



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

**REBEKA OLIVEIRA DOMINGUES**

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE ENCAPSULAMENTOS CERÂMICOS  
INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM ZIRCONATOS PARA  
FABRICAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA POÇOS DE  
PETRÓLEO**

Recife  
2020

**REBEKA OLIVEIRA DOMINGUES**

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE ENCAPSULAMENTOS CERÂMICOS  
INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM ZIRCONATOS PARA  
FABRICAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA POÇOS DE  
PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Coorientadora: Profa. Dra. Janaína Viana Barros.

Recife

2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

D671d Domingues, Rebeka Oliveira.  
Desenvolvimento e produção de encapsulamentos cerâmicos inertes ao petróleo cru baseados em zirconatos para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo / Rebeka Oliveira Domingues - 2020.  
113 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.  
Orientadora: Profa. Dra. Janaína Viana Barros.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.  
Inclui Referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Produção. 3. Caracterização. 4. Óxido de estrutura cúbica complexa perovskita ordenada. 5. Estabilidade em petróleo cru. 6. Encapsulamento inerte. 7. Sensores de temperatura. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Barros, Janaína Viana (Orientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-180

**REBEKA OLIVEIRA DOMINGUES**

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE ENCAPSULAMENTOS CERÂMICOS  
INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM ZIRCONATOS PARA  
FABRICAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA POÇOS DE  
PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 20/02/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Valderez Pinto Ferreira (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. José Carlos da Silva Oliveira (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por me dar saúde, disposição, paciência e força para que eu conseguisse desenvolver este trabalho.

À minha mãe, Cristina (in memorian), que não está mais aqui entre nós (fisicamente), mas consigo sentir todo seu amor e cuidado em todos os momentos. Obrigada por TUDO! Não existem palavras para agradecer tudo o que fez por mim!

Ao meu pai, Marcos, pelo amor, apoio e incentivo. Aos meus irmãos Renata e Marquinhos, por sempre estarem comigo me dando força nos bons e maus momentos, me fazendo acreditar que todo esforço vale a pena.

A toda minha família (tios, tias, primos, primas, vó), vocês são meu porto seguro. Agradeço por sempre torcerem por mim e por se fazerem presentes em todos os momentos que eu preciso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, pela oportunidade de continuar este projeto no doutorado, por ser tão compreensivo, paciente e acreditar que no final tudo dá certo. Obrigada pela orientação e pelos conhecimentos passados para a realização deste trabalho.

Ao departamento e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de estudos e utilização das instalações.

Aos técnicos, Janaína, Ivaldo e Walter, pela colaboração e boa vontade na realização dos experimentos.

A todas as meninas do Laboratório de Cerâmicas Especiais, pelo apoio, ajuda e incentivo.

Aos meus amigos, pelo incentivo e por acreditarem em mim.

Aos professores do curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, pela participação em minha formação profissional.

À FACEPE, pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Nos poços de extração de petróleo, muitos sensores são utilizados para monitorar parâmetros importantes porém esses sensores ficam submetidos a altas temperaturas e a um ambiente quimicamente agressivo, tendo em vista que o petróleo é um produto altamente corrosivo. Uma alternativa para solucionar esse problema é proteger esses equipamentos através de um encapsulamento inerte que suporte altas temperaturas. Neste trabalho foram produzidos novos compostos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  para o encapsulamento de sensores de temperatura. As cerâmicas foram produzidas por processo termomecânico. As quantidades estequiométricas dos reagentes foram homogeneizadas e calcinadas à temperatura de 1150 °C durante 24 horas. A estrutura cristalina dos compostos foi determinada por difração de raios X que mostrou a formação da estrutura da perovskita cúbica complexa ordenada com parâmetros de rede iguais a 8,0504 Å para  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , 8,3438 Å para  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e 8,4487 Å para  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ . Os compostos também foram submetidos à análise de tamanho de partículas e análise térmica. O pó cerâmico foi compactado em forma de discos circulares e sinterizado em dois ciclos térmicos diferentes com temperaturas variando de 1350 a 1500 °C. A microestrutura e as propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas foram estudadas por densidade, microdureza Vickers, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O composto  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  sofreu falência estrutural, impossibilitando o estudo da sua estabilidade em petróleo cru. As cerâmicas com melhores propriedades mecânicas e microestruturais foram selecionadas para o ensaio de estabilidade em petróleo. Após o ensaio de estabilidade, as cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  apresentaram-se inertes ao petróleo dentro das condições analisadas. Os resultados obtidos indicam que essas duas cerâmicas têm potencial para serem utilizadas como encapsulamento de sensores de temperatura em poços de extração de petróleo.

Palavras-chave: Produção. Caracterização. Óxido de estrutura cúbica complexa perovskita ordenada. Estabilidade em petróleo cru. Encapsulamento inerte. Sensores de temperatura.

## ABSTRACT

In oil extraction wells, many sensors are used to monitor important parameters such as temperature, flow and pressure. However, these sensors are subjected to high temperatures and an aggressive environment, considering that oil is a highly corrosive product when it comes in contact with metallic materials and their alloys, which can cause failures in this equipment. An alternative to solve this problem is to protect this equipment through an inert package that withstands high temperatures. In this work, new ceramics with complex cubic perovskite structure were produced  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  for the encapsulation of temperature sensors. The ceramics were produced by a thermomechanical process. The stoichiometric quantities of the reagents were homogenized and calcined at a temperature of 1150 °C for 24 hours. The crystalline structure of the compound was determined by X-ray diffraction that showed the formation of the complex cubic perovskite structure with a network parameter equal to 8.0504 Å for the  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  system, 8.3438 Å for the system  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  and 8.4487 Å for the  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  system. The compounds were also subjected to particle distribution and thermal analysis. The ceramic powder was compacted in the form of circular discs and sintered in two different thermal cycles with temperatures ranging from 1350 °C to 1500 °C. The microstructure and mechanical properties of the sintered ceramics were studied by density, Vickers microhardness, optical microscopy, scanning electron microscopy and dispersive energy spectroscopy. The  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  compound suffered structural failure, making it impossible to study its stability in crude oil. Ceramics with better mechanical and microstructural properties were selected for the stability test in oil. After the stability test, the  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  ceramics were inert to petroleum under the conditions analyzed. The results obtained indicate that these two ceramics have the potential to be used as encapsulated of temperature sensors in oil extraction wells.

Keywords: Production. Characterization. Oxide of complex cubic structure perovskite ordered. Stability in crude oil. Inert encapsulation. Temperature sensors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Perovskita $ABO_3$ .....	19
Figura 2 - Distorções da célula unitária da estrutura cúbica ideal .....	20
Figura 3 - Diagrama da estrutura cristalina da Perovskita cúbica complexa ordenada $A_2BB'O_6$ .....	21
Figura 4 - Estrutura cristalina da Zircônia.....	25
Figura 5 - Fluxograma de processo de fabricação e análise das pastilhas cerâmicas.....	27
Figura 6 - Esquema de um moinho de bolas em movimento. ....	29
Figura 7 - Processo de colagem de fitas cerâmicas.....	30
Figura 8 - Processo de moldagem de pó cerâmico por injeção.....	32
Figura 9 - Desenho esquemático do processo de prensagem .....	33
Figura 10 - Desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial .....	34
Figura 11 - Distribuição de densidade na secção transversal de um corpo compactado.....	35
Figura 12 - Sinterização com fase líquida. ....	38
Figura 13 - Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas.....	39
Figura 14 - Sinterização em estado sólido .....	40
Figura 15 - Estágios de sinterização no estado sólido. ....	40
Figura 16 - Sinterização em estado sólido .....	42
Figura 17 - Estrutura do contorno de grão .....	42
Figura 18 - Crescimento de grão. Os contornos se movem na direção do centro de curvatura (setas) .....	43
Figura 19 - Comparação da resposta à temperatura entre termorresistência, RTD e termopares.....	45
Figura 20 - RTD de platina com encapsulamento para uso industrial .....	47
Figura 21 - Balança analítica.....	53
Figura 22 - Matriz metálica utilizada para compactação. ....	54
Figura 23 - Prensa hidráulica utilizada para compactação.....	54
Figura 24 - Forno utilizado para calcinação.....	55
Figura 25 - Fluxograma do processamento dos materiais para calcinação. ....	56
Figura 26 - Amostras obtidas através da prensagem uniaxial.....	57

Figura 27 - Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C.....	59
Figura 28 - Forno EDG, temperatura máxima de 1700°C. ....	59
Figura 29 - Diagrama esquemático de difração de um cristal. ....	61
Figura 30 - Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM.....	63
Figura 31 - Microscópio óptico utilizado para analisar a superfície das amostras sinterizadas. ....	67
Figura 32 - Microscópio eletrônico de varredura. ....	68
Figura 33 - Esquema de penetrador Vickers e impressão gerada na amostra.....	70
Figura 34 - Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico. ....	71
Figura 35 - Amostra imersa em petróleo. ....	72
Figura 36 - Difratoograma de raios X do pó de $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ calcinado. ....	74
Figura 37 - Difratoograma de raios X do pó de $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ calcinado.....	74
Figura 38 - Difratoograma de raios X do pó de $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ calcinado. ....	75
Figura 39 - Distribuição granulométrica do sistema $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ . ....	78
Figura 40 - Distribuição granulométrica do sistema $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ .....	78
Figura 41 - Distribuição granulométrica do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .....	79
Figura 42 - TGA e DTA do sistema $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ .....	80
Figura 43 - TGA e DTA do sistema $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ .....	81
Figura 44 - TGA e DTA do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .....	82
Figura 45 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ 30mm (antes do petróleo). ....	85
Figura 46 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ 15mm (antes do petróleo). ....	85
Figura 47 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ 30mm (antes do petróleo). ....	86
Figura 48 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ 15mm (antes do petróleo). ....	86
Figura 49 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 30mm (antes do petróleo). ....	87
Figura 50 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 15mm (antes do petróleo). ....	87
Figura 51 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 15mm sinterizada a 1500 °C (antes do petróleo). ....	87

Figura 52 - EDS do sistema $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ .....	88
Figura 53 - EDS do sistema $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ .....	89
Figura 54 - EDS do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .....	89
Figura 55 - Difratoograma de raios X do pó de $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ após imersão em petróleo. ....	94
Figura 56 - Difratoograma de raios X do pó de $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ após imersão em petróleo. ....	94
Figura 57 - Comparação do DRX do composto $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ antes e após imersão em petróleo .....	95
Figura 58 - Comparação do DRX do composto $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ antes e após imersão em petróleo cru .....	96
Figura 59 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ (pós petróleo).....	97
Figura 60 - Resultados obtidos do MEV do sistema $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (pós petróleo).....	97
Figura 61 - Microdureza Vickers antes e após imersão em petróleo.....	98
Figura 62 - Microscopia Óptica da cerâmica $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ . ....	99
Figura 63 - Microscopia Óptica da cerâmica $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações da Perovskita. ....	20
Tabela 2 - Estágios da sinterização do estado sólido .....	41
Tabela 3 - Tipos de sensores e suas aplicações.....	44
Tabela 4 - Tipos de RTDs .....	46
Tabela 5 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso) .....	48
Tabela 6 - Classes de correntes do petróleo.....	49
Tabela 7 - Ciclos térmicos de sinterização - parâmetros.....	58
Tabela 8 - Parâmetros de varredura das amostras.....	62
Tabela 9 - Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ . 75	
Tabela 10 - Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ ... 76	
Tabela 11 - Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .. 76	
Tabela 12 - Análise granulométrica dos sistemas $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .....	79
Tabela 13 - Eventos térmicos dos sistemas $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .....	82
Tabela 14 - Valores de densidade, porosidade e absorção das cerâmicas sinterizadas .....	83
Tabela 15 - Resultados de Microdureza Vickers antes da imersão em petróleo .....	90
Tabela 16 – Caracterização do petróleo .....	92

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	15
1.2	OBJETIVO GERAL .....	15
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS .....	17
2.2	PEROVSKITA .....	18
2.3	ÓXIDOS UTILIZADOS PARA FORMAÇÃO DA PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA ORDENADO.....	22
2.3.1	Óxido de cálcio (CaO) .....	22
2.3.2	Carbonato de estrôncio .....	22
2.3.3	Alumina .....	22
2.3.4	Óxido de magnésio .....	24
2.3.5	Óxido de Níquel (III).....	24
2.3.6	Zircônia .....	24
2.4	PROCESSAMENTO.....	26
2.4.1	Moagem.....	27
2.4.2	Conformação cerâmica.....	29
2.4.3	Sinterização .....	36
2.5	SENSORES DE TEMPERATURA .....	44
2.5.1	RTDs.....	46
2.6	PETRÓLEO.....	47
2.7	CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	50
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>52</b>
3.1	SELEÇÃO DOS REAGENTES.....	52
3.2	SÍNTESE DOS REAGENTES .....	52
3.3	PREPARAÇÃO DOS COMPACTADOS PARA CALCINAÇÃO .....	53
3.4	CALCINAÇÃO .....	55
3.5	SINTERIZAÇÃO.....	57
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS.....	60
3.6.1	Difração de raios X.....	60
3.6.2	Análise granulométrica.....	62

3.6.3	Análise térmica .....	64
3.6.4	Densidade .....	65
3.6.5	Microscopia óptica .....	66
3.6.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	67
3.6.7	Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	69
3.6.8	Microdureza Vickers.....	69
3.6.9	Estabilidade no Petróleo.....	71
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>73</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO.....	73
4.1.1	Difração de raios X.....	73
4.1.2	Análise granulométrica.....	77
4.1.3	Análise térmica.....	80
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS.....	83
4.2.1	Densidade .....	83
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	84
4.2.3	Microdureza Vickers.....	90
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO.....	91
4.4	ESTABILIDADE EM PETRÓLEO.....	92
4.4.1	Difração de raios X.....	93
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	97
4.4.3	Microdureza Vickers.....	98
4.4.4	Microscopia óptica .....	99
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>101</b>
5.1	SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS.....	103
5.2	PUBLICAÇÕES .....	103
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo cru é um produto altamente corrosivo em contato com materiais metálicos e suas ligas, podendo causar falhas em equipamentos e tubulações de plataformas de produção e em equipamentos de refino, prejudicando o processo e atrasando o cronograma operacional de produção, gerando altos custos de manutenção. Como muitos equipamentos, tubulações e dutos das plataformas de produção são constituídos de aço, os processos corrosivos estão sempre presentes na indústria de exploração de petróleo (CAMERINI et al, 2013; ARAÚJO, 2015).

Nos poços de extração de petróleo os sensores são utilizados para monitoramento de parâmetros como, por exemplo, vazão, pressão e temperatura. Nesses casos, os sensores ficam submetidos a altas temperaturas e à ação agressiva do petróleo cru. Uma alternativa para solucionar esse problema é proteger os equipamentos através de um encapsulamento que seja inerte a essa corrosão e suporte altas temperaturas (ROPITAL, 2010).

Cerâmicas são frágeis e quebradiças devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes. Diferente dos metais, onde os elétrons livres transitam entre átomos vizinhos sem comprometer as ligas, permitindo que estes deformem sob tensão e o trabalho é realizado à medida que planos atômicos deslizam durante a deformação, nas cerâmicas os átomos ligados ionicamente ou covalentemente não podem deslizar facilmente (CALLISTER, 2002; VAN VLACK, 2000; HOSFORD, 2005; OHRING, 1992). Em contrapartida, o óxido de zircônio é um material amplamente utilizado na engenharia, pois ele apresenta alta resistência mecânica, estabilidade química e tenacidade à fratura combinada com uma boa resistência ao desgaste e um coeficiente de dilatação térmica próximo ao do ferro e ligas à base de ferro. Portanto apresenta propriedades mecânicas superiores quando comparados com outros materiais cerâmicos (WU et al, 2004).

As cerâmicas avançadas aparecem como alternativa para diversas aplicações, principalmente para ambientes com elevadas temperaturas. Alguns exemplos são os catalisadores, eletrodos para células de combustível de óxido sólido, além de aplicações elétrica e eletrônica, como por exemplo, diversos tipos de sensores. Estudos apontam as cerâmicas Perovskita como materiais apropriados para essa finalidade (KINGERY, 1960; NIESZ 1983; OLIVEIRA, 2013).

Existe um grande grupo de materiais que possuem estrutura tipo Perovskita simples ( $ABO_3$ ) ou com pequena distorção dela, que são chamadas de Perovskita complexas. As cerâmicas Perovskita complexas geralmente apresentam a fórmula  $A_2BB'O_6$  ou  $A_3B_2B'O_9$ , resultante do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da Perovskita simples de fórmula  $ABO_3$ . Os cátions A e B possuem tamanhos diferentes, sendo o íon A um cátion grande que ocupa o centro da célula cúbica, os íons B cátions menores que ocupam os sítios octaédricos e possuem como vizinho apenas oxigênio. Os íons A podem ser alcalinos terrosos ou terras raras, e o íon B pode ser cátions de metais de transição 3d, 4d ou 5d (VAN VLACK, 2000; LAPA, 2004; HOSFORD, 2005).

Os óxidos de metais de transição de estrutura Perovskita são conhecidos por sua variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas. Devido ao aumento da complexidade da célula unitária, nesses sistemas, é possível se produzir uma grande quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede. A variedade de compostos cerâmicos de estrutura Perovskita é muito grande devido às possibilidades de substituições. No caso de materiais cerâmicos, as informações em relação à caracterização morfológica, estrutural e química são poucas. Por isso é de grande importância o estudo detalhado de investigação de comportamento desses materiais para o desenvolvimento de outros modelos (OHRING, 1992; CARTER, 2013).

As características microestruturais das cerâmicas desempenham um papel fundamental na qualidade do produto final. Portanto, para a fabricação desses materiais, é imprescindível que as cerâmicas apresentem alta pureza e alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. Além disso, o desenvolvimento da microestrutura também depende fortemente do comportamento de sinterização destas cerâmicas (LAPA, 2004).

Deste modo, neste trabalho produzimos as cerâmicas Perovskita complexas  $Ca_2MgZrO_6$ ,  $Ca_2NiZrO_6$  e  $Sr_2AlZrO_{5,5}$  e estudamos o comportamento da sinterização e as propriedades desses sistemas para fabricação de componentes cerâmicos de um Detector de Temperatura por Resistência (DTR). O principal objetivo desse trabalho é obter uma cerâmica de alta resistência mecânica e características microestruturais homogêneas, além de estabilidade química no ambiente corrosivo de petróleo. A escolha desses cátions foi devido às propriedades de compostos

dessa família já serem conhecidas e ao custo reduzido comparando com os sensores disponíveis no mercado.

As cerâmicas foram produzidas por processo termomecânico e sinterizadas numa faixa de temperatura entre 1350 °C e 1500 °C. Suas propriedades foram estudadas por difratometria de raios X, análise de distribuição de partícula, análise térmica, densidade, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers. Em seguida, as amostras foram submersas em petróleo cru e reestudadas segundo as técnicas citadas para posteriores comparações no que diz respeito à estabilidade.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A indústria de petróleo está em constante crescimento e para isso existe uma grande necessidade do desenvolvimento de tecnologias que otimizem todas as etapas, desde o processo de extração até o armazenamento do petróleo. A fim de evitar problemas operacionais, parâmetros como temperatura e pressão são monitorados através de sensores. Estes dispositivos, que devem apresentar comportamento estável e inerte no ambiente agressivo de petróleo, são comercializados a preços elevados. Em contrapartida, metais como alumínio, magnésio e seus óxidos são abundantes no Brasil. Desta forma, este trabalho apresenta uma grande importância por tornar possível o desenvolvimento de materiais mais econômicos e de boa qualidade que podem ser aplicados em grandes indústrias. Este projeto busca o desenvolvimento e fabricação de cerâmicas Perovskita do tipo  $A_2MNO_6$  baseadas em óxidos de magnésio, cálcio, níquel, alumínio, estrôncio e zircônio de modo a obter um substrato de excelentes propriedades e menor custo de fabricação em comparação aos produtos comerciais de preços elevados.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Produzir materiais cerâmicos com estrutura Perovskita cúbica complexa que apresentem alta resistência mecânica e que seja inerte ao petróleo cru para utilização como substratos para fabricação de sensores de temperatura na indústria

petrolífera. A estrutura Perovskita desejada é do tipo  $A_2MNO_6$ , onde A = Ca e Sr; M = Al, Mg e Ni; N = Zr.

### 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir compostos cerâmicos  $Ca_2MgZrO_6$ ,  $Ca_2NiZrO_6$  e  $Sr_2AlZrO_{5,5}$  por processo termomecânico;
- b) Caracterizar a estrutura e identificar as fases do material calcinado por difração de raios X;
- c) Realizar a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATD) para estudo de transformação de fase;
- d) Compactar e sinterizar as cerâmicas produzidas nas temperaturas de 1350 °C e 1500 °C através do processo de sinterização na fase sólida;
- e) Estudar o comportamento após a sinterização, pela análise da microestrutura e propriedades mecânicas dos compostos;
- f) Estudar a estabilidade das cerâmicas  $Ca_2MgZrO_6$ ,  $Ca_2NiZrO_6$  e  $Sr_2AlZrO_{5,5}$  em ambiente de petróleo cru oriundo da região Nordeste do Brasil.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica dos assuntos que abrangem esta tese.

### 2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

A palavra cerâmica vem do termo grego “*keramikos*”, que significa matéria queimada, o que indica que materiais cerâmicos são obtidos através de um tratamento térmico em temperaturas elevadas. Cerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos que consistem em compostos que são formados entre elementos metálicos e não-metálicos, onde as ligações interatômicas ou são totalmente ou predominantemente iônicas com alguma natureza covalente (BASU, 2011; VAN VLACK, 2000). Esse tipo de ligação é denominado não direcional, porque a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor de um íon, o que proporciona as cerâmicas uma alta estabilidade. Além disso, esses materiais apresentam elevadas temperaturas de fusão, devido às energias de ligação, consideradas altas, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo). Como consequências das configurações eletrônicas e da natureza da ligação iônica, as cerâmicas são duras mas muito frágeis. Além disso, podem ser isolantes térmicos e elétricos, possuem elevada dureza a elevadas temperaturas, sendo muito utilizadas como materiais refratários como, por exemplo, revestimento interior de fornos (CALLISTER, 2002; VAN VLACK, 2000; HOSFORD, 2005; OHRING, 1992).

De modo geral, os materiais cerâmicos podem ser subdivididos em duas classes: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas, onde as principais diferenças entre elas são as matérias primas utilizadas, o processamento e as áreas de aplicação (CARTER et al, 2013).

As cerâmicas tradicionais estão baseadas, em grande parte, em matérias-primas naturais, como: micas; quartzo e feldspatos; grupos de silicatos, gipsita, magnesita e calcita; e outros minerais não silicatos (HEIMANN, 2010). As cerâmicas vermelhas (telhas e tijolos), vidros, refratários, produtos estruturais à base de argila e louças brancas fazem parte desse grupo de materiais (CALLISTER, 2002). Os

processos de transformação desse tipo de cerâmica exigem pouco controle dos seus parâmetros operacionais (HABER et al, 1991; PADILHA, 1997).

As cerâmicas avançadas são constituídas de materiais quimicamente sintéticos de elevada pureza, de modo a obter produtos de propriedades controladas. (HEIMANN, 2010). Geralmente são utilizados óxidos, nitretos, carbonatos e boratos na forma de pó como precursores para cerâmicas avançadas. Estes óxidos são obtidos por via sintética, assim assegura-se a pureza, a morfologia e o tamanho de partículas (CALLISTER, 2002; OHRING 1992; ICHINOSE 1997; WESSEL, 2004). Estas cerâmicas são utilizadas, principalmente, em processos que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência a abrasão. Por isso, possuem inúmeras aplicações tecnológicas como, por exemplo, cadinhos de alta temperatura, encapsuladores de chips, isoladores térmicos de ônibus espaciais, capacitores, motores cerâmicos, para-raios, umidificadores e materiais para laser (GERMAN, 1994).

## 2.2 PEROVSKITA

Descoberto em 1839 pelo geólogo Gustav Rose, o mineral Perovskita é o nome dado ao titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Este nome vem da homenagem prestada pelo geólogo ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski (LIMA, 2002; LIMA JÚNIOR, R. G, 2010).

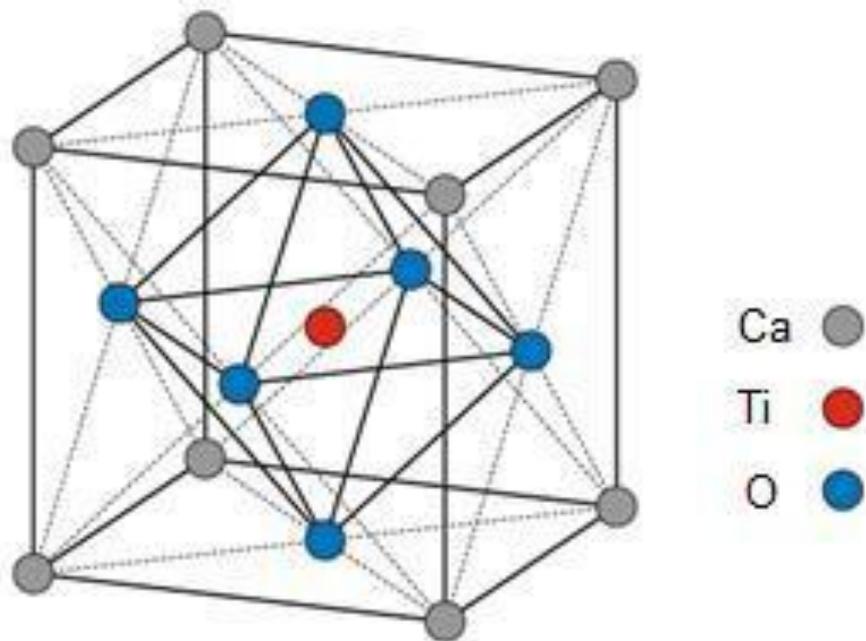
As Perovskita são minerais de bastante interesse principalmente para os geólogos, pois agregam um grande valor histórico por ser um mineral utilizado há muito tempo, e ser abundante na Terra. Além disso, elas também possuem um grande valor tecnológico por possuírem grande flexibilidade quanto aos parâmetros de rede permitindo várias aplicações tais como revestimento de sensores de temperatura, substrato para produção de filmes finos, materiais para tecnologia de laser, entre outros (BRANDLE & FRATELLO; 1990; FRATELLO et al, 1996).

A grande diversidade de propriedade desses minerais se deve ao fato que os elementos metálicos naturais têm uma grande estabilidade de se manterem nesse tipo de estrutura e também por apresentarem a possibilidade de síntese com substituição de cátions, com fórmula do tipo  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$  (PEÑA e FIERRO, 2001; TEJUCA & FIERO, 1993).

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

Embora a estrutura da 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 de cada cubo, os cátions B ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se na metade de cada uma das 12 arestas de cada 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 1 (GALASSO, 1969; SILVA, 2004; LAPA, 2004; GRAEF & McHENRY, 2012).

Figura 1 - Estrutura Perovskita  $ABO_3$

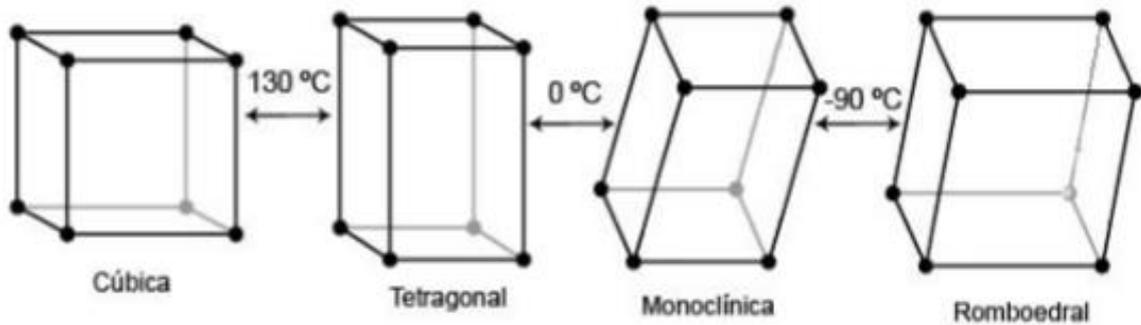


Fonte: Padilha; Fulvio Júnior (1996).

Um grande número de elementos pode ser combinado para formar Perovskita com estrutura ideal ou ligeiramente deformada. A Figura 2 representa as distorções da célula unitária da estrutura cúbica ideal para as estruturas com simetrias

tetragonal, monoclinica e romboédrica com transições de temperatura para  $\text{BaTiO}_3$  (MACARIO, 2010).

Figura 2 - Distorções da célula unitária da estrutura cúbica ideal



Fonte: Macario (2010).

É importante ressaltar que nem todos os compostos de tipo  $\text{ABO}_3$  tem uma estrutura Perovskita. Existem poucos óxidos de Perovskita com estrutura cúbica simples na temperatura ambiente, porém muitas assumem esta forma quando submetidas a elevadas temperaturas (GALASSO, 1969).

Entre as propriedades físicas mais interessantes das Perovskita simples estão ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, condutividade térmica e termoeletricidade. 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 & FIERRO, 1993; PEÑA & FIERRO, 2001). A Tabela 1 apresenta algumas aplicações desses materiais.

