa Ba_2AlNbO_6.

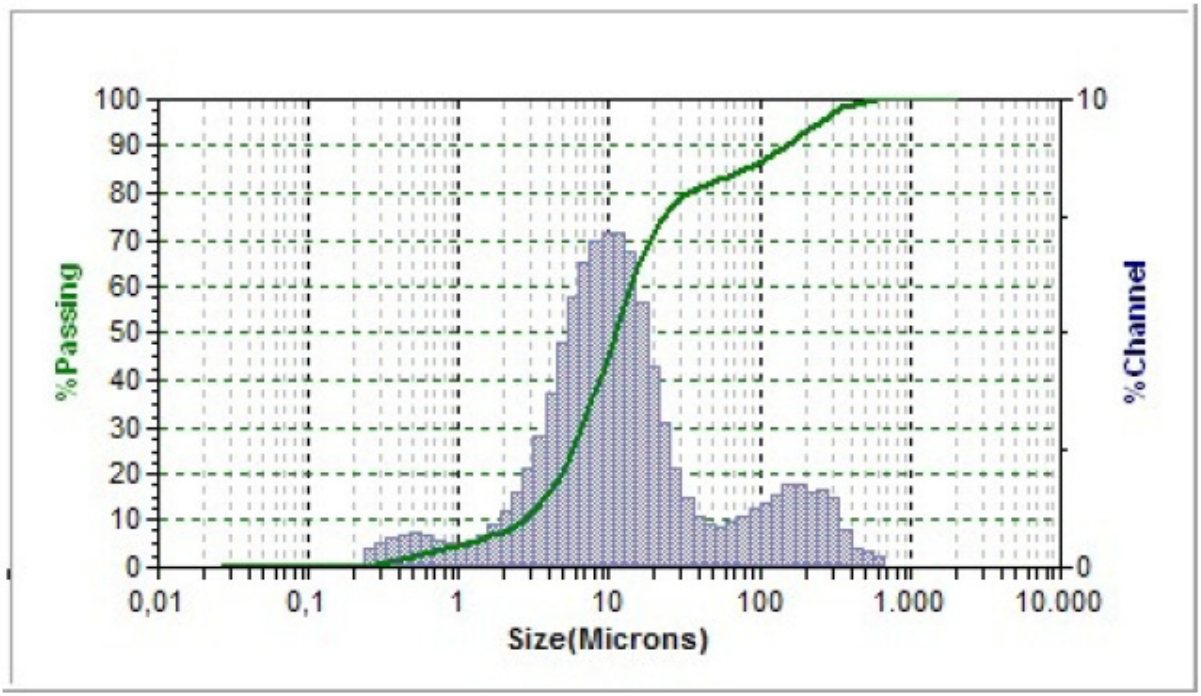
O parâmetro de rede experimental da cerâmica Ba_2AlNbO_6 é 4,39% maior que o valor teórico que é justificável pois no modelo para o cálculo do valor teórico considera-se que os íons são esferas rígidas.

4.3 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (ATP) DO COMPOSTO Ba_2AlNbO_6

A análise de tamanho de partícula do composto calcinado Ba_2AlNbO_6 foi feita após 24 horas de moagem no moinho de bolas. Esse estudo foi realizado para determinar o tamanho de partícula que tem grande influência no comportamento de sinterização e propriedades mecânicas da cerâmica sinterizada.

Os resultados mostram que a distribuição do tamanho de partícula médio se aproxima de uma distribuição bimodal (Figura 4.5). O tamanho médio de partícula após a moagem foi de 10,95 micrometros (D_{50}) como mostrado na Tabela 4.2.

Figura 4.5: Curva de distribuição granulométrica após a calcinação do Ba_2AlNbO_6.



Fonte: A Autora (2018).

Tabela 4.2: Resultados da análise granulométrica.

Sumário

Data	Value
MV(um):	43,46
MN(um):	0,412
MA(um):	4,54
CS:	1,323
SD:	31,23
Mz:	27,16
σι:	52,77
Ski:	0,849
Kg:	5,79

Percentuais

%Tile	Size(um)
10,00	2,671
20,00	4,81
30,00	6,62
40,00	8,58
50,00	10,95
60,00	13,98
70,00	18,66
80,00	33,70
90,00	148,6
95,00	246,3

MV = diâmetro médio, em micrometro, da distribuição em volume
MA = diâmetro médio, em micrometro, da distribuição em área
MN = diâmetro médio, em micrometro, da distribuição em numero
CS = área superficial específica, em metro quadrado por mL
SD = desvio padrão, em micrometro
Mz = média do gráfico, em micrometro
Oi = desvio padrão do gráfico, em micrometro
Ski = gráfico skewness
Kg = gráfico Kurtosis

Fonte: A Autora (2018).

4.4 CÁLCULO DA DENSIDADE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6

A densidade relativa ou massa específica das partículas sólidas foi determinada pelo método de imersão de Arquimedes com água destilada (D' = 0,9978 g/cm^3), empregando-se um picnômetro de 50 mililitros, balança analítica de precisão 0,0001 gramas e temperatura ambiente controlada de 22 ºC.

A densidade foi calculada de acordo com as Equações 3.2 e 3.3 abaixo:

$$D = \frac{(b - a)}{(b - a - c + d)} \tag{3.2}$$

$$D = \frac{(b - a)}{(b - a - c + d)} D' \tag{3.3}$$

Sabendo-se que:

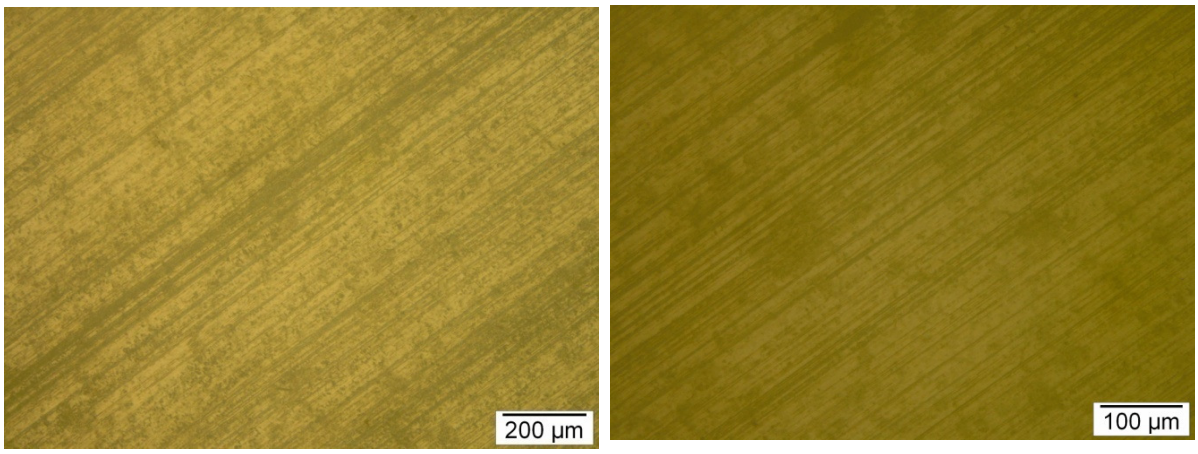
Massa do picnômetro vazio (a) = 34,9287 gramas
Massa do picnômetro com amostra (b) = 35,9039 gramas
Massa do picnômetro com amostra e água destilada (c) = 86,8302 gramas
Massa do picnômetro com água destilada (d) = 86,0993 gramas

Desta forma, obteve-se o valor de densidade para a cerâmica Ba_2AlNbO_6 de 3,9824 g/cm^3.

