



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE CERÂMICAS
PEROVSKITAS COMPLEXAS BASEADAS EM TUNGSTATOS PARA
ENCAPSULAMENTO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA
INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

JOSÉ CARLOS DA SILVA OLIVEIRA

Recife, 2013

JOSÉ CARLOS DA SILVA OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE CERÂMICAS
PEROVSKITAS COMPLEXAS BASEADAS EM TUNGSTATOS PARA
ENCAPSULAMENTO DE SENSORES DE TEMPERATURA PARA
INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Mecânica**. Linha de Pesquisa: Engenharia de Materiais e Fabricação.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife, 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB-4 / 1204

O48d Oliveira, José Carlos da Silva.

Desenvolvimento e produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstato para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera. / José Carlos da Silva Oliveira - Recife: O Autor, 2013.

xx, 96 folhas, il., color., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2013.

Inclui referências, listas de figuras, de tabelas e de símbolos, bem como trabalhos publicados pelo autor.

“DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE CERÂMICAS PEROVSKITAS COMPLEXAS
BASEADAS EM TUNGSTATOS PARA ENCAPSULAMENTO DE SENSORES DE
TEMPERATURA PARA INDÚSTRIA PETROLÍFERA”

JOSÉ CARLOS DA SILVA OLIVEIRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

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

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRIQUEZ GUERRERO
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE/DEMEC)

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO (UFPE/DEMEC)

Prof. Dr. RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE/DEMEC)

Prof. Dra. ANDRÉA DE SEIXAS (UFPE)

Prof. Dr. JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR (UFPE)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, que, com a plenitude de sua sabedoria, ofereceu-me a oportunidade de desenvolver esta tese.

Ao **Professor Doutor Yogendra Prasad Yadava**, orientador desta investigação, integrante do Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia e Geociências, da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Pesquisador do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, aqui registro minha eterna gratidão, pelo apoio e incentivo, pelas oportunidades e os valiosos ensinamentos.

À **Professora Doutora Andréa de Seixas**, do Corpo Docente da Pós-Graduação em Engenharia Cartográfica da UFPE, **Professores Doutores Oscar Olímpio de Araújo Filho** e **Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira**, do Corpo Docente da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, pelas relevantes contribuições dadas durante o Exame de Qualificação, Seminário e a Defesa de Tese.

Aos **Professores Doutores Severino Leopoldino Urtiga Filho, Cezar Henrique Gonzales** e **Paulo Roberto Maciel Lyra**, todos integrantes do Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, pelos ensinamentos e contribuições.

Aos meus Pais, **Maria Auxiliadora da Silva Oliveira** e **Arino Faria de Oliveira** (in memoriam), um agradecimento todo especial, resultantes dos incomensuráveis sacrifícios de vida, que ainda estão me possibilitando novos horizontes.

A minha extraordinária esposa **Farmacêutica-Bioquímica Maria Luíza Luzia Villarino de Oliveira**, pela compreensão nos momentos de ausência e incentivo.

As minhas queridas netas **Maria Luíza Vieira Villarino de Oliveira**, com nascimento previsto para abril de 2014, e **Manuela de Aguiar Martins Villarino de Oliveira**, neto **Artur de Aguiar Martins Villarino de Oliveira**, filhos **Luiz Antônio Felix Villarino de Oliveira**, **Fernando Antônio Villarino de Oliveira** e **Alexandre Antônio Villarino de Oliveira**, noras **Fernanda Luíza Vieira Villarino** e **Flávia de**

Aguiar Martins Villarino, por serem todos motivadores para os enfrentamentos dos meus desafios.

Ao **Professor Doutor Carlos Magno Muniz e Silva**, Chefe do Departamento Engenharia de Minas da UFPE, pelo incentivo, amizade, disponibilização dos meios materiais e eletrônicos, que levaram a realização desta tese.

Aos **Professores Doutores Pedro Luiz Guzzo e Carlos Adolpho M. Baltar**, pela realização das análises térmicas, difração de raios-x e granulometria, as quais foram executadas com eficiência por **Alan Anderson de A. Tino**, aluno do Curso de Graduação em Engenharia de Minas da UFPE e pelo Técnico de Laboratório **Marcelo Francisco Gomes**, do Departamento de Engenharia de Minas.

Ao **Professor Doutor Júlio César de Souza**, do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, pela disponibilização dos materiais, estufa e a balança hidráulica do Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da UFPE, os quais foram utilizados para os ensaios de densidade.

Aos **Professores Doutores Márcio Luiz de Siqueira Campos e Áureo Octávio Del Vecchio Machado**, **Professores Mestres Cláudio de Castro, Robson Ribeiro de Lima e Marinésio Pinheiro**, além de **Luciano José Bastos Coelho da Silva**, Secretário Administrativo do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, pelo incentivo e amizade.

Ao **Professor Doutor Rômulo Simões Angélica**, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará-UFPA, pelas análises de difração de raios-x e refinamento de fases Rietveld.

Aos funcionários técnicos **Sérgio Santos** e a **Tarcyla de A. Gomes** pela execução das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x, respectivamente, as quais foram realizadas no Departamento de Física da UFPE.

À **Janaína André Cirino e Ivaldo Dantas de França**, do Laboratório de Microscopia Óptica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, pelo embutimento das amostras e pelas análises de microdureza e microscopia óptica.

Aos alunos de Iniciação Científica do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, **Marilene M. Lima** e **Felipe M. Barros**, por ter nos auxiliado nos experimentos, preparação dos corpos de prova, ensaios de sinterização e medidas de microdurezas Vickers.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, **Roberto Aécio**, **Alexandre Douglas**, **Sheila Rêgo**, **Germanya D’Garcia** e **Orlando Rocha**, pelos momentos de estudo em conjunto, descontração, amizade, motivação e tensões compartilhadas.

RESUMO

Esta investigação teve como principal objetivo o desenvolvimento e a produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstatos para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera. Os reagentes selecionados CaO, MgO, NiO, SrCO₃ e WO₃ foram tomados em quantidades estequiométricas para preparação de quatro diferentes sínteses. Estas sínteses foram homogeneizadas, compactadas e calcinadas em 1200 °C. Os corpos calcinados foram fragmentados, homogeneizados e analisados por difração de raios-x. Na confirmação das estruturas perovskitas, novas sínteses foram preparadas, compactadas e calcinadas. Os corpos calcinados foram, separadamente, fragmentados num moinho de bolas. As partículas moídas foram homogeneizadas, compactadas e sinterizadas nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C, para obtenção das cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆, Sr₂MgWO₆ e Sr₂NiWO₆. Os reagentes foram caracterizados por composição química, distribuição dos tamanhos das partículas e área da superfície específica. Os corpos calcinados foram caracterizados por difração de raios-x e análise térmica, enquanto o petróleo por cromatografia. As propriedades dos corpos sinterizados foram avaliadas por microdureza Vickers, densidade, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x com refinamento Rietvelt. A sinterização da cerâmica Sr₂NiWO₆ foi tênue, devido, possivelmente, a prevalência da coalescência sobre a densificação. As cerâmicas com melhores densificações foram selecionadas para os ensaios de estabilidade em petróleo. Os ensaios de submersão em petróleo foram realizados nas seguintes condições: 60 e 180 dias, 25 °C e 1 atm; 30 dias, 100 °C e 1 atm. Os estudos de estabilidade mostraram que as cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆, sinterizadas em 1250, 1300 e 1300 °C, respectivamente, são inertes ao petróleo, tendo potencial para serem utilizadas na indústria petrolífera, especialmente no encapsulamento de componentes de sensores de temperatura.

Palavras chaves: produção e caracterização, Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆, Sr₂MgWO₆, Sr₂NiWO₆, estabilidade em petróleo bruto.

ABSTRACT

This research had as main objective the development and production of complex perovskite-type oxide ceramics based on tungstates for encapsulation of temperature sensors for petroleum industry. Selected reagents CaO, MgO, NiO, SrCO₃ and WO₃, respectively, were taken in stoichiometric amounts for the preparation of four different syntheses. These syntheses were homogenized, compacted and calcined at 1200 °C. The calcined bodies were fragmented, homogenized and analyzed by x-ray diffraction. In confirmation of formation of complex perovskite structures, new syntheses were prepared, compacted and calcined. The calcined bodies were fragmented in a ball mill, separately. The grinded materials were homogenized, compacted and sintered at temperatures of 1250, 1300 and 1350 °C to obtain the sintered ceramics Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆, Sr₂MgWO₆, and Sr₂NiWO₆. Reagents were characterized by chemical composition, size distribution and specific surface area, the calcined bodies by x-ray diffraction and thermal analysis and the petroleum by chromatography. The properties of the sintered bodies were evaluated by Vickers microhardness, density, scanning electron microscopy and x-ray diffraction with Rietvelt refinement. The sintering of ceramics Sr₂NiWO₆ was tenuous, possibly due to the prevalence of coalescence on the densification. The ceramics with better densification were selected for stability testing in petroleum. Tests of submersion in petroleum were conducted under the following conditions: 60 to 180 days, 25 °C and 1 atm, 30 days, 100 °C and 1 atm. Stability studies showed that the Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ and Sr₂MgWO₆ ceramics, sintered at 1250, 1300, and 1300 °C, respectively, are inert to petroleum, having potential to be used, especially in the encapsulation of temperature sensors in the petroleum industry.