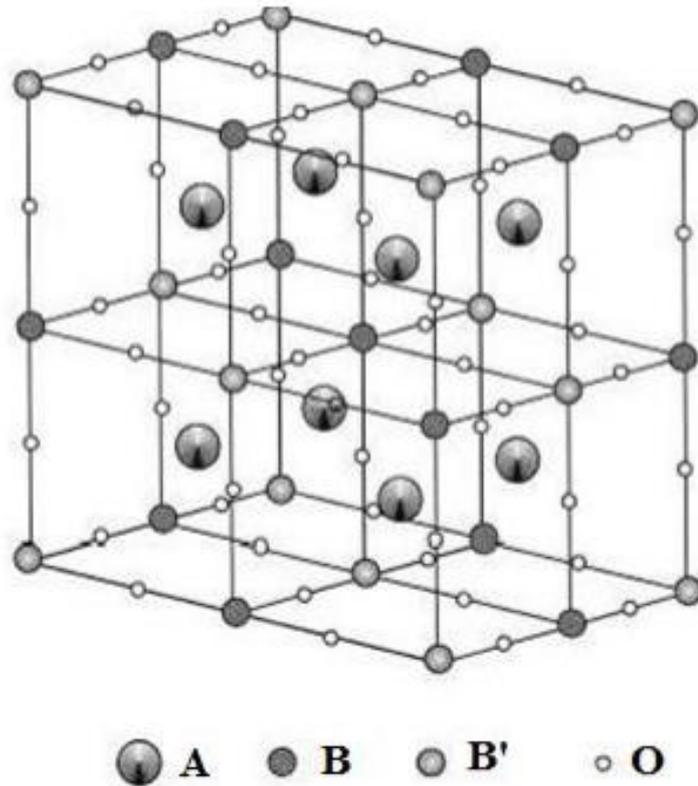
Tabela 1 - Aplicações da Perovskita

Aplicações	Perovskita
<b>Capacitor de multicamadas</b>	$\text{BaTiO}_3$
<b>Interruptor</b>	$\text{LiNbO}_3$
<b>Supercondutor</b>	$\text{Ba (Pb, Bi) O}_3$
<b>Laser</b>	$\text{YAIO}_3$

Fonte: Tejuca; Fierro (1993).

Nas cerâmicas Perovskita simples é comum a substituição dos cátions A e B por outros A' e B', implicando na 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 Perovskita complexas. Geralmente elas apresentam as fórmulas  $A_2BB'O_6$  ou  $A_3B_2B'O_9$ , resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da Perovskita simples. Quando estas cerâmicas são submetidas a um tratamento térmico adequado, geram superestruturas na forma de planos ímpares e se caracterizam por um ordenamento dos cátions B e B' (YADAVA, et al, 2001; ORTIZ-DIAZ et al, 2007). A Figura 3 ilustra a estrutura cristalina da Perovskita cúbica complexa.

Figura 3 - Diagrama da estrutura cristalina da Perovskita cúbica complexa ordenada  $A_2BB'O_6$



Fonte: Adaptado de Barros (2003).

Uma distribuição ordenada dos cátions B e B' é mais provável quando há uma grande diferença entre suas cargas e seus raios iônicos (LAPA, 2004).

## 2.3. ÓXIDOS UTILIZADOS PARA FORMAÇÃO DA PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA ORDENADA

Esta seção apresenta as principais características e propriedades dos óxidos utilizados para a produção das cerâmicas perovskitas desenvolvidas neste trabalho.

### 2.3.1. Óxido de cálcio (CaO)

O óxido de cálcio (CaO), também conhecido como cálcia, é obtido por decomposição térmica de calcário a 900 °C, sendo de grande importância para a indústria. Apresenta como principais características dureza entre 2 a 4 MOHS, temperatura de fusão 2570 °C, temperatura de ebulição 2.850 °C e densidade 3,35 g/cm<sup>3</sup> (SOARES, 2007).

### 2.3.2 Carbonato de estrôncio

O carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) é um pó branco ou acinzentado que pode ser obtido através do mineral celestina, conhecido como sulfato de estrôncio (SrSO<sub>4</sub>), ou pelos sais solúveis de estrôncio por reação em solução com um carbonato solúvel (geralmente carbonatos de sódio ou amônio). Apresenta densidade 3,74 g/cm<sup>3</sup> e ponto de fusão 1497 °C.

### 2.3.3 Alumina

A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorre de forma abundante na natureza, principalmente na forma de hidróxidos, principais constituintes das bauxitas e lateritas. Ela representa 25% do peso das rochas sólidas encontradas na superfície terrestre, perdendo apenas para a sílica que representa 50% em peso. Este material também possui uma ampla rede de aplicações e por isso está presente em todas as áreas da engenharia de materiais, onde há utilização de cerâmicas. Dentre muitas aplicações deste óxido estão isolamentos térmicos e elétricos, abrasivos, ferramentas de corte, cimentos, refratários, vidros, entre outros (KIRK, 1978; KURANAGA & NONO, 2001).

Algumas características tornam a alumina um dos materiais cerâmicos mais utilizados, entre elas estão seu excelente comportamento mecânico, resistência ao ataque químico, resistência em altas e baixas temperaturas, refratariedade e a grande disponibilidade de jazidas (RYSHKEWITCH, 1960; KIRK, 1978; MELO, 1989).

Na escala de Mohs, a alumina possui dureza 9, densidade  $3,96 \text{ g/cm}^3$ , ponto de ebulição  $2980 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de fusão  $2054 \text{ }^\circ\text{C}$ . É produzida sinteticamente a partir da bauxita, e pode alcançar teores de 99,5% ou mais de pureza (SOUSA, 2013).

A fase mais estável da alumina é chamada alumina alfa, geralmente é obtida por volta de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e apresenta maior aplicação comercial e estrutural. A alumina pode passar por diferentes fases durante o aquecimento até atingir a fase alfa. As fases intermediárias que antecedem à alumina alfa são chamadas aluminas de transição. A alumina alfa é um mineral raro, descrito por uma célula unitária hexagonal (WYCKOFF, 1964; KIRK, 1978; SOUSA, 2013).

A produção em grande escala da alumina teve início por volta do ano de 1920. Inicialmente, a alumina era utilizada para a produção de equipamentos de laboratório além de aplicações nos campos da eletrônica e da engenharia mecânica depois da 2ª Guerra Mundial. Porém, devido ao avanço da tecnologia de fornos de altas temperaturas, a utilização de cerâmicas de alumina alfa cresceu muito, contribuindo para um aumento na qualidade de produtos sinterizados, principalmente no que diz respeito à pureza e à densidade do material (ASSIS, 2008).

A pesquisa pelos materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio cresceu bastante devido às suas características físicas e químicas interessantes, associados ao seu baixo custo.

Apesar das inúmeras possibilidades de utilização da alumina, este material apresenta algumas limitações por apresentar grande fragilidade, tenacidade à fratura baixa, e susceptibilidade a choques térmico e mecânico. Para que a tenacidade à fratura e a tensão de ruptura da alumina aumentem é preciso que a sua estrutura contenha grãos com tamanhos pequenos (KINGERY, 1960; ASSIS, 2008).

### 2.3.4 Óxido de magnésio

O óxido de magnésio possui massa molar de 40,31 g/mol, densidade de 3,58 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão 2827 °C. Esse óxido apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada e solubilidade de 0,00062 g em 100 ml de água em temperatura ambiente (SANTOS, 2015).

Sua elevada refratariedade está associada a dois fatores:

- a) Elevada temperatura de fusão, em torno de 2800 °C, que resulta das fortes ligações de natureza iônica entre magnésio e oxigênio;
- b) Seu caráter altamente alcalino, pois tende a não reagir na presença de outros óxidos alcalinos.

A elevada basicidade desse óxido pode restringir sua aplicação pois na presença de água o magnésio reage numa reação ácido-base (água se comportando como ácido) formando seu hidróxido Mg (OH)<sub>2</sub> (SANTOS, 2015).

### 2.3.5 Óxido de Níquel (III)

O óxido de níquel III, fórmula química Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é um pó de coloração preta ou castanho escuro. Apresenta densidade de 4,84 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão de 600 °C.

### 2.3.6 Zircônia

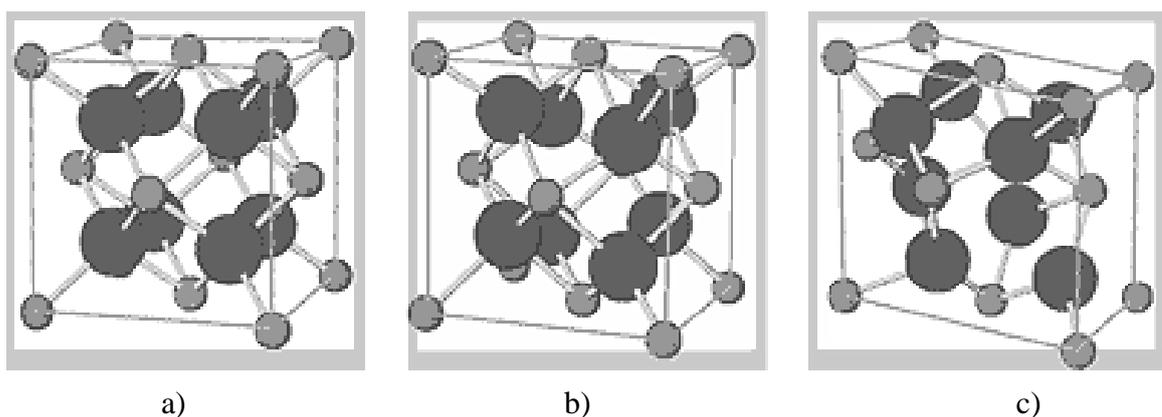
O zircônio foi descoberto em pedras semipreciosas na forma de óxido em 1789 no mineral zircão, mineral com maior fonte de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>-silicato de zircônio). Em 1824, J. J. Berzelius isolou o metal, porém ainda bastante impuro. Apenas em 1914, na Alemanha, foi obtida a primeira amostra dúctil do metal com razoável grau de pureza e em 1925 foi desenvolvido um processo de refinamento para produzir zircônio muito puro (STEVENS, 1986). O zircônio é o décimo oitavo elemento em abundância na crosta terrestre em massa, com número atômico 40, número de oxidação 4, massa molar 91,22 g/mol e ponto de fusão 1857 °C (GARCIA, 2007).

O dióxido de zircônio, conhecido também como zircônia, ocorre na natureza como badeleita. As zircônias comerciais costumam ter 2% de háfnio, um metal dúctil, brilhante, prateado e resistente à corrosão, quimicamente muito similar ao zircônio e são obtidas através de processos térmicos (STEVENS, 1986).

A zircônia é muito usada como um material refratário de alta temperatura e em lâminas de corte, apresentando como principais características a faixa de pureza, que varia de 98,00% a 99,99%, ponto de fusão muito elevado, cerca de 2700 °C, dureza de 8,2 Mohs, resistência ao desgaste e inércia química. O óxido de zircônio encontra largas aplicações nas indústrias cerâmica e química. É utilizado como cerâmica refratária, nas indústrias eletroquímicas e nos materiais resistentes à corrosão (BARROS, 2003). Sua principal desvantagem é o seu elevado custo e sua baixa resistência ao choque térmico (WEI et al, 1998).

Em diferentes temperaturas, a zircônia pura se apresenta em três fases cristalinas. Exibe estrutura cúbica em temperaturas muito altas (> 2370 °C), uma estrutura tetragonal nas temperaturas intermediárias (1170 a 2370 °C) e a baixas temperaturas uma fase monoclinica que aparece a partir de uma transformação martensítica da fase tetragonal. As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura cúbica (GARVIE, 1970, STEVENS, 1986, SOUZA, 2006). A Figura 4 mostra a estrutura cristalina da zircônia nas três fases.

Figura 4 - Estrutura cristalina da Zircônia



a)

b)

c)

Fonte: Moraes (2004).

(a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica

Com o aumento da temperatura, são obtidas as estruturas cristalinas cúbica e tetragonal que podem ser utilizadas em temperaturas baixas. Para isso a zircônia deve ser dopada com cátions dos elementos alcalinos terrosos  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ; e os

cátions dos elementos terras raras  $TR^{3+}$  e  $Y^{3+}$  que serão incorporados à estrutura da zircônia pois apresentam números de valência pequeno. Essa estabilização pode ser parcial ou total, dependendo da quantidade de óxido estabilizante adicionada à matriz da zircônia (ARAÚJO, 2015).

Em temperatura ambiente, a zircônia pura apresenta predominantemente a fase monoclinica. A fase tetragonal é observada a partir da adição dos óxidos estabilizantes. A estrutura cristalina tetragonal é metaestável e a quantidade desta fase diminui à medida que a concentração de dopantes aumenta, transformando a zircônia na fase cúbica (NORMAN et al., 1986).

Devido à sua elevada variação volumétrica, em torno de 4%, a zircônia pura não apresenta aplicação prática. Essa variação de volume está associada à transição da fase cristalina tetragonal para a monoclinica. Durante o processo de resfriamento essa transformação (de natureza martensítica), causa um aumento brusco nos parâmetros de rede da célula unitária da estrutura tetragonal, gerando microtrincas ao redor da partícula transformada e fragilizando assim a cerâmica sinterizada (PICONI & MACCAURO, 1999; ASHBY, 2007).

A fase tetragonal do  $ZrO_2$  é conhecida por ser tenaz e dura à temperatura ambiente, no entanto para que ela se mantenha, é necessário adicionar óxidos estabilizantes para inibir a transformação martensítica. A diminuição da temperatura de transformação com adição do óxido produz uma menor mudança na temperatura e menos deformação térmica (HEUER, 1987; MIAO et al., 1998; ARAÚJO, 2015).

## 2.4 PROCESSAMENTO

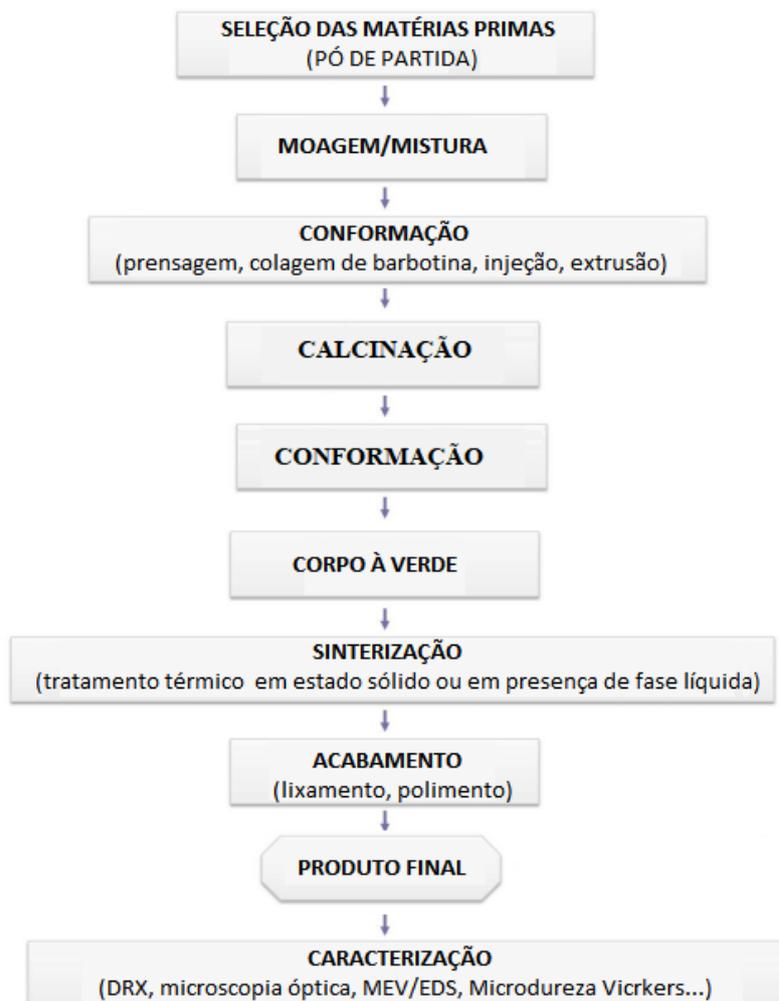
No estudo de materiais cerâmicos, assim como os demais materiais, a qualidade do produto final depende, principalmente, das matérias primas utilizadas e do seu processamento. Por isso, existe uma grande preocupação relacionada ao método de fabricação. Isso acontece porque, no caso das cerâmicas, o processamento e os tratamentos posteriores influenciam na formação da microestrutura (PADILHA, 1997).

Conhecer as características do pó de origem, como distribuição de tamanhos de partículas, composição química e de fases cristalinas, por exemplo, também é essencial para se definir o processo de conformação e de sinterização da cerâmica. Para obter uma cerâmica densa, por exemplo, os pós percussores devem ter uma

distribuição de tamanhos de partículas adequada para uma boa compactação, sendo necessário que o número de contatos entre as partículas sejam maiores, tendo em vista a importância desses contatos na sinterização via estado sólido (CHIANG et al, 1997).

O processamento de cerâmicas avançadas pode ser genericamente descrito pelo fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma de processo de fabricação e análise das pastilhas cerâmicas



Fonte: A Autora (2020).

### 2.4.1 Moagem

A mistura mecânica é uma das formas mais práticas de homogeneizar os particulados cerâmicos. Nesse processo, além de misturados, os pós também são moídos, para diminuir o tamanho de partícula. Esse processo pode ser realizado por

um moinho, que atua aplicando forças trativas, compressivas, cisalhantes e forças de impacto (R. W. CAHN et al, 1995; SOUSA, 2013).

O moinho de bolas é um dos equipamentos mais utilizados no processo de moagem e mistura de pós cerâmicos. Ele consiste em um cilindro e esferas, feitas de um material resistente, como, por exemplo, alumina, que são capazes de trabalhar por muito tempo sem provocar contaminação da mistura. Durante este processo, enquanto o cilindro realiza um movimento rotatório constante, as esferas de alumina se chocam umas contra as outras e contra as paredes 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 no tempo de moagem (R. W. CAHN et al, 1995; RIBEIRO et al, 2001; SOUSA, 2013).

A quantidade de bolas utilizadas neste processo deve ser definida inicialmente de acordo com a Equação 1 (CONSTANTINO, 2017).

$$P = V \times d_b \times p \times 0,6 \quad (1)$$

Onde,

P: a quantidade de bolas [kg];

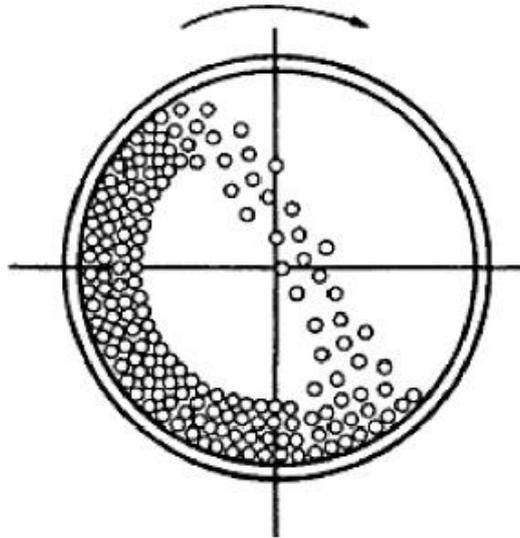
V: volume da câmara de moagem (L);

$d_b$ : peso específico das bolas (kg/L);

p: a taxa de ocupação aparente das bolas (0,5 - 0,55 da capacidade total da câmara).

A Figura 6 mostra um esquema de um moinho de bolas girando em torno do seu eixo.

Figura 6 - Esquema de um moinho de bolas em movimento.



Fonte: Rahaman (2005).

Nos casos onde a quantidade de material é pequena, a mistura/moagem em moinhos não é viável devido à perda de material neste processo. Nesses casos, a moagem/mistura dos pós é feita utilizando-se um almofariz e um pistilo.

O tamanho das partículas tem uma grande influência nas propriedades dos materiais ao longo do processo de fabricação. De forma geral, a temperatura de sinterização de pós finos são mais baixas resultando numa microestrutura mais fina. Por isso, o processo de moagem e mistura dos pós é de fundamental importância e tem uma ligação direta com as características finais do produto (PAPINI, 2003; SOUSA, 2013).

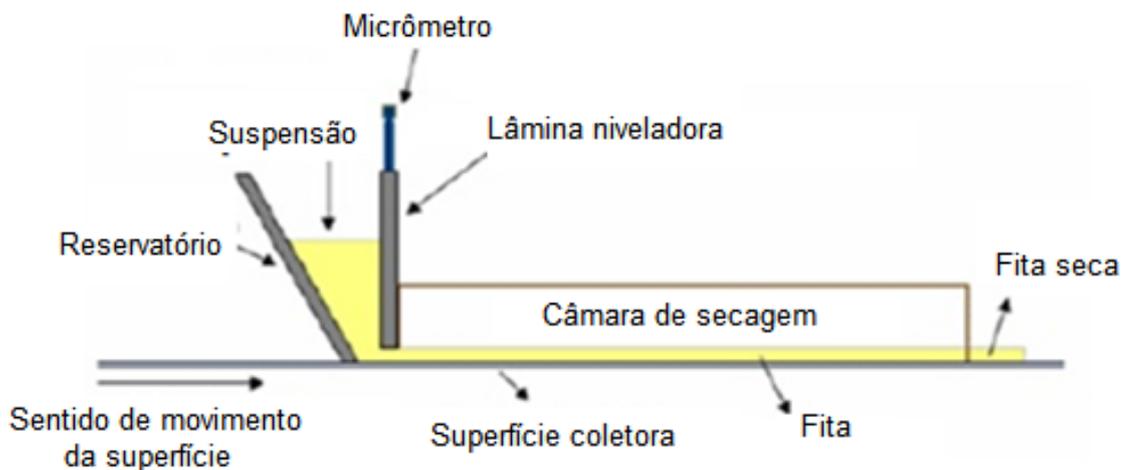
#### **2.4.2 Conformação cerâmica**

A conformação é uma etapa muito importante, pois é nela que o material cerâmico toma a forma desejada através de um corpo verde com tamanho e formato pré-definidos. O objetivo desta etapa é aproximar ao máximo as partículas reduzindo a porosidade inicial. Entre os principais processos de conformação estão colagem de barbotina, colagem de fita, moldagem por injeção, extrusão, compactação por prensagem. A escolha depende de alguns fatores como por exemplo custo e forma do produto final.

O processo de colagem de barbotina é realizado à temperatura ambiente. Esse processo consiste em verter uma suspensão (barbotina) num molde de gesso. A pasta é vazada dentro de um molde poroso que absorve a água na sua superfície, resultando na formação de uma camada de material com baixo teor de água. Normalmente, a peça permanece no molde para remoção adicional de água, pela absorção e evaporação do molde, até que fique forte o suficiente para se sustentar. O molde é retirado para liberar a peça, que é então seca. Esse método é muito utilizado na produção de cerâmicas sanitárias (CARTER & NORTON, 2013).

A colagem de fita é uma técnica de conformação que permite obter corpos planos de área elevada e espessuras que variam de 10  $\mu\text{m}$  e 1 mm. Esse processo é muito utilizado para produção de substratos eletrônicos e dispositivos multicamadas (DIAS, 2008). A Figura 7 ilustra este processo.

Figura 7 - Processo de colagem de fitas cerâmicas



Fonte: Dias (2008).

Inicialmente o reservatório é preenchido por uma suspensão de viscosidade moderada, em torno de 2000 mPa.s. Essas suspensões são constituídas basicamente de pó cerâmico, solvente, dispersante, ligante e plastificante. No fundo do reservatório, existe uma pequena abertura que é limitada pela altura da lâmina niveladora. A superfície coletora move-se com velocidade constante, estabelecida previamente. Entre os fatores decisivos na determinação da espessura da fita estão a altura da lâmina niveladora, a velocidade com que a

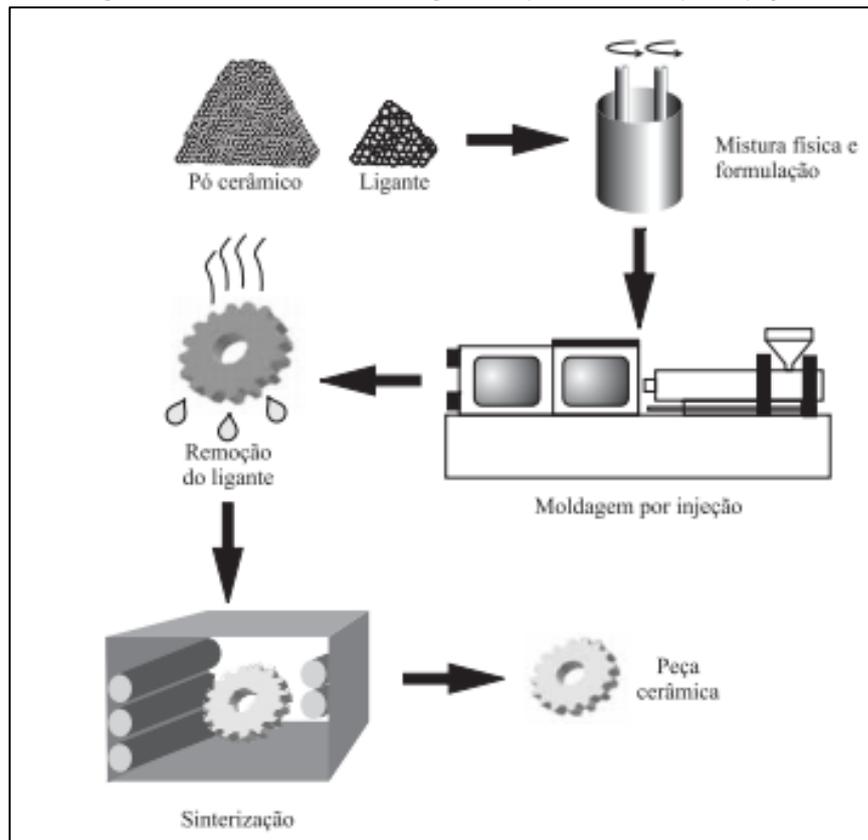
superfície coletora passa sob o reservatório e a viscosidade da suspensão. Além disso, a profundidade do reservatório e a forma da base da lâmina niveladora são variáveis importantes neste processo. A fim de acelerar a secagem, pode-se utilizar uma câmara de secagem em que a fita recém-conformada é exposta a fluxo de ar com temperatura controlada. Além disso, também existe a possibilidade de acelerar ainda mais este processo aquecendo-se toda a base dentro da câmara (DIAS, 2008).

Nesse processo de conformação, a relação entre processamento e microestrutura do produto final é bastante significativa, portanto é essencial que os componentes estejam distribuídos homogeneamente e as partículas cerâmicas bem dispersas para obter peças com elevada densidade a verde (DIAS, 2008).

A moldagem por injeção é um processo onde uma mistura entre o pó cerâmico e um ligante (parafina ou polipropileno, por exemplo) é aquecida e forçada para o interior da cavidade de um molde, onde é resfriada e solidificada produzindo uma peça com o formato esperado (MUTSUDDY, 1995). É um processo muito utilizado devido à sua elevada produtividade, possibilidade de obtenção de peças com geometria complexa, peças com bom acabamento superficial e tempo curto de moldagem. A quantidade de ligante utilizada deve ser a mais baixa possível para garantir uma alta densidade a verde. O conteúdo orgânico adicionado nesse processo deve ser removido em uma etapa posterior à moldagem e antes da sinterização. Geralmente a remoção do ligante é feita por queima (FELIX, 2001).

A Figura 8 representa um esquema do processo de fabricação por moldagem por injeção de uma peça cerâmica. As etapas consistem basicamente em: mistura do pó cerâmico com o ligante, injeção das peças no molde, remoção do ligante e sinterização (peça final).

Figura 8 - Processo de moldagem de pó cerâmico por injeção



Fonte: Oliveira (2004).

Segundo German (1997) alguns pós têm sido estudados com a finalidade de se obter uma definição geral de características necessárias para um pó ideal, ou seja um pó com características ideais para atender todas as etapas do processo de moldagem por injeção. Entre essas características estão: tamanho de partícula entre 0,5 e 20  $\mu\text{m}$  com  $D_{50}$  de 4 a 8  $\mu\text{m}$ , densidade real de pelo menos de 50% da teórica, pó aproximadamente esférico e baixo perigo de explosão ou toxicidade.