4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6 ANTES DA IMERSÃO EM PETRÓLEO

A análise por microscopia óptica teve por objetivo avaliar a superfície da cerâmica antes da imersão no petróleo. As micrografias mostradas na Figura 4.6 indicam uma superfície uniforme.

Figura 4.6: Microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 antes da imersão em petróleo com magnificação de (a) 100x e (b) 200x.



(a) (b)

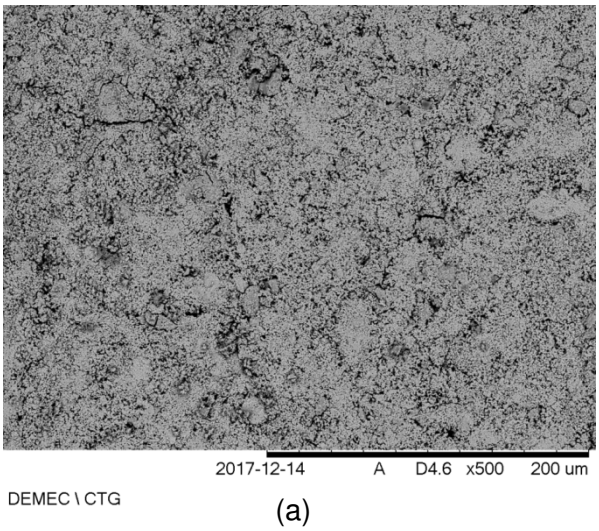
Fonte: A Autora (2018).

4.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6

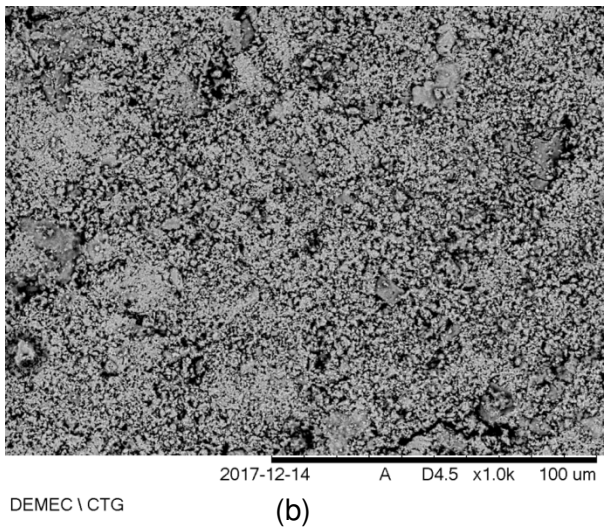
Para analisar a microestrutura da cerâmica perovskita cúbica complexa Ba_2AlNbO_6 foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retroespalhados.

Como esta cerâmica é isolante, as amostras foram metalizadas com ouro antes da realização do MEV. As Figuras 4.7 e 4.8 abaixo mostram os resultados da análise microestrutrural por MEV da cerâmica sinterizada na temperatura de 1.150 ºC por 72 horas.

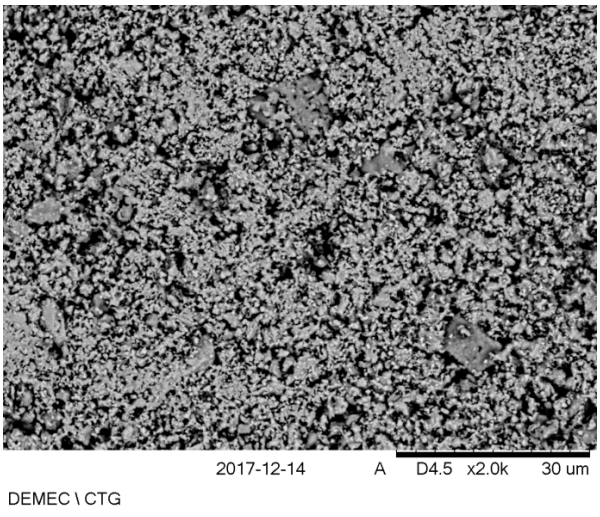
Figura 4.7: Micrografias eletrônicas de varredura da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 antes da imersão em petróleo com magnificação de (a) 500x, (b) 1.000x (c) 2.000x e (d) 2.500x.



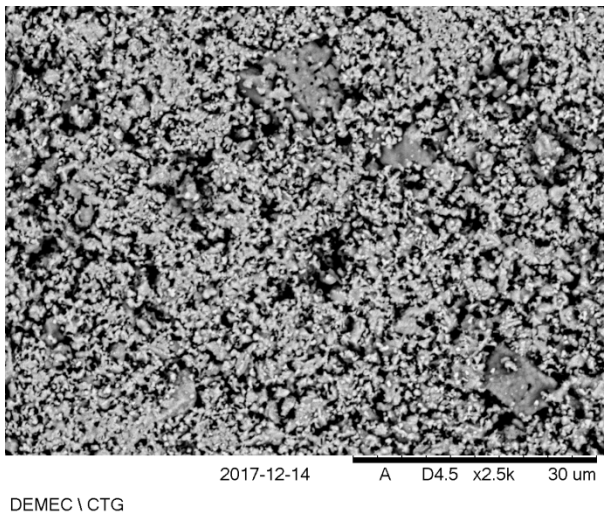
(a)



(b)