Keywords: production and characterization, Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆, Sr₂MgWO₆, Sr₂NiWO₆, stability in crude petroleum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Cronologia dos materiais durante a Pré-História.	6
Figura 2.2 – Classificação dos materiais pela composição química.	7
Figura 2.3 – Classificação dos materiais pela microestrutura.	7
Figura 2.4 – Classificação das cerâmicas.	8
Figura 2.5 – Ligação iônica e a diferença de eletronegatividade.	11
Figura 2.6 – Diagrama dos orbitais moleculares da molécula H ₂	12
Figura 2.7 – Mineral perovskita (CaTiO ₃).	13
Figura 2.8 – Estrutura atômica do mineral perovskita (CaTiO ₃).	14
Figura 2.9 – (a) Célula unitária ABO ₃ ; (b) Cristalito com oito células unitárias.	16
Figura 2.10 – Transporte de massa na sinterização em estado sólido.	22
Figura 2.11 – Efeitos da sinterização no crescimento do grão e densificação.	24
Figura 2.12 – MEV do pescoço entre as partículas de Cu (esquerda) e Ni (direita).	28
Figura 2.13 – Estágio de adesão.	29
Figura 2.14 – Estágio de densificação.	30
Figura 2.15 – Crescimento do grão.	31
Figura 2.16 – Características microestruturais de uma cerâmica policristalina.	32
Figura 2.17 – Microestruturas: a) esquemática e; b) microscópica.	33
Figura 2.18 – Efeito da porosidade na condutividade elétrica.	34
Figura 2.19 – Exploração de petróleo no mar.	38
Figura 3.1 – (a) Matriz metálica; (b) Prensa hidráulica uniaxial (Ribeiro 15 ton).	41
Figura 3.2 – Forno mufla (Jung, LF-0214).	42
Figura 3.3 – Ciclo térmico da calcinação.	42
Figura 3.4 – Fluxograma de preparação dos materiais para calcinação.	44
Figura 3.5 – Moinho cilíndrico de bolas (Marconi).	45
Figura 3.6 – Fragmento de cerâmica em resina.	46
Figura 3.7 – Politriz (Arotec, APL4).	46
Figura 3.8 – Fluxograma de preparação dos materiais para sinterização.	47
Figura 3.9 – Analisador granulométrico a laser (Malvern, Mastersizer 2000).	48
Figura 3.10 – Aparelho termoanalítico (BP Engenharia, RB 3000-20).	49
Figura 3.11 – Difrátômetro de raios-x (Siemens, D 5000).	50
Figura 3.12 – Microdurômetro Vickers (Shimadzu, HMV-2).	51
Figura 3.13 – Balança com dispositivo hidrostático (Marconi, AS 500C).	52

Figura 3.14 – Microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSM 6460).	54
Figura 3.15 – Microscópio óptico (Olympus, BX51M).	54
Figura 4.1 – Distribuição dos tamanhos das partículas das sínteses (S-1 a S-4).	56
Figura 4.2 – Os tamanhos d_{10} , d_{50} e d_{90} das sínteses (S-1 a S-4).	57
Figura 4.3 – Área da superfície específica das sínteses (S-1 a S-4).	57
Figura 4.4 – TG e DTG da síntese S-1.	58
Figura 4.5 – TG e DTA da síntese S-1.	59
Figura 4.6 – TG e DTG da síntese S-2.	59
Figura 4.7 – TG e DTA da síntese S-2.	60
Figura 4.8 – TG e DTG da síntese S-3.	61
Figura 4.9 – TG e DTA da síntese S-3.	61
Figura 4.10 – TG e a DTG da síntese S-4.	62
Figura 4.11 – TG e DTA da síntese S-4.	63
Figura 4.12 – DRX do pó calcinado preparado com S-1.	65
Figura 4.13 – DRX do pó calcinado preparado com S-2.	66
Figura 4.14 – DRX do pó calcinado preparado com S-3.	66
Figura 4.15 – DRX do pó calcinado preparado com S-4.	67
Figura 4.16 – Falência estrutural de compactados verdes com CaO.	68
Figura 4.17 – Resíduos nos suportes após a sinterização de M-1.	68
Figura 4.18 – Retração linear média dos materiais M-1 a M-4.	69
Figura 4.19 – Microdurezas Vickers dos materiais M-1, M-2 e M-3.	70
Figura 4.20 – Densidades dos materiais M-1, M-2 e M-3 com a temperatura.	70
Figura 4.21 – Micrografias do material M-1 sinterizado em 1250 °C.	71
Figura 4.22 – Micrografias do material M-1 sinterizado em 1300 °C.	72
Figura 4.23 – Micrografias do material M-1 sinterizado em 1350 °C.	72
Figura 4.24 – Microanálise de um cristal do material M-1 sinterizado em 1350 °C. ...	73
Figura 4.25 – Micrografias do material M-2 sinterizado em 1250 °C.	74
Figura 4.26 – Micrografias do material M-2 sinterizado em 1300 °C.	75
Figura 4.27 – Micrografias do material M-2 sinterizado em 1350 °C.	75
Figura 4.28 – Micrografias do material M-3 sinterizado em 1250 °C.	76
Figura 4.29 – Micrografias do material M-3 sinterizado em 1300 °C.	77
Figura 4.30 – Micrografias do material M-3 sinterizado em 1350 °C.	77
Figura 4.31 – DRX do pó do material M-1 (sinterizado em 1250 °C).	78
Figura 4.32 – DRX do material do pó de M-2 (sinterizado em 1300 °C).	79

Figura 4.33 – DRX do material do pó de M-3 (sinterizado em 1300 °C).	80
Figura 4.34 – Microscopia óptica (200X) dos materiais submersos ao petróleo.	82
Figura 4.35 – DRX do material M-1 após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.	83
Figura 4.36 – DRX do material M-2 após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.	84
Figura 4.37 – DRX do material M-3 após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Nomenclatura para as sínteses e os materiais.	55
Tabela 4.2 – Composição química dos reagentes.....	55
Tabela 4.3 – Sumário dos eventos térmicos das sínteses.....	63
Tabela 4.4 – Cromatografia do petróleo bruto.	64
Tabela 4.5 – Materiais selecionados para os ensaios de estabilidade.	80
Tabela 4.6 – Densificação dos materiais selecionados.	81

LISTA DE SÍMBOLOS

A.C.	antes de Cristo
E_0	energia de rede ou ligação entre dois íons isolados
Z^+	valência do cátion
Z^-	valência do ânion
e	carga do elétron
ϵ_0	permissividade no vácuo
π	3,14159...(pi)
r_0	distância entre dois íons
A	constante de Madalung
n	expoente de Born
N_A	número de Avogrado
$\Delta_{latt}U$	energia de rede
k	constante
v	número de íons
r^+	raio iônico do cátion
r^-	raio iônico do ânion
X_A	eletronegatividade do elemento metálico
X_B	eletronegatividade do elemento não metálico
exp	$e = 2,71828...$ (base dos logaritmos naturais)
\hat{H}	operador matemático Hamiltoniano
ψ	função de onda
E	energia de todas as ondas
TLV	Teoria das Ligações de Valência
TOM	Teoria dos Orbitais Moleculares
σ	orbital molecular ligante
σ^*	orbital molecular antiligante
J	fluxo de difusão
dM/dt	massa de átomos que atravessa uma certa área no tempo dt
A'	área perpendicular a direção do fluxo num sólido
D_{xx}	coeficiente de difusão na direção x
D_{yy}	coeficiente de difusão na direção y