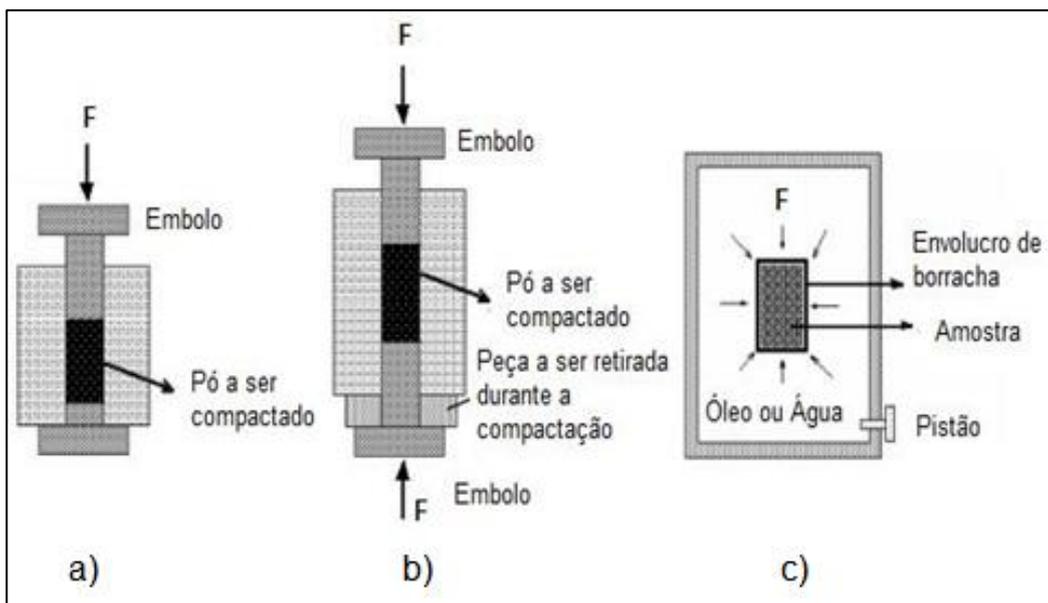
A extrusão é um processo de conformação muito utilizado, principalmente em cerâmicas tradicionais para a produção de telhas e tijolos. Este método, limitado à fabricação de objetos de seção constante, permite a fabricação contínua de produtos com um corte transversal. As peças são cortadas no comprimento desejado quando saem da extrusora (CAHN et al, 1995; RIBEIRO et al, 2003; WIECKA et al, 2013).

O processo de extrusão consiste na introdução da massa numa câmara, onde é compactada e forçada por um pistão, através de bocal com determinado formato. Esta câmara pode ser ligada a uma bomba de vácuo para assegurar a desaeração (retirada de ar) da mistura e aquecer, caso necessário. O resultado desse processo é uma coluna extrudada, com seção transversal com o formato e dimensões

desejadas. Essa coluna pode ser cortada, obtendo-se peças como tijolos vazados, blocos, tubos e outros produtos de formato regular. As pressões de extrusão variam geralmente entre 4 e 15 MPa. (CAHN et al, 1995; WIECKA et al, 2013).

A compactação por prensagem é um processo amplamente utilizado devido a alta produtividade e por obter peças de formatos variáveis. A Figura 9 ilustra os três diferentes métodos para a prensagem de pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio (ou hidrostática) e prensagem a quente (SILVA, 2014).

Figura 9 - Desenho esquemático do processo de prensagem:

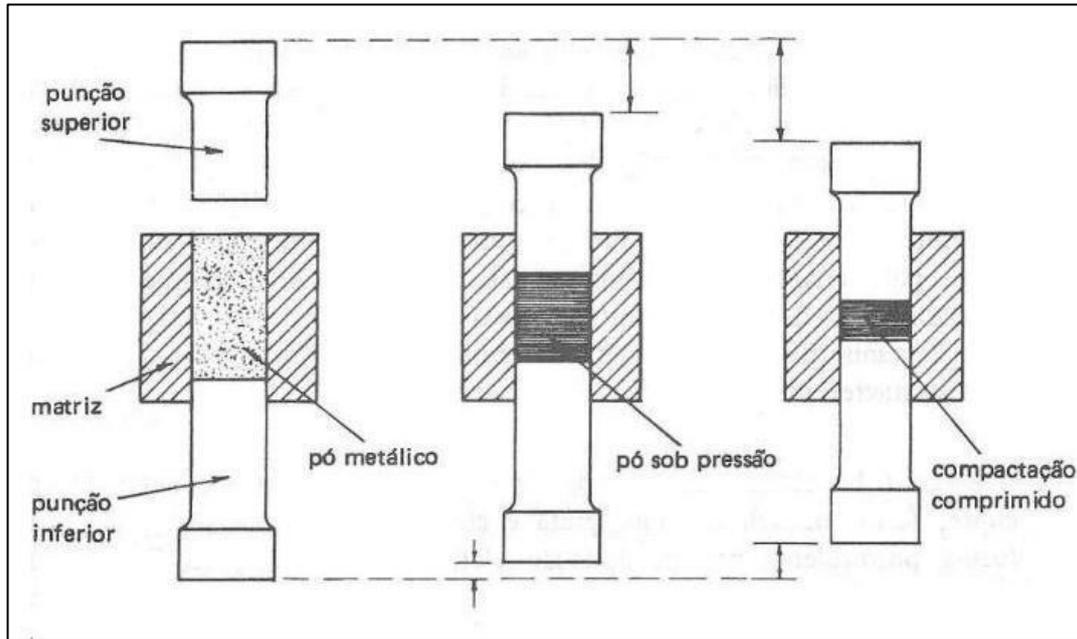


Fonte: Silva (2014).

(a) uniaxial de simples ação, (b) uniaxial de dupla ação, (c) isostática a frio.

a) **Prensagem Uniaxial:** É o método mais utilizado atualmente no processamento de cerâmicas, pois é um método simples, de baixo custo e alta produtividade. Apesar de ser restrito a peças de geometria simples as amostras pressionadas podem ser usinadas em geometrias mais complexas. Neste processo o pó é depositado numa matriz metálica e o punção superior é introduzido na cavidade que contém o pó, enquanto a matriz e punção inferior permanecem imóveis, ou seja, a pressão é aplicada em uma única direção. Após a compactação, o punção superior é retirado e o deslocamento do punção inferior permite a retirada da peça do molde (Figura 10) (SOUSA, 2014; SILVA, 2014).

Figura 10 - Desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial

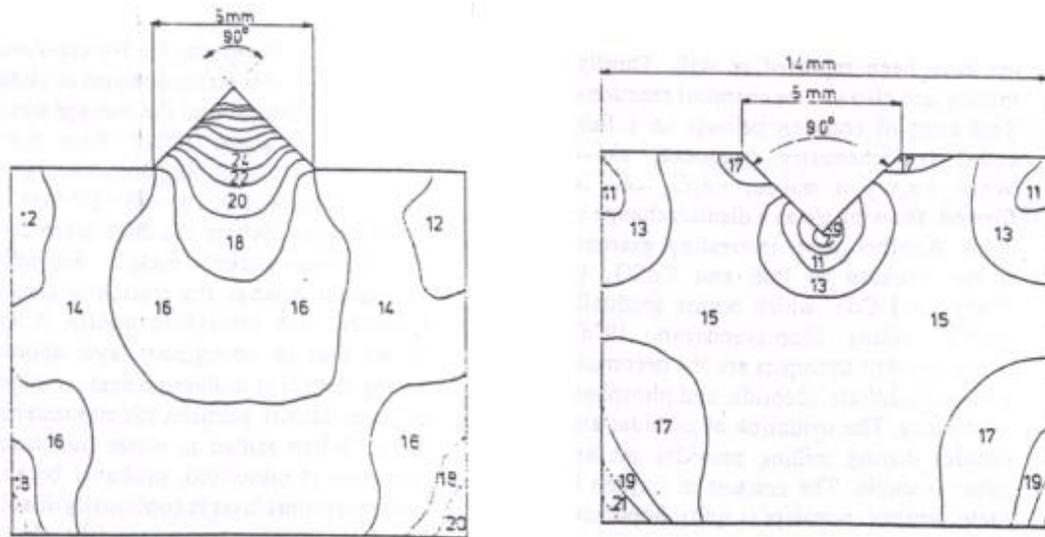


Fonte: Silva (2000).

É importante que a distribuição do tamanho de partícula tanto das matérias-primas originais quanto do pó de prensagem esteja de acordo com o tempo de prensagem, pois a densidade verde do compactado pressionado e sua uniformidade dependerá disso (CAHN et al, 1995).

O pó inserido na cavidade do molde apresenta uma densidade muito menor do que o corpo compactado. Essa diferença de volume equivale ao ar que deve ser removido durante o processo de prensagem, porém isso não é uma questão simples, especialmente em prensas de alta velocidade. Se não for dado tempo e um mecanismo de fuga necessário, o ar pode ficar preso e causar defeitos físicos como, por exemplo laminagens. O processo de prensagem deve ser feito em etapas, com a pressão de compactação aumentando a cada passo. Em prensas de fricção mecânicas antigas, esta ação é controlada pelo operador já nas prensas hidráulicas modernas, pode ser programada e controlada por computadores (CAHN et al, 1995).

Figura 11 - Distribuição de densidade na secção transversal de um corpo compactado.



Fonte: Cahn (1995)

Segundo CAHN (1995), um fator importante que deve ser notado é que a prensagem uniaxial não proporciona uma densidade uniforme ao longo do comprimento da peça pressionada, como mostra a Figura 11. As faces superior e inferior apresentam maior densidade enquanto que a parte do meio apresenta densidade menor. Este resultado é ainda maior se a peça apresentar maior espessura. Essa diferença é causada por fricção de partículas e interpartículas e é uma característica própria da prensagem uniaxial. A variação de densidade durante a fabricação de pressão deve ser bem estudada, uma vez que pode afetar drasticamente as propriedades e a qualidade do produto.

A prensagem também pode ser biaxial, quando a aplicação de forças acontece em dois sentidos, geralmente utilizada para peças de elevada espessura.

b) Prensagem isostática: Neste processo o pó é confinado em um invólucro de borracha em torno de um núcleo cilíndrico sólido que posteriormente é selado. Sua superfície externa é comprimida pela ação de um fluido pressurizado gerando o compactado verde. A pressão é aplicada uniformemente em todas as direções (SOUSA, 2014; SILVA, 2014). Este processo é muito utilizado quando as peças necessitam ser simétricas ou com detalhes mais complexos, como por exemplo as

velas automotivas (CAMARGO, 1993). Dependendo do material, as pressões utilizadas nesse processo podem ser de até 300 MPa (CARTER & NORTON, 2007).

- c) Prensagem isostática a quente: Esta técnica permite peças com forma próxima da final, ou seja, o processo de acabamento muitas vezes pode ser descartado. É uma técnica cara, apresenta algumas limitações, além disso, requer mais tempo, já que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo. Este processo combina compactação de pós e sinterização numa única operação e é utilizado para materiais que não formam uma fase líquida, exceto em temperaturas muito elevadas (SOUSA, 2014; SILVA, 2014).

### **2.4.3 Sinterização**

A sinterização é um processo em que um conjunto de partículas em contato mútuo se transforma em um corpo íntegro com maior resistência mecânica através da ação da temperatura. Nos materiais cerâmicos, o termo sinterização se refere ao processo de queima e consolidação de um corpo sólido a partir de partículas de pó tendo como principal objetivo a obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas (SILVA, 2000).

Na literatura muitos autores definem o processo de sinterização. Para THUMMLER & OBERACKER (1993) a sinterização é o tratamento térmico de um compactado poroso que tem como objetivo melhorar suas propriedades através da diminuição da porosidade. Para German (1994) a sinterização é o processo onde o corpo reduz a energia de superfície pela remoção das superfícies livres, com a eliminação secundária das áreas de contornos de grão via crescimento de grão. Enquanto que para Rêgo (2012) a sinterização é o 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.

De forma geral a força motriz para a sinterização é a diminuição da energia livre interfacial, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade.

O objetivo da sinterização é promover a densificação entre as partículas, resultando em um corpo rígido e denso através de um processo físico ativado termicamente, fazendo com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união 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 (VAN VLACK, 1973; CALLISTER, 2002)

O processo de sinterização é influenciado por muitos fatores, como por exemplo, a densidade a verde, tamanho e distribuição de partícula, composição química dos componentes, incluindo aditivos, pressão de processamento (SILVA, 2000).

Os modelos de sinterização tentam descrever o processo através de relações matemáticas entre a variação de volume que ocorre no corpo sinterizado com as propriedades do material com tempo e temperatura. A estrutura da teoria de sinterização por fase sólida é composta por duas diretrizes básicas: i) A força motriz do processo é a diminuição da energia superficial livre via diminuição da superfície; ii) Para que isto ocorra é necessário o deslocamento de matéria que sairá das partículas em direção à porosidade, preenchendo-a (CAHN et al, 1995; SILVA & JÚNIOR, 1998; OLIVEIRA, 2013; ARAÚJO, 2015).

Pode-se dividir o processo de sinterização em dois tipos: sinterização com fase líquida ou sinterização com fase sólida. A cinética destes dois tipos é bastante distinta, em relação à forma como o material é transportado para o fechamento dos poros (CAHN et al, 1995; ARAÚJO, 2015).

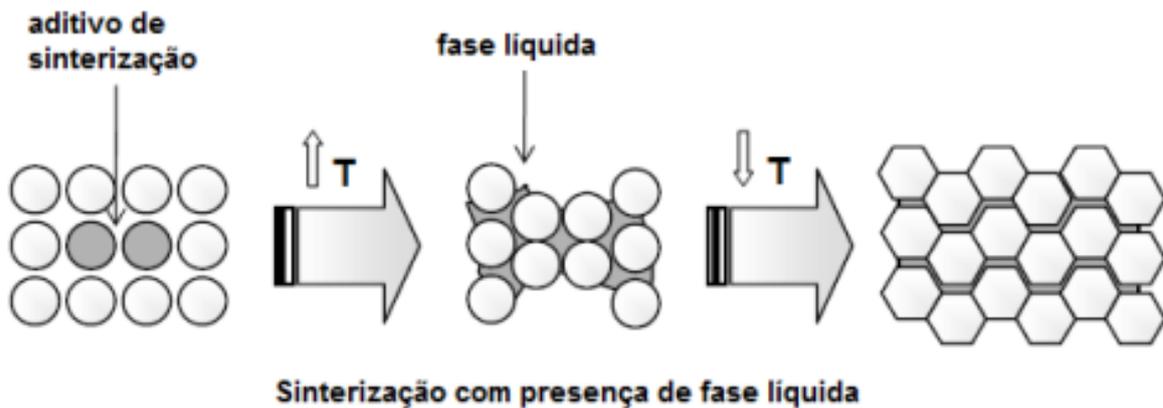
a) Sinterização com fase líquida:

Nesse tipo de sinterização há presença de uma fase líquida que é a principal responsável pela sinterização. O líquido que aparece nessa fase é resultante da fusão de um dos componentes do sistema ou do resultado de uma reação entre pelo menos dois componentes desse sistema. Comparado com a sinterização por fase sólida, esse tipo de sinterização é mais rápido pois a presença de uma segunda fase

pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar muito mais material em muito menos tempo. O líquido molha a fase sólida e penetra nos contatos entre as partículas rearranjando-as, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando. Quando o corpo resfria, esta fase líquida solidifica-se como fase vítrea que une o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada. As cerâmicas tradicionais sinterizam com fase líquida, como é o caso das porcelanas e da maioria das cerâmicas tradicionais (SILVA & JÚNIOR, 1998; SUZUKI, 1999).

A Figura 12 ilustra o processo de sinterização com fase líquida.

Figura 12 - Sinterização com fase líquida.



Fonte: Rocha (2011).

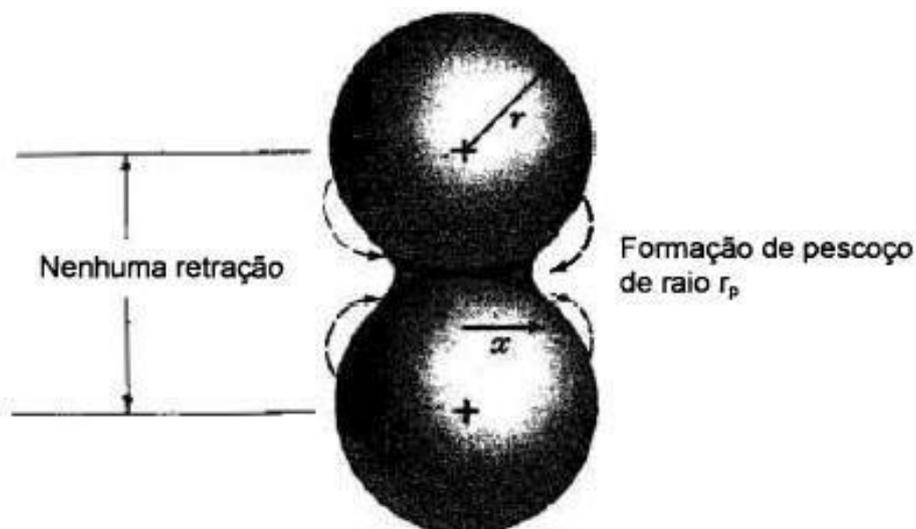
#### b) Sinterização em fase sólida:

Nesse tipo de sinterização toda a densificação é atingida por mecanismos de difusão e o transporte de materiais acontece sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura, devido à composição e a temperatura de queima inferior à temperatura de fusão dos componentes do sistema. A força motriz desse processo é a redução da área superficial e, portanto, da energia de superfície pela eliminação da interface sólido/gás, que se manifesta localmente com as diferenças de curvatura (CAHN, 1995; SOUSA, 2013). Então, a força motriz para a sinterização será maior quando o pó do compactado verde for mais fino, pois maior será a energia de superfície a ser reduzida (ARAÚJO, 2015).

A energia cinética aumenta com o aumento da temperatura e consequentemente o número de colisões efetivas também, resultando em um aumento na velocidade da reação. O tempo é de fundamental importância para a dada reação assim como a temperatura. Quando os íons se difundem muito lentamente é necessário um tempo maior para que a reação se complete (VAN VLACK, 1984).

A força motriz do processo de sinterização em estado sólido está associada às diferenças entre as curvaturas das partículas e do pescoço formado entre elas. A Figura 13 ilustra os átomos migrando das áreas mais convexas para áreas côncavas. Isso acontece pois a diferença de curvatura provoca variações na concentração de lacunas que é maior sobre uma superfície côncava que sobre uma superfície convexa (SUZUKI, 1999).

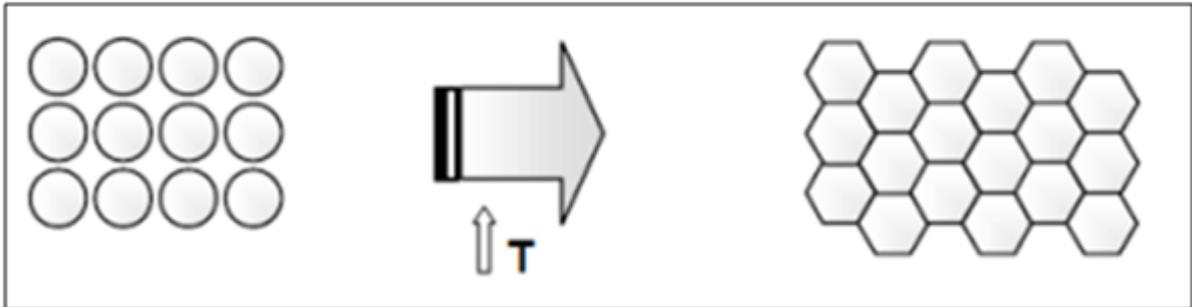
Figura 13 - Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas



Fonte: Sousa (2013).

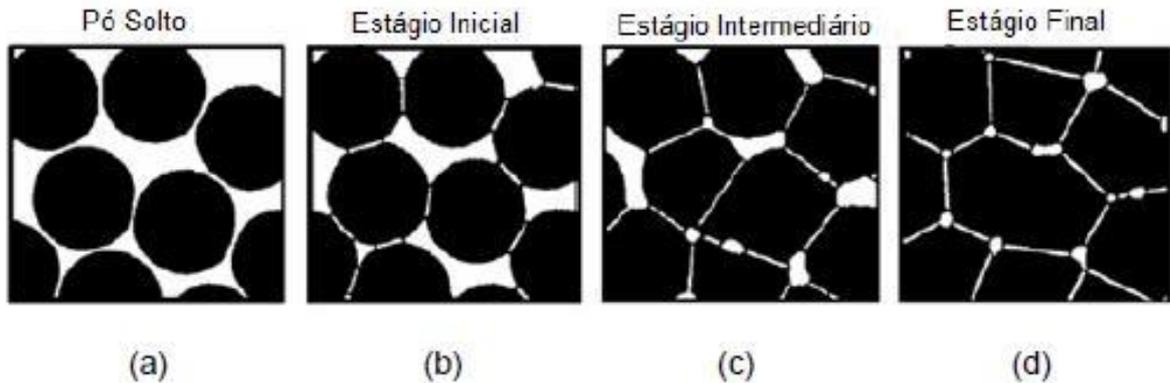
O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios: inicial, intermediário e final. As Figuras 14 e 15 ilustram o processo de sinterização no estado sólido e a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente, respectivamente.

Figura 14 - Sinterização em estado sólido



Fonte: Rocha (2011).

Figura 15 - Estágios de sinterização no estado sólido



Fonte: Sousa (2013).

(a) Adesão, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediários, (d) estágio final.

O estágio inicial apresenta um crescimento do pescoço que se forma durante o contato que ocorre 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; ARAÚJO, 2015). O estágio intermediário 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. A sinterização acontece de forma mais lenta devido à redução na curvatura e na área de superfície específica (MARCHI, 1999; ARAÚJO, 2015). O estágio final apresenta uma pequena densificação e é caracterizado pela presença de poros isolados. O crescimento de grão é evidente e a porosidade total é inferior a 10%. Esse estágio

pode ser considerado lento quando comparada com os estágios inicial e intermediário (YOKOYAMA, 2008; ARAÚJO, 2015).

A Tabela 2 esquematiza de forma resumida as principais características dos três estágios da sinterização em estado sólido.

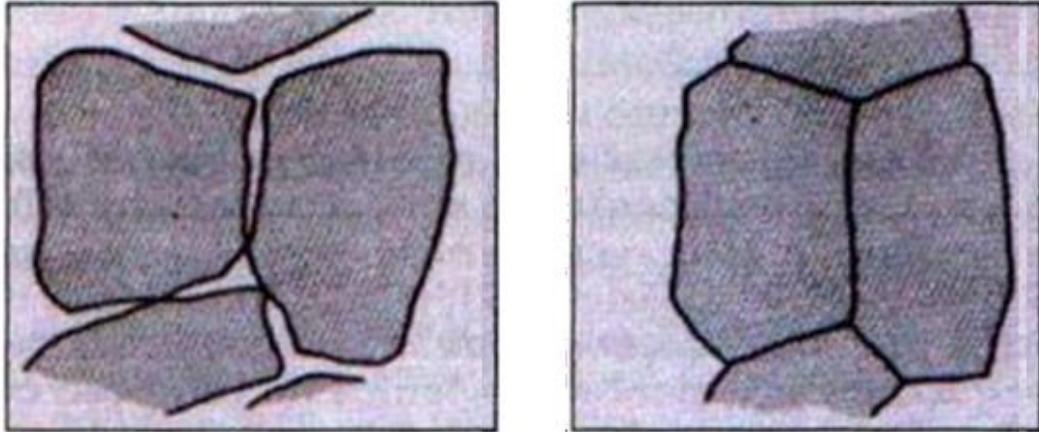
Tabela 2 - Estágios da sinterização do estado sólido

<b>Estágio</b>	<b>Microscopia</b>	<b>Densidade Relativa</b>	<b>Crescimento de grãos</b>
<b>Inicial</b>	Crescimento do pescoço	Pequena (até 65%)	Mínimo
<b>Intermediário</b>	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	Significante (65% a 90%)	Aumento no tamanho de grãos e poros
<b>Final</b>	Fechamento de poros e densificação final	Lenta e relativamente mínima (> 90%)	Crescimento extensivo de grãos e poros

Fonte: A Autora (2020).

A Figura 16 ilustra o princípio da sinterização em fase sólida. Inicialmente existem duas superfícies entre duas partículas, essas duas superfícies são contornos de alta energia. Depois da sinterização, apenas um contorno de grão separa essas partículas, o contorno de grão possui menos energia.

Figura 16 - Sinterização em estado sólido



a)

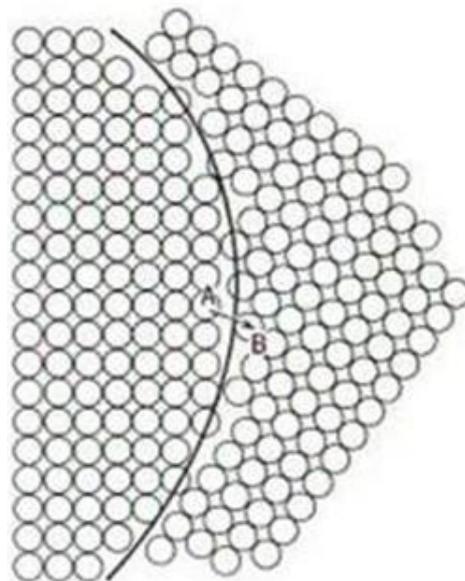
b)

Fonte: Adaptada de Lapa (2004).

(a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes, (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno.

A Figura 17 ilustra uma estrutura do contorno de grão. Durante a sinterização o tamanho médio de grãos livres cresce. A força motriz para esse processo é a diferença de energia entre os grãos mais refinados e os grãos maiores, reduzindo a área superficial total do grão. À medida que o tamanho do grão cresce o número total de grãos diminui, a área do contorno de grão diminui e, assim, a energia de superfície decresce (RING, 1996; CALLISTER, 2002).

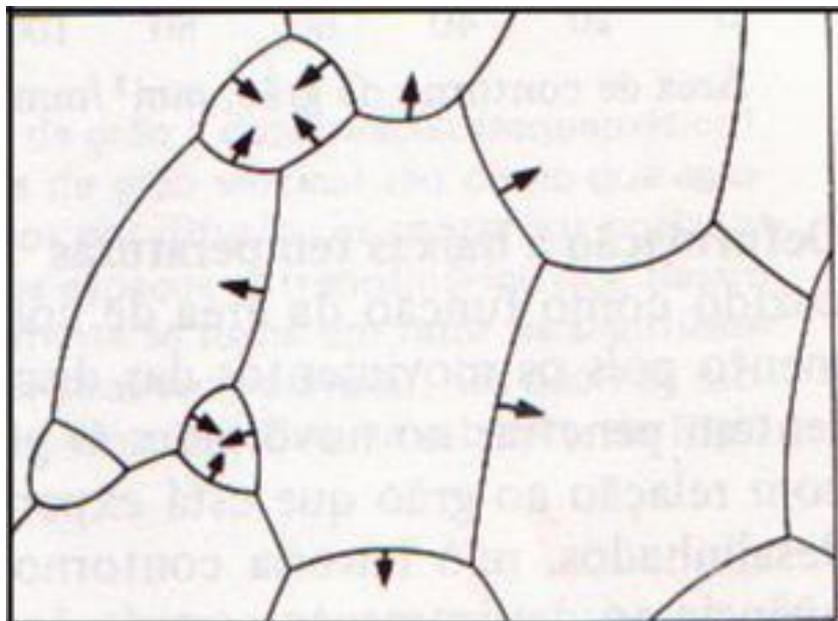
Figura 17 - Estrutura do contorno de grão



Fonte: Adaptada de Kingery (1960).

Os contornos de grão movem-se na direção de seu centro de curvatura. Os grãos pequenos alimentam os maiores diminuindo a área total de contornos e produzindo uma redução na energia total. Desta forma, como mostra a Figura 18, grãos com menos de seis lados, que possuem contornos côncavos em relação a seu centro de curvatura, tendem a diminuir e desaparecer, enquanto grãos com mais de seis lados possuem contornos convexos que migram na direção oposta e tendem a crescer mais (CHIANG, 1997).

Figura 18 - Crescimento de grão. Os contornos se movem na direção do centro de curvatura (setas)



Fonte: Van Vlack (1984).

Durante o processo de sinterização, a densificação do material acontece através dos mecanismos de transporte de massa caso haja condições para a eliminação dos poros. A difusão de contornos de grão e a difusão de rede são exemplos de mecanismos de transporte de massa que promovem a densificação. O mecanismo de difusão ao longo do contorno dos grãos produz o crescimento do pescoço entre as partículas reduzindo o tamanho dos vazios e deslocando-os para regiões côncavas do granulado. O mecanismo de difusão de rede transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. A combinação destes dois mecanismos de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme do material

cerâmico sinterizado. Além desses dois mecanismos, o fluxo por deformação plástica também pode promover a densificação, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios, porém isso só acontece se uma fase líquida estiver presente e uma pressão for aplicada (REED , 1988; BARROS, 2003).

## 2.5 SENSORES DE TEMPERATURA

Sensor é um dispositivo que mede uma quantidade física (temperatura, pressão, etc) e o converte em um sinal elétrico que pode ser interpretado por um instrumento eletrônico. Os sensores são largamente usados em vários setores como, por exemplo, na indústria, agricultura, medicina, segurança e robótica (BELLEVILLE, 2010; SILVA, 2006).

Os tipos mais comuns de sensores de temperatura são os termopares, os termistores e os resistores (RTD). Cada um deles possui características e aplicações diferentes sendo necessária uma análise detalhada de alguns parâmetros (precisão, tempo de resposta, durabilidade, entre outros) para definir o tipo de sensor a ser utilizado em cada caso (SHIGUE, 2006).

A Tabela 3 exemplifica as aplicações mais comuns desses três tipos de sensores.