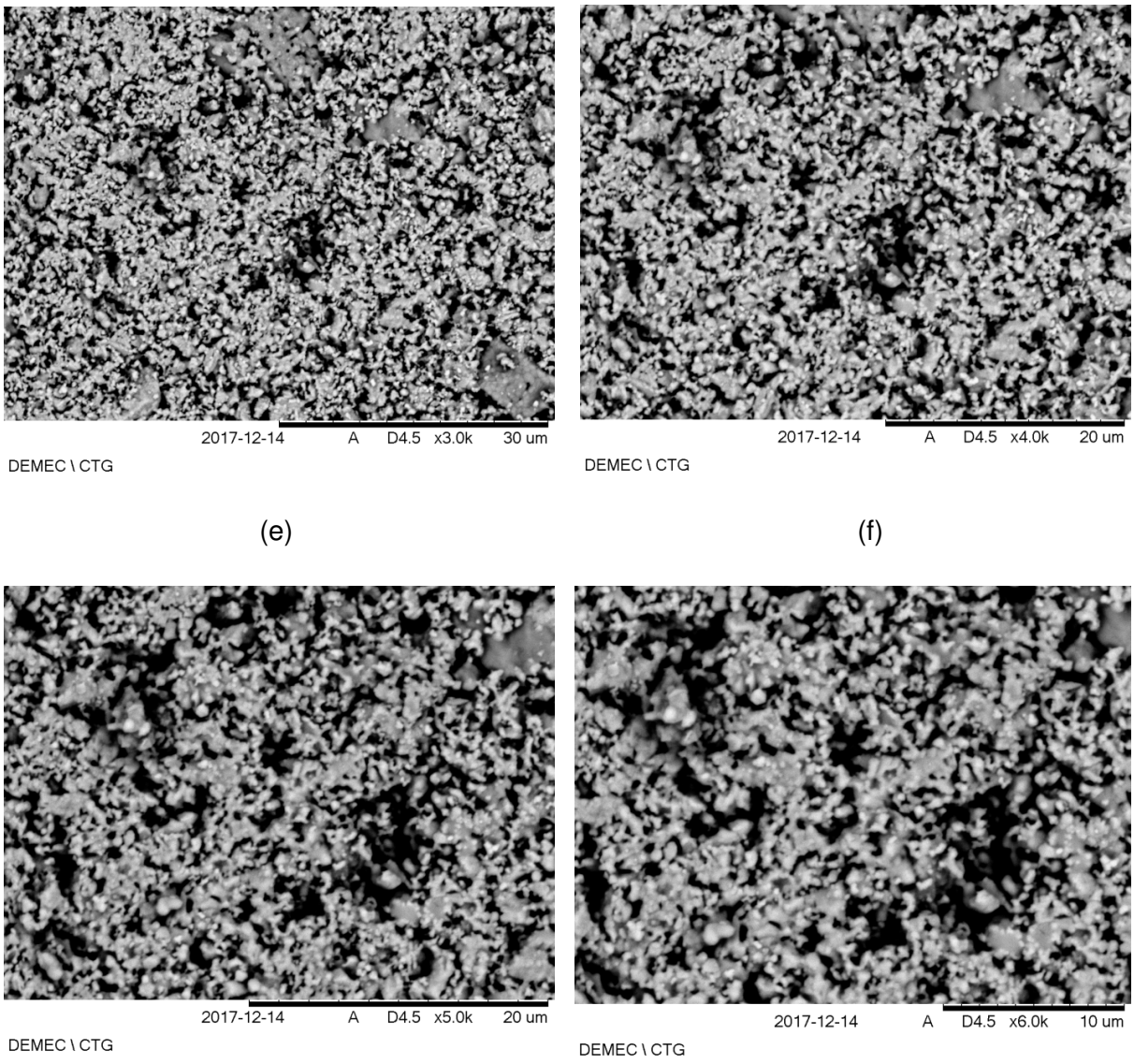
(c)



(d)

Fonte: A Autora (2018).

Figura 4.8: Micrografias eletrônicas de varredura da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 antes da imersão em petróleo com magnificação de (e) 3.000x, (f) 4.000x (g) 5.000x e (h) 6.000x.



(e) (f)

(g) (h)

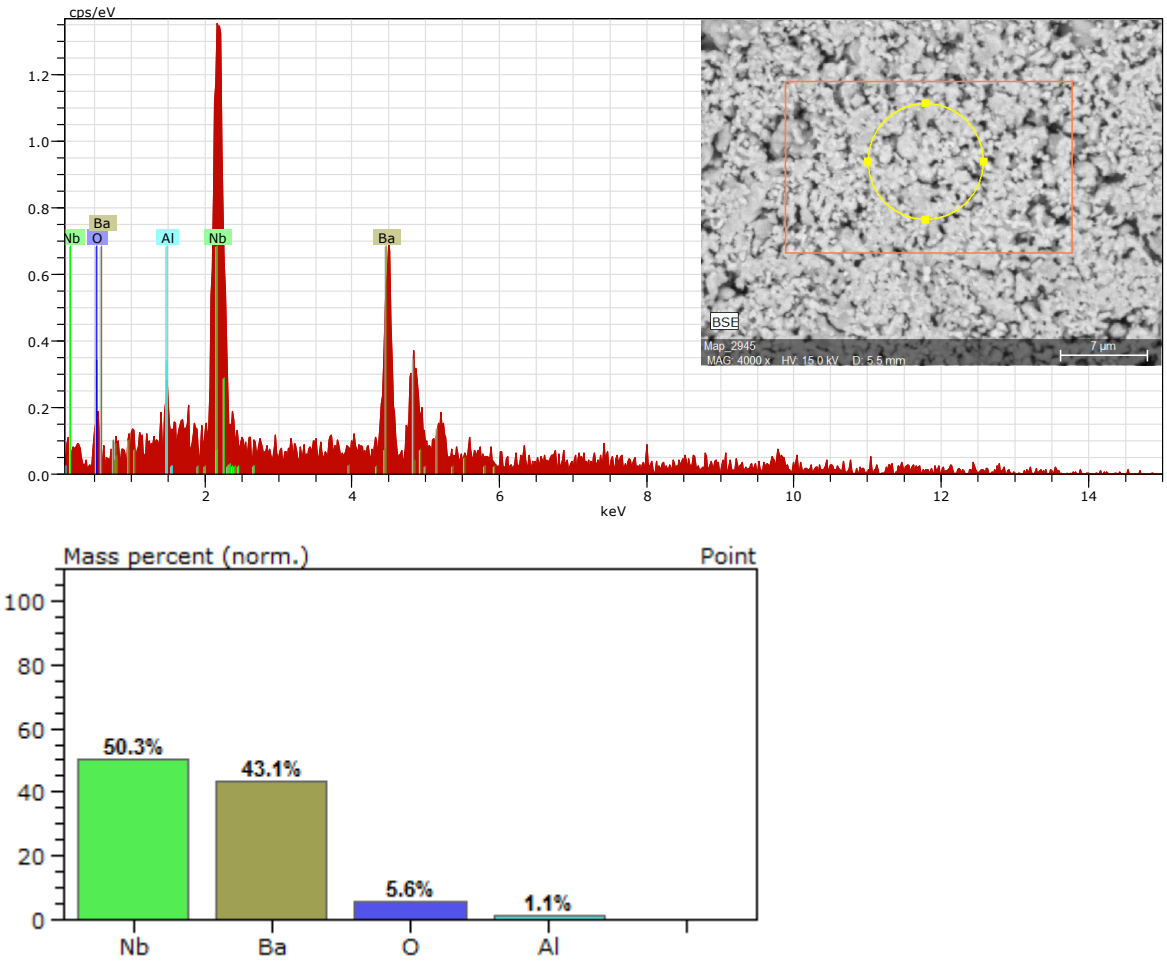
Fonte: A Autora (2018).