D_{zz}	coeficiente de difusão na direção z
$\partial C/\partial x$	gradiente de concentração na direção x
$\partial C/\partial y$	gradiente de concentração na direção y
$\partial C/\partial z$	gradiente de concentração na direção z
D	coeficiente de difusão numa certa direção
D_0	constante
Q_d	energia de ativação para difusão
R	constante dos gases
T	temperatura absoluta
ΔG	variação de energia livre total do sistema
ΔG_s	variação da energia interfacial
ΔG_i	variação de energia devido aos outros processos
W	energia do sistema
W_s	energia associada a redução da área interfacial das partículas
W_v	energia envolvida no aumento dos volumes das partículas
γ	energia interfacial
ΔS	variação da superfície da interface sólido-gás
ΔV	variação dos volumes das partículas
ΔP	variação de pressão entre os dois lados da interface sólido-gás
R_1 e R_2	raios principais de curvatura das interfaces
C_0 e C	concentrações de vacâncias nas interfaces
M	volume molar das vacâncias
T'	tensão superficial
r_1	raio das partículas de cobre antes da sinterização
r_2	raio das partículas de níquel antes da sinterização
r'_1	raio das partículas cobre após a sinterização
r'_2	raio das partículas níquel após a sinterização
$Yn_1(Z)$	função da curva do pescoço ao lado do cobre
$Yn_2(Z)$	função da curva do pescoço ao lado do níquel
$Ys_1(Z)$	função da curva da partícula de cobre
$Ys_2(Z)$	função da curva da partícula de níquel
Zi_1	distância do centro das duas partículas ao ponto de contato entre o pescoço e a superfície das partículas ao lado do cobre

Zi_2	distância do centro das duas partículas ao ponto de contato entre o pescoço e a superfície das partículas ao lado do níquel
ρ_1	raio de curvatura do pescoço ao lado do cobre
ρ_2	raio de curvatura do pescoço ao lado do níquel
ΔL	decréscimo da distância entre os centros de cada partícula
a	parâmetro de rede (comprimento axial x da célula unitária)
b	parâmetro de rede (comprimento axial y da célula unitária)
c	parâmetro de rede (comprimento axial z da célula unitária)
β	parâmetro de rede (ângulo entre x e z da célula unitária)
Å	angstrom
MEV	microscopia ou microscópio eletrônico por varredura
DRX	difração de raios-x
Δ	densidade do petróleo em relação à água, ambos a 60 °F
HV	microdureza Vickers
R_{LM}	retração linear média
D	diâmetro do corpo de prova compactado (3,0 cm)
D_f	diâmetro da pastilha sinterizada em 1350 °C.
PI	perda por ignição
d_{10}	abertura que retém 10 % em volume das partículas
d_{50}	abertura que retém 50 % em volume das partículas
d_{90}	abertura que retém 90 % em volume das partículas
ρ_c	densidade dos materiais cerâmicos na temperatura ambiente
$\rho_{\text{água}}$	densidade da água destilada na temperatura ambiente
M_{ar}	massa dos corpos cerâmicos imersos no ar
$M_{\text{úmida}}$	massa das cerâmicas com os poros preenchidos com a água
M_{aparente}	massa das cerâmicas colocadas na cesta metálica submersa em água destilada na temperatura ambiente

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
SUMÁRIO.....	xvi

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVO GERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

2.1. IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS	5
2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS.....	6
2.3. CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS	7
2.3.1. Cerâmica tradicional.....	8
2.3.2. Cerâmica avançada.....	8
2.4. LIGAÇÕES QUÍMICAS.....	8
2.4.1. Ligação iônica	9
2.4.2. Ligação covalente	11
2.5. ESTRUTURA ATÔMICA.....	13
2.5.1. Mineral perovskita	13
2.5.2. Cerâmica perovskita.....	14
2.5.3. Tipos de cerâmica perovskita	14
2.5.4. Cerâmica perovskita simples.....	15
2.5.5. Cerâmica perovskita complexa.....	17
2.6. DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	17

2.6.1. Conceito	17
2.6.2. Mecanismos	18
2.6.3. Fluxo de difusão	18
2.7. TECNOLOGIA DO PÓ	19
2.7.1. Breve histórico.....	19
2.7.2. Sinterização	20
2.7.3. Tipos de sinterização.....	20
2.7.4. Energia térmica da sinterização	21
2.7.5. Vantagens e desvantagens da sinterização	21
2.7.6. Mecanismos de sinterização	22
2.7.7. Aspectos relevantes da sinterização	23
2.7.8. Energia livre	23
2.7.9. Tipos de forças motrizes	24
2.7.10. Teoria da sinterização	25
2.7.11. Sistemas monofásicos.....	26
2.7.12. Sistemas multicomponentes	28
2.8. MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS	32
2.9. ESTADO DA ARTE DAS CERÂMICAS BASEADAS EM TUNGSTATOS	34
2.10. CORROSIVIDADE DO PETRÓLEO	37
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. MATERIAIS PARA CALCINAÇÃO	40
3.1.1. Seleção dos reagentes.....	40
3.1.2. Sínteses dos reagentes	40
3.1.3. Homogeneização das sínteses.....	41
3.1.4. Preparação dos compactados para calcinação	41
3.1.5. Calcinação dos compactados verdes	41
3.1.6. Fragmentação das pastilhas calcinadas	43

3.1.7. Homogeneização dos pós das pastilhas calcinadas	43
3.1.8. Difração de raios-x dos pós das pastilhas calcinadas.....	43
3.1.9. Fluxograma de preparação dos materiais para calcinação	43
3.2. MATERIAIS PARA SINTERIZAÇÃO.....	43
3.2.1. Síntese, homogeneização, compactado verde e calcinação.....	43
3.2.2. Moagem dos corpos calcinados	44
3.2.3. Preparação dos compactados verdes para sinterização.....	45
3.2.4. Sinterização dos compactados verdes	45
3.2.5. Embutimento dos fragmentos em resina	45
3.2.6. Polimento dos materiais	46
3.2.7. Fluxograma de preparação dos materiais para sinterização.....	46
3.3. MÉTODOS EMPREGADOS	48
3.3.1. Composição química	48
3.3.2. Distribuição dos tamanhos das partículas	48
3.3.3. Área da superfície específica	48
3.3.4. Análise térmica.....	49
3.3.5. Retração linear média	49
3.3.6. Difração de raios-x	50
3.3.7. Microdureza Vickers	51
3.3.8. Densidade	51
3.3.9. Cromatografia do petróleo.....	53
3.3.10. Estabilidade dos materiais.....	53
3.3.11. Microscopia eletrônica de varredura	53
3.3.12. Microanálise por energia dispersiva	54
3.3.13. Microscopia óptica.....	54

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. NOMENCLATURA.....	55
------------------------	----

4.2. CARACTERIZAÇÃO	55
4.2.1. Composição química dos reagentes.....	55
4.2.2. Distribuição do tamanho das partículas das sínteses	56
4.2.3. Área da superfície específica das sínteses.....	57
4.2.4. Análise térmica da síntese S-1	58
4.2.5. Análise térmica da síntese S-2	59
4.2.6. Análise térmica da síntese S-3	60
4.2.7. Análise térmica da síntese S-4	62
4.2.8. Estudo comparativo dos eventos térmicos	63
4.2.9. Cromatografia do petróleo bruto	64
4.3. MATERIAIS CALCINADOS	64
4.3.1. Difração de raios-x do pó calcinado (S-1).....	64
4.3.2. Difração de raios-x do pó calcinado (S-2).....	65
4.3.3. Difração de raios-x do pó calcinado (S-3).....	65
4.3.4. Difração de raios-x do pó calcinado (S-4).....	67
4.4. MATERIAIS SINTERIZADOS	67
4.4.1. Efeito do óxido de cálcio (CaO)	67
4.4.2. Resíduos de materiais nos suportes.....	68
4.4.3. Retração linear média	69
4.4.4. Microdureza Vickers dos materiais	69
4.4.5. Densidade dos materiais	70
4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura do material M-1	71
4.4.7. Microanálise por energia dispersiva	73
4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura do material M-2	74
4.4.9. Microscopia eletrônica de varredura do material M-3	76
4.4.10. Difração de raios-x do pó de M-1 com refinamento Rietvelt	77
4.4.11. Difração de raios-x do pó de M-2 com refinamento Rietvelt	78

4.4.12. Difração de raios-x do pó de M-3 com refinamento Rietvelt	79
4.4.13. Seleção dos materiais	80
4.4.14. Estudo da estabilidade pela microscopia óptica	81
4.4.15. Estudo da estabilidade pela difração de raios-x.....	82

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

REFERÊNCIAS

TRABALHOS PUBLICADOS

PERIÓDICO INTERNACIONAL	95
PERIÓDICO INTERNACIONAL (submetidos)	95
TRABALHO COMPLETO (Anais Eventos Internacionais)	95
TRABALHO COMPLETO (Anais Eventos Nacionais).....	95

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O petróleo é uma matéria-prima de grande importância para a sociedade, porque dele se pode extrair uma vasta quantidade de produtos, destacando-se a gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante, combustível para aviação, gás liquefeito do petróleo (GLP), solvente, nafta, parafina, gás natural, plástico, asfalto, polietileno (PVC), coque, borracha, querosene, entre outros.