Tabela 3 - Tipos de sensores e suas aplicações

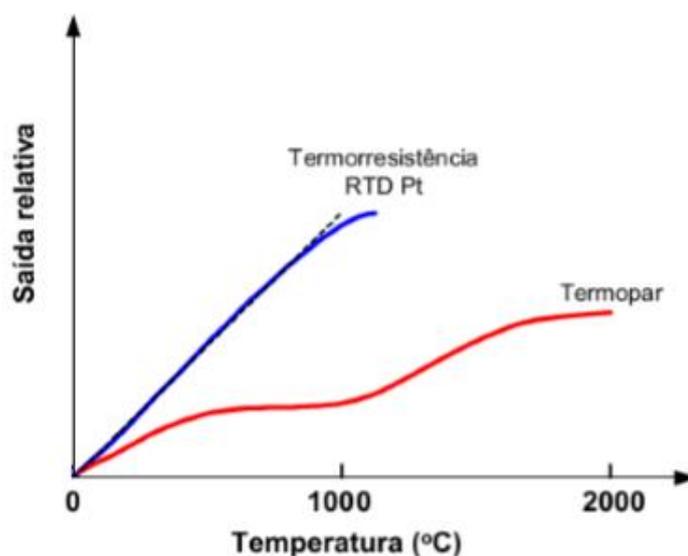
<b>Tipo de sensor</b>	<b>Aplicações mais comuns</b>
<b>Termopar</b>	Motores a combustão, sistemas em alta temperatura, reações químicas.
<b>RTD</b>	Calibração, controle de processos e compensação de junta fria.
<b>Termistor</b>	Anemômetros, pirômetros e compensação de junta fria.

Fonte: Silva (2006).

Na indústria, os termopares são responsáveis por cerca de 60% das realizações de medições de temperatura, enquanto que os sensores resistivos correspondem a 30% dessas medições e os 10% restantes são realizadas por outros tipos de sensores. Os RTDs e os termopares tem excelente desempenho nas industriais onde a faixa de medição de temperatura é de 200 a 400 °C. Termopares podem ter aplicações em medições de temperaturas que superam 3000 °C com elevadas incertezas tendo em vista que a medida que a temperatura mensurada aumenta a redução na precisão da medição diminui (MEZZADRI, 2012).

A Figura 19 ilustra o sinal de saída referente aos sensores de temperatura industriais em função da temperatura. Desta forma, podem-se destacar os termopares que apresentam uma banda de leitura de temperatura mais extensa que as termo resistências e termistores. Em compensação, os sensores RTD são mais lineares, porém de aplicação limitada a temperaturas abaixo de 1000 °C. Outras características importantes nas aplicações de sensores de temperatura são a velocidade de resposta, a compatibilidade no ambiente que o sensor é submetido e a susceptibilidade a ruído e interferências eletromagnéticas (BRAGA, 2008; MEZZADRI, 2012).

Figura 19 - Comparação da resposta à temperatura entre termorresistência, RTD e termopares



Fonte: Mezzadril (2012).

### 2.5.1 RTDs

Os sensores do tipo RTDs (Resistive Temperature Detector) são feitos de materiais em que a resistência à passagem de corrente elétrica é sensível à temperatura. Este material está ligado a duas pontas do condutor e, normalmente, tem um revestimento protetor que costuma ser formado por metais como Cobre, Níquel e Platina. Esses metais apresentam variações em sua resistividade em função de temperatura conhecida, o que torna possível mensurar a temperatura em que se encontram (MELO, 1989; BÉLA, 2003; BERNARDINO, 2014) .

Dentre esses materiais, o revestimento protetor de Platina é o mais utilizado devido à durabilidade do sensor, precisão de medição de temperatura e à estabilidade da função de resposta ao longo do tempo, porém apresentam como desvantagem o elevado custo. Portanto, em aplicações onde a precisão não é um fator crítico, utiliza-se um RTD a base de cobre que possui um menor custo. (MELO, 1989; BÉLA, 2003; BERNARDINO, 2014).

A Tabela 4 apresenta algumas características dos três tipos de RTDs.

Tabela 4 - Tipos de RTDs

<b>Material do RTD</b>	<b>Coefficiente térmico</b>	<b>Resistividade do material (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
<b>Platina</b>	0,00385 $\Omega/^{\circ}\text{C}$	$8,81 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$
<b>Níquel</b>	0,00672 $\Omega/^{\circ}\text{C}$	$5,91 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$
<b>Cobre</b>	0,00427 $\Omega/^{\circ}\text{C}$	$1,53 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$

Fonte: Silva (2006).

O RTD de Platina (Figura 20) é o mais indicado para casos onde a precisão é um fator fundamental, além disso, ele apresenta grande resistência a ambientes severos, diferente do cobre que pode apresentar problemas como oxidação. Já o níquel apresenta desvantagem na sua faixa de trabalho que está limitada a baixas temperaturas. Estes sensores são encapsulados em bulbos cerâmicos ou de vidro (SILVA, 2006; SANTOS, 2010).

Figura 20 - RTD de platina com encapsulamento para uso industrial



Fonte: Silva (2006).

O RTD é muito utilizado em laboratórios e indústrias devido à linearidade e precisão. Além disso, o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação com custos mais baixos intensificou seu uso e o tornou competitivo, em relação ao preço, com os termopares e termistores (SANTOS, 2010; MEZZADRI, 2012).

## 2.6 PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos, constituído predominantemente por hidrocarbonetos, substância composta por carbono e hidrogênio e que podem se juntar átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. É um óleo inflamável que apresenta como principais impurezas os derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados (SZKLO, 2012; ARAÚJO, 2015).

O surgimento do petróleo é atribuído à decomposição de matéria orgânica como animais e plantas depositados no fundo de lagos e mares que sofreram transformações químicas ao longo de milhões de anos num ambiente com bactérias, pouco oxigênio e elevadas pressões (DEBEIR, 1993; THOMAS, 2004).

O petróleo pode ser encontrado no fundo do mar ou em terra firme. Contudo, a extração em terra é mais simples e é feita utilizando bombas mecânicas. A extração do petróleo em mar é feita através de plataformas petrolíferas, porém é mais difícil e exige elevados investimentos (DEBEIR, 1993; THOMAS, 2004).

A importância econômica do petróleo teve início no começo do século XIX, devido ao chamado “petróleo iluminante”, que era utilizado como fonte de energia,

substituindo o gás proveniente da destilação do carvão vegetal, para a iluminação pública. Porém esta função perdurou até por volta dos anos de 1880, quando Thomas Edson substituiu qualquer outra fonte de iluminação ao sistematizar e desenvolver o conhecimento em energia elétrica. Solventes, cosméticos, óleos combustíveis, gasolina, óleo diesel, querosene, borrachas sintéticas, lubrificantes, asfalto, plástico entre outros são os principais produtos obtidos a partir do petróleo. (DEBEIR, 1993; ARAÚJO, 2015).

O petróleo não possui uma fórmula química, pois é uma mistura de várias substâncias e não uma substância pura. Sua composição pode sofrer variações de acordo com sua origem, portanto, cada reservatório de petróleo possui características como cor, densidade, teor de enxofre e acidez, entre outros parâmetros, distintos. Contudo eles apresentam análises elementares semelhantes às apresentadas na Tabela 5 (THOMAS, 2004; FARIAS, 2008; VIEIRA, 2013).

Tabela 5 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

<b>Elemento</b>	<b>% em peso</b>
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-1,7
Metais	Até 0,3

Fonte: Vieira (2013).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo cru com concentração média 0,65% em peso. Esse elemento é considerado uma das piores impurezas, pois provoca corrosão, aumenta a acidez, contamina catalizadores e interfere na cor e cheiro dos produtos finais à base de hidrocarbonetos. Quanto maior a densidade do óleo, maior seu teor de enxofre. Porém existem exceções como o petróleo brasileiro Marlim e alguns óleos do mar do Norte que são óleos não convencionais e pesados que apresentam baixo teor de enxofre. Os compostos nitrogenados aumentam a capacidade de retenção de água, tornam os produtos do

refino instáveis e contaminam os catalizadores, por isso são considerados substâncias indesejáveis ao petróleo. Os compostos oxigenados aumentam a corrosividade e o odor do petróleo (SZKLO et al., 2012; VIEIRA, 2013; ARAÚJO, 2015).

O grau API (American Petroleum Institute), é uma forma de expressar a densidade do petróleo, através de um índice adimensional. Ele é expresso pela Equação 2, onde  $\Delta$  é a densidade do petróleo em relação à água, ambos a 60°F (aproximadamente 14°C).

$$\text{API} = 141,5 / \Delta - 131,5 \quad (2)$$

Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu grau de API, ou mais pesado será o petróleo (SZKLO et al., 2012). De acordo com esta classificação, podemos classificar o petróleo de acordo com a Tabela 6:

Tabela 6 - Classes de correntes do petróleo

<b>Classes</b>	<b>Grau de API</b>	<b>Enxofre (% massa)</b>
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).

De forma geral, os principais fatores influenciam na densidade do petróleo são: a) A idade geológica, pois rochas antigas tendem a ter maior grau de API; b) Profundidade do reservatório, tendo em vista que reservatórios mais profundos tem maior grau de API, conseqüentemente, menor densidade; c) Tectonismo, porque regiões com muitas tensões nas camadas geológicas são comuns altas graduações; d) Salinidade, pois os reservatórios marinhos apresentam maior grau de API quando comparados com os reservatórios de origem de ambientes com água salobra ou

fresca; e e) Teor de enxofre, quanto maior o teor de enxofre menor é o grau de API (SILVA, 2014).

O petróleo pesado possui um menor valor comercial, pois os produtos são menos nobres, as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos são maiores, possuem mais impurezas e são mais corrosivos (OLIVEIRA, 2013).

## 2.7 CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Os equipamentos utilizados no processo de exploração e refino do petróleo passam por diversos fatores de desgastes, físicos e químicos. Uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulações de plataformas de produção e em equipamentos de refino de petróleo é a corrosão. Essas falhas podem prejudicar o processo, atrasar o cronograma operacional de produção, além de gerar riscos à saúde e ao meio ambiente. Como a maioria dos equipamentos e dutos das plataformas de construção são construídos de aço, a indústria de petróleo estará sempre convivendo com esse problema. Para que possa ocorrer a produção segura de óleo e gás precisa haver o controle dos processos corrosivos das matérias constituintes das instalações produtivas. (FRAUCHES, 2013; ARAÚJO, 2015)

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). Na indústria de petróleo, a corrosão por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) vem sendo muito estudada, pois o petróleo bruto é extraído de poços que contêm diferentes tipos de impurezas, entre elas o  $\text{CO}_2$  que dissolvido em água do mar é altamente corrosivo para as tubulações de aço carbono e todos os equipamentos utilizados no processo (ARAÚJO, 2015). Assim como o dióxido de carbono, o gás sulfídrico, o mercúrio, os metais líquidos, os cloretos, ácidos como por exemplo HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HF e alcoóis são agentes corrosivos nos poços de petróleo. Também, a presença da água na lama de perfuração aumenta a condutividade do meio, o que favorece a atuação dos íons corrosivos. Assim, é recomendável a utilização sempre de lama com óleo, de forma a minimizar a condutividade do meio (ROPITAL, 2010; FERREIRA, 2011).

É muito comum a ocorrência de processo corrosivo, em tanques de armazenamento de óleo bruto dispostos em navios petroleiros resultando em graves acidentes. Em alguns casos nos tanques de carga, a região superior é atingida pelo processo corrosivo, devido as gases que são evaporados a partir do produto armazenado, como por exemplo compostos de enxofre, que se dissolveram na água gerando um meio ácido diluído, que tem um efeito muito corrosivo (SOARES et al, 2008; VIEIRA, 2013).

Além de todos os casos de corrosão exemplificados anteriormente, outro problema vivenciado por esse setor industrial é a biocorrosão, que pode ser definida como uma mudança indesejável nas propriedades de um material por atividade vital de micro-organismos. (VIDELA, 2003). As bactérias oxidantes de enxofre (BOS), as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e as bactérias precipitantes de ferro (BFe) se destacam como principais tipos de micro-organismos envolvidos nesse processo (RUBIO et al, 2006; VIEIRA, 2013).

No caso das BOS, a oxidação de enxofre ou dos compostos de enxofre com a simultânea produção de ácido sulfúrico, formam ácidos inorgânicos agressivos que intensificam o processo corrosivo. (RUBIO et al, 2006). Nas bactérias redutoras de sulfato sua atividade é estimulada caso a água envolvida no processo de extração de petróleo seja rica em sulfato, como é o caso da água do mar, promovendo formação de sulfeto de hidrogênio, o que também acelera o processo corrosivo. Essas bactérias são apontadas como os principais micro-organismos envolvidos no processo de biocorrosão. As bactérias precipitantes de ferro participam do processo corrosivo através de depósitos formados, que geram células de aeração diferencial (VIDELA, 2003; VIEIRA, 2013).

Tendo em vista o processo corrosivo, isolar os equipamentos do meio agressivo através do uso de revestimentos ou cápsulas de proteção de equipamentos inertes ao petróleo é de grande interesse para evitar falhas que comprometam sua produção.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

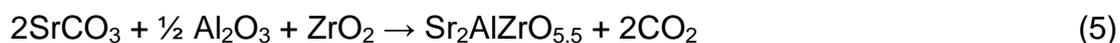
Este capítulo descreve a metodologia utilizada para produzir as cerâmicas perovskitas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ , assim como os experimentos realizados para a caracterização dessas novas cerâmicas.

#### 3.1 SELEÇÃO DOS REAGENTES

O primeiro passo para a produção das cerâmicas de estrutura perovskita complexa foi a seleção dos reagentes. Os produtos selecionados foram os óxidos de elevada pureza  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

#### 3.2 SÍNTESE DOS REAGENTES

As cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  foram produzidas pela técnica de reação em estado sólido, usando óxidos/carbonatos de elevado nível de pureza (pureza analítica). Foram feitos cálculos estequiométricos para se determinar a quantidade dos óxidos/carbonatos constituintes utilizados na produção de cada composto. A estequiometria das reações foi determinada a partir das Equações 3, 4 e 5.



Os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Figura 21) com precisão de 4 casas decimais de modo a obter 50 gramas de cada composto. Em seguida, os pós foram misturados em um moinho de bolas de baixa energia, durante 24 horas, a fim de assegurar a homogeneidade da mistura (LAPA et al, 2005; OLIVEIRA et al, 2012).

Figura 21 - Balança analítica



Fonte: A Autora(2020).

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPACTADOS PARA CALCINAÇÃO

A mistura homogeneizada foi depositada em uma matriz cilíndrica tratada termicamente e resistente à abrasão com 30 mm de diâmetro (Figura 22). Em seguida, o pó foi compactado uniaxialmente em uma prensa hidráulica (SCHWING SIWA, modelo ART6500089) (Figura 23), sob pressão de 4 ton/cm<sup>2</sup>, durante 5 min, obtendo um compactado verde que foi destinado a calcinação. O etilenoglicol foi usado como desmoldante, a fim de evitar a quebra das pastilhas e adesão do pó às paredes do molde (OLIVEIRA et al, 2015).

Figura 22 - Matriz metálica utilizada para compactação



Fonte: A Autora (2020).

Figura 23 - Prensa hidráulica utilizada para compactação



Fonte: A Autora (2020).

Vale ressaltar que, nesse instante, os materiais cerâmicos com estrutura perovskita complexa ainda não foram formados. A confirmação da cerâmica desejada será possível somente após a análise por difração de raios X dos pós dos corpos calcinados.

### 3.4 CALCINAÇÃO

Após a prensagem, os compactados verdes foram levados a um forno tipo mufla (EDG-1700) (Figura 24), em atmosfera ambiente, para serem calcinados com taxa de elevação de temperatura constante (10°C/min) e resfriamento ambiente para serem calcinadas. Esse processo foi realizado a uma temperatura de 1150 °C, durante 24 horas, com a finalidade de se produzir, por reação em estado sólido, as cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  com estrutura perovskita complexa (LIMA et al, 2018).

Figura 24 - Forno utilizado para calcinação



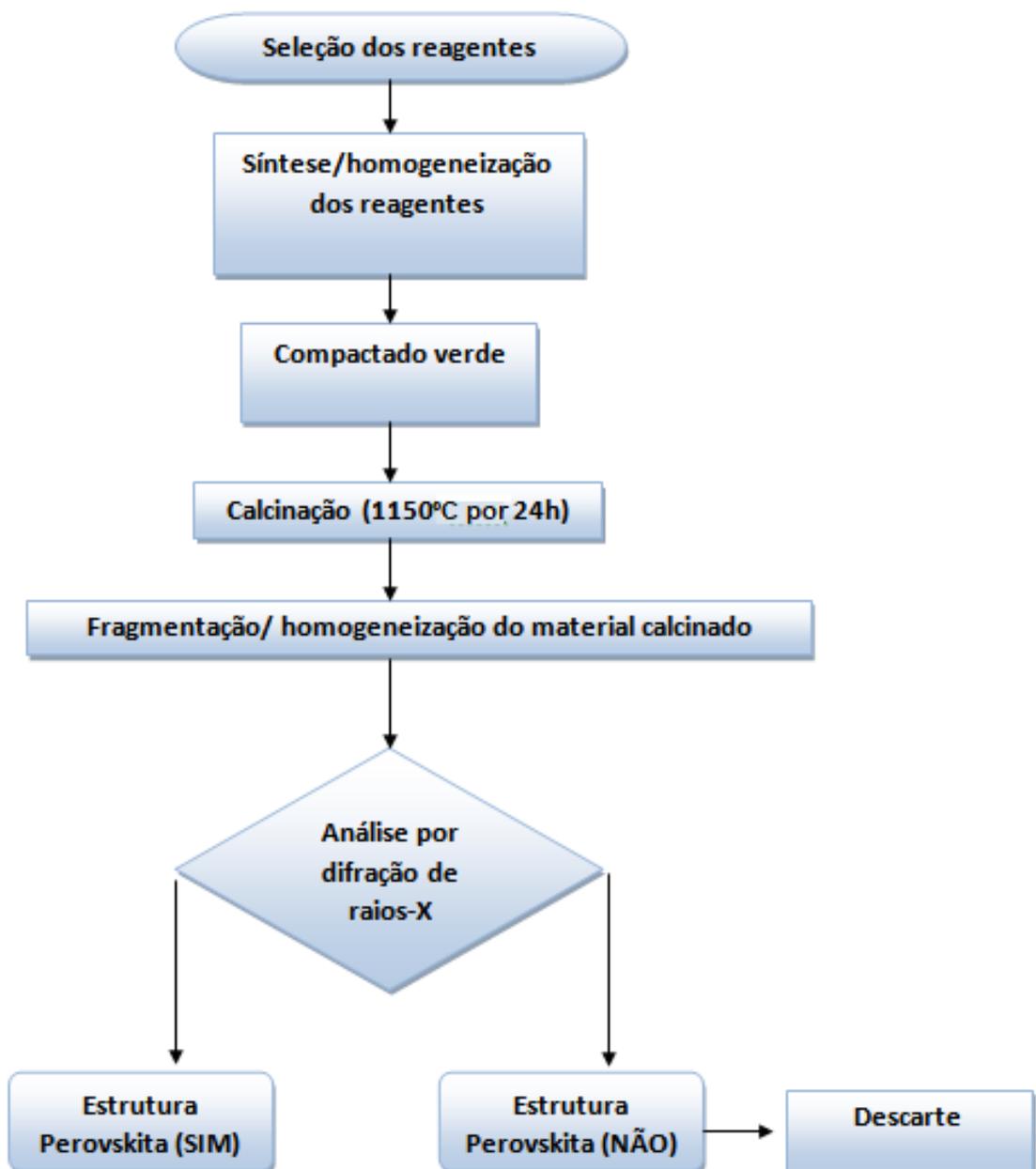
Fonte: A Autora (2020).

Em seguida, as amostras calcinadas foram moídas a fim de obter novamente o pó e realizar as análises de difração de raios X para identificar a fases cerâmicas. É nesta etapa onde haverá a confirmação, ou não, da formação dos compostos cerâmicos com estrutura perovskitas complexas do tipo  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ .

Os três compostos calcinados foram submetidos a essa análise, pois os passos subsequentes dependem da confirmação da formação da estrutura perovskita esperada através do difratograma de raios X (OLIVEIRA et al, 2014; OLIVEIRA et al, 2015).

A Figura 25 apresenta o fluxograma resumo do processamento dos materiais para calcinação visando a fabricação dos materiais cerâmicos com estrutura perovskita complexa.

Figura 25 – Fluxograma do processamento dos materiais para calcinação

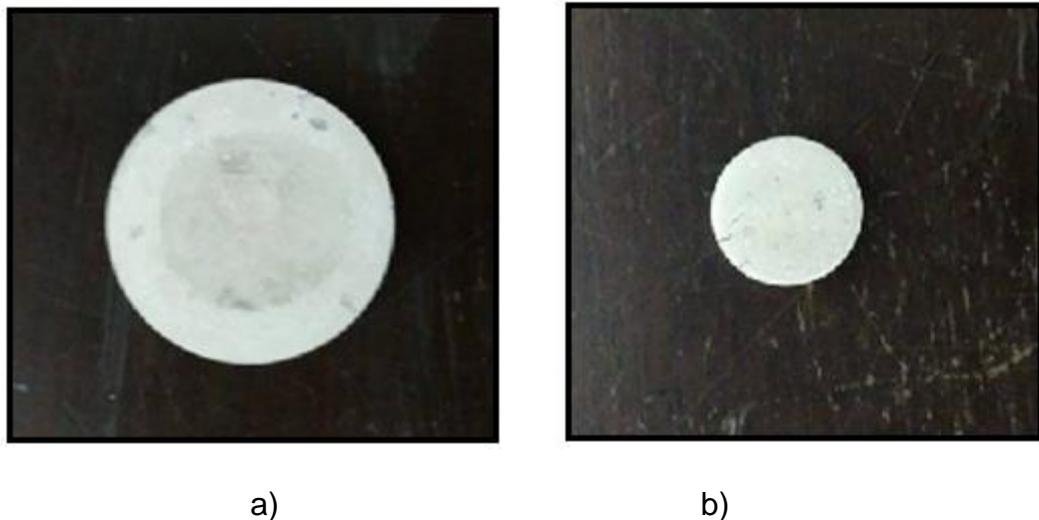


### 3.5 SINTERIZAÇÃO

Uma vez confirmada a formação dos compostos com estrutura atômica perovskita, o pó cerâmico foi novamente compactado por prensagem uniaxial, durante 5 minutos, sob novas condições. Os pós das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  foram depositados em uma matriz cilíndrica de 15 mm e 30 mm de diâmetro ficando sob uma pressão de  $5 \text{ ton/cm}^2$  por 1 min,  $7 \text{ ton/cm}^2$  por mais 1 min e depois  $12 \text{ ton/cm}^2$  por 3 minutos. Dessa forma, a pressão de compactação é maior, proporcionando diminuição da porosidade. (SILVA et al, 2015).

A Figura 26 apresenta um dos corpos de prova no formato de disco circular de 30 mm e 15 mm de diâmetro.

Figura 26 - Amostras obtidas através da prensagem uniaxial



Fonte: A Autora (2020).

a) 30mm de diâmetro, b) 15mm de diâmetro.

Em seguida, os compactados verdes foram novamente levados a um forno de altas temperaturas no Laboratório de Cerâmicas Avançadas, no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. Para a sinterização dessas amostras, foram utilizados dois ciclos térmicos diferentes, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Ciclos térmicos de sinterização - parâmetros.

<b>Ciclo Térmico</b>	<b>Temperatura de Queima (°C)</b>	<b>Duração do Patamar de Queima (h)</b>
1	1350	24
2	1500	2

Fonte: A Autora(2020)

No primeiro ciclo térmico (Figura 27), a rampa de aquecimento utilizada para a sinterização foi de 10 °C/min até atingir a temperatura de 1350 °C, permanecendo por 24 horas nesse patamar. O resfriamento das amostras aconteceu dentro do forno, sem ventilação forçada (OLIVERA, 2014; CONSTANTINO, 2017).

No ciclo térmico 2 (Figura 28), as amostras foram aquecidas utilizando uma taxa de 15 °C/min, até atingir 700 °C, permanecendo por 1 hora neste patamar; em seguida, a temperatura aumentou até 1050 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min, ficando 30 minutos neste patamar; a temperatura do forno foi aumentada novamente até 1500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 2 horas para sinterização das amostras. O resfriamento das amostras aconteceu dentro do forno. Nesse processo, o forno foi resfriado até 800 °C, ficando 30 minutos neste patamar, sendo então resfriado até a temperatura ambiente (CONSTANTINO, 2017).

Todas as amostras compactadas foram sinterizadas utilizando-se o ciclo térmico 1. Apenas as amostras de  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  com 15 mm de diâmetro foram sinterizadas nos dois ciclos térmicos. Portanto, entre as amostras sinterizadas, temos os seguintes sistemas: 1-  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  (sinterizada 1350 °C/30 mm de diâmetro); 2-  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  (sinterizada 1350 °C/15 mm de diâmetro) 3-  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  (sinterizada 1350 °C/30 mm de diâmetro); 4-  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  (sinterizada 1350 °C/15 mm de diâmetro) 5-  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  (sinterizada 1350 °C/30 mm de diâmetro); 6-  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  (sinterizada 1350 °C/15 mm de diâmetro); 7-  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  (sinterizada 1500 °C/15 mm de diâmetro).

As Figuras 27 e 28 mostram os fornos utilizados no processo de sinterização dos compactados verdes.

Figura 27 - Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C



Fonte: A Autora (2020).

Figura 28 - Forno EDG, temperatura máxima de 1700°C



Fonte: A Autora (2020).

## 3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

A caracterização da microestrutura de materiais exige a utilização de diversas técnicas complementares de análise microestrutural. As amostras foram caracterizadas por vários processos que serão descritos a seguir:

### 3.6.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento tais como engenharia de materiais, química, metalúrgica, além de medicina, geociências, entre outros. É uma técnica muito utilizada porque na grande parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A técnica de análise estrutural e microestrutural por raios X se baseia na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico (PADILHA et al, 1985).

Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. Após a colisão com o elétron, o fóton de raios X, muda sua trajetória, porém ele mantém a mesma fase e energia do fóton incidente. Pode-se dizer que cada elétron atua como centro de emissão de raios X porque a onda eletromagnética é absorvida pelo elétron e reemitida.

Quando os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados sistematicamente, apresentando entre eles distâncias próximas ao de comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Pode-se dizer que ocorre interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) através da Equação 6:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

Onde:

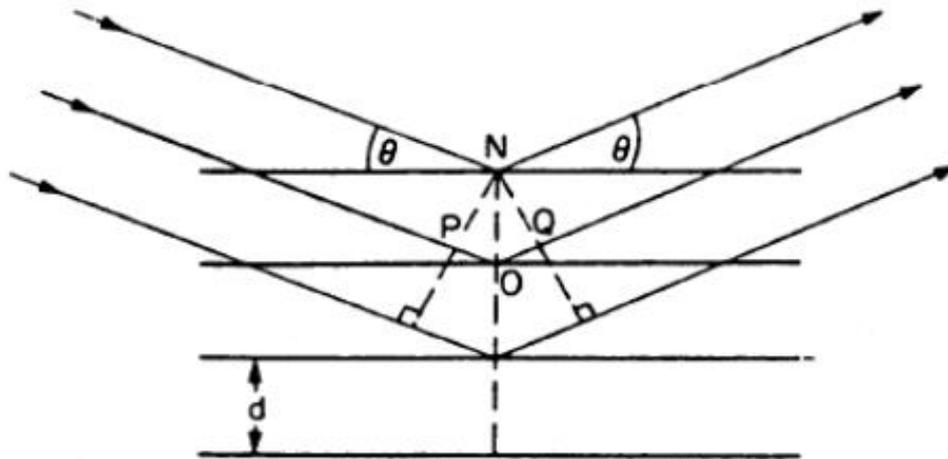
$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$n$  = número inteiro (ordem de difração);

$d$  = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina;

$\theta$  = ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Figura 29 – Diagrama esquemático de difração de um cristal.



Fonte: Callister (2002).

Para que a difração ocorra numa rede cristalina simples, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes devem estar em fase. Caso isso não aconteça, nenhuma intensidade de espalhamento é detectada devido às interferências destrutivas de onda. Além disso, a reflexão só ocorrerá se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de comprimento de onda  $\lambda$ .

Os planos de difração, suas respectivas distâncias interplanares, e as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, representados na Figura

29, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico gerado por ela (CALLISTER, 2002).

A amostra calcinada em forma de pó foi submetida à análise de difração de raios X em um difratômetro Siemens D-5000, com anodo de cobre, com comprimento de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , passo de  $1^\circ/\text{s}$  e ângulo de varredura  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ . A identificação das fases foi feita por comparação com as fichas cristalográficas dos bancos ICDD (SILVA et al, 2015)

A análise por difração de raios X dos pós calcinados foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, em difratômetro de raios-X (Bruker, modelo D8 Advanced Davinci), utilizando os parâmetros indicados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de varredura das amostras

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
ConFiguração	$\theta$ - $2\theta$
Radiação	CuK $\alpha$
K-Alpha1 [ $\text{\AA}$ ]	1,5406
K-Alpha2 [ $\text{\AA}$ ]	1,54439
K-Beta [ $\text{\AA}$ ]	1,39222
Energia no tubo	40 mA, 40 kV
Faixa angular ( $^\circ 2\theta$ )	$10^\circ$ a $80^\circ$
Tempo de varredura	18,733 min

Fonte: A Autora(2020).

### 3.6.2 Análise granulométrica

A distribuição de tamanho de partícula a laser é uma técnica muito utilizada para caracterização de distribuição de partículas para materiais que vão desde centenas de nanômetros a vários milímetros de tamanho. Isso acontece devido a diversos motivos, entre eles a rapidez de análise (resultados gerados em menos de um minuto), facilidade de operação e ampla faixa dinâmica (de submícrons a milímetros de tamanho ) (SOUSA, 2013).