O aumento da magnificação de 500 a 6.000 vezes mostra a evolução gradual da microestrutura. A análise desses resultados indica que houve uma boa homogeneidade no tamanho e distribuição de partículas.

4.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA CERÂMICA SINTERIZADA BA_2AlNbO_6

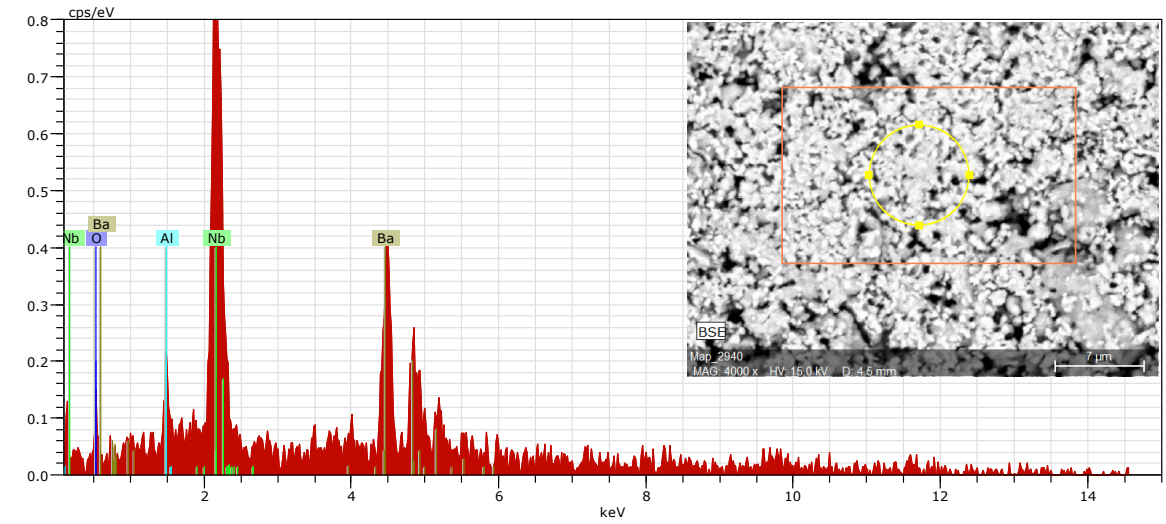
A análise química do composto cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6 foi realizada por EDS em dois pontos distintos da amostra como representado nas Figuras 4.9 e 4.10.

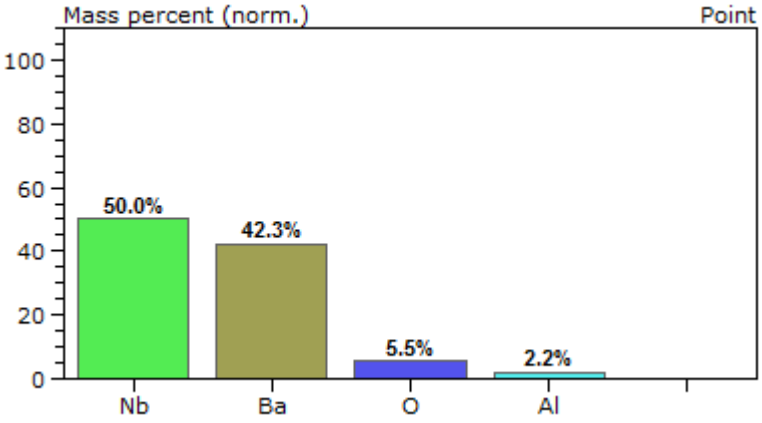
Figura 4.9: Espectroscopia por energia dispersiva da cerâmica Ba_2AlNbO_6 sinterizada a 1.150 ℃ (ponto 1).



Fonte: A Autora (2018).

Figura 4.10: Espectroscopia por energia dispersiva da cerâmica Ba_2AlNbO_6 sinterizada a 1.150 °C (ponto 2).





Fonte: A Autora (2018).

Através da análise por EDS verificou-se que os únicos elementos presentes na amostra são os constituintes químicos utilizados para a produção desta cerâmica: bário (Ba), alumínio (Al), nióbio (Nb) e oxigênio (O). Ou seja, a amostra não sofreu contaminação durante o processo de produção.

4.8 ANÁLISE MECÂNICA POR MICRODUREZA VICKERS (HV) DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6

Para o ensaio de microdureza Vickers, realizou-se 12 identações em cada superfície das cerâmicas sinterizadas, porém as duas medidas mais discrepantes

foram descartadas para obter a microdureza média e o desvio padrão do material cerâmico sinterizado Ba_2AlNbO_6 antes da imersão no petróleo cru.

A Tabela 4.3 mostra os 10 valores considerados de microdureza Vickers da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6.

Tabela 4.3: Microdureza Vickers da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 antes da imersão em petróleo.

	1ª indent.	2ª indent.	3ª indent.	4ª indent.	5ª indent.	6ª indent.	7ª indent.	8ª indent.	9ª indent.	10ª indent.
HV1	50,84	58,92	56,60	53,51	60,40	53,22	59,09	49,43	62,89	59,38

Fonte: A Autora (2018).

Através do ensaio de microdureza Vickers do composto Ba_2AlNbO_6 sinterizado, foi possível determinar um valor médio da dureza de (56,43 ± 4,45) kgf/mm^2. O baixo valor de dureza é uma consequência direta da baixa temperatura de sinterização, 1.150 ºC, devido à limitação do forno, já que a literatura indica valores de dureza para as respectivas temperatura de sinterização dos compostos listados a seguir:

- Sr_2MgWO_6 (OLIVEIRA, J. C. S., 2014): 460kgf/mm^2 a 1.250 ℃; 651kgf/mm^2 a 1.300 ℃ e 504 kgf/mm^2 sinterizada a 1.350 ℃;
- $Ca_2AlZrO_{5,5}$ (DOMINGUES, R. O., 2015): 160kgf/mm^2 a 1.300 ℃