Nos poços de extração do petróleo, os sensores são empregados para fazer o monitoramento dos parâmetros de interesse, como, por exemplo, a temperatura. No entanto, o petróleo é uma substância corrosiva quando em contato com os materiais metálicos e suas ligas. Isto se deve a certos hidrocarbonetos e as várias impurezas presentes no petróleo (ROPITAL, 2010).

Na utilização dos sensores, os elementos sensíveis ficam submetidos às altas temperaturas e ao ambiente quimicamente agressivo dos poços de petróleo. Isto não só afeta a precisão dos resultados, como também reduz a vida útil destes aparelhos. Uma solução tecnológica para este problema é fazer o encapsulamento dos elementos sensores com um material que, ao mesmo tempo, seja inerte ao petróleo e suporte as elevadas temperaturas.

Os materiais cerâmicos avançados figuram como alternativas de múltiplas aplicações, especialmente para uso em elevadas temperaturas. Os exemplos típicos são os catalisadores, eletrodos para células de combustível de óxido sólido, entre outros. Nos últimos anos, as cerâmicas perovskitas simples e complexas têm sido apontadas na literatura como materiais apropriados para todas essas finalidades (LEPE et al., 2005; YADAVA et al., 2012).

Trabalhos realizados nas décadas de 50 e 60 identificaram um grande grupo de materiais que possuem estrutura tipo perovskita simples (ABO_3) ou com pequena distorção dela, as quais são denominadas de perovskitas complexas (GALASSO et al., 1959; ROY, 1954).

As perovskitas complexas têm, geralmente, a fórmula $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$ e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita primitiva. Em função do aumento da complexidade da célula unitária, nestes sistemas, é possível se produzir uma vasta quantidade de materiais, que apresentam uma progressão contínua dos parâmetros de rede (GALASSO et al., 1961; LEE; RAINFORTH, 1994).

Os sensores são dispositivos eletrônicos usados para monitorar as propriedades físicas e químicas de várias substâncias, participando do controle dos processos industriais. A sua função é captar a energia associada à informação e operar como transdutores, convertendo numa forma de energia de fácil processamento. Dentre estas, podem-se citar a energia elétrica, térmica, magnética, mecânica e a radiante. Os aspectos como o controle de qualidade, a segurança e o meio ambiente são os mais beneficiados com o emprego dos sensores (LANTTO et al., 2004; FONTANA; FILHO, 2011).

As principais tecnologias de sensores empregadas atualmente são: os detectores de temperaturas por resistência, que trabalham numa grande faixa de temperatura, assegurando estabilidade e linearidade; termopares, que são menores, robustos e com pequeno tempo de resposta; termistores, cujas características são a alta resistência e sensibilidade num pequeno tamanho. Os últimos são materiais semicondutores sensíveis às mudanças de temperatura e podem ter um coeficiente de resistência à temperatura negativa ou positiva (KALSI, 2012).

O ítrio, por exemplo, tem alto ponto de fusão e boa estabilidade. Quando não dopado mostra boa sensibilidade à temperatura, mas apresenta um problema de envelhecimento (isto é, aumento da resistência com o tempo), o qual não está associado a mudanças químicas ou estruturais significativas. Existem indicativos de que a sinterização estabilize as características eletrônicas das cerâmicas, que apresentam respostas elétricas independente do tempo de recozimento, de modo que modificações adicionais na densificação e microestrutura não afetem a condutividade do material (SAHNER et al., 2005).

O desempenho de um sensor requer uma compreensão dos processos de transporte através dos contornos de grão do elemento de detecção e em relação ao eletrodo, controlando efeitos de dopagem. A precisão dos sensores de altas temperaturas, por exemplo, está intimamente relacionada ao material usado de isolamento do mecanismo sensor (VENTE et al., 2006).

A condutividade elétrica de materiais isolantes é fortemente afetada por impurezas, como sílica e óxido de ferro, que são bastante comuns. Este último apresenta baixa resistência, de apenas poucos ohms a 1000 °C, o que pode afetar fortemente a resposta elétrica do material isolante, que tipicamente possui resistência da ordem de $M\Omega$, por exemplo, causando um efeito de curto-circuito quando uma camada contínua circundando a matriz dos grãos é formada, provendo

caminhos interconectados para a condução da eletricidade. A impureza age como um doador, reduzindo, assim, a resistência da fase isolante em altas temperaturas (VENTE et al., 2006).

Hoje existe uma exigência por materiais e sistemas confiáveis para operação em ambientes, onde as condições são bastante adversas, como na indústria petrolífera. Portanto, é de suma importância que estes dispositivos apresentem comportamento estável e inerte nestas condições de trabalho.

Os sensores de temperatura do tipo Detectores de Temperatura por Resistência (DTR) mostram-se adequados a indústria do petróleo, devido a sua elevada acuidade em grande faixa de temperatura de – 200 a 650 °C. Normalmente, estes sensores são construídos com metais (Au, Pt, Nb, entre outros.) como elementos detectores de temperatura. Tais sensores são comercializados a preços exorbitantes no mercado internacional (KALSI, 2012).

Os materiais cerâmicos eletrônicos são apropriados para uma grande variedade de aplicações de detecção. Embora exista uma considerável atividade no desenvolvimento de novas tecnologias de sensores, a funcionalidade de cada um dos elementos e dos componentes não é bem compreendida (AGUIAR et al., 2005).

No caso particular de materiais cerâmicos, as informações a cerca de caracterização morfológica, estrutural e química ainda são incipientes. Isto ressalta a importância de estudos detalhados de investigação de efeitos micro e nanoestruturais que controlem o comportamento de detecção dos materiais, permitindo o desenvolvimento de novos modelos.

1.1. OBJETIVO GERAL

Esta tese teve como objetivo geral o desenvolvimento e a produção de quatro cerâmicas com estruturas perovskitas complexas baseadas em tungstatos para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria do petróleo.

A estrutura perovskita desejada é do tipo A_2MWO_6 . O sítio A será ocupado pelo cálcio (Ca) ou estrôncio (Sr) e B pelo magnésio (Mg) ou níquel (Ni). O tungstênio (W) e o oxigênio (O) são os átomos que complementam a estrutura dos materiais, os quais serão produzidos pela tecnologia da sinterização em estado sólido.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta tese foram os seguintes:

- a) selecionar e combinar os reagentes para o desenvolvimento e produção das cerâmicas perovskitas complexas;
- b) caracterizar os materiais empregados por distribuição de tamanho, área da superfície específica, difração de raios-x, análise térmica e cromatografia;
- c) estudar o comportamento da sinterização, microestrutura, densificação e as propriedades mecânicas dos produtos cerâmicos A_2MWO_6 ;
- d) estudar a estabilidade das cerâmicas A_2MWO_6 em ambiente de emulsão extraído de um poço de petróleo para diversas condições de tempo e temperatura.

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

2.1. IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS

Nos primórdios, os seres humanos tiveram as suas necessidades supridas com a caça de animais, meios de proteção contra as condições climáticas e a conquista de novos territórios. Na busca pela sobrevivência, os primitivos tiveram que lidar com os materiais para desenvolverem suas próprias ferramentas e artefatos. Desde então, as civilizações foram associadas com o nível de conhecimento que detinham sobre os materiais (NAVARRO, 2006).

No período inicial da Pré-História, conhecido como Idade da Pedra, ocorrido entre 600 a 14,6 mil anos A.C., os seres humanos eram, essencialmente, nômades, pois dependiam dos recursos naturais da localidade. Os primeiros artefatos e ferramentas foram produzidos com madeiras, ossos e rochas, para auxiliar na busca por alimentos e captura de animais (NAVARRO, 2006).

No segundo período, denominado de Idade da Argila, ocorrido entre 14,6 e 4,5 mil anos A.C., os homens passaram a ser sedentários, vivendo em locais com boa disponibilidade de água. A evolução desta civilização veio com a criação de animais e o manejo da terra. O armazenamento e preparação dos alimentos passaram a ser necessários, sendo isto possível graças à fabricação de materiais que se originaram com as artes cerâmicas, empregando-se a matéria-prima argila, disponível em abundância na crosta terrestre (NAVARRO, 2006).

No terceiro período, ocorrido entre 4,5 mil até 586 anos A.C., consagrado a Idade dos Metais, tais como o cobre, bronze e ferro, o homem desenvolveu a técnica de fundição, que possibilitou a produção de armamentos e utensílios com propriedades mais nobres do que os anteriormente mencionados, além da obtenção de objetos com formas mais diversificadas. A Figura 2.1 ilustra a cronologia dos materiais durante a Pré-História (NAVARRO, 2006).

No período seguinte a Pré-História, entre a Idade dos Metais (586 A.C.) e a Era Moderna (1.918 D.C.), foram descobertos novos materiais, tais como aço, plásticos, níquel, titânio, entre tantos outros, embora a grande luta dos povos fosse por imposição de poder, religião e cultura (NAVARRO, 2006; NAVARRO, 2008).