A difração a laser mede as distribuições de tamanho das partículas através da medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas.

Esta técnica foi realizada neste trabalho a fim de avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho de partículas através da análise granulométrica das amostras. Estes ensaios foram realizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), por análise via úmida em fluxo em equipamento da Microtrac, modelo S3500.

A partir das curvas de distribuição granulométrica, foi obtido o parâmetro  $D_{50}$  que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) (OLIVEIRA et al, 2012).

A Figura 30 apresenta o aparelho utilizado para fazer as análises por distribuição de tamanhos de grãos.

Figura 30 - Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM



Fonte: A Autora (2020)

### 3.6.3 Análise térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas em que a variação de uma propriedade física de uma substância é medida como função do tempo ou da temperatura, enquanto que a substância analisada é submetida a uma temperatura controlada (OLIVEIRA et al, 2014)

Entre outras informações, esta técnica permite obter informações com respeito à variação de massa, vaporização, decomposição, pontos de fusão e ebulição, transformação de fase, transições vítreas, entre outros (IONASHIRO e GIOLITO, 2004; DOMINGUES, 2013).

No caso da análise termogravimétrica (TGA), a variação da massa das amostras é constantemente monitorada, à medida que a temperatura aumenta. Já na análise térmica diferencial (DTA) analisa-se os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra como, por exemplo, transições de fase ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, entre outros que podem causar variações de calor (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

De modo geral, mudanças de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição, estão relacionadas a reações endotérmicas (absorção de calor), já fenômenos como a cristalizações, oxidações estão relacionadas a reações exotérmicas (liberação de calor) (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

Os sistemas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  foram analisados por termogravimetria e análise térmica diferencial, com o objetivo de avaliar a perda de massa da síntese dos reagentes com a temperatura, além da determinação de picos endotérmicos e exotérmicos na faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C.

As análises termodiferencial (DTA) e a termogravimétrica (TGA) foram realizadas utilizando o equipamento Shimadzu DTH 60. As curvas TGA/DTA foram obtidas de forma simultânea. A taxa de aquecimento desse ensaio foi fixada em 15°C/min e a temperatura máxima em 1000 °C. Para realização das análises, a atmosfera estabelecida foi de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e a amostra de referência utilizada foi a alumina calcinada. Um cadinho de alumina cilíndrico com diâmetro de 0,5 mm e altura de 0,25 mm foi utilizado como porta-amostras.

### 3.6.4 Densidade

Uma das aplicações mais imediatas do princípio de Arquimedes com relação ao empuxo é a determinação da densidade. O método está fundamentado no princípio de que um corpo submerso num líquido recebe um empuxo igual ao peso do líquido deslocado (OLIVEIRA, 2013).

A determinação da densidade por esse método envolve apenas medidas de massa. Devido a isso, a densidade pode ser determinada com grande precisão utilizando-se uma balança analítica.

O procedimento para determinação da densidade envolve as seguintes etapas:

- a) As amostras sinterizadas foram mantidas submersas em água na temperatura ambiente durante 48 horas para preenchimento dos poros. Passado esse tempo, as amostras foram pesadas.
- b) No momento seguinte, foi feita uma adaptação na balança para que pudessem ser medidas a massa das cerâmicas submersas em água na temperatura ambiente.
- c) Na sequência, as amostras foram colocadas na estufa e mantidas a uma temperatura de 120 °C durante 24 horas. Após o resfriamento, as massas das amostras foram medidas novamente.

A densidade das cerâmicas sinterizadas foi calculada através da Equação 7.

$$d = \frac{M_s}{M_u - M_{sub}} \rho \quad (7)$$

Onde,

$d$  = Densidade da cerâmica

$M_s$  = Massa da amostra seca após 24 horas na estufa;

$M_u$  = Massa da amostra úmida após 48 horas submersas em água;

$M_{sub}$  = Massa aparente da amostra submersa em água;

$\rho$  = densidade da água na temperatura ambiente.

A partir dessas medidas também foi possível determinar os valores referente à porosidade e absorção das cerâmicas sinterizadas através das Equações 8 e 9.

$$Porosidade = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_{sub}} \quad (8)$$

$$Absorção = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (9)$$

### 3.6.5 Microscopia óptica

Após a sinterização, as pastilhas foram lixadas no Laboratório de Metalografia da UFPE, em lixadeira elétrica rotativa (Arotec, modelo Aropol 2V) com lixas de carbeto de silício de 220, 400, 600, 800, 1200 e 1500 *meshes* até apresentarem o aspecto espelhado necessário para a realização do ensaio microestrutural por microscopia óptica (DOMINGUES et al, 2015).

A microscopia óptica foi utilizada para analisar a superfície das amostras sinterizadas antes e após serem submersas em petróleo cru.

A Figura 31 mostra o Microscópio Óptico Olympus, modelo BX51M, do Laboratório de Microscopia e Análise Macroestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica UFPE, utilizado nesta etapa, onde foram obtidas imagens com aumento de até 200 vezes.

Figura 31 - Microscópio óptico utilizado para analisar a superfície das amostras sinterizadas.



Fonte: A Autora (2020).

### 3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método amplamente utilizado para o estudo das características microestruturais e de morfologia da superfície dos materiais, devido à alta resolução que pode ser obtida nas imagens. Os instrumentos comerciais alcançam uma resolução da ordem de 2 a 5 nanômetros, enquanto que os instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (OHRING, 1992; DEDAVID, 2007; KHAN).

Desde que seja boa condutora elétrica e estável em vácuo, qualquer tipo de superfície pode ser analisada por esse equipamento. Nas cerâmicas não condutoras, é necessário a aplicação de um revestimento metálico fino na superfície das amostras (CALLISTER, 2002; DEDAVID, 2007; SKOOG, 2009; SKOOG).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho para estudar a microestrutura das cerâmicas sinterizadas antes e após imersão em

petróleo e, também, o efeito da sinterização na distribuição dos grãos e sua morfologia.

As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan (modelo Mira 3), do Laboratório de Microscopia Eletrônica – INTM – UFPE, utilizando uma atmosfera de Argônio para a formação do vácuo, com tensão de 20 kV, distância focal de 15 mm e com detector retroespalhado, (BSE) obtendo imagens com magnificação entre 5000 e 2000 vezes. Para a observação da superfície, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro (9 nm) em unidade de recobrimento Cressington (modelo 108carbon/A).

A Figura 32 mostra o microscópio eletrônico utilizado nesta etapa.

Figura 32 - Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: A Autora (2020).

### 3.6.7 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A microanálise é um importante instrumento para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através dela, é possível determinar a composição química de regiões através da identificação dos raios X emitidos pela amostra. Este equipamento consiste em um detector de raios X que identifica os raios emitidos pelos elementos químicos da amostra em resposta a excitação provocada por um feixe de elétrons incidentes sobre ela, permitindo a identificação dos elementos presentes nas amostras analisadas, através da medição da energia dos feixes de raios X (GOMES, 2016). É uma técnica não destrutiva e pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada pela medida de sua energia (EDS) ou pelo seu comprimento de onda (WDS) (CALLISTER, 2002; KHAN)

No EDS, é possível parar a varredura para analisar um ponto escolhido da imagem, além de determinar a porcentagem dos elementos presentes naquele ponto por microanálise de raios X, gerando um espectro (DEDAVID et al, 2007).

Esse ensaio foi feito com o objetivo de obter a composição química das fases de interesse. Esta análise foi realizada com EDS acoplado ao mesmo microscópio eletrônico de varredura utilizado para estudar as microestruturas das cerâmicas sinterizadas (DOMINGUES, R. O., 2015).

### 3.6.8 Microdureza Vickers

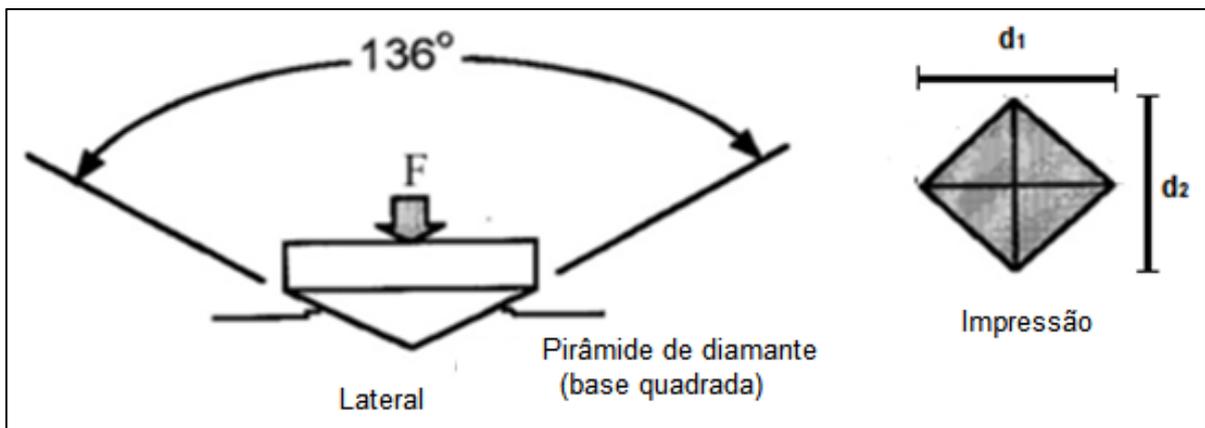
A dureza é uma propriedade mecânica onde a resistência à deformação permanente é medida através da razão entre a força aplicada, e a área da indentação (ARAÚJO, 2015).

Este ensaio analisa a resistência que o material oferece a um penetrador padrão, com uma determinada carga aplicada. O penetrador consiste de uma pirâmide de diamante, com base quadrada e ângulo de  $136^\circ$  entre as faces. Ao aplicar a carga, mede-se as duas diagonais das impressões ( $d_1$  e  $d_2$ ) através de um microscópio acoplado ao equipamento. A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida

durante 10 segundos, depois é retirada e o microscópio é movido manualmente até que focalize a impressão. O valor da dureza Vickers é o quociente da carga aplicada pela área da pirâmide (SOUZA, 1962; YOKOYAMA 2008).

As diagonais  $d_1$  e  $d_2$  obtidas na penetração (Figura 33) são identificadas e medidas pelo operador e o equipamento fornece a medida de dureza.

Figura 33: Esquema de penetrador Vickers e impressão gerada na amostra.



Fonte: Gomes (2016).

O resultado medido é obtido a partir da relação mostrada na Equação 10.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \times F \times \sin \frac{136}{2}}{d^2} \quad (10)$$

Onde:

HV é o valor de microdureza medido, em [kgf/mm<sup>2</sup>];

F é a carga aplicada sobre a peça e;

A é a área de impressão deixada no corpo, obtida com base nas diagonais ( $d_1$  e  $d_2$ ).

O ensaio de Microdureza Vickers foi realizado no Laboratório de Cerâmicas Avançadas do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. Para realizar este ensaio, as amostras sinterizadas foram lixadas com lixas de sucessivas malhas, #220, #400, #600 e #1000 meshes. A microdureza foi determinada através do microdurômetro modelo HVS-5 (Figura 34) no qual uma carga de 500 gramas é

aplicada por um indentador em forma de pirâmide de diamante durante 10 segundos. Foram feitas 10 leituras e as duas de resultados mais discrepantes foram eliminadas. A microdureza foi obtida pela média aritmética das 8 leituras restantes (OLIVEIRA et al, 2015; LIMA et al, 2018).

Figura 34 - Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico.



Fonte: A Autora (2020).

### 3.6.9 Estabilidade no Petróleo

A estabilidade dos materiais cerâmicos foi avaliada por imersão em petróleo cru de terra da Bacia de Sergipe. Uma pequena quantidade de petróleo foi colocada em uma placa de petri onde amostras cerâmicas, já caracterizadas inicialmente, foram adicionadas de modo que ficassem totalmente imersas (Figura 35) para

posteriores análises e comparações a fim de avaliar a estabilidade das cerâmicas produzidas.

As cerâmicas sinterizadas ficaram submersas em petróleo cru na temperatura ambiente durante 1 ano. Após serem retiradas do petróleo as amostras foram avaliadas novamente por difração de raios X (DRX), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers. O excesso de petróleo nas amostras foi retirado com o auxílio de papel toalha, em seguida as amostras foram colocadas em uma estufa sob temperatura de 120 °C por 24 horas para eliminar todo material volátil (LIMA et al, 2018).

Figura 35 - Amostra imersa em petróleo.



Fonte: A Autora (2020).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da análise experimental das cerâmicas produzidas.

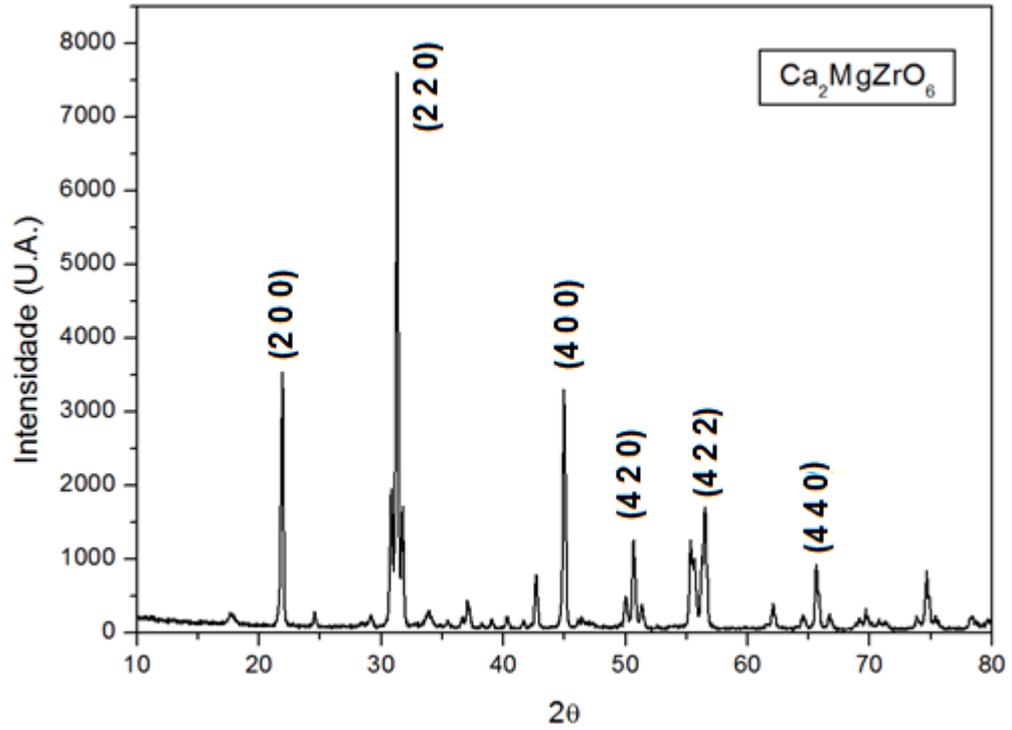
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO

A caracterização dos pós cerâmicos produzidos neste trabalho será apresentada e discutida nas seções a seguir.

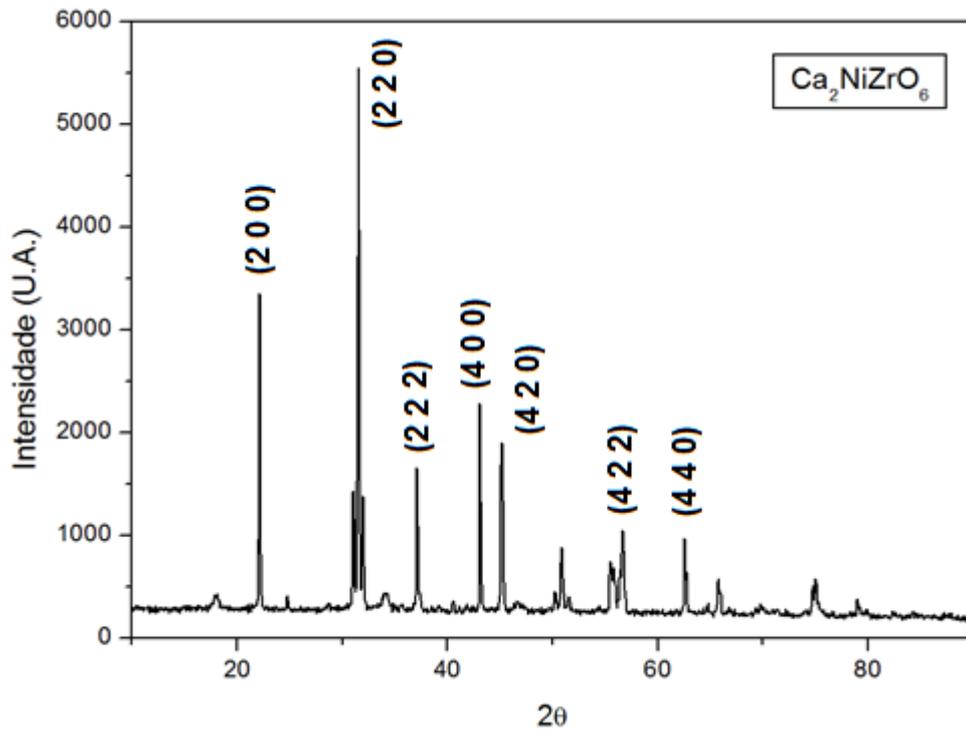
#### 4.1.1 Difração de raios X

As Figuras 36, 37 e 38 apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios X das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  calcinadas. Pode-se observar, de acordo com a literatura e banco de dados de ICDD de materiais com a estrutura perovskita cúbica complexa (LAPA, 2004; OLIVEIRA, 2013), pela relação das intensidades dos picos e posições angulares deles, que os compostos apresentam característica de uma estrutura perovskita cúbica complexa ordenada.

Nos difratogramas das Figuras 38, 39 e 40, os picos não referenciados representam as fases secundárias formadas durante a sinterização das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .

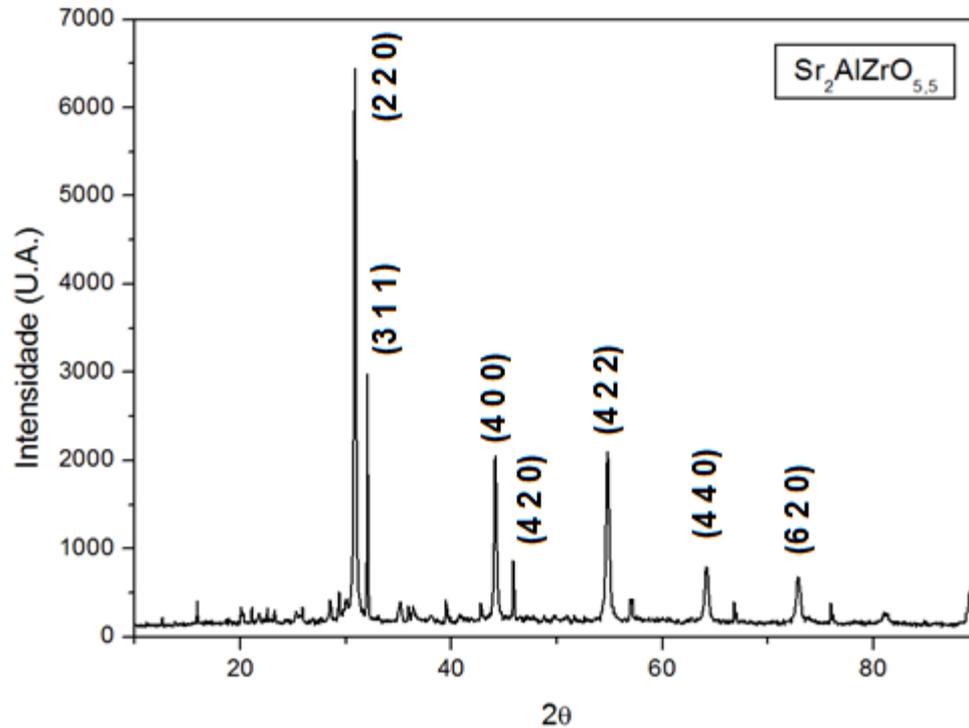
Figura 36 - Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  calcinado.

Fonte: A Autora (2020).

Figura 37 - Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  calcinado.

Fonte: A Autora (2020).

Figura 38 - Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  calcinado.



Fonte: A Autora (2020).

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam os parâmetros de difratometria de raios X dos sistemas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ , respectivamente. A partir destes dados, foram determinados os parâmetros de rede experimental utilizando os picos de maior intensidade.

Tabela 9 - Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>(h k l)</b>	<b>Intensidade (I) (U.A.)</b>	<b>I/I<sub>o</sub></b>
21,8698	4,0607	2 0 0	3486,7597	0,4580
31,3508	2,8509	2 2 0	7611,9403	1,0000
45,0373	2,0113	4 0 0	3290,3225	0,4322
50,6114	1,8021	4 2 0	1260,4718	0,1655
56,5091	1,6272	4 2 2	1722,9176	0,2263
65,6416	1,4212	4 4 0	957,6311	0,1258

Fonte: A Autora (2020).

Tabela 10 - Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ 

$2\theta$	$d$ (Å)	(h k l)	Intensidade (I) (U.A.)	$I/I_0$
22,1393	4,0119	2 0 0	3339,4318	0,6020
31,5778	2,8310	2 2 0	5546,4612	1,0000
37,0931	2,4217	2 2 2	1663,9383	0,2999
43,0632	2,0988	4 0 0	2299,4703	0,4145
45,2807	2,0011	4 2 0	1909,4848	0,3442
56,6808	1,6227	4 2 2	1045,7390	0,1885
62,5657	1,4834	4 4 0	967,7419	0,1744

Fonte: A Autora (2020).

Tabela 11 - Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 

$2\theta$	$d$ (Å)	(h k l)	Intensidade (I) (U.A.)	$I/I_0$
30,8955	2,8992	2 2 0	6447,2797	1,0000
32,1748	2,7798	3 1 1	2969,1863	0,4605
44,2288	2,0462	4 0 0	2018,7770	0,3131
45,7640	1,9810	4 2 0	852,6721	0,1322
54,8329	1,6729	4 2 2	2099,6629	0,3256
64,2146	1,4493	4 4 0	808,8589	0,1254
72,9992	1,2950	6 2 0	694,2705	0,1076

Fonte: A Autora (2020).

Para materiais com estrutura do tipo  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , usando o modelo de esferas rígidas, um parâmetro de rede médio teórico pode ser calculado de acordo com as Equações 11, 12 e 13: (CALLISTER, 2002)

$$a_A = \frac{2(R_A + R_O)}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_O \quad (12)$$

$$a_{calc} = \frac{a_A + a_B}{2} \quad (13)$$

Onde,

$R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos de cada cátion respectivo e oxigênio;

$a_A$  e  $a_B$  = parâmetros de rede calculados com base no cátions A e B;

$a_{cal}$  = parâmetro de rede médio calculado.

Utilizando-se os valores de  $(hkl)$  e o  $d(\text{Å})$  das Tabelas 9, 10 e 11, é possível calcular o parâmetro de rede experimental através da Equação 14: (BRANDLE, 1990)

$$a = d (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (14)$$

Para o sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , o parâmetro de rede teórico encontrado através das Equações 11, 12 e 13 foi de 8,5141 Å e o experimental calculado através da análise do difratograma foi de 8,0504 Å. A diferença entre o valor experimental e o teórico é de 0,94%. Para o sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ , o parâmetro de rede teórico foi 8,4941 Å, enquanto que o experimental calculado através do difratograma foi de 8,3438 Å. A diferença entre o valor experimental e o teórico é de 0,98%. Para o sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  o parâmetro de rede teórico foi 8,5786 Å e o experimental calculado através do difratograma foi de 8,4487 Å. Nesse sistema, a diferença entre o valor experimental e o teórico é de 0,98%.

A diferença entre os valores experimental e teórico do parâmetro de rede ocorre pois nesse modelo os átomos são representados como esferas rígidas, o que não corresponde à realidade, pois possuem vibrações nas posições atômicas.

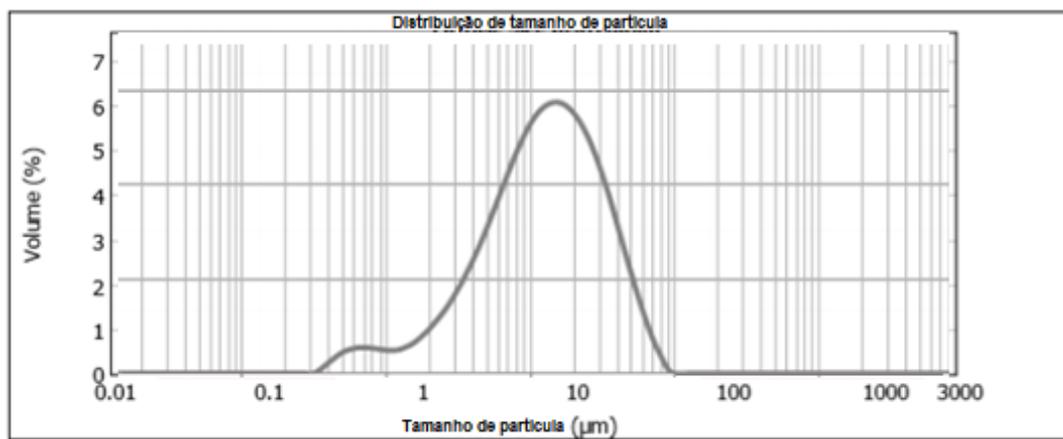
Tem sido observadas diferenças similares a estas em valores de parâmetros de rede teóricos e experimentais de alguns outros tipos de óxidos perovskitas  $A_2BB'O_6$  como o  $\text{YBa}_2\text{NbO}_6$ ,  $\text{ErBa}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{DyBa}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{NiWO}_6$  (YADAVA, 2001; LAPA, 2004).

#### 4.1.2 Análise granulométrica

Após a análise por DRX e determinação da estrutura perovskita cúbica complexa, os materiais calcinados foram moídos no almofariz de ágata e submetidos à análise de granulométrica. Esse estudo foi realizado para analisar a distribuição

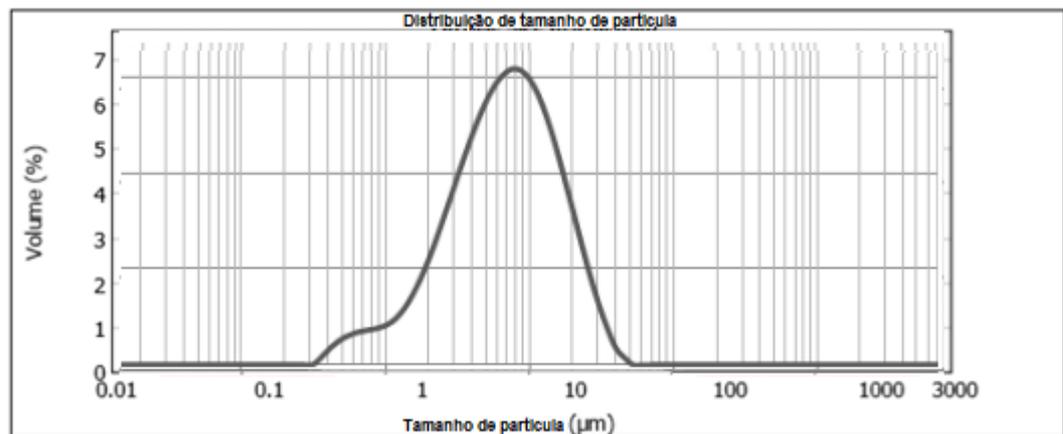
dos tamanhos de grãos tendo em vista que a sua homogeneidade e o tamanho de partícula são fatores fundamentais para a sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas do produto final. As curvas de distribuição granulométrica das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  estão ilustradas nas Figuras 39, 40 e 41, respectivamente. A partir dessas curvas os parâmetros  $D_{50}$  foram determinados, os quais correspondem aos tamanhos das partículas que aparecem com maior frequência volumétrica.

Figura 39 - Distribuição granulométrica do sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ .

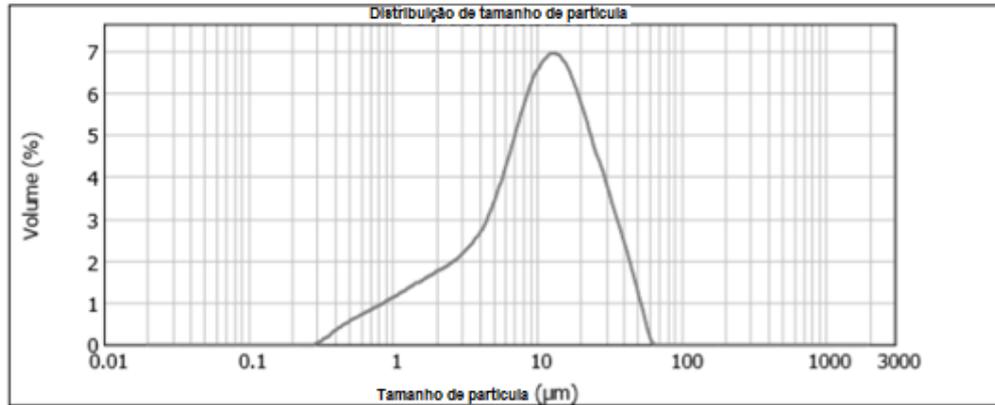


Fonte: A Autora (2020).