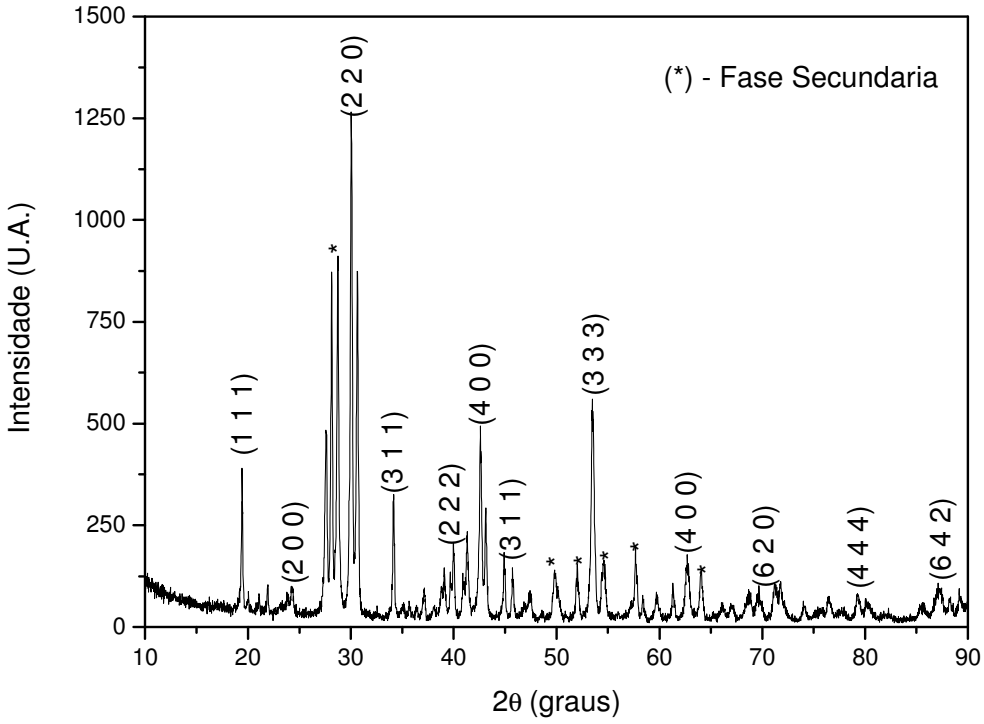
4.9 ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DA CERÂMICA SINTERIZADA Ba_2AlNbO_6

Para avaliar a estabilidade no ambiente de petróleo cru da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6, as amostras imersas no petróleo cru *onshore* e *offshore* por 15, 30, 45 e 60 dias foram analisadas por microscopia óptica. Adicionalmente, as amostras imersas por 60 dias foram analisadas também por difratometria de raios-X e microdureza Vickers. Com isso foi possível fazer a comparação da cerâmica antes e depois da imersão em petróleo.

4.9.1 Difratometria de raios-X (DRX) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru

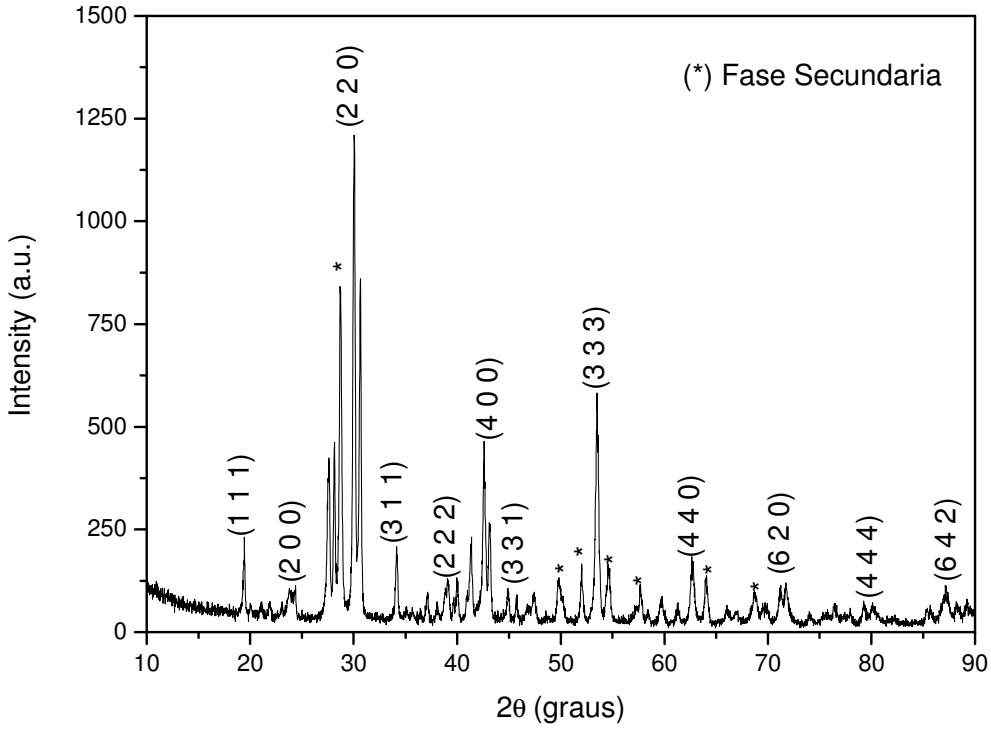
A Figura 4.11 apresenta o difratograma de raios – X da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru onshore e a Figura 4.12 após a imersão em petróleo offshore.

Figura 4.11: Difratograma de raios-X do espectro Ba_2AlNbO_6 após a imersão da cerâmica por 60 dias em petróleo *onshore.*



Fonte: A Autora (2018).

Figura 4.12: Difratograma de raios-X do espectro Ba_2AlNbO_6 após a imersão da cerâmica por 60 dias em petróleo *offshore*.



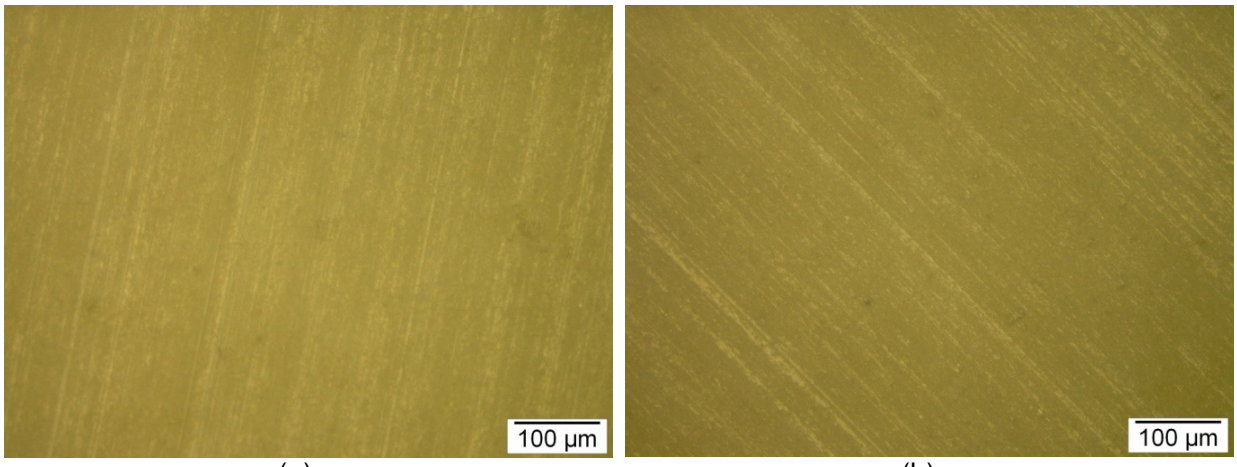
Fonte: A Autora (2018).