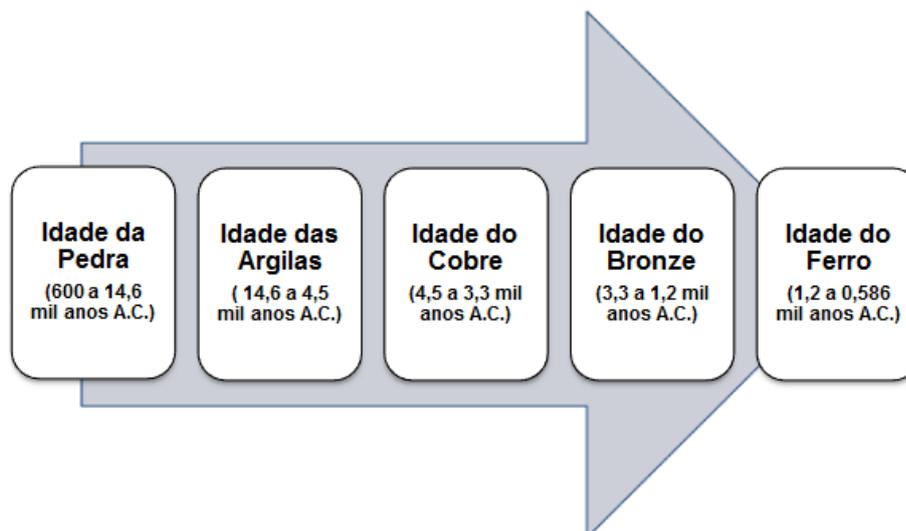


Figura 2.1 – Cronologia dos materiais durante a Pré-História.

Fonte: adaptada de Stevanovic (1997)¹ apud Navarro (2006).

Na Era Moderna, de 1918 em diante, novos materiais continuaram surgindo, notadamente, nas áreas da cerâmica avançada, polímero, compósito e nanotecnologia, os quais estão contribuindo para os grandes avanços observados nas áreas da informática (*chips* para computadores), transporte terrestre (motores, sensores, peças mais leves e resistentes), transporte espacial (revestimentos de foguetes e satélites) e na eletrônica (transistor, circuitos integrados).

Em suma, os materiais são de grande importância para humanidade, não apenas como suprimento de suas necessidades cotidianas, mas, também, pela capacidade de promoverem as grandes revoluções tecnológicas. Para Dobrzanski (2006), o desenvolvimento da Engenharia dos Materiais continuará sendo determinante para ampliar a qualidade de vida das sociedades contemporâneas.

2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

A classificação mais comumente adotada para os materiais é aquela que leva em consideração a composição química e microestrutura.

Em função da composição química, são classificados em metais, cerâmicas, polímeros e compósitos (Figura 2.2). Essencialmente, os metais são formados por elementos metálicos, os polímeros por carbono e hidrogênio e cerâmicas por metais

¹STEVANOVIC, M. J. *Anthropological Archaeology*, 16 (1997), p. 334-395.

e não metais. Os compósitos resultam da combinação dos metais, cerâmicas e polímeros, para a obtenção dos materiais com propriedades intermediárias.

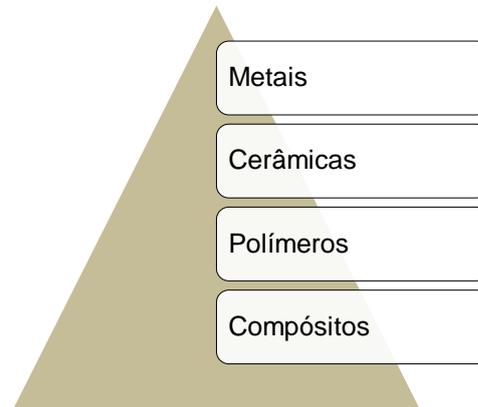


Figura 2.2 – Classificação dos materiais pela composição química.

Em função da microestrutura, os materiais são classificados em cristalinos e amorfos (Figura 2.3). Os cristalinos podem ser mono ou policristalinos, quando formados por um único cristal ou vários cristais, respectivamente (IMANAKA, 2012).

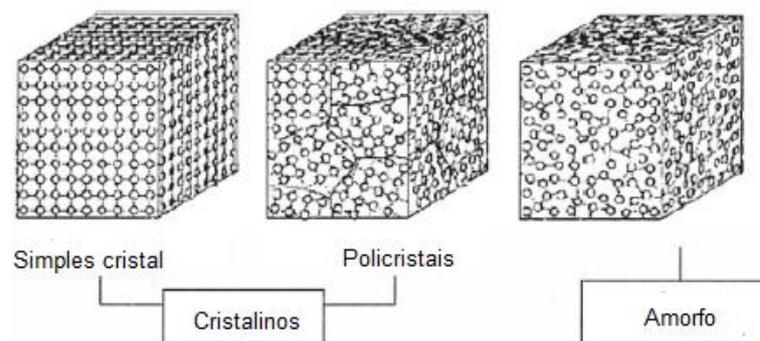


Figura 2.3 – Classificação dos materiais pela microestrutura.

Fonte: Imanaka (2012).

2.3. CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS

A palavra cerâmica vem do grego “*keramikos*”, que significa matéria queimada. Isto indica que os materiais cerâmicos são sempre obtidos por um tratamento térmico em elevadas temperaturas (BASU; BALANI, 2011).

As cerâmicas são classificadas em duas classes (Figura 2.4), as quais são denominadas de: tradicional e avançada (CARTER; NORTON, 2013).



Figura 2.4 – Classificação das cerâmicas.

2.3.1. Cerâmica tradicional

Na cerâmica tradicional, os materiais são fabricados com matérias-primas que são encontradas na natureza, tais como argila, calcário, quartzo, feldspato, entre outros, utilizando-se, necessariamente, das altas temperaturas. Exemplos: tijolos, telhas, blocos, vidros e louças sanitárias (HABER; SMITH, 1991).

2.3.2. Cerâmica avançada

Na cerâmica avançada (especial ou técnica), os materiais são fabricados com matéria-prima de alta pureza na forma de pós, valendo-se, também, das elevadas temperaturas. Exemplos: alumina (Al_2O_3); carbeto de silício (SiC) e; nitreto de silício (Si_3N_4), entre outros (WESSEL, 2004).

Segundo Carter; Norton (2013), a tecnologia de produção dos materiais cerâmicos avançados vem sendo desenvolvida nos últimos 100 anos. Os produtos deste segmento têm pequenos tamanhos e valores comerciais elevados.

Uma revisão sobre as ligações químicas (item 2.4) e estruturas atômicas (item 2.5) é de particular interesse para uma compreensão mais densa sobre as propriedades das cerâmicas avançadas.

2.4. LIGAÇÕES QUÍMICAS

Os materiais são formados por uma combinação de átomos. O exame de uma tabela periódica mostra que o número de átomos é bastante reduzido quando comparado à lista dos materiais existentes. Isto denota que há múltiplas possibilidades de ligações e tipos de estruturas que poderão ser formadas.

A naftalina (C_{10}H_8), benzeno (C_6H_6), acetileno (C_2H_2) e tantos outros hidrocarbonetos são produtos que podem ser elaborados com apenas dois átomos,

hidrogênio e o carbono. Isto evidencia que as propriedades dos materiais dependem dos tipos de átomos, das ligações químicas e suas estruturas atômicas.

As ligações químicas são classificadas em primárias e secundárias. As ligações de van der Waals, que resultam das forças de atração ou repulsão entre os dipolos induzidos e/ou permanentes, são do grupo das secundárias. As ligações metálicas, iônicas e covalentes são do grupo das primárias. As ligações iônicas e covalentes são mais fortes do que as metálicas (RAGHAVAN, 2004).

Nas cerâmicas avançadas, as ligações típicas são iônicas e covalentes.

2.4.1. Ligação iônica

Os sistemas, de forma natural, tendem para o seu estado de menor energia. Esta é a razão pela qual os átomos se unem entre si, pois, ao fazê-los, a energia do sistema fica diminuída. Em outras palavras, o estado de energia dos átomos ligados é menor do que quando estão separados.

Um átomo possui duas regiões distintas, o núcleo e a eletrosfera. O núcleo é onde se localizam os prótons (cargas positivas). A eletrosfera é a região em volta do núcleo por onde se movimentam os elétrons (cargas negativas). Os elétrons têm energia quantizada e se comportam tanto como onda e partícula.

Nos átomos neutros, o número de elétrons é igual ao de prótons. O número de prótons identifica o elemento químico. Um átomo neutro quando perde ou ganha elétrons transforma-se num íon positivo (cátion) ou negativo (ânion), respectivamente.