Figura 40 - Distribuição granulométrica do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ .



Fonte: A Autora (2020).

Figura 41 - Distribuição granulométrica do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 

Fonte: A Autora (2020).

Os resultados obtidos neste ensaio mostram que as partículas dos três sistemas aproximam-se de uma distribuição normal. A análise granulométrica da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  mostra que 80% do volume das partículas estão entre  $d_{10} = 3,102 \mu\text{m}$  e  $d_{90} = 38,502 \mu\text{m}$ , enquanto que o tamanho com maior frequência volumétrica é  $d_{50} = 9,659 \mu\text{m}$ . Para o sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ , a análise granulométrica mostra que 80% do volume das partículas estão entre  $d_{10} = 1,849 \mu\text{m}$  e  $d_{90} = 19,987 \mu\text{m}$ , enquanto que o tamanho com maior frequência volumétrica é  $d_{50} = 7,541 \mu\text{m}$ . E para o sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ , a análise granulométrica mostra que 80% do volume das partículas estão entre  $d_{10} = 1,804 \mu\text{m}$  e  $d_{90} = 29,442 \mu\text{m}$ , enquanto que o tamanho com maior frequência volumétrica é  $d_{50} = 10,582 \mu\text{m}$ .

A Tabela 12 apresenta de forma resumida os resultados obtidos neste ensaio.

Tabela 12 – Análise granulométrica dos sistemas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 

Cerâmica	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$	3,102	38,502	9,659
$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$	1,849	19,987	7,541
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$	1,804	29,442	10,582

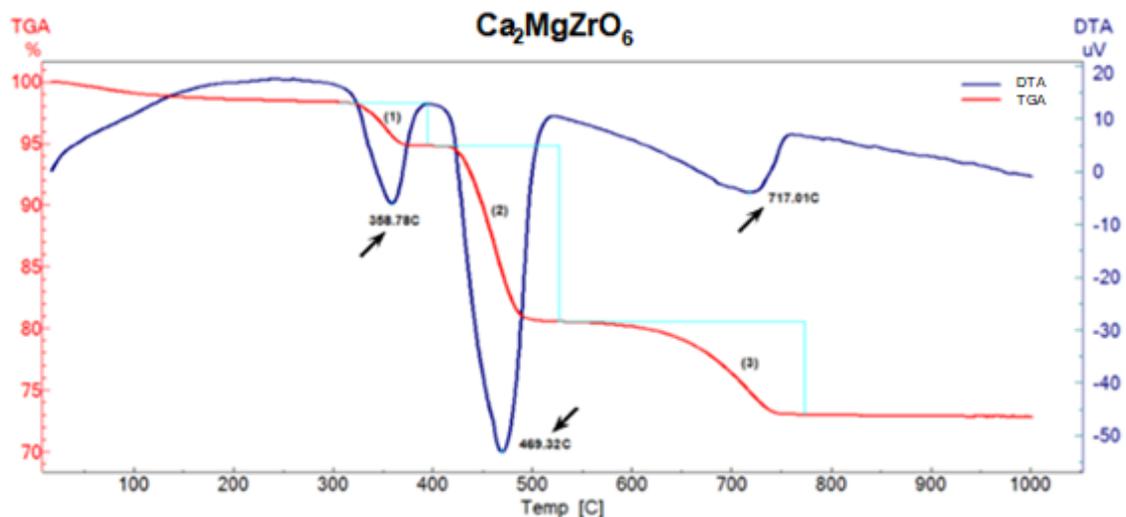
Fonte: A Autora (2020).

### 4.1.3 Análise térmica

As curvas DTA apresentam as temperaturas dos eventos térmicos observados nas amostras. As curvas TGA apresentam a perda de massa associada às decomposições térmicas dessas amostra.

A Figura 42 apresenta a termogravimetria (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  entre as temperaturas de 25 °C a 1000 °C.

Figura 42 - TGA e DTA do sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$

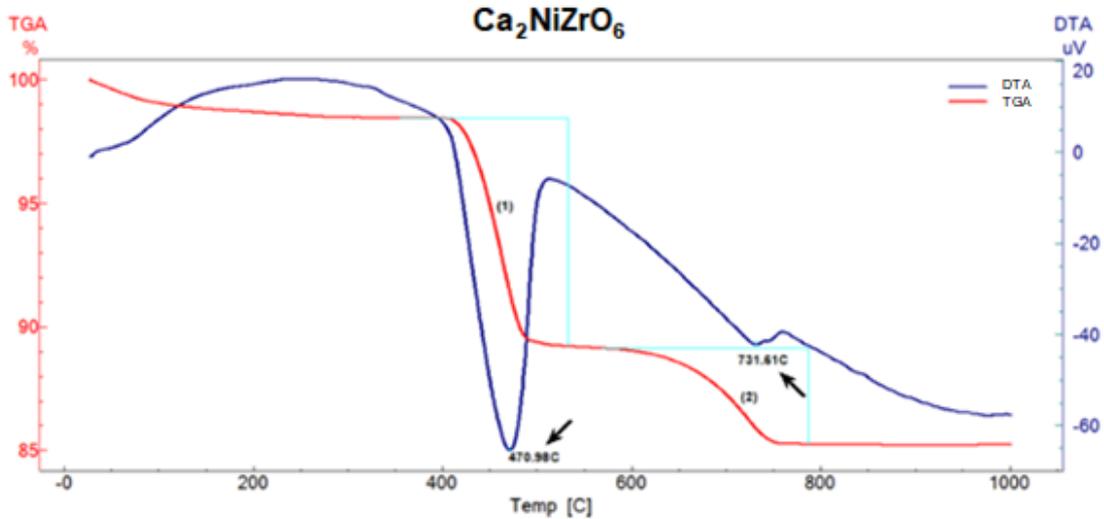


Fonte: A Autora (2020).

Os resultados mostram que a cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  teve três picos endotérmicos, que aconteceram nas temperaturas de 358 °C, 469 °C e 717 °C. O pico de maior intensidade desse sistema foi de 469 °C.

Entre as temperaturas de 25 e 360 °C houve uma perda de massa de 3,565%, enquanto que entre 360 e 470°C, a perda de massa foi de 14,255% e entre 470 a 720 °C a perda de massa foi de 7,562%. Estas perdas de massa estão associadas à eliminação de água, volatilização e dessorção de oxigênio (OLIVEIRA et al, 2015).

A Figura 43 apresenta a termogravimetria (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  entre as temperaturas de 25 a 1000 °C.

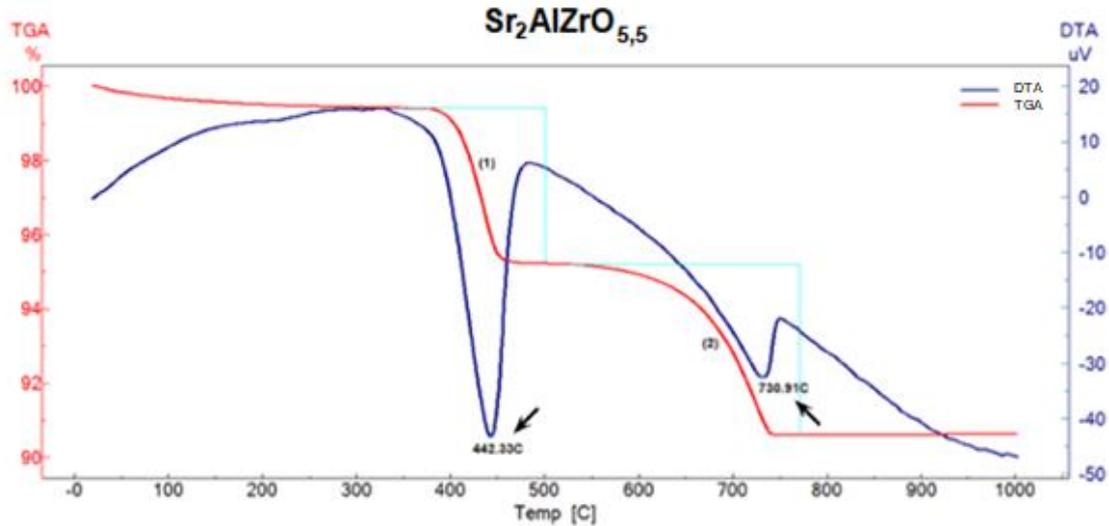
Figura 43 - TGA e DTA do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ 

Fonte: A Autora (2020).

Os resultados mostram que a cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  teve dois picos endotérmicos, que aconteceram nas temperaturas de 470 e 731 °C. O pico de maior intensidade desse sistema foi de 470°C.

Entre as temperaturas de 25 e 470 °C houve uma perda de massa de 9,252%, enquanto que entre 470 °C e 731 °C a perda de massa foi de 3,874%. Estas perdas de massa estão associadas à eliminação de água, volatilização e dessorção de oxigênio (OLIVEIRA et al, 2015).

A Figura 44 apresenta a termogravimetria (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  entre as temperaturas de 25 a 1000 °C.

Figura 44 - TGA e DTA do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 

Fonte: A Autora (2020).

Os resultados mostram que a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  teve dois picos endotérmicos, que aconteceram nas temperaturas de 442 e 730 °C. O pico de maior intensidade desse sistema foi de 442 °C.

Entre as temperaturas de 25 e 440 °C houve uma perda de massa de 4,181%, enquanto que entre 440 e 730 °C a perda de massa foi de 4,593%. Essa perda de massa está associada à eliminação de água, dessorção e à liberação de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera (OLIVEIRA et al, 2015).

A Tabela 13 apresenta, de forma resumida, um estudo comparativo os principais eventos térmicos dos três sistemas entre as temperaturas de 25 a 1000 °C.

Tabela 13 - Eventos térmicos dos sistemas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 

Evento	$\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$	$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$
Perda de massa (%)	25,382	13,126	8,774
Números de picos endotérmicos	3	2	2
Maior pico endotérmico (°C)	469	470	442

Fonte: A Autora (2020).

Comparando os resultados obtidos na análise térmica dos três sistemas verificou-se que o sistema que apresentou a maior perda de massa foi o  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , com perda total de massa igual a 25,382%.

Os três sistemas apresentaram no total 7 picos endotérmicos e nenhum exotérmico no intervalo de temperatura analisado (entre 25 °C e 1000°C). Os picos endotérmicos são atribuídos, principalmente, decomposição e dessorção de oxigênio e  $\text{CO}_2$  (OLIVEIRA, 2013).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

O que se refere à caracterização das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C e 1500 °C será discutido a seguir.

### 4.2.1 Densidade

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de densidade das cerâmicas sinterizadas.

Tabela 14 - Valores de densidade, porosidade e absorção das cerâmicas sinterizadas.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Absorção (%)</b>
$\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ (sint. 1350 °C/30 mm)	3,615	10,769	2,979
$\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ (sint 1350 °C/15 mm)	3,643	10,853	2,979
$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ (sint. 1350 °C/30 mm)	4,631	4,959	1,071
$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ (sint 1350 °C/15 mm)	4,412	1,283	0,291
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (sint 1350 °C/30 mm)	3,718	11,839	3,194
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (sint 1350 °C/15 mm)	3,771	13,752	3,646
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (sint 1500 °C/15 mm)	3,733	8,697	2,330

Fonte: A Autora (2020).

Os resultados obtidos neste ensaio mostram que o sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  apresentou maior valor de densidade. Comparando esses valores em cada sistema verifica-se que o diâmetro da amostra não tem interferência significativa no valor desta análise.

Neste ensaio também foi possível obter os valores (em porcentagem) de porosidade e absorção. Analisando os resultados, observa-se que a cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  com 15 mm de diâmetro apresentou menor porosidade e absorção quando comparada com as outras cerâmicas analisadas.

#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS**

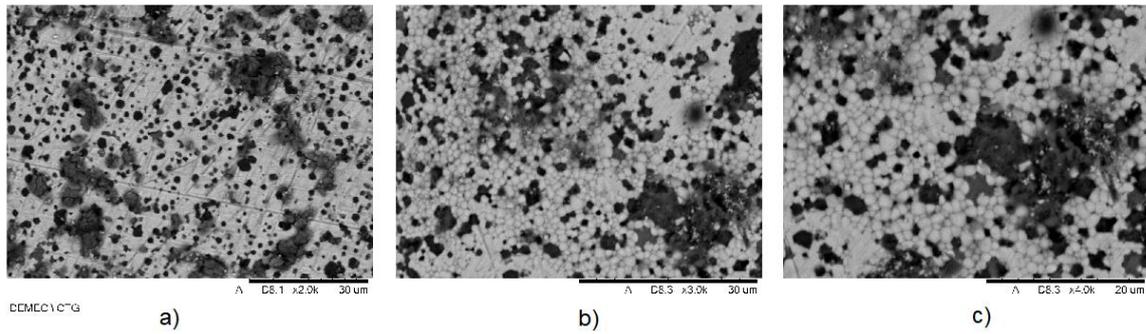
A microestrutura exerce uma função de grande importância em materiais cerâmicos no que diz respeito ao controle de propagação de trincas e dos mecanismos de dissipação de energia. Na produção desses compostos, o ideal é que as cerâmicas produzidas apresentem microestruturas uniformes e com pouca porosidade. (COUTO, 2018)

Para analisar as microestruturas das perovskitas sinterizadas, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para realização deste ensaio, as cerâmicas sinterizadas foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

As Figuras 47 a 53 apresentam os resultados típicos de análise microestrutural por MEV das cerâmicas sinterizadas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .

As Figuras 45 e 46 mostram as imagens obtidas através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura do sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  com 30 mm e 15 mm de diâmetro, respectivamente. As duas amostras apresentam uma distribuição de tamanho de partículas homogêneas. Também pôde ser observado microporosidade nas duas amostras.

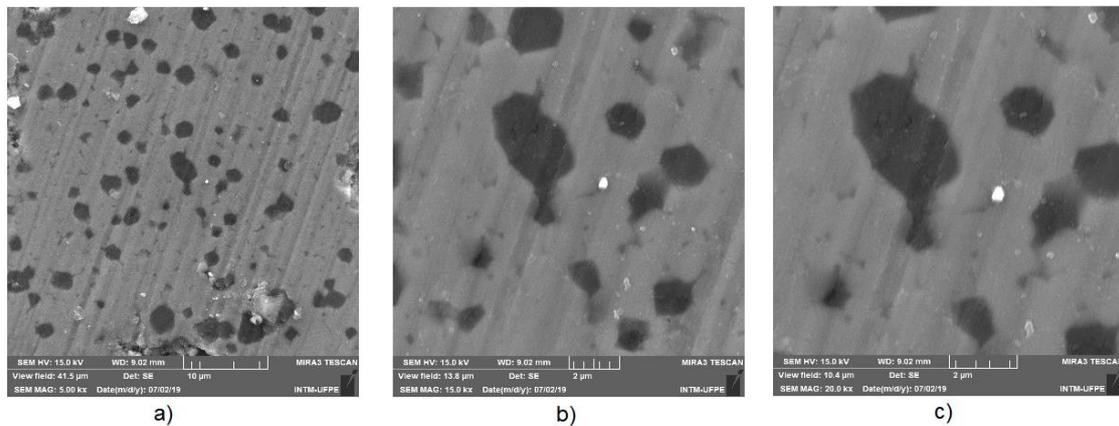
Figura 45 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  30mm (antes do petróleo).



Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 2000 vezes; b) Magnificação 3000 vezes; c) Magnificação 4000 vezes.

Figura 46 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  15mm (antes do petróleo).



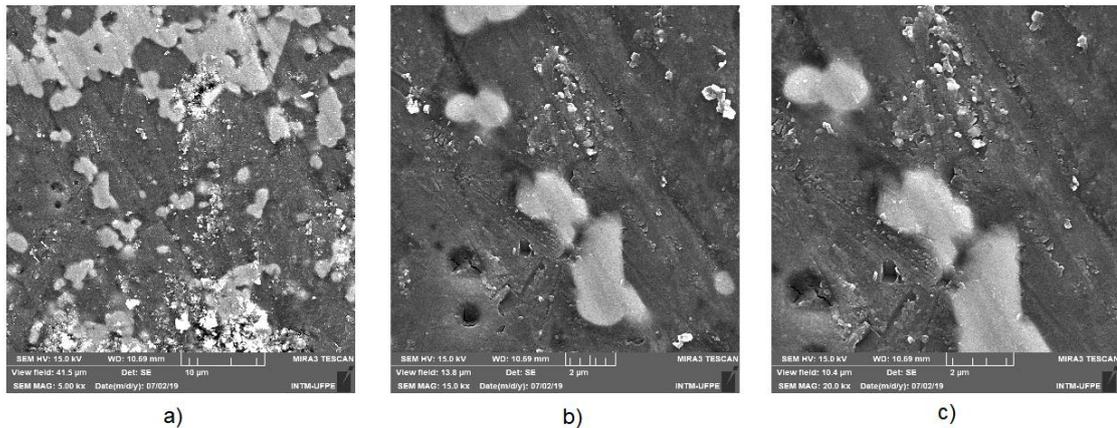
Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

As micrografias dessas cerâmicas apresentam grande semelhança, porém a amostra de 15 mm de diâmetro apresenta uma porosidade menor. Isso acontece devido à pressão de compactação ser maior nessa cerâmicas.

As Figuras 47 e 48 apresentam as micrografias obtidas através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  com 30 mm e 15 mm de diâmetro, respectivamente. Pode-se observar o surgimento de microcristalitos que aparecem de forma espalhada no interior do material. Os cristais possuem forma arredondada e podem ser melhor observados com o aumento da magnificação da imagem.

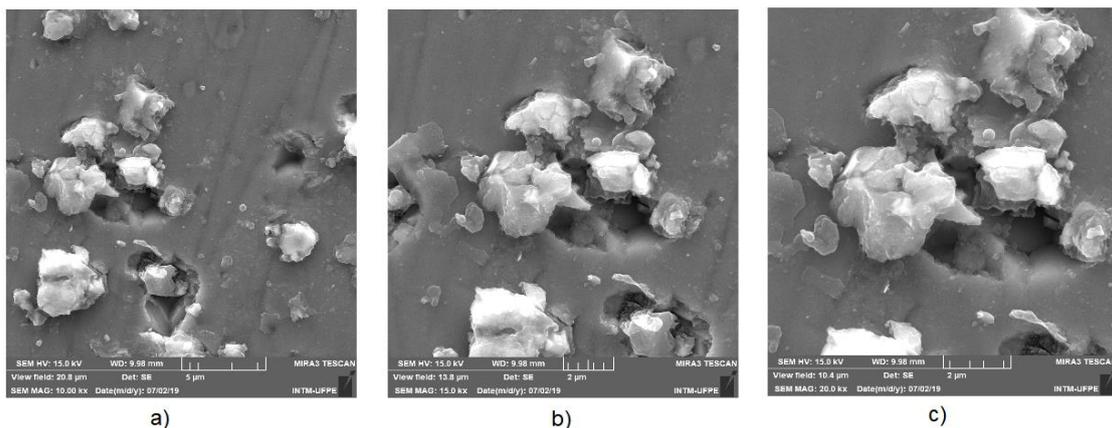
Figura 47 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  30mm (antes do petróleo).



Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

Figura 48 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  15mm (antes do petróleo).

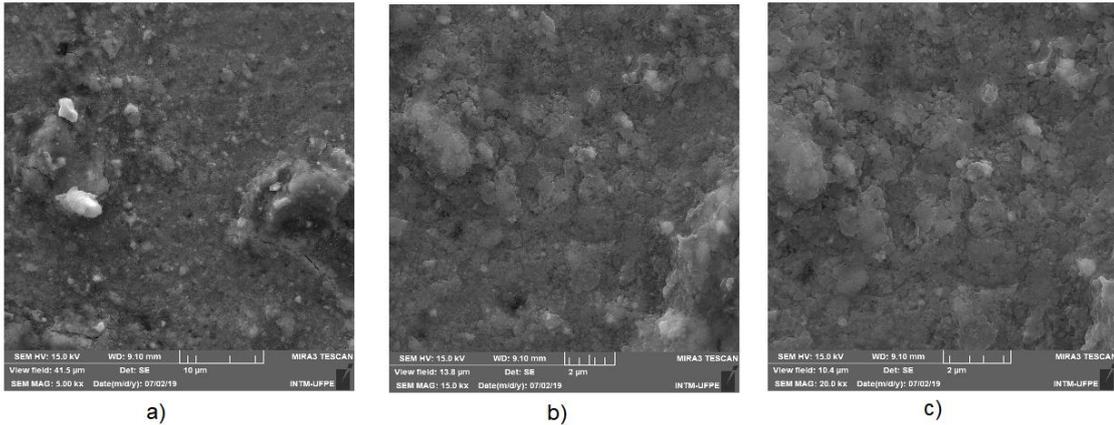


Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam as micrografias do composto  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  com 30 mm e 15 mm de diâmetro, sinterizados a 1350 °C e do mesmo sistema de 15 mm de diâmetro, sinterizado a 1500 °C, respectivamente. As imagens obtidas neste ensaio mostram que esse sistema apresenta uma boa homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula e apresenta pouca porosidade.

Figura 49 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  30mm (antes do petróleo).



a)

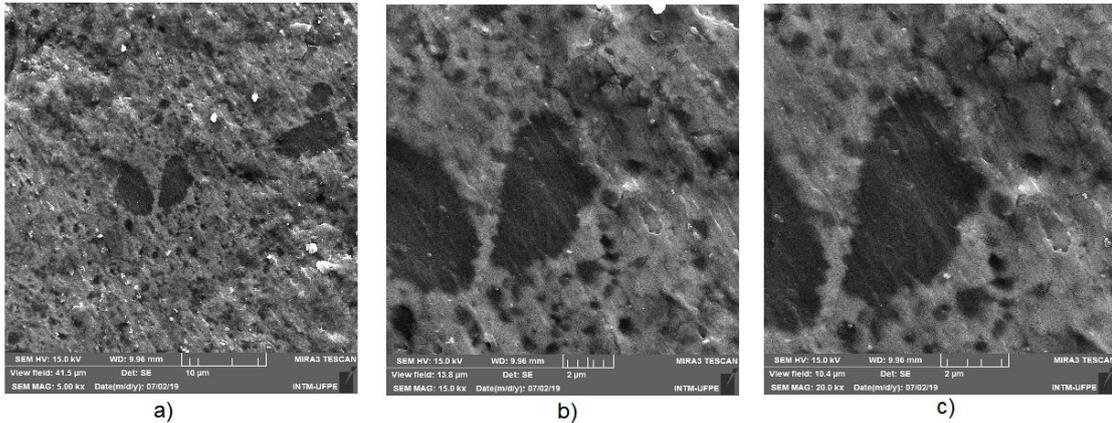
b)

c)

Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

Figura 50 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  15mm (antes do petróleo).



a)

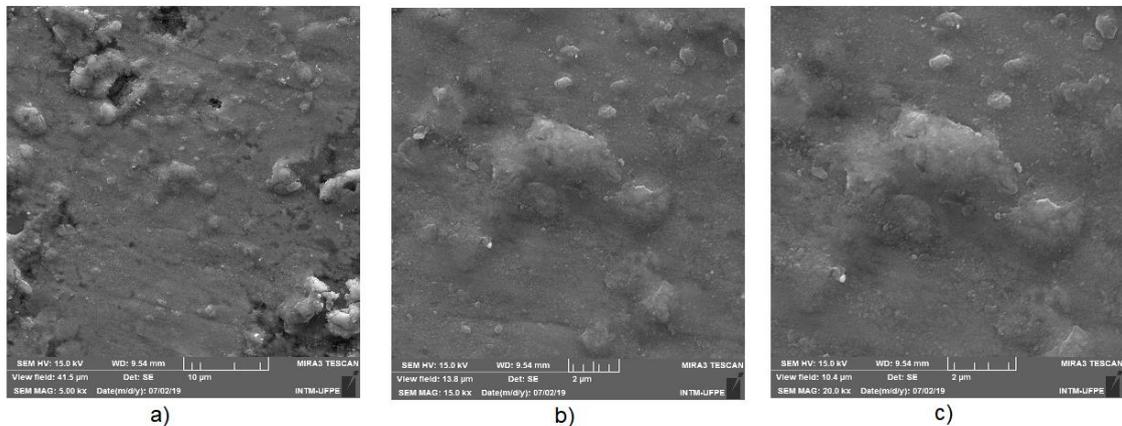
b)

c)

Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

Figura 51 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  15mm sinterizada a 1500 °C (antes do petróleo).



a)

b)

c)

Fonte: A Autora(2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

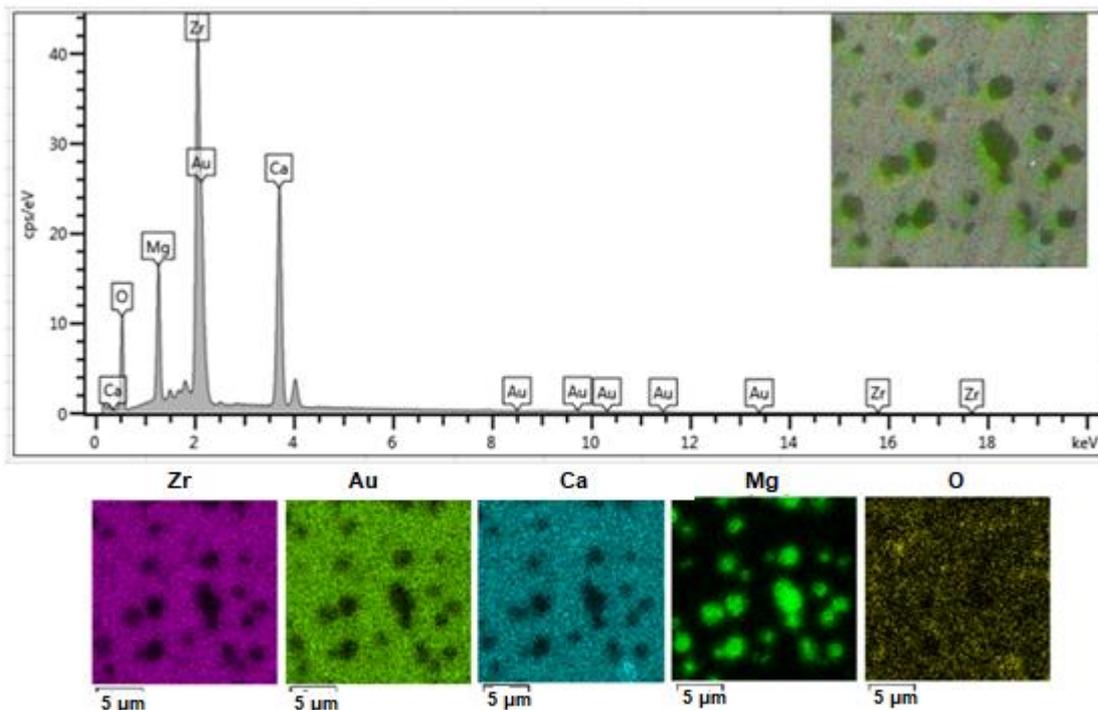
As imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura dos compostos analisados mostram grande semelhança, no que diz respeito a microestrutura dessas cerâmicas, ou seja, a variação da pressão de compactação ou da temperatura de sinterização não alterou de forma significativa a microestrutura das cerâmicas estudadas.

O aumento da magnificação melhora a visualização das características microestruturais. As cerâmicas sinterizadas mostraram a mesma morfologia superficial. A análise desses resultados mostra que houve uma boa homogeneidade no tamanho e distribuição de partículas.

A técnica de EDS foi utilizada com o objetivo de complementar a caracterização das superfícies das cerâmicas sinterizadas em relação a sua composição.

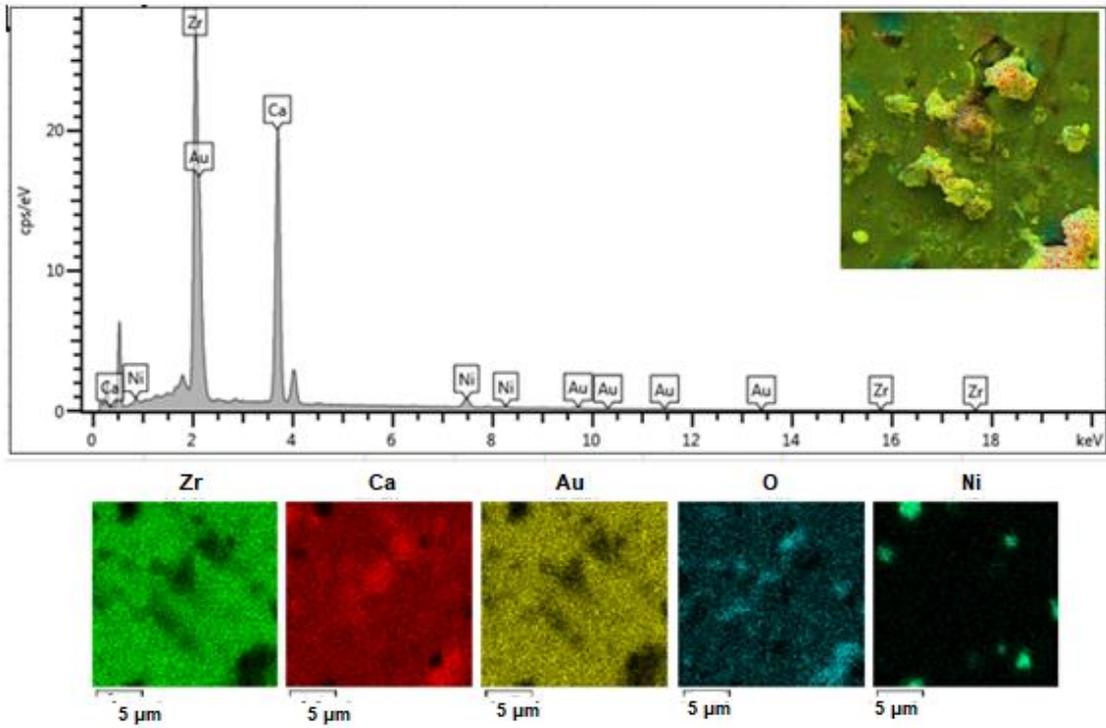
As Figuras 52, 53 e 54 ilustram as análises elementares dos compostos cerâmicos  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ , realizadas por EDS junto com a microscopia eletrônica de varredura.