De acordo com a análise dos espectros de difração para as amostra após a imersão em petróleo cru *onshore* e *offshore*, tem-se a presença dos picos característicos da estrutura perovskita indicando que não houve mudança estrutural no composto cerâmico Ba_2AlNbO_6. Adicionalmente, temos a presença de fase secundária que seria possível identificá-la com o refinamento Rietveld.

4.9.2 Microscopia óptica (MO) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru

A microscopia óptica analisou a uniformidade da superfície após o contato direto com o petróleo cru *onshore* e *offshore*. Foi possível comparar a microestrutura da cerâmica Ba_2AlNbO_6 antes e após a imersão em petróleo através das imagens obtidas por microscopia óptica mostradas nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

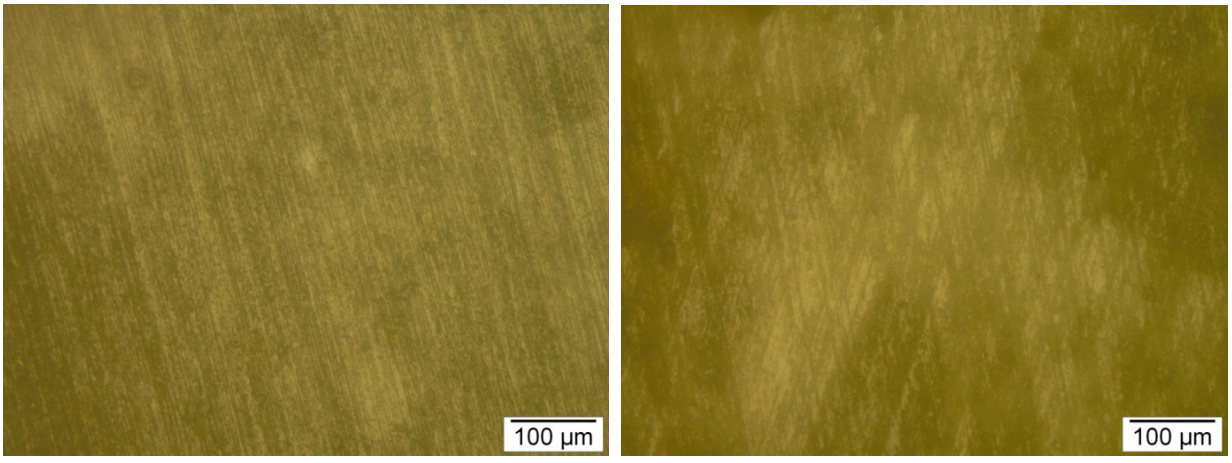
Figura 4.13: Microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 com magnificação de 200x após imersão por 15 dias em (a) petróleo *onshore* e (b) petróleo *offshore*.



(a) (b)

Fonte: A Autora (2018).

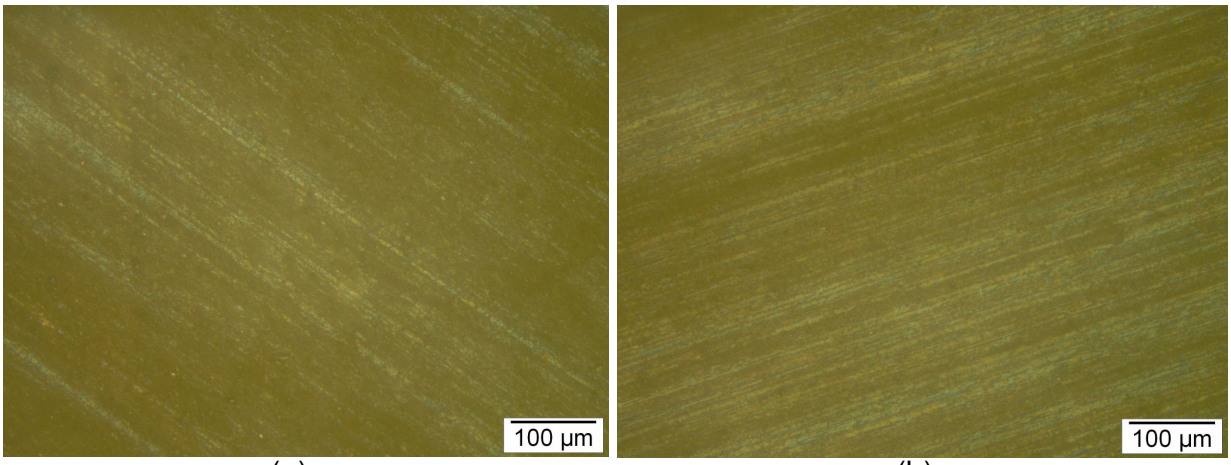
Figura 4.14: Microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 com magnificação de 200x após imersão por 30 dias em (a) petróleo *onshore* e (b) petróleo *offshore.*



(a) (b)

Fonte: A Autora (2018).

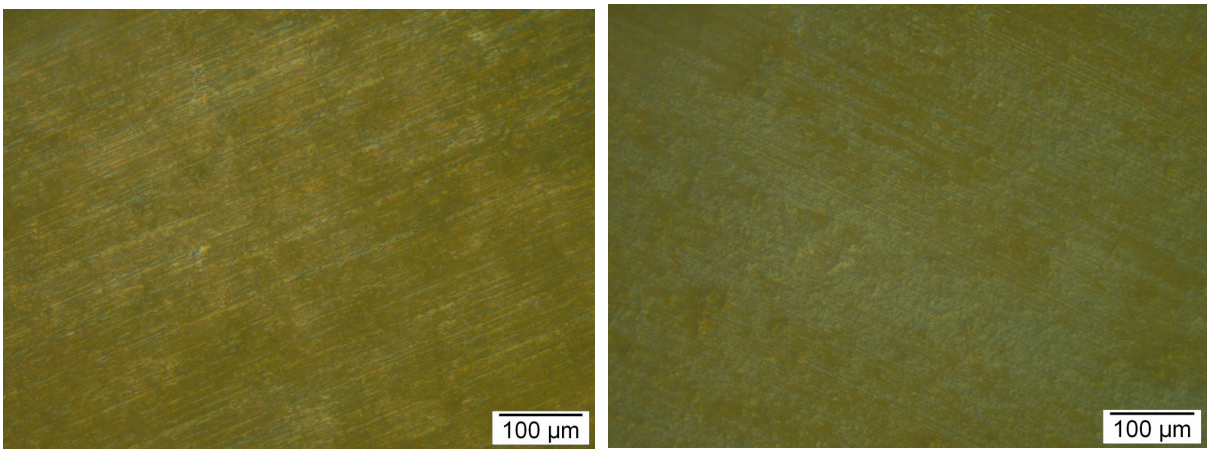
Figura 4.15: Microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 com magnificação de 200x após imersão por 45 dias em (a) petróleo *onshore* e (b) petróleo *offshore.*



(a) (b)

Fonte: A Autora (2018).