A tendência de um átomo em perder ou ganhar elétrons está associada à eletronegatividade. Os metais têm pequena eletronegatividade, denotando que são capazes de doar seus elétrons de valência, transformando-se em cátions. Os não metais, ao contrário, apresentam elevada eletronegatividade, significando que têm tendência em receber elétrons e completar a sua camada de valência, tornando-se ânions. As eletronegatividades são fornecidas por muitas tabelas periódicas.

Uma ligação iônica resulta da composição das forças de atração eletrostática entre os cátions e ânions e da repulsão dos elétrons da eletrosfera quando da interpenetração das suas camadas eletrônicas. Nas ligações entre os múltiplos íons, a estrutura vai crescendo, formando uma rede atômica.

Num sólido iônico com os íons separados por uma distância r_0 , a energia de rede ou ligação (E_0) pode ser calculada pela Equação 2.1 (BURROWS et al., 2013).

$$E_0 = A \frac{N_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.1)$$

Onde A é a constante de Madelung (que depende das características geométricas do sólido), N_A é a constante de Avogadro, Z^+ e Z^- são as valências do cátion e ânion, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, 4π é uma constante e n é o expoente de Born (depende da configuração eletrônica do íon).

As ligações atômicas não são totalmente iônicas em nenhum sólido iônico, por causa da polarização, que distorce a nuvem de elétrons. Então, deve ficar claro que a Equação 2.1 aplica-se aos modelos puramente iônicos. A energia de rede ($\Delta_{latt}U$) para um sólido iônico pode ser determinada com melhor aproximação pela Equação 2.2 proposta por Anatoly Kapustinskii (BURROWS et al., 2013).

$$\Delta_{latt}U = \frac{kvZ^+Z^-}{r^+ + r^-} \quad (2.2)$$

Onde Z^+ e Z^- são as valências dos íons, r^+ e r^- são os raios iônicos dos íons em picômetro (pm), que equivale a 10^{-12} metros, v é o número de íons e k é uma constante igual a $107.900 \text{ pmKJmol}^{-1}$.

Considerando dois íons, o percentual das ligações iônicas pode ser calculado por meio do caráter iônico (Equação 2.3), conhecendo-se a eletronegatividade de seus elementos (KAKANI; KAKANI, 2004).

$$\text{Caráter iônico (\%)} = \{1 - \exp[-(0,25)(X_A - X_B)^2]\} \quad (2.3)$$

Onde: $\exp = e = 2,71828 \dots$ (base dos logaritmos naturais); X_A e X_B são as eletronegatividades dos elementos A (metal) e B (não metal).

Na Figura 2.5 mostra-se a relação entre o caráter iônico e a diferença de eletronegatividade entre dois elementos considerados. O caráter iônico cresce de

forma não linear com o aumento da diferença de eletronegatividade. Logo, na medida em que diminui as ligações iônicas aumenta o percentual das covalentes.

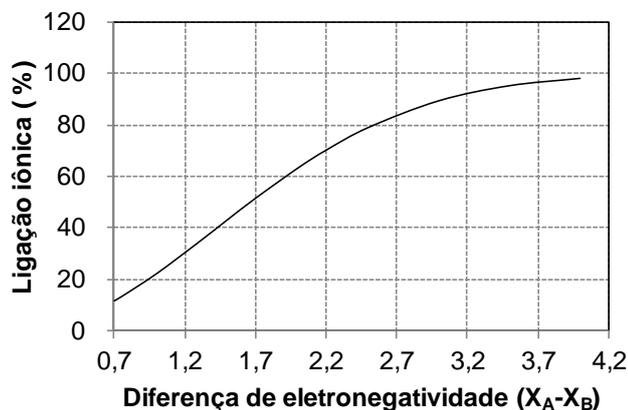


Figura 2.5 – Ligação iônica e a diferença de eletronegatividade.

2.4.2. Ligação covalente

Nas ligações covalentes, os orbitais atômicos interagem levando a formação dos orbitais moleculares. Os elétrons não são transferidos entre os átomos como nas ligações iônicas (item 2.4.1). Os elétrons são disputados pelos átomos, conduzindo ao compartilhamento dos mesmos para a formação da molécula.

Numa ligação covalente, a estabilidade de uma molécula é também alcançada por interações elétricas, que resultam das forças de atração entre os elétrons com os prótons dos núcleos dos átomos e pela repulsão entre os núcleos.

No compartilhamento entre elétrons origina-se a ligação covalente. Os elétrons de valência e aqueles dos níveis inferiores influenciam na estabilidade da molécula. Este último efeito é menor para as moléculas mais simples. As ligações covalentes são direcionais, diferentemente do que ocorre com as iônicas. Elas ocorrem nas direções dos compartilhamentos dos elétrons entre os átomos.

Uma abordagem interessante para compreensão das ligações covalentes é empregando-se os fundamentos da mecânica quântica.

Em 1926, a equação de Schöndinger foi estabelecida. Ela relaciona a função de onda e a energia de todas as funções de ondas. Na forma simplificada a Equação 2.4 de Schöndinger pode ser escrita da seguinte maneira (MAGNASCO, 2007):

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.4)$$

Onde \hat{H} , ψ e E são, respectivamente, um operador matemático Hamiltoniano, a função de onda e a energia de todas as funções de onda.

A Teoria das Ligações de Valência (TLV) trata da solução da equação de Schöndinger para os sistemas monoelétrônicos, embasada no conhecimento dos orbitais atômicos hibridizados.

A Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) trata da solução da equação de Schöndinger para os sistemas polieletrônicos, considerando as aproximações propostas por Born-Oppenheimer de que o núcleo do átomo é estático e os elétrons não interagem entre si (MAGNASCO, 2007).

No passado, interpretava-se que as duas teorias eram conflitantes. Hoje se sabe que elas são complementares. Gopalan (2009) faz inclusive uma comparação entre a TLV e a TOM para mostrar estes aspectos.

O caso mais simples de uma ligação covalente é a do hidrogênio. O átomo de hidrogênio contém um próton e elétron. O elétron do hidrogênio movimenta-se no orbital 1s em volta do núcleo. O elétron pode está numa distância maior ou menor do que aquela do orbital s, embora este seja o local com a maior probabilidade de encontrá-lo. Pela TOM, a molécula de H₂ resulta da combinação linear de orbitais atômicos do hidrogênio - CLOA (GOPALAN, 2009).

Na Figura 2.6 mostram-se os dois orbitais atômicos de hidrogênio que estão afastados um do outro até o infinito. Dois orbitais moleculares distintos ficam formados, depois que os orbitais atômicos são aproximados.

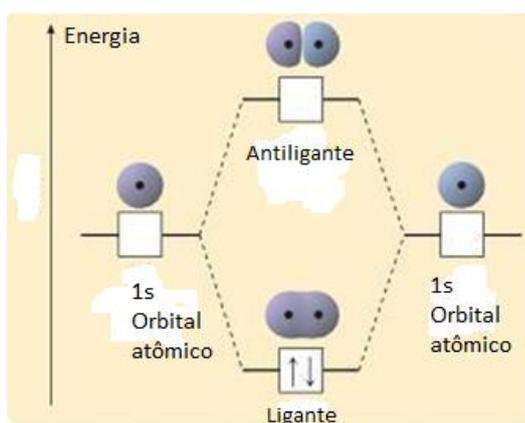


Figura 2.6 – Diagrama dos orbitais moleculares da molécula H₂.

Fonte: adaptada de Kotz et al.(2009).

O primeiro é chamado de orbital molecular ligante (σ), tem baixa energia e resulta da soma das funções de ondas. O segundo é denominado de orbital molecular antiligante (σ^*), tem alta energia e resulta da subtração das funções de ondas. O orbital σ (sigma) é ligante, porque os dois elétrons estão num orbital comum 1s. O orbital σ^* (sigma asterisco) é antiligante, porque os elétrons estão em orbitais distintos, estando separados por uma região vazia. O orbital molecular mais estável é o ligante, devido à menor energia de ligação (Figura 2.6).

A determinação dos orbitais moleculares pode ser obtida por meio do *software* ChemDraw Ultra, que permite ainda determinar outros parâmetros, inclusive à energia liberada ou recebida para formação dos orbitais moleculares (GASTEIGER; ENGEL, 2006).

As ligações dos átomos levam a formação das estruturas atômicas.

2.5. ESTRUTURA ATÔMICA

Uma estrutura atômica de particular interesse é a perovskita. Esta terminologia é usual tanto na área da mineralogia quanto da cerâmica avançada.

2.5.1. Mineral perovskita

Na mineralogia, a perovskita é o nome dado ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), que foi descoberto por Gustav Rose, nos Montes Urais, na Rússia, em 1839 (Figura 2.7). A escolha deste nome foi em homenagem ao mineralogista russo Lev A. Perovsky (1792-1856), de St. Petersburg (ANTHONY et al., 1997).