Figura 52 - EDS do sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$



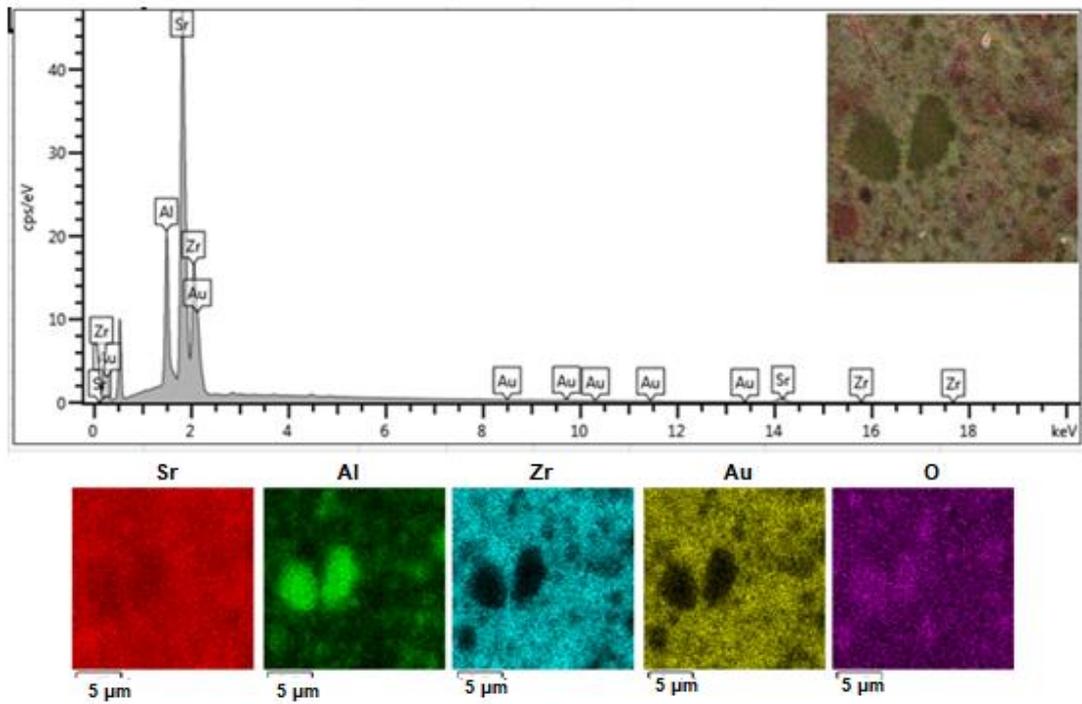
Fonte: A Autora (2020).

Figura 53 - EDS do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$



Fonte: A Autora (2020).

Figura 54 - EDS do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$



Fonte: A Autora (2020).

Através da análise do EDS verificamos que os únicos elementos que presentes nas amostras são os constituintes químicos utilizados para a produção desta cerâmica. Ou seja, as amostras analisadas não sofreram contaminação durante o processo de produção.

#### 4.2.3 Microdureza Vickers

Através do ensaio de microdureza Vickers dos compostos  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  sinterizados, foi possível determinar um valor médio da dureza de cada cerâmica. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos neste ensaio antes da imersão das amostras em petróleo.

Tabela 15 - Resultados de microdureza vickers antes da imersão em petróleo

<b>Amostra</b>	<b>Dureza Média (HV)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
$\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ (sinterizada 1350 °C/30 mm)	234,12	17,34
$\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ (sinterizada 1350 °C/15 mm)	390,5	23,58
$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ (sinterizada 1350 °C/30 mm)	316,04	28,56
$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ (sinterizada 1350 °C/15mm)	612,35	20,08
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (sinterizada 1350 °C/30 mm)	240,12	35,08
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (sinterizada 1350 °C/15 mm)	428,33	11,59
$\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ (sinterizada 1500 °C/15 mm)	254,38	27,02

Fonte: A Autora(2020).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15, observou-se que a cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  com diâmetro de 15 mm e sinterizada a 1350 °C teve o valor de dureza média superior à mesma cerâmica com diâmetro de 30 mm. Esse mesmo fato também pode ser observado quando comparamos o valor de dureza média das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  sinterizadas na mesma temperatura. Isso acontece devido à pressão de compactação ser maior nas amostras de menor diâmetro.

Os resultados também mostram que o sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  sinterizado a 1350 °C com diâmetro de 15 mm apresentou um valor de dureza média maior do que os outros sistemas analisados (612,35 HV). Os valores de dureza média encontrados em todos os sistemas produzidos neste trabalho são considerados bons quando comparados com os de outras cerâmicas de propriedades semelhantes já pesquisadas (OLIVEIRA et al, 2015; LIMA et al, 2018).

O composto  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  com 15 mm de diâmetro sinterizado a 1500 °C apresentou um valor de dureza menor quando comparado ao mesmo sistema sinterizado a 1350 °C. Possivelmente isso aconteceu pois o aumento da temperatura de sinterização pode ter proporcionado um crescimento anormal de grão, diminuindo o valor médio da dureza.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo cru, proveniente de Sergipe, utilizado para o estudo da estabilidade das cerâmicas sinterizadas foi caracterizado no laboratório RNEST, Refinaria Abreu e Lima – PE, no que diz respeito ao teor de enxofre, densidade, viscosidade entre outros parâmetros. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Caracterização do petróleo

<b>Ensaio</b>	<b>Res NUM</b>	<b>Unidade</b>
<b>VISC. CIN. 50 GC</b>	364,9	mm <sup>2</sup> /s
<b>NÚMERO ACIDEZ TOTAL</b>	0,09	Mg KOH/g
<b>ENXOFRE TOTAL</b>	4368	mg/kg
<b>ÁGUA E SEDIMENTOS</b>	0,05	% volume
<b>SAL COMO NaCl</b>	37,8	mg/kg
<b>DENS. 20/4 GC</b>	0,9237	
<b>°API</b>	21,09	

Fonte: Araújo (2015).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 16 e baseando-se na classificação do American Petroleum Institute (Tabela 6), o petróleo utilizado neste trabalho é considerado pesado, pois apresenta um grau de API igual a 21,09. Já em relação ao número de acidez total, este petróleo apresentou o valor de 0,09 mg KOH/g, sendo considerado baixo tendo em vista que este índice é considerado alto para valores superiores a 0,5 mg KOH/g. Enquanto que em relação ao teor de enxofre, o valor obtido (4368 mg/kg) é considerado alto segundo a Portaria ANP nº 42, que especifica o teor de enxofre entre 500 – 1800 mg/kg.

#### 4.4 ESTABILIDADE EM PETRÓLEO

A fim de avaliar a estabilidade das cerâmicas em petróleo, as perovskitas produzidas foram novamente submetidas às análises por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers e microscopia óptica após um ano imersas em petróleo de terra.

Nesta etapa, foi escolhida apenas uma amostra de cada sistema. As amostras escolhidas para esta etapa foram  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$

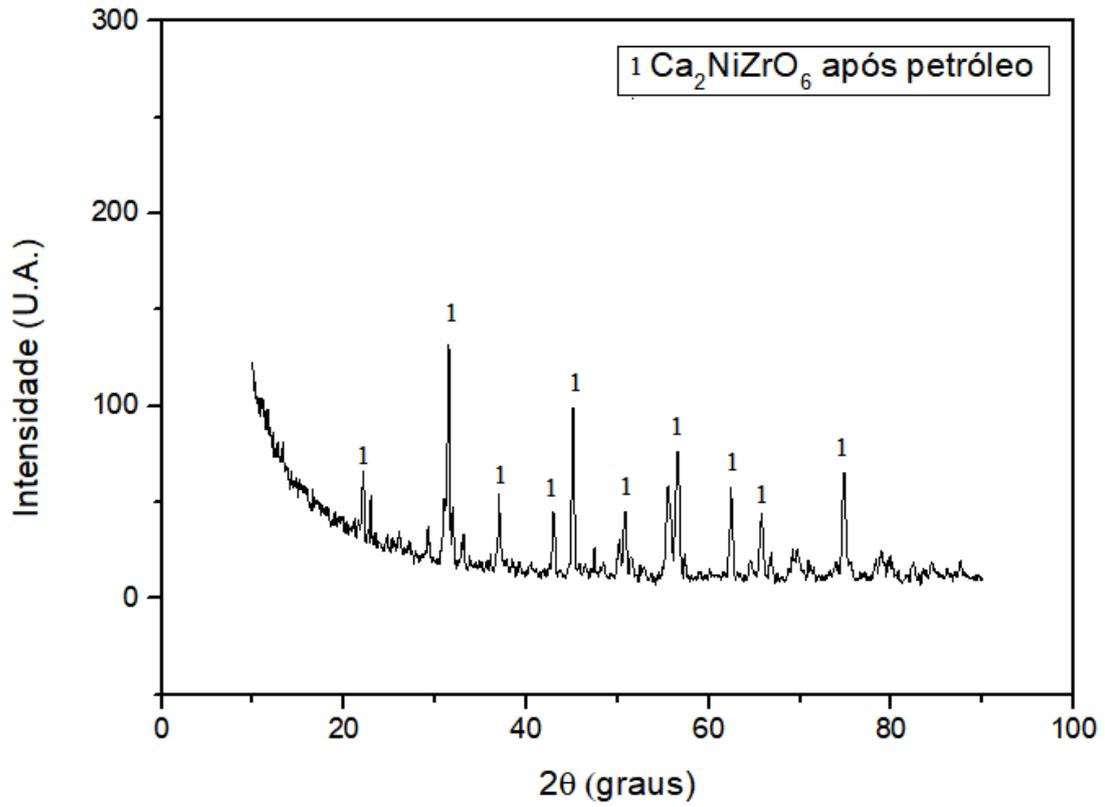
todos com 15 mm de diâmetro e sinterizadas a 1350 °C pois elas apresentaram melhores resultados no que diz respeito a microestrutura e propriedades mecânicas.

A seguir, serão apresentados os resultados de estabilidade em petróleo apenas para os compostos  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ . Não foi possível avaliar a estabilidade do composto  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  pois as amostras sofreram falência estrutural. Esse fato não está associado à reação desta cerâmica ao entrar em contato com o petróleo cru, pois as amostras deste mesmo composto que não tiveram contato com o este material também sofreram falência estrutural após alguns meses.

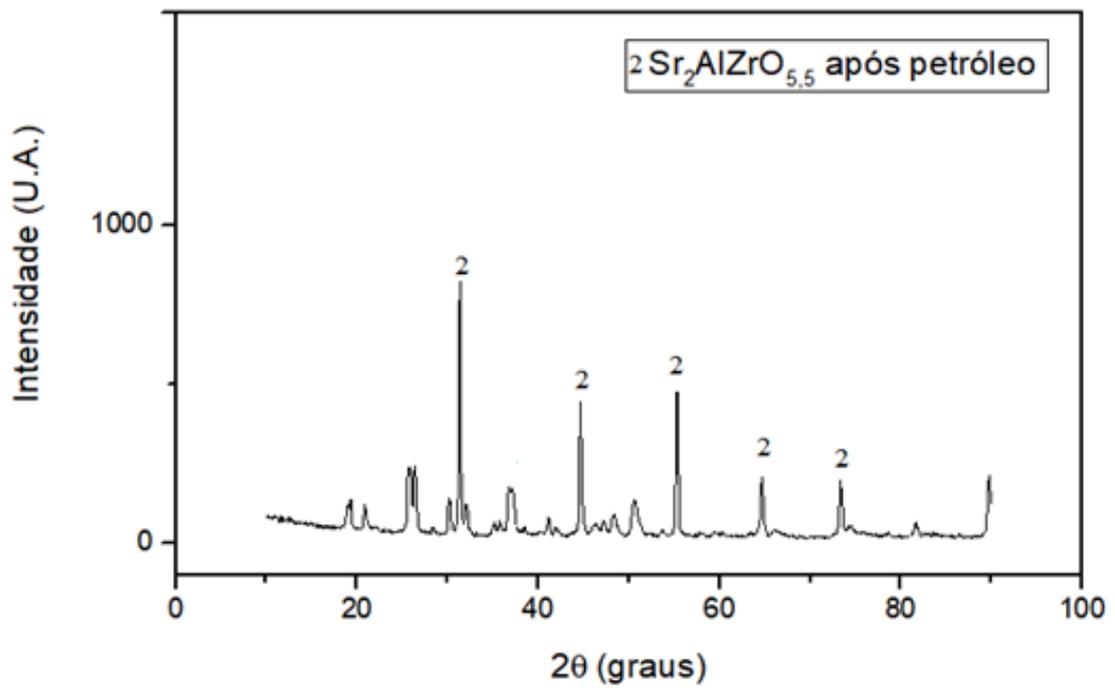
A falência estrutural da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  está relacionada à presença de CaO, formado como fase secundária desta cerâmica. As moléculas de CaO ficam livres e espalhadas no interior da peça cerâmica e, mesmo em temperatura ambiente, são muito reativas. Essas moléculas podem reagir com a água, tanto no estado de vapor como líquido, transformando-se em hidróxido de cálcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ . A formação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gera tensões internas em múltiplos pontos, que atuando em conjunto são responsáveis pela falência estrutural das peças cerâmicas. A tensão pontual pode ser atribuída ao aumento das moléculas quando elas passam de CaO para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A expansão por tensão pontual será mais intensa à medida que o quantitativo de moléculas de CaO livres nas peças cerâmicas também for maior.

#### 4.4.1 Difração de raios X

As Figuras 55 e 56 apresentam os difratogramas dos compostos  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  após um ano de imersão em petróleo de terra. Os picos indicados por 1 e 2 representam, respectivamente, os picos característicos das perovskitas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .

Figura 55 - Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  após imersão em petróleo.

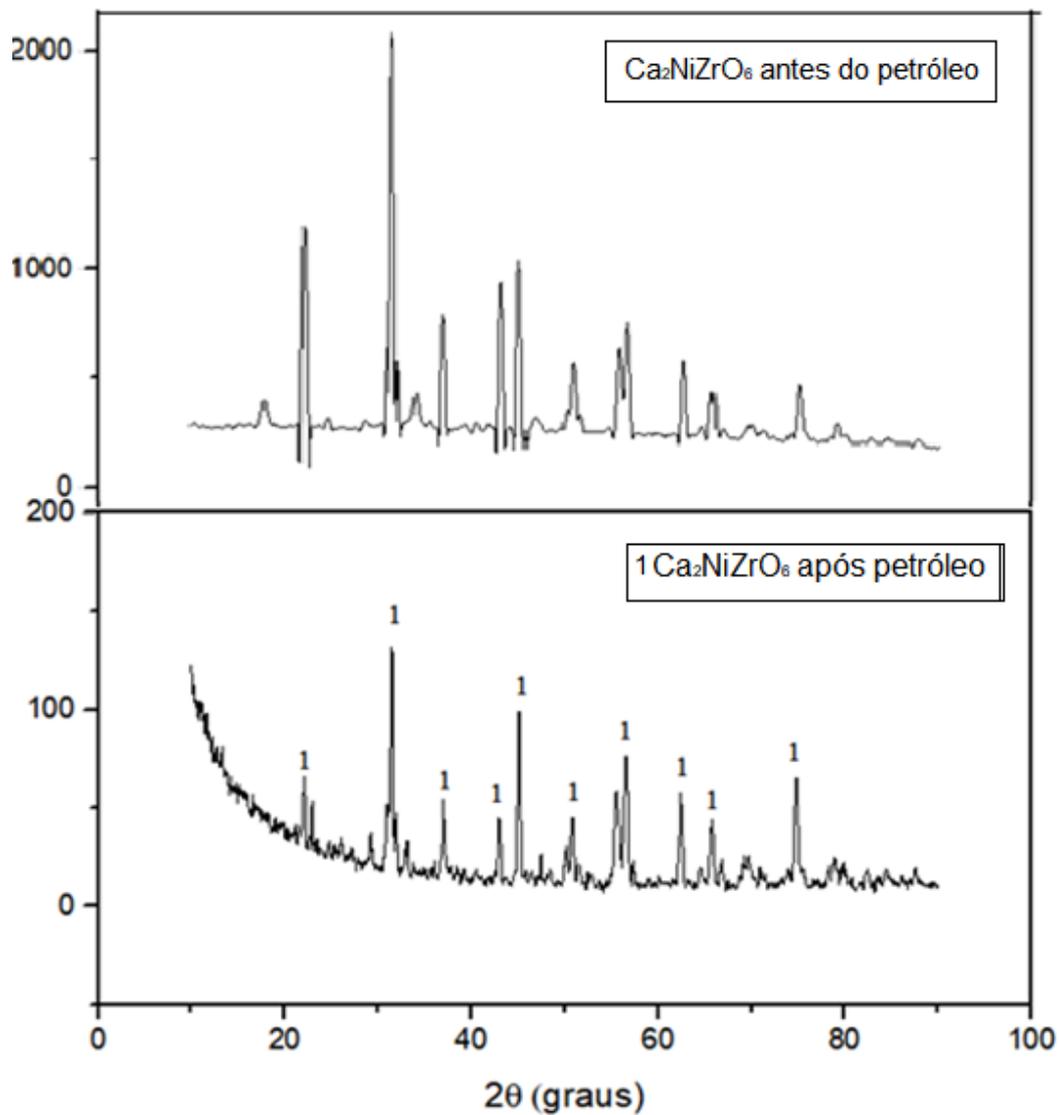
Fonte: A Autora (2020).

Figura 56 - Difratoograma de raios X do pó de  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  após imersão em petróleo.

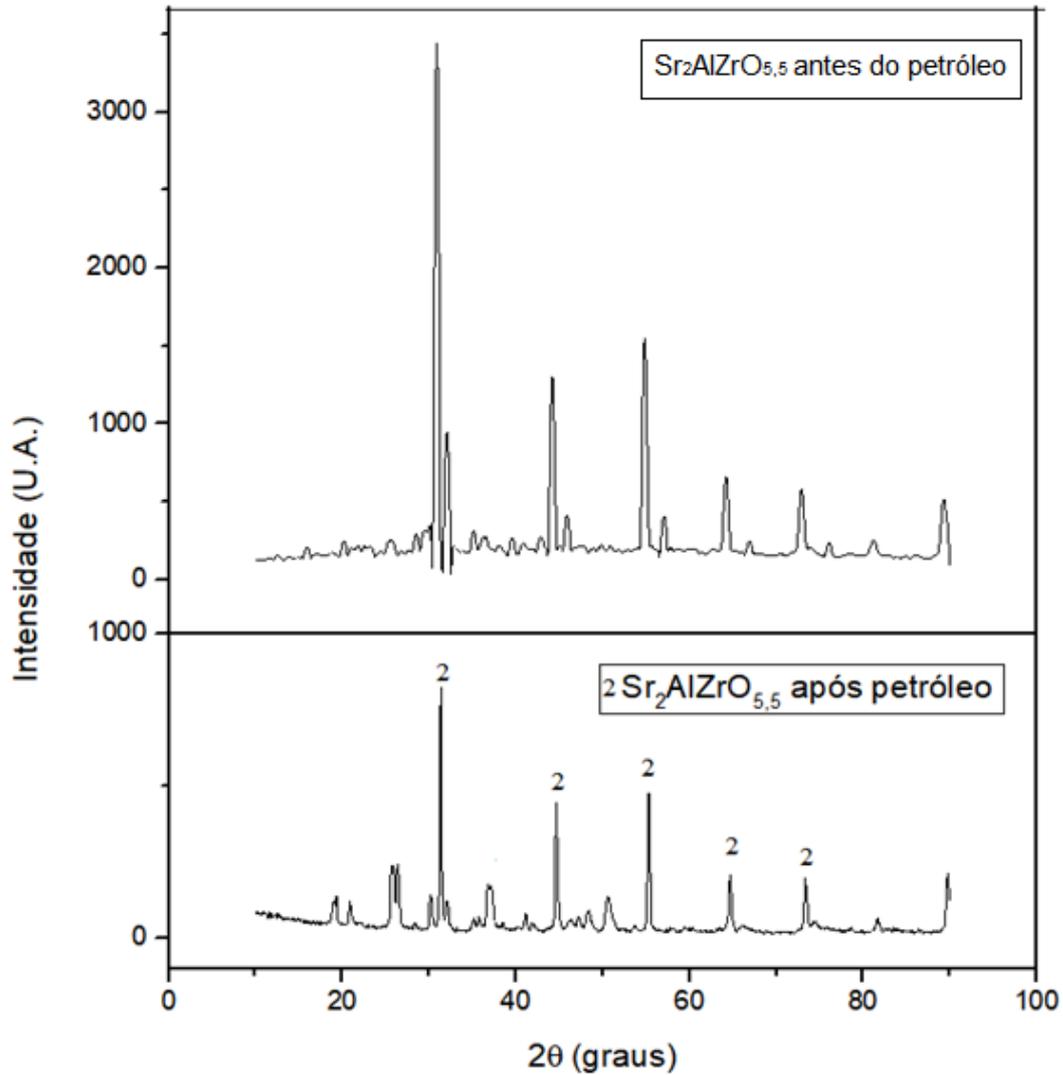
Fonte: A Autora (2020).

Os difratogramas dos compostos  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  mostram que apesar da variação nas intensidades dos picos, os ângulos de varredura dos picos de difração mantiveram-se inalterados, indicando que não houve o aparecimento de novas fases após o contato direto com o petróleo, fato que pode ser observado nas Figuras 57 e 58.

Figura 57 - Comparação do DRX do composto  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  antes e após imersão em petróleo



Fonte: A Autora (2020).

Figura 58 - Comparação do DRX do composto  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  antes e após imersão em petróleo cru

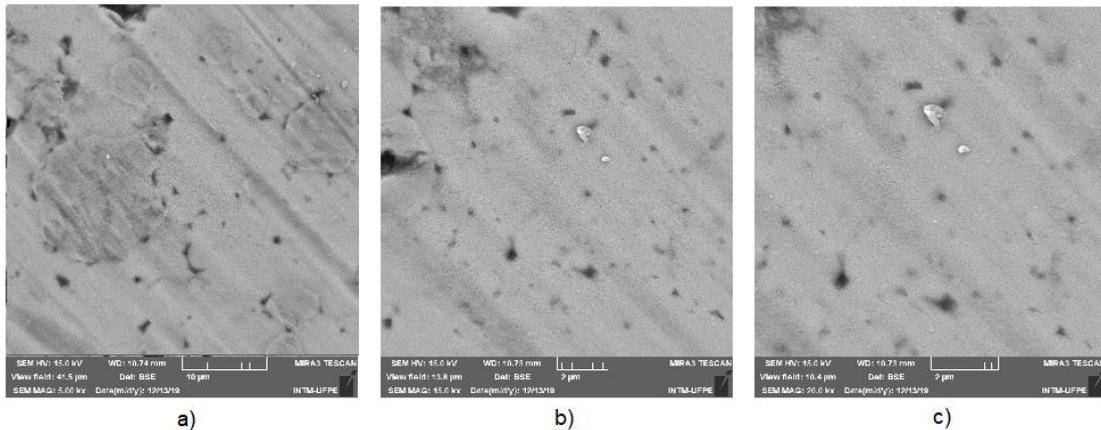
Fonte: A Autora (2020).

Nos dois compostos analisados após imersão em petróleo cru, durante o período de um ano, identificou-se a presença dos picos característicos da estrutura perovskita apontando que não houve mudança estrutural. Desta forma, pode-se dizer que os compostos  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  são inertes ao petróleo de acordo com as condições estabelecidas neste ensaio.

#### 4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 59 e 60 mostram as imagens obtidas a partir do ensaio de microscopia eletrônica de varredura dos compostos  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ , após um ano de imersão em petróleo cru.

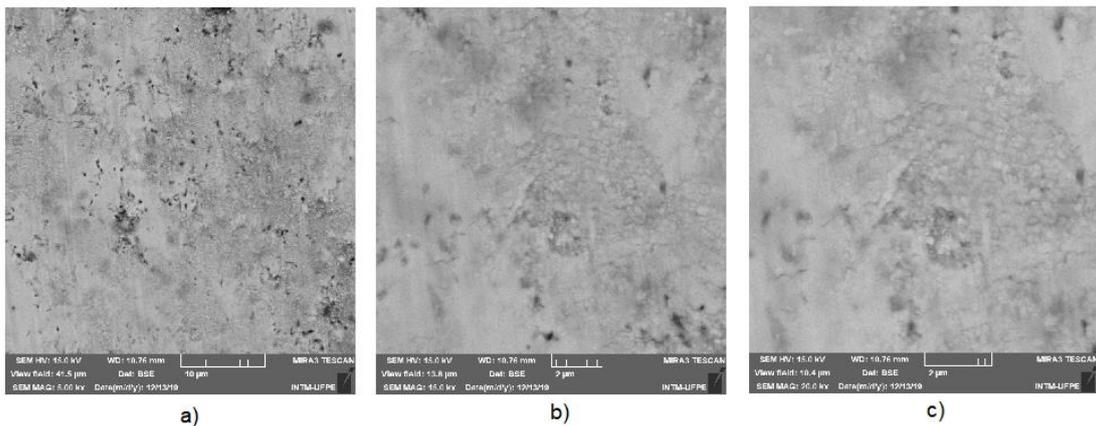
Figura 59 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  (pós petróleo).



Fonte: A Autora (2020).

a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

Figura 60 - Resultados obtidos do MEV do sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  (pós petróleo).



Fonte: A Autora (2020).

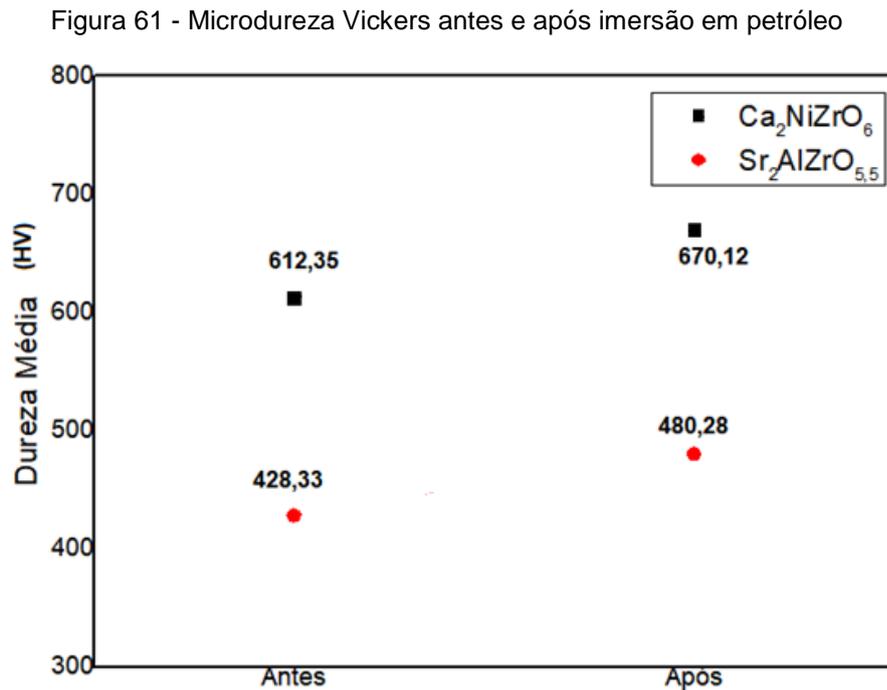
a) Magnificação 5000 vezes; b) Magnificação 15000 vezes; c) Magnificação 20000 vezes.

As micrografias apresentadas mostram que não houve efeito destrutivo microestrutural nas amostras ou qualquer outro fenômeno que apontasse mudança na microestrutura das cerâmicas analisadas após contato com o petróleo.

#### 4.4.3 Microdureza Vickers

Após um ano de imersão em petróleo cru, as amostras foram novamente submetidas ao ensaio de microdureza Vickers. As cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  apresentaram valores de dureza médio iguais a 670,12 HV e 480,28 HV, respectivamente.

A Figura 61 apresenta o gráfico comparativo dos valores de dureza médio das duas cerâmicas antes e após imersão em petróleo.



Fonte: A Autora (2020).