Figura 4.16: Microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 com magnificação de 200x após imersão por 60 dias em (a) petróleo onshore e (b) petróleo *offshore.*



(a) (b)

Fonte: A Autora (2018).

Após a análise por microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após o período de 15, 30, 45 e 60 dias, é possível observar a uniformidade da superfície.

4.9.3 Microdureza Vickers (HV) da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após a imersão no petróleo cru

Após 60 dias de imersão no petróleo, as amostras foram novamente submetidas ao ensaio de microdureza Vickers. As Tabelas 4.4 e 4.5 trazem os valores das 10 microdurezas consideradas após a imersão de 60 dias em petróleo *onshore* e *offshore* respectivamente.

Tabela 4.4: Microdureza Vickers da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após imersão de 60 dias em petróleo *onshore*.

	1ª indent.	2ª indent.	3ª indent.	4ª indent.	5ª indent.	6ª indent.	7ª indent.	8ª indent.	9ª indent.	10ª indent.
HV1 Terra	65,09	64,95	67,96	71,15	64,69	78,95	74,55	73,82	74,69	69,08

Fonte: A Autora (2018).

O valor médio da dureza para a cerâmica após a imersão em petróleo *onshore* é de (70,49 ± 4,93) kgf/mm^2 maior 24,92 % do valor da dureza da cerâmica antes da imersão, (56,43 ± 4,45) kgf/mm^2.

Tabela 4.5: Microdureza Vickers da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 após imersão de 60 dias em petróleo *offshore*.

	1ª indent.	2ª indent.	3ª indent.	4ª indent.	5ª indent.	6ª indent.	7ª indent.	8ª indent.	9ª indent.	10ª indent.
HV1 Mar	68,61	75,74	68,04	70,66	73,61	65,43	68,76	67,91	66,07	73,26

Fonte: A Autora (2018).

O valor médio da dureza para a cerâmica após a imersão em petróleo *offshore* é de (69,81± 4,41) kgf/mm^2 maior 23,71 % do valor da dureza da cerâmica antes da imersão, (56,43 ± 4,45) kgf/mm^2.

A literatura também relata este aumento de dureza após a imersão em petróleo cru *onshore* e *offshore* para o composto de estrutura perovskita complexa $Ca_2AlZrO_{5,5}$ (DOMINGUES, R. O., 2015).

5 CONCLUSÕES

Nestre trabalho, o DRX do material calcinado apresenta uma estrutura perovskita cúbica complexa do tipo $A_2BB'O_6$.

Foi desenvolvida e produzida uma nova cerâmica Ba_2AlNbO_6 por processo termo-mecânico.

O parâmetro de rede experimental do composto cerâmico é 8,3418 Å, 4,39 % maior do que o parâmetro de rede teórico 7,9991 Å. Esta diferença é justificada pois no modelo para o cálculo do valor teórico considera-se que os íons são esferas rígidas.

O material calcinado pulverizado Ba_2AlNbO_6 apresentara uma distribuição de tamanho de grão aproximadamente normal com tamanho médio de 43,46 micrometros.

A cerâmica Ba_2AlNbO_6 sinterizada antes da imersão em petróleo cru possui densidade de 3,9824 g/cm3 e microdureza Vickers média igual a (56,43 ± 4,45).

A análise por microscopia óptica da cerâmica sinterizada Ba2AlNbO6 antes da imersão em petróleo indica que a cerâmica possui uma boa uniformidade superficial.

A análise por microscopia eletrônica de varredura da cerâmica sinterizada Ba_2AlNbO_6 indica uma boa homogeneidade e distribuição de tamanho de grão. E a análise por energia dispersiva mostrou a presença apenas dos seguintes elementos: bário, alumínio, nióbio e oxigênio. Isto significa que não houve contaminação durante a produção e o processamento da cerâmica.

DRX indica que a microestrutura perovskita complexa da cerâmica se manteve, indicando que a cerâmica Ba_2AlNbO_6 não sofreu alteração estrutural.

A análise por microscopia óptica da cerâmica Ba_2AlNbO_6 sinterizada após a imersão no petróleo por 15, 30, 45 e 60 dias indica que o material não apresentou fissuras

após a imersão em petróleo onshore e offshore oriundos do litoral do Estado do Rio Grande do Norte.

A dureza média das amostras aumentou após a imersão no petróleo durante 60 dias. Em petróleo cru *onshore* (70,49 ± 4,93) kgf/mm^2 e em petróleo cru *offshore* (69,81± 4,41) kgf/mm^2.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar a sinterização a temperaturas superiores a 1.150℃ com o objetivo de melhorar a dureza da cerâmica Ba_2AlNbO_6.

Determinar a segunda fase do material através do refinamento Rietveld.

Analisar as propriedades mecânicas da cerâmica: módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência e tensão de fratura.

Estudar o aumento da dureza média das amostras após imersão no petróleo.

Realizar ensaios dinâmicos para avaliar a resistência da cerâmica à abrasão.

Realizar ensaios de estabilidade da cerâmica em petróleo bruto de diferentes procedências aplicando-se condições severas de temperatura e pressão por um período de tempo mais longo.

7 TRABALHOS SUBMETIDOS

CONGRESSO INTERNACIONAL

LIMA, M.M., Cirino, J.A., Ferreira, R.A.S., YADAVA, Y.P. Production of Ba_2AlNbO_6 Ceramics and Study of Their Stability in Crude Petroleum for the Conservation of Metallic Sensing Elements used in Petroleum Extraction. 7th International Congress on Ceramics.

REVISTA INTERNACIONAL

LIMA, M.M., DOMINGUES, R. O, FERREIRA, R. A. S., YADAVA, Y. P. Production of Ba_2AlNbO_6 ceramics and study of their stability in crude petroleum for the conservation of metallic sensing elements used in petroleum extraction. Materials Research, 2018.

REFERÊNCIAS

AMORÓS, J.L. A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial**. Parte I: o preenchimento das cavidades do molde. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.5, n.5, p.23-28, set./out. 2000.

ARAÚJO, J. C. S. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera**. [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **Ciência e Engenharia de Materiais**. CENGAGE Learning. São Paulo, 2015, p. 1- 594.