Figura 2.7 – Mineral perovskita (CaTiO_3).

Fonte: www.webmineral.com/data/Perovskite.shtml, acesso 01/02/2012.

O mineral perovskita (CaTiO_3) cristaliza-se no sistema cúbico (isométrico), mas muda para ortorrômbico quando elementos de terras raras substituem parte dos seus íons de cálcio, sendo considerado pseudocúbico (PARFENOFF et al., 1970).

A estrutura atômica do mineral perovskita é mostrada na Figura 2.8, onde os íons de cálcio localizam-se nos vértices, o íon de titânio fica posicionado no centro e os ânions de oxigênio são encontrados nos centros das faces.

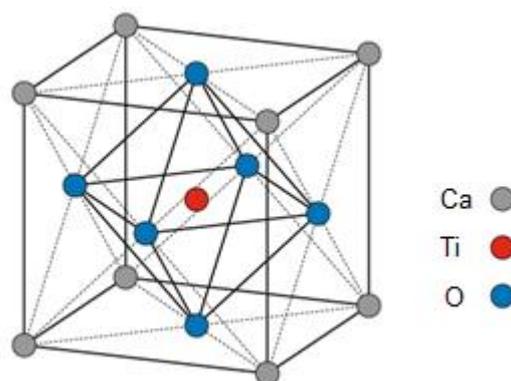


Figura 2.8 – Estrutura atômica do mineral perovskita (CaTiO_3).

Fonte: Barnes (2012).

2.5.2. Cerâmica perovskita

Cerâmica perovskita é o nome dado aos materiais cuja estrutura atômica é idêntica ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Deste modo, pode-se dizer que o composto CaTiO_3 é chamado de mineral perovskita quando é desenvolvido pela natureza e de cerâmica perovskita quando é produzido pelo homem.

2.5.3. Tipos de cerâmica perovskita

Distinguem-se duas classes de cerâmicas, conforme o número de elementos metálicos presentes, sendo denominadas de perovskitas simples e complexas.

As cerâmicas perovskitas simples são caracterizadas pela presença de dois elementos metálicos (ABX_3), onde A e B são cátions e X é um ânion. O elemento A tem um raio iônico maior do que B. Exemplos de cerâmicas perovskitas simples: BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrZrO_3 e SrSnO_3 , entre outras (SHI LI-WEI et al., 2010).

As cerâmicas perovskitas complexas são caracterizadas pela presença de mais do que dois elementos metálicos, tais como $A_2BB'X_6$, $ABB'X_3$ e $AA'BB'X_3$. A e A' são os cátions maiores, B e B' os cátions menores e X os ânions. Na cerâmica $A_2BB'X_6$, as estruturas alternam-se entre ABX_3 e $AB'X_3$, sendo chamadas de perovskitas duplas ordenadas. Eis alguns exemplos de perovskitas complexas duplas ordenadas: $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ e Ba_2MnMoO_6 (RIEDEL; CHEN, 2011).

2.5.4. Cerâmica perovskita simples

O interesse pelos compostos pertencentes à família perovskita surgiu pela sua grande variedade, exibição de surpreendentes propriedades e flexibilidade para acomodar a maioria dos elementos da tabela periódica.

Numa cerâmica perovskita simples ABX_3 , a posição A pode ser ocupada por metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras (bário, cálcio, potássio, estrôncio, lantânio), B por elementos do grupo dos metais de transição (ferro, manganês, cromo, molibdênio, tungstênio) e X por elementos da família dos halogênios, tais como: flúor, cloro, bromo e, principalmente, oxigênio (ELLETT, 2010).

Quando X representa o ânion oxigênio (O), a estrutura passa a ter uma estequiometria particular do tipo ABO_3 , sendo, desta maneira, denominada de óxidos de cerâmica perovskita. É importante ressaltar, conforme Galasso (1969), que nem todos os compostos de tipo ABO_3 tem uma estrutura perovskita.

Na temperatura ambiente, há poucos óxidos de perovskita com estrutura cúbica simples, mas muitas assumem esta forma ideal nas elevadas temperaturas (GALASSO, 1969). Normalmente, uma cerâmica perovskita é ilustrada por uma estrutura cúbica, embora ela seja comumente tetragonal ou ortorrômbica, devido à distorção de Jahn-Teller (GRAEF; MACHENRY, 2012).

Na Figura 2.9(a) mostra-se uma célula unitária de uma cerâmica perovskita simples ABO_3 . Na Figura 2.9(b) mostra-se um cristalito com 8 (oitos) células unitárias coligadas da mesma cerâmica. Isto é equivalente a duplicar o parâmetro de rede. Nestas condições, têm-se dois modos de visualização da estrutura de ABO_3 :

Na primeira, Figura 2.9(a), visualiza-se um octaedro de BO_6 (vermelho) no interior de uma célula unitária. O cátion menor B e os ânions de oxigênio (O) aparecem no centro e vértices do octaedro BO_6 , respectivamente.

Na segunda, Figura 2.9(b), visualizam-se oito octaedros (azul) nos vértices de uma estrutura com parâmetro de rede duplicado. Os cátions menores B, o cátion

maior A e os íons de oxigênio (O) aparecem, respectivamente, nos vértices, no centro e na parte média dos vértices da referida estrutura.

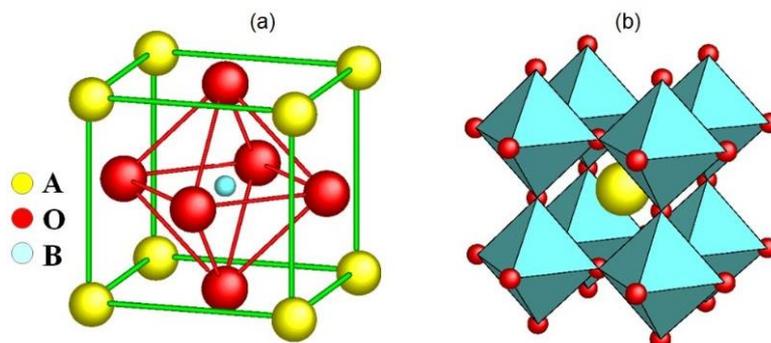


Figura 2.9 – (a) Célula unitária ABO_3 ; (b) Cristalito com oito células unitárias.

Fonte: Rizzo; Bispo (2007), Shi; Guo (2012).

Para Kubacka et al.(2012), os octaedros estão unidos por meio dos vértices, formando um arranjo tridimensional que possui um grande buraco, que é preenchido pelo cátion maior A (amarelo). Os eixos dos octaedros coincidem com as arestas das células unitárias da cerâmica ABO_3 .

Os cátions A (amarelo) estão coordenados por 12 ânions de oxigênio (cada 4 átomos de oxigênio em planos diferentes). Os cátions menores B (azul claro) estão rodeados por 6 átomos de oxigênio e 8 cátions de A. Logo, A e B têm coordenação 12 e 6 em relação aos ânions do oxigênio (O), respectivamente. A coordenação de B é 8 quando se considera os cátions de A.

A estabilidade de uma estrutura perovskita ideal depende basicamente de duas condições. A primeira está relacionada à formação da estrutura octaedral BO_6 e a segunda ao tamanho do cátion A.

Nos casos em que os cátions A e B sejam maiores que o espaço disponível no interior dos octaedros ocorre uma distorção ou mesmo uma destruição da estrutura. Ellett (2010) relata que a maioria das perovskitas tem uma estrutura distorcida devido à rotação ou inclinação dos octaedros BO_6 .

Galasso (1969) classifica as cerâmicas perovskitas simples ABO_3 pela valência de seus cátions em cinco grupos: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$, fases deficientes em oxigênio e cátions. As fases deficientes em cátions e oxigênio têm consideráveis vacâncias. As fases ligeiramente não estequiométricas não devem ser consideradas como deficientes em cátions e oxigênio.

As perovskitas que contêm íons do elemento B em dois estados de valência distintos não devem ser confundidas como perovskitas complexas, pois, neste caso, os elementos não são diferentes (GALASSO, 1969).

2.5.5. Cerâmica perovskita complexa

Nas últimas décadas, os materiais cerâmicos pertencentes à família perovskita tem sido muito investigados. Sabe-se que pequenas distorções estruturais, vacâncias e modificações composicionais, produzem-se materiais com propriedades físicas e químicas bastante variadas (TORRES et al., 2011).

Nas cerâmicas perovskitas simples (ABX_3) é comum a substituição dos cátions A e B por outros A' e B'. Isto implica na formação de novos compostos, tipos $A_2BB'O_6$, $AB_xB_y'O_3$, $A_3BB_2'X_9$, $AB_xB_y'O_{3-z}$, entre outros, os quais são denominados de perovskitas complexas. As modificações dos raios dos cátions introduzem distorções estruturais e a formação de novas fases cristalinas (ORTIZ-DIAZ et al., 2007).

As perovskitas complexas tipo $A(B'_xB''_y)O_3$ são divididas por Galasso (1969) em quatro grupos: a) valência de B'_x maior que B''_y , como $A(B'_{0,67}B''_{0,33})O_3$; b) valência de B'_x menor que B''_y , como $A(B'_{0,33}B''_{0,67})O_3$; c) valência de B'_x igual a de B''_y , como $A(B'_{0,5}B''_{0,5})O_3$ e; d) fases deficientes em oxigênio, como $A(B'_xB''_y)O_{3-z}$.

A presente tese lida com a cerâmica perovskita complexa tipo $A(B'_{0,5}B''_{0,5})O_3$, ou seja, $A_2B'B''O_6$. Isto equivale a substituição do íon B na cerâmica ABO_3 por dois outros diferentes íons B' e B'', formando uma perovskita ordenada pela alternância destes dois cátions na estrutura.

2.6. DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

2.6.1. Conceito

Na fabricação de materiais cerâmicos por sinterização em estado sólido, a difusão atômica desempenha um papel de fundamental importância.

A difusão é o fenômeno de transporte de material pelo movimento de átomos. A difusão é demonstrada por Callister (2008) fazendo-se o aquecimento de duas barras metálicas, uma de cobre e outra de níquel, por certo tempo, abaixo do ponto de fusão de ambas e se resfriando até a temperatura ambiente.

No experimento, os átomos de cobre migrarão para barra de níquel e vice-versa. Os átomos de cobre e níquel deslocam-se das regiões de alta para baixa

concentração de seu respectivo constituinte. Uma liga Cu-Ni é formada na parte intermediária com composição variável em função da posição. Esta movimentação é chamada de difusão atômica ou interdifusão.

Na hipótese das duas barras serem do mesmo material, cobre ou níquel, a difusão ocorre normalmente, porém o processo é denominado de autodifusão. Na autodifusão as mudanças não podem ser avaliadas por variação da composição.

2.6.2. Mecanismos

Um átomo para se deslocar no interior de um sólido depende do rompimento das ligações químicas com os átomos vizinhos e da existência de vazios.

Os átomos estão em constante movimento vibracional, a exceção é quando o sólido está na temperatura absoluta ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$), porque ficam em repouso. A energia vibracional dos átomos aumenta com a elevação da temperatura. E é isto que favorece o rompimento das ligações atômicas.

A difusão de átomos, para Callister (2008), ocorre por vacâncias e interstícios. No primeiro, os átomos movimentam-se pelos sítios vazios adjacentes da rede. Um maior número de vacâncias favorece o movimento difusivo. No segundo, os átomos deslocam-se de uma posição intersticial para outra vizinha que esteja vazia. Neste caso, os efeitos difusivos são maiores para átomos menores.

Mehrer (2007) considera ainda mais dois mecanismos de difusão. O coletivo, onde ocorre o movimento simultâneo de vários átomos. Este tipo é característico em materiais amorfos. No mecanismo interstício-substitucional, os átomos deslocam-se, indistintamente, pelos dois tipos de sítios.

2.6.3. Fluxo de difusão

O fluxo de difusão (J) é definido como a massa (dM) de átomos que atravessa uma área perpendicular (A') à direção do fluxo na unidade de tempo (dt):

$$J = \frac{dM}{A' dt} \quad (2.5)$$

No regime estacionário tridimensional, o fluxo de difusão (J) é proporcional ao gradiente de concentração, sendo dado pela Equação 2.6 (BORG; DIENES, 2012).

$$J = -\left(D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z}\right) \quad (2.6)$$

Onde D_{xx} , D_{yy} e D_{zz} são os coeficientes de difusão e $\partial C/\partial x$, $\partial C/\partial y$ e $\partial C/\partial z$ são os gradientes de concentração nas direções x, y e z. O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é sempre na direção do decréscimo da concentração atômica.

No regime não estacionário tridimensional, o fluxo de difusão varia com o tempo e a posição, sendo calculado pela Equação 2.7 (BORG; DIENES, 2012).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(D_{xx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \quad (2.7)$$

O coeficiente de difusão numa certa direção (D) depende da: natureza do soluto, estrutura atômica e a temperatura do sólido. Este coeficiente será maior quanto menor o raio atômico do soluto, menor o empacotamento e maior a temperatura.

É significativo o efeito da temperatura no coeficiente de difusão, conforme mostra a Equação 2.8 de Arrhenius (GERMAN; PARK, 2008):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Onde D_0 é uma constante, Q_d é a energia de ativação para difusão, R é a constante dos gases (8,31 J/mol-K) e T é a temperatura absoluta (K).

2.7. TECNOLOGIA DO PÓ

2.7.1. Breve histórico

Os passos iniciais para a fabricação de materiais empregando-se pós de alta pureza foram dados no século XIX. Os primeiros trabalhos fundamentados sobre o assunto foram publicados em 1940, destacando-se aqueles de autoria de Frenkel e Kuczynski, conforme German (1996). Este processo permitiu, entre outros, a produção de materiais com alto ponto de fusão, que por meio da metalurgia

convencional não seria viável. Nos últimos tempos, os cientistas vêm fazendo simulações com o objetivo de aprofundar os conhecimentos sobre esta tecnologia.

2.7.2. Sinterização

A sinterização, para Shaw (1989), é descrita como um processo no qual os pós que estejam compactados, cristalinos ou não, são tratados termicamente de modo a formar um sólido único coerente.

Para Lee; Rainforth (1994), a sinterização é a remoção dos poros entre as partículas compactadas, acompanhada por retração dimensional juntamente com o crescimento e a formação de fortes ligações entre as partículas adjacentes.

A sinterização, para German (1996), é um fenômeno que transforma um corpo conformado, constituído por partículas cristalinas e/ou amorfas, num corpo rígido, graças ao transporte de matéria, por meio da ativação térmica.

A sinterização é um processo no qual o material particulado é consolidado durante o tratamento térmico, conforme Mitchell (2004). A consolidação implica que as partículas se unem num agregado que tem resistência.

Para Kang (2005), a sinterização é uma técnica de processamento usada para produzir materiais e componentes com densidade controlada a partir de pós de metal e/ou cerâmico por aplicação da energia térmica.

Para Bordia; Camacho-Montes (2012), a sinterização, no sentido amplo, é a extensão da área de contato entre as partículas pelo transporte de materiais para os poros sobre condições apropriadas de temperatura, pressão e meio ambiente.

2.7.3. Tipos de sinterização

Na sinterização, a porosidade do material compactado é diminuída e o corpo ganha resistência. Para que isto ocorra, algum material deve ser deslocado para os espaços vazios. Isto pode ser feito de duas formas distintas, denominadas de: a) sinterização por fase líquida; b) sinterização em estado sólido.

Na sinterização por fase líquida, a temperatura é superior ao ponto de fusão de, pelo menos, um dos componentes do compactado verde. O material fundido migra e preenche os poros e, depois do arrefecimento, transforma-se num corpo rígido. Este tipo de sinterização é comum na cerâmica tradicional (item 2.3.1).

Na sinterização em estado sólido, a temperatura é inferior ao ponto de fusão de seus componentes. Os poros do compactado são preenchidos com o transporte de matéria em escala atômica. Esta sinterização é comum na cerâmica avançada.

2.7.4. Energia térmica da sinterização

A sinterização de um sistema material compactado é feita com a aplicação da energia térmica. Entre os dispositivos que fornecem a energia térmica, destacam-se os seguintes: forno resistivo; forno resistivo com auxílio de pressão; forno com sistema a laser; forno de micro-ondas; forno ativado por plasma.

No primeiro caso, a energia térmica é produzida por uma corrente passando num elemento de alta resistência elétrica. Esta sinterização caracteriza-se por baixas taxas de aquecimento e resfriamento dos compactados verdes, podendo ter-se o controle da atmosfera circundante (RAHAMAN, 2005).

A presente tese está relacionada à sinterização em estado sólido, onde se faz uso de um forno resistivo nas condições atmosféricas.

2.7.5. Vantagens e desvantagens da sinterização

As principais vantagens dos materiais produzidos por sinterização em estado sólido são as seguintes: a) as peças podem ser produzidas no tamanho final ou próxima dela, eliminando-se ou reduzindo-se a usinagem; b) o percentual de porosidade das peças pode adequar-se a sua aplicação; c) a automação é viável para elevada produção; d) é possível produzir peças com formas geométricas mais complexas; e) as peças apresentam um bom acabamento superficial; f) há um rigoroso controle da composição química da peça e; g) as perdas de matéria-prima são mínimas (DEGARMO et al., 2011).

As principais desvantagens dos materiais produzidos por sinterização em estado sólido são descritas a seguir: a) as peças não podem ser de