Os resultados apresentados na Figura 63 mostram que a dureza média das amostras sinterizadas aumentou após um ano de imersão no petróleo. O composto  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  apresentou um acréscimo de 9,4% do valor da dureza média após imersão em petróleo, enquanto que no composto  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  a diferença foi ainda maior, sendo igual a 12,13%. Essa diferença encontrada pode ser atribuída à

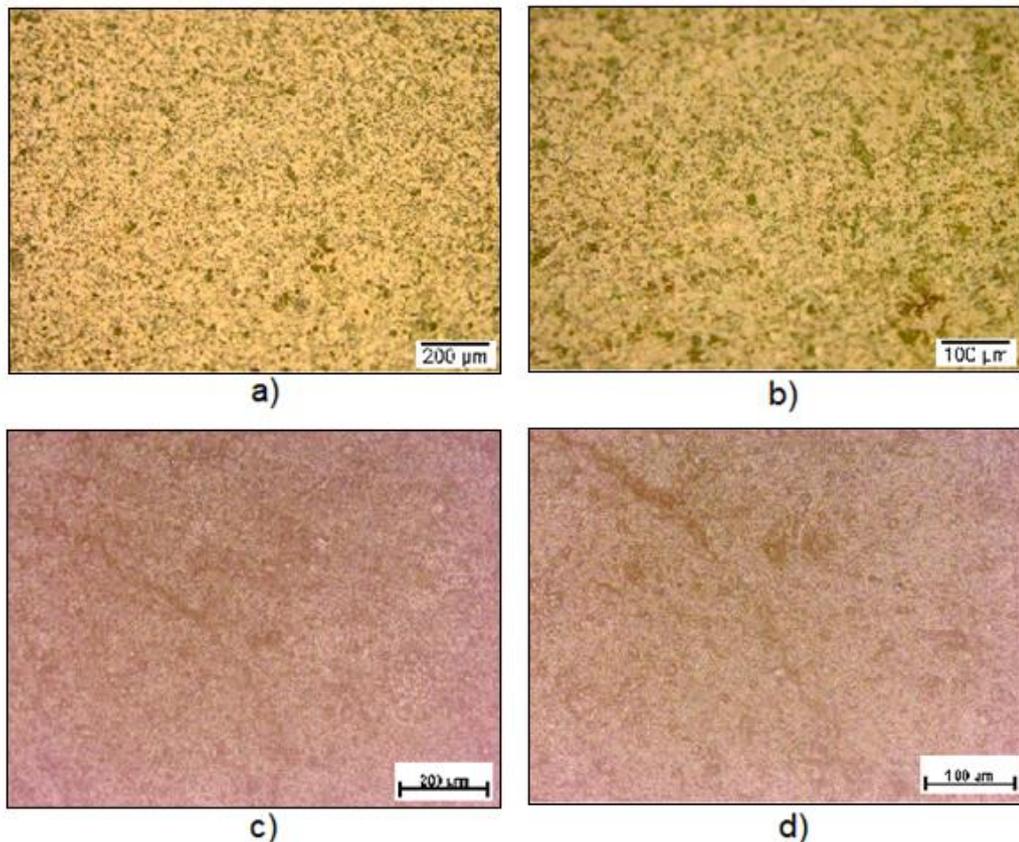
impregnação do petróleo na superfície das amostras. Nesses casos a impregnação agiu de forma positiva, aumentando a dureza superficial desses compostos.

Casos semelhantes a esses, em que ocorre o aumento da dureza após imersão em petróleo cru em compostos de estrutura perovskita cúbica complexa, também são relatados na literatura (DOMINGUES et al, 2015; LIMA et al, 2018).

#### 4.4.4 Microscopia óptica

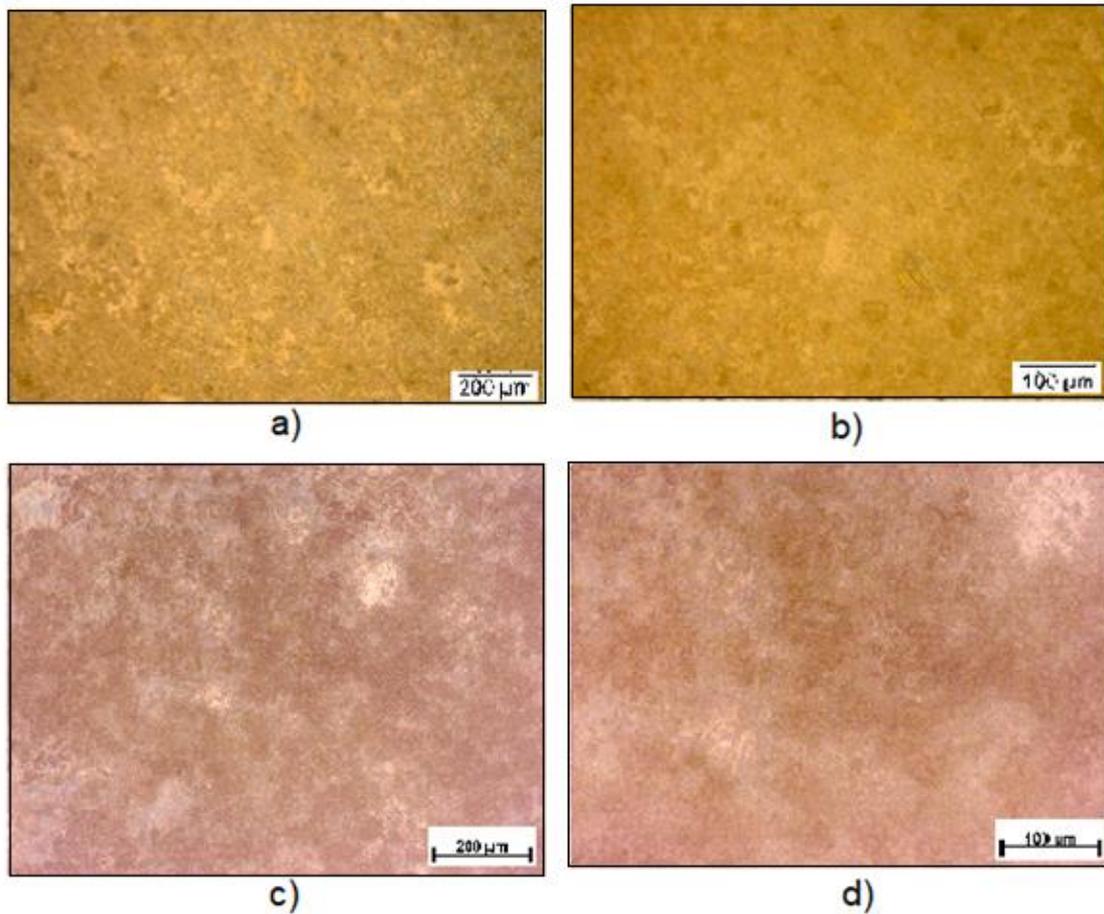
A microscopia óptica foi realizada com o objetivo de analisar a superfície das amostras sinterizadas e verificar posteriormente se ela sofreu ataque químico devido ao contato direto com petróleo cru. Após o lixamento das pastilhas foi possível obter uma superfície reflexiva fundamental para sua visualização através do microscópio óptico. As Figuras 62 e 63 apresentam as superfícies das amostras antes e após imersão em petróleo.

Figura 62 - Microscopia Óptica da cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$



Fonte: A Autora (2020).

a) Antes da imersão em petróleo cru com magnificação de 100x; b) Antes da imersão em petróleo cru com Magnificação de 200x. c) Após imersão em petróleo cru com magnificação de 100x; d) Após imersão em petróleo cru com magnificação de 200x.

Figura 63 - Microscopia Óptica da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ 

Fonte: A Autora (2020).

a) Antes da imersão em petróleo cru com magnificação de 100x; b) Antes da imersão em petróleo cru com magnificação de 200x. c) Após imersão em petróleo cru com magnificação de 100x; d) Após imersão em petróleo cru com magnificação de 200x.

Analisando as imagens obtidas através do microscópio óptico e comparando as superfícies das amostras antes e após imersão em petróleo cru durante o período de um ano, observa-se que o aspecto das amostras analisadas não foi alterado de maneira significativa de modo que apontasse alguma mudança em suas superfícies. As características microestruturais das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  permaneceram idênticas antes e após a submersão no petróleo cru.

## 5 CONCLUSÕES

- a) As novas perovskitas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  foram produzidas e caracterizadas por DRX para identificação de fases. Os três difratogramas mostraram a formação da estrutura perovskita cúbica complexa ordenada com parâmetro de rede experimental de 8,0504 Å para o sistema  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , 8,3438 Å para o sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e 8,4487 Å para o sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ . Esses valores de parâmetro de rede estão em conformidade com o valor teórico calculado. A diferença encontrada entre os valores calculados experimentalmente e os valores teóricos acontecem pois ao calcular o valor teórico os átomos são considerados como esferas rígidas, o que não corresponde a realidade.
- b) A análise granulométrica mostra que as partículas dos sistemas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  aproximam-se de uma distribuição normal apresentando tamanho médio de partícula igual a 9,659 µm para o composto  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ , 7,541 µm para o sistema  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e 10,582 µm para o sistema  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ .
- c) As análises térmicas mostraram que, na fabricação das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ , as perdas de massa entre as temperaturas de 25 °C e 1000 °C chegaram a 25,382%, 13,126% e 8,774%, respectivamente.
- d) Comparando os três sistemas, a cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  apresentou maior valor de densidade tanto para a amostras de 15 mm quanto para a de 30 mm de diâmetro. Além disso, apesar da amostra de 15mm de diâmetro apresentar um valor de densidade em torno de 5% menor que a amostra de 30 mm de diâmetro, a primeira apresentou uma porosidade menor (1,283%) quando comparada com a amostra maior (4,959%).
- e) As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas antes da imersão em petróleo cru mostraram que houve uma boa homogeneidade no tamanho e distribuição de partículas. Além disso, a

variação da pressão de compactação ou da temperatura de sinterização não alterou de forma significativa a microestrutura das cerâmicas analisadas.

- f) Através da análise do EDS verificamos que as amostras analisadas não sofreram contaminação durante o processamento tendo em vista que os únicos elementos presentes na amostra são constituintes utilizados para a produção destas cerâmicas.
- g) O ensaio de Microdureza Vickers antes da imersão em petróleo mostrou que as cerâmicas estudadas apresentam um bom valor de dureza médio quando comparadas com outras cerâmicas de propriedades semelhantes. A cerâmica  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  sinterizada a 1350 °C com diâmetro de 15 mm apresentou um valor de dureza média maior do que os outros sistemas analisados.
- h) Não foi possível avaliar a estabilidade em petróleo cru do composto  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  pois as amostras sofreram falência estrutural.
- i) As análises por difração de raios X das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  após um ano de imersão em petróleo indicam a conservação da estrutura perovskita complexa das cerâmicas, indicando que os compostos analisados não sofreram alteração estrutural.
- j) As micrografias das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  após imersão em petróleo mostram que não houve efeito destrutivo microestrutural nas amostras ou qualquer outro fenômeno que apontasse mudança na microestrutura das cerâmicas analisadas após contato com o petróleo.
- k) Os valores de microdureza das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  submersas em petróleo cru apresentaram um aumento de 9,4% e 12,13%. Esse aumento pode ser atribuído à impregnação do petróleo na superfície das amostras que, neste caso, agiu de forma positiva.
- l) A análise comparativa da superfície das amostras através da microscopia óptica antes e após imersão em petróleo cru mostram que as características

microestruturais das cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  permaneceram idênticas antes e após a submersão no petróleo cru.

m) Após os ensaios de estabilidade em petróleo cru, as cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  apresentaram-se inertes ao petróleo dentro das condições analisadas. Os resultados obtidos indicam que essas duas cerâmicas têm potencial para serem utilizadas como encapsulamento de sensores de temperatura em poços de extração de petróleo.

## 5.1 SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS

- a) Fabricar substratos com as cerâmicas  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  pelo processo de colagem de fita cerâmica.
- b) Fabricar sensores de temperatura utilizando esses substratos.
- c) Realizar ensaios de funcionamento desses sensores nas condições reais de poços de petróleo.

## 5.2 PUBLICAÇÕES

### a) TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTA INTERNACIONAL INDEXADA

LIMA, M.M., DOMINGUES, R. O, FERREIRA, R. A. S., YADAVA, Y. P. Production of  $\text{Ba}_2\text{AlNbO}_6$  ceramics and study of their stability in crude petroleum for the conservation of metallic sensing elements used in petroleum extraction. *Materials Research*, 2018.

### b) TRABALHOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTA INTERNACIONAL INDEXADA

DOMINGUES, R. O., DOMINGUES, R.O., SILVA, N.D.G, GOMES, N.L., FERREIRA, R.A.S., YADAVA, Y. P. Study of the stability of  $\text{Ca}_2\text{MgZrO}_6$  and  $\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  ceramics in crude petroleum and their comparison of potentiality for application as ceramic substrates for temperature sensors in petroleum industry. *Cerâmica*, 2019.

## c) TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

DOMINGUES, R.O.; Sousa, A. G. ; Padilha, M. B. ; FERREIRA, RICARDO ARTHUR SANGUINETTI ; YADAVA, YOGENDRA PRASAD; DOMINGUES, R. O. . PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Sr 2 AlZrO<sub>5,5</sub> CERAMICS TO ENCAPSULATE TEMPERATURE SENSORS IN THE PETROLEUM EXTRACTION INDUSTRY. In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 2017, Curitiba-PR. Proceedings of International Congress of Mechanical Engineering, 2017. v. Único. p. 1-6.

DOMINGUES, R.O.; SANGUINETTI FERREIRA, R.A. ; YADAVA, YOGENDRA PRASAD . Utilização de Cerâmica para Encapsulamento de Sensores de Temperatura na Indústria de Petróleo. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Anais de 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: ABCer, 2015. v. Único. p. 1816-1821.

DOMINGUES, R.O.; SOUSA, A. G. ; CARVALHO, M. F. ; DOMINGUES, R. O. ; SANGUINETTI FERREIRA, R.A. ; YADAVA, YOGENDRA PRASAD . STUDY OF THE STABILITY OF CA<sub>2</sub>ALZRO<sub>5,5</sub> CERAMICS IN CRUDE PETROLEUM AND PRODUCTION OF SUBSTRATES FOR TEMPERATURE SENSORS FOR PETROLEUM EXTRACTION INDUSTRY. In: 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 2015, Rio de Janeiro. Proceedings of COBEM 2015. Rio de Janeiro: ABCM, 2015. v. Único. p. 1-6.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. A. R.; LAPA, C. M.; SANGUINETTI FERREIRA, R. A. ; AGUIAR, J. A.; Da SILVA, C. L ; De SOUZA, D. P. F.; YADAVA, Y. P. . Production, sintering and microstructural characteristics of Ba<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub> ceramics. **Materials Science Forum**, v. 498, p. 523-528, 2005.

ARAÚJO, J. C. S. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inerte ao petróleo cru por processo de aspensão térmica para indústria petrolífera**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

ASHBY, M; SHERCLIFF, H; CEBON, D. **Materials engineering, science, processing and design**. London: Elsevier, 2007.

ASSIS, J. M. K. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos – SP, 2008.

BARROS, J. V. **Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica Ba<sub>2</sub>HoZrO<sub>5,5</sub> à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

BASU, B.; BALANI, K. **Advanced Structural Ceramics**. Hoboken, N. J.: John Wiley and Sons, 2011. p. 4-5

BELLEVILLE, M. *et al.* Energy autonomous sensor systems: towards a ubiquitous sensor technology. **Microelectronics Journal**, Londres, v. 41, n. 11, p. 740-745, 2010.

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

BRAGA, N. C. Escolhendo sensores de temperatura. **Revista Mecatrônica Atual**, 2008.

BRANDLE, C. D.; FRATELLO, V. J. Preparation of Perovskite Oxides for High T<sub>c</sub> Superconductor Substrates. **J. Mater. Res.**, v. 5, pp. 2160-2164, 1990.

C. Kuranaga, M. C. A. Nono, **Proc. of the Third International Latin-American Conference on Powder Technology**, Florianópolis, SC (2001) 661.

C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterials* 20, 1 (1999) 1. Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. (2000). **Transformation toughening in zirconia – containing**

**ceramics**. J Am Ceram Soc, Vol. 83, No 3, (Mar, 2000) pp. 461-487, ISSN 1551-2916.

CAHN R. W., HAASEN P., KRAMER E. J.. **Materials Science and Technology: Processing of Ceramics** v. 17, 1995. 424p

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ed. São Paulo: LTC, 2002.

CAMARGO, A. C. de. **Comparação das Características de Corpos de Alumina, a Verde e Após Sinterização, Obtidos pelos Processos de Prensagem Uniaxial, Prensagem Isostática e Prensagem Uniaxial e Isostática**. 1993. Dissertação. Universidade de São Paulo, Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1993.

CAMERINI, Rafael Vieira ; de Souza, Rodrigo Buchfink ; RODRIGUES, R. I. ; CAMERINI, C. S. ; Balzaretto, Naira Maria ; PEREIRA, A. S. Proteção Contra o Desgaste Por Que Usar Materiais Cerâmicos. **Cerâmica Industrial** (Impresso), v. 18, p. 42, 2013

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

CHANDLER, C. D.; ROGER, C.; HANPDEM-SMITH, M. J. Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 1205-1241, 1993.

CHIANG, Y.; BIRNIE D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics – **Principles for Ceramic Science and Engineering**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

CONSTANTINO, B. S. **Produção e estudo de estabilidade em petróleo cru do compósito cerâmico  $Al_2O_3 - ZrO_2 La_2O_3$  para aplicação como revestimento cerâmico depositado por aspersão térmica em matrizes metálicas**. 2017. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

COUTO, C. A. O. **Desenvolvimento de nanocompósitos de alumina-zircônia e de PEUAMM/PELBD reforçados com nanotubos de carbono para aplicação em blindagem híbrida de alto impacto**, 2018. Tese - Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, 2018.

DEBEIR, J. -C. e. a. **A Expansão do Sistema energético capitalista, Uma história da energia**. Ed. da UnB, Brasília. p. 169-206. 1993.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, T. **Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita**. *Matéria* (Rio de Janeiro). V13, n 3, p. 42- 45. Rio de Janeiro, 2008.

DOMINGUES, R. O ; FERREIRA, R. A. S. ; YADAVA, Y. P. . **The Usage of Ceramics in the Manufacture of the Lining of Temperature Sensors for the Oil Industry.** *Materials Science Forum* (Online), v. 820, p. 231-236, 2015.

DOMINGUES, R. O. **Análise Térmica em Vidros Fluorogermanatos Contendo Íons Terras Raras.** 2013. Dissertação ( Mestrado em Física Aplicada) - Universidade Federal, Rural de Pernambuco, 2013.

FARIAS, R. F. **Introdução à Química do Petróleo**, Rio de Janeiro, editora Ciência Moderna Ltda, 2008.

FELIX, P. C. G. **Estudo da viabilidade técnica da moldagem por injeção a baixas pressões de pó residual de granito.** Dissertação - Universidade Federal do Ceará. 2001.

FERREIRA, Doneivan F.; HONORATO, Nicolás. **Manual do operador de produção de petróleo e gás.** Campinas-SP: Komedi, 2011.

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

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; Echevarria, A. A corrosão e os agentes anticorrosivo. *Revista Virtual de Química*, Rio de Janeiro, 20 dez. 2013. p.294-303.

GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite – type compounds**, Pergamon Press, Budapeste, 1969. 206 p.

GARCIA, R. H. L. **Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido.** 2007. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, São Paulo, 2007.

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

GENTIL, V. Corrosão. 6.ed. Rio de Janeiro: **Livros técnicos e científicos**, 2011.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science.** 2ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GOMES, C.F. Argilas - **O Que São e Para Que Servem**, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1nd ed., pp.407-408, Lisboa, Aveiro, 1986.

GOMES, N. L. **Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

GRAEF, M.; MCHENRY, M. E. **Structure of Materials - An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry**, Cambridge University Press, New York (2012), p. 577-580.

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.

HEUER, A. H. Transformation toughening in ZrO<sub>2</sub>-containing ceramics. **JournalAm. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 10, p. 689-698, 1987.

HOSFORD, W. F. **Mechanical Behavior of Materials**. UK: Cambridge University Press, 2005. p. 324.

ICHINOSE, N.; Komeya, k.; Ogino, n.; Tsuge, a.; yokomizo, y. Introduction to Fine Ceramics, Applications in Engineering, Editora Waseda University, ed., pp. 7, Japan, 1997.

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica diferencial e calorimetria explanatória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

KHAN, H. **Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura**. PMI-2201.

KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.781 p.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. v.2. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1978.

LAPA, C. M. **Produção e Desenvolvimento de Cerâmicas Tungstato Perovskitas Complexas para Componentes Cerâmicos de Sensores de Temperatura de Poços de Petróleo**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

LAPA, C. M.; SANGUINETTI FERREIRA, R. A. ; AGUIAR, J. A. ; Da SILVA, C. L. ; De SOUZA, D. P. F. ; YADAVA, Y. P. . Sintering, microstructure and mechanical properties of Ba<sub>2</sub>HoWO<sub>6</sub> ceramics. **Materials Science Forum**, v. 498, p. 529-534, 2005.

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. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

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

LIMA, MARILAINE MOREIRA DE ; DOMINGUES, REBEKA OLIVEIRA; FERREIRA, Ricardo Artur Sanguinetti ; YADAVA, YOGENDRA PRASAD . Production of Ba<sub>2</sub>AlNbO<sub>6</sub> Ceramics and Study of their Stability in Crude Petroleum for the Conservation of Metallic Sensing Elements Used in Petroleum Extraction. **Materials Research**, v. 21, p. 1-11, 2018.

LIPTAK, B. G. **Intrument Engineer's Handbook: process measurment and analysis**. 4. ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, ISA 2003. v. 1.

MACARIO, L. R. **Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do BaMO<sub>3</sub>**. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, 2010.

MARCHI, J. **Estudo de Sinterização de Cerâmicas à base de Nitreto de Silício Utilizando-se com Aditivos Óxidos de Cério e Alumínio**. 1999. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1999.

MELO, F. C. L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 1989.

MEZZADRI, F. **Monitoramento de temperatura em turbina de motordiesel de locomotiva com sensor a fibra ótica**. 2012. Dissertação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2012.

MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 2004. Tese - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MUTSUDDY, BEEBAS C. **Ceramic Molding Injection**, 1a ed., London, Chapman & Hall. 1995.

NIESZ, D. E. **Processamento de Pós**. Cerâmica. v. 29, nº166, 1983, p. 297-304.

NORMAN, C.J.; JONES, S.L.; LEIGH, B.M. **The preparation of zirconia powders**. Trans. Brit. Ceram. Soc., v.85, p.173-174, 1986.

OHRING, M. **Engineering Materials Science**, 1nd ed., Editora Academic Press, Londres, 1992. 827 p.

OLIVEIRA, J. C. S. **Desenvolvimento e produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstatos para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA R.A.S.; YADAVA, Y. P. Production, Sintering and Mechanical Properties of  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$ , a New Complex Cubic Perovskite Ceramic. **Materials Science Forum** (Online), v. 727-728, p. 731-735, 2012.

OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA R.A.S.; YADAVA, Y. P. Sintering  $\text{Sr}_2\text{MgWO}_6$  Ceramic and their Reactivity to Petroleum. **Materials Science Forum** (Online), v. 798-799, p. 154-159, 2014.

OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA R.A.S.; YADAVA, Y. P.. Sintering of  $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6$  Ceramic and its Stability Test in Crude Petroleum. **Materials Science Forum** (Online), v. 820, p. 149-154, 2015.

OLIVEIRA, R. V. B., PINHEIRO, E. A., SOLDI, V., PIRES, A. T. N., FREDEL M. C. **Moldagem por Injeção de Pós Cerâmicos: Remoção da Parafina e do Polipropileno Utilizados como Veículo Orgânico**. Artigo Científico: Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 3, p. 150-155, 2004

ORTIZ-DIAZ, O.; RODRÍGUEZ, M. J. A.; FAJARDO, F.; LANDÍNEZ-TÉLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J. *Physica B* 398. 2007.

PADILHA, A. F.; JÚNIOR, F. S., **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**, Editora Associação Brasileira e Materiais - ABM, 2nd ed., São Paulo, 1996, cap. 5, pp. 48-62.

PADILHA, A.F. **Materiais e Engenharia - Microestrutura e Propriedades**, Editora Hemus, 1nd ed., São Paulo, 1997.

PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985.

PAPINI, C. J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula**. 2003. Dissertação - Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2003.

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

REED, J., **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, Editora John Wiley & Sons, 1nd ed., New York- USA, 1988.

RÊGO, S. A. B. C. **Desenvolvimento e produção de cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  reforçada com óxido de terras raras céria e lantânia para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

RIBEIRO M. J., António A.L. FERREIRA A. A. L., LABRINCHA J. A. Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. **Cerâmica Industrial**, 8 (1) Janeiro/Fevereiro, 2003.

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

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. New York: Academic Press, 1996.

ROCHA, C. D. **Estudo do Processamento da Alumina Visando Aplicação em Geometria Hemisférica**. 2011. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, 2011.

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

RUBIO, C; OTT, C; AMIEL, C; MORAL, D. I; TRAVERT, J; MARIEY, L. Sulfato/thiosulfato reducing bacteria characterization by FT-IR spectroscopy: A new approach to biocorrosion control. **Journal of Microbiological Methods**, Volume 64, Issue 3: 287-296. 2006.

RYSHKEWITCH, E. **Oxide ceramics: Physical chemistry and technology**. London: Academic Press, 1960.

SALLES, M. C. F. **Fabricação de Compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita**. 2008. Dissertação - Universidade Estadual de Minas Gerais, 2008.

SANTOS, A. M. **Efeito químico de aditivos em suspensões aquosas de magnésia para potenciais aplicações em concretos refratários**. 2015. Tese - Universidade Federal de São Carlos, 2015.

SANTOS, L. F. Perovskitas  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , **Suportadas em Alumina e Zircônia, Aplicadas à Combustão do Metano**. 2007. Dissertação - Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. São Carlos, SP.

SANTOS, R. C. **Utilização de redes neurais artificiais para determinar o tempo de resposta de sensores de temperatura do tipo RTD**. 2010. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

SHIGUE, C. Y. **Sensores de temperatura**. EEL-USP. Dep. eng. materiais. Apostila online. Disponível em: <<http://www.demar.eel.usp.br/eletronica/aulas/>>. 2006.

SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A. **A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização**, Vol. 44 (290), pág. 225235, 1998.

SILVA, C. C. G. **Estudos de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio**. 2000. Dissertação - São Paulo: IPEN, 2000.

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

SILVA, J.C; SANGUINETTI FERREIRA, R.A. ; YADAVA, Y.P. . Mechanical and Microstructural Characterization of  $AL_2O_3$  -  $ZrO_2$  Ceramic Composite Reinforced with Rare Earth Oxides ( $Y_2O_3$ ) for Inert Coating of Storage and Transport Systems of Crude Petroleum. **Materials Science Forum** (Online), v. 820, p. 213-217, 2015.

SILVA, N. D. G. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de hólmio para fabricação de revestimentos inertes em tanques metálicos da indústria petrolífera.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

SILVA, P. R. N. Emprego de Óxidos tipo Perovskita nas oxidações do Propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-41, 2004.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** 6ª Edição. São Paulo: Bookman Companhia Ed, 2009. 1056 p.

SOARES, C.G.; GABATOV, Y.; WANG, G. Corrosion wastage model for ship crude oil tanks. **Corrosion Science**. 50. p. 3095-3106, 2008.

SOARES, D. B. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica.** 2007. Dissertação - Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

SOUSA, A. G. **Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2013.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos.** Ed Edgard Blucher Ltda, 1982. p. 123-125.

STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics.** 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n 113.

SUZUKI, H. E; MATSUBARA, H. **Modeling of Microstructures in Liquid-Phase Sintered Ceramics**, JFCC-Review part 2, Vol. 11, 353-354pp, 1999.

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

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 (2001) - 2ª Edição. 2004.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciências dos materiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Editora Campus, pp. 153-156, 333, Rio de Janeiro - RJ, 1984

VIDELA, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2003.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco. 2013.

WEI, W-C., LIN, Y-P. Processing character of MgO partially stabilized zirconia (PSZ) in size grading prepared by injection molding, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, pp. 2107-2116. 1998.

WESSEL, J. K. **Handbook of Advanced Materials - Enabling New Designs**, Wiley-Interscience Publication, Hoboken, New Jersey, USA (2004), p. 65-74.

WIECKA, R., DUAILIBI, J. Extrusão em Cerâmica Vermelha: Princípios Básicos, Problemas e Soluções. **Cerâmica Industrial**, 18 (3) Maio/Junho, 2013.

WU, Z. G., ZHAO, Y. X., LIU, D. S., **The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, p. 127-132, 2004.

WYCKOFF, R.W.G. *Crystal structures*, v. 2, New York: Interscience, 1964.

X. Miao, S. Scheppokat, N. Claussen, M.V. Swain, Characterisation of an oxidised layer on reaction bonded mullite/zirconiac by indentation, **J. Eur. Ceram. Soc.** 18 (6) (1998) 653–659.

YADAVA, Y. P., MONTARROYOS, E., FERREIRA, J. M., AGUIAR, J. A. **Synthesis and study of the structural characteristics of a new complex perovskite oxide Sr<sub>2</sub>HoHfO<sub>5,5</sub> for its use as a substrate for YBCO superconducting films**, *Physica C*, 354: 444 – 8, 2001.

YOKOYAMA, M. **Obtenção e Caracterização de Compósitos e Nanocompósitos de Alumina-Diamante**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade São Francisco, Itatiba – SP, 2008.