BASU, B.; BALANI, K. **Advanced Structural Ceramics**, Published by John Wiley and Sons, Inc. Hoboke, New Jersey-USA (2011), p. 04-05.

BERNARDINO, A. A. P. **Desenvolvimento de um sistema de monitorização multicanal de temperatura para a experiência lux-zeplin**. [Dissertação] Universidade de Coimbra. 2014.

BRANDLE, L. H.; FRATELLO, V. J. **Preparation of perovskite oxides for high Tc superconductor substrate**, Journal of Materials Research, 5 (10): 2126-4, 1990.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**, John Wiley & Sons, New York, USA (2016), p. 01-705.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**, Springer, New York, USA (2013), p. 3-5.

DOMINGUES, R. O. **Estudo de estabilidade da cerâmica $Ca_2AlZrO_{5,5}$ em petróleo cru e produção de substrato para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo** no período 2014-2015. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 01-86. 2015.

FONTANA, E; FILHO, J. F. M. **Sistemas Sensores em Desenvolvimento**, Grupo de Fotônica do DES-UFPE, Revista de Tecnologia da Informação e Comunicação Nº 1 (2011), p. 20-27.

Fratello, V. J.; BERKSTRESSER, G. W.; BRANDLE, C.D.; VEM GRAITIS, A. J. **Nickel Containing Perovskites**. Journalof Crystal Growth, Vol. 166, pp. 878-882, 1996.

GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite** – typecompounds, Pregamon Press, Budapeste, 1969. 206 p.

GARVIE, R. C. **In high temperatures oxides** (Part II). New York: Academic Press, 1970. p.118-132.

GUO, R.; ROY., RITAJAL. The **Perovskite Structure - A Review of its Role in Ceramic Science and Technology**. Material Research Innovations, Springer-Verlag 2000. p. 3-26.

HABER, R. A.; SMITH, P. A. **Overview of Traditional Ceramics**, In: ASM International–The Materials Information Society, V. 4, Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses (1991), p. 03-15.

HEIMANN, R. B. **Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applicatios**. WILEY-VCH, 2010.

KINGERY, W.D. **Introduction to Ceramics**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. p. 781.

LANTTO, V.; SAUKKO, S.; TOAN, N. N.; REYES, L. F.; GRANQVIST, C. G. **Gas Sensing with Perovskite-like Oxides Having ABO_3 and BO_3 Structures**, Journal of Electroceramics 13 (2004), p. 721-726.

LAPA, C. M. **Produção e desenvolvimento de cerâmicas tungstato perovskita complexas para componentes cerâmicos de sensores de temperatura de poços de petróleo** no período 2003-2004.Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p 01, 04. 2004.

LIMA JÚNIOR, R. G. **Síntese e Caracterização Elétrica de Óxidos Perovskita Contendo os Elementos Pb, Sr, Y, Ca, Cu e sua Viabilidade como Sensor de Oxigênio**. Recife, 2010. 79p. (Mestrado – Ciência dos Materiais.CCEN/ Universidade Federal de Pernambuco).

LIMA, C. L. S. **Efeito da dopagem de sulfetos de metais 3d nas propriedades supercondutoras de Bi-2212**. Recife, 2002. 96 p. (Mestrado – Departamento de Física/ Universidade Federal de Pernambuco).

MACARIO, L. R. **Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do $BaMO_3$**. [Dissertação] Universidade Estadual Paulista, 2010.

MAITY, S. K.; DUTTA, A.; KUMAR, S.; SINHA, T. P. **Electrical properties of Ba_2YbNbO_6: an impedance spectroscopy study**. Physica Scripta (2013), p. 1-7.

Mechanical Testing and Evaluation, Volume 8 of the ASM Handbook. ASM Handbook Committee. (2000), p. 116-117, 535.

MELO, F. C. L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989. 82 p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.

MUKHERJEE, R.; GHOSH, B.; SAHA, S.; BHARTI, C.; SINHA, T.P. **Structural and electrical transport properties of a rare earth double perovskite oxide: Ba_2ErNbO_6**. Journal of Rare Earths (2014), Vol 32, No 4, p. 334-342.

OLIVEIRA, J. C. S. **Desenvolvimento e produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstatos para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera**. Período 2010-2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013, p. 01-96.

OLIVEIRA, J. C. S.; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. **Production, Sintering and Mechanical Properties of Ca_2MgWO_6, a New Complex Cubic Perovskite Ceramic**. Materials Science Forum (MSF). DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.731, august, 2015.

OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Sintering Sr_2MgWO_6 ceramic and their reactivity to petroleum**. Materials Science Forum Vols. 798-799 (2014) p. 154-159.

OLIVEIRA, J. C. S.; Ferreira, R. A. S.;Yadava, Y. P. **Sintering Sr_2MgWO_6 ceramic and their reactivity to petroleum**. Materials Science Forum (MSF), 2014.

PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2001, "**Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides**", Chemical Reviews, v. 101, n. 7, pp. 1981-2017.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUÍZ, J.; JOYA, M.R. **Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process**. Materials Research (2016), p. 1381-1387.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**, Second Edition, Taylor & Francis and-Library (2005), p. 798-862.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. **Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo**. Cerâmica Industrial, 6 (2), p. 7- 11, Março/Abril, 2001.

ROPITAL, F. **Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of the Phenomena and Applications in Petroleum and Processes Industries**, IFP Publications, Paris (2010), p.1-74.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. **Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies**. Materials Research, Vol. 3, No. 4, 104-114, 2000.

SILVA, H. B. **Montagem de um controlador de temperatura usando termopar**. Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

SOUSA, A. G. **Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio**. [Dissertação], Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

SUBEDI, M. M. **Ceramics and its Importance**. Department of Physics, Prithvi Narayan Campus, Pokhara, Nepal (2013) p. 80-82.

SZKLO, A. S., ULLER, V. C., BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do Refino do Petróleo – Tecnologia e Economia**. Editora Interciência, Rio de Janeiro-RJ (2012), 3ª Edição, p. 1-17.

TEJUCA, L. G., FIERO, J. L. G.**Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides**, Marcel Dekker INC., New York, 1993. 382 p.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro-RJ (200) - 2ª Edição. 2004

TIPCOMPOR, N.; THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. **Characterization of $SrCO_3$ and $BaCO_3$ nanoparticles synthesized by cyclic microwave radiation**. Materials Letters (2012), p. 153-156.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo** [Tese] Universidade Federal de Pernambuco. 2013.

YADAVA, Y.P.; LIMA, M. M.; OLIVEIRA,J. C. S.; FERREIRA, R. A. S. **Production of Ca_2AlNbO_6 ceramics and study of their stability in de petroleum for the conservation of metallic sensing elements used in petroleum extraction**. Materials Sciences and Applications (2012), p .408-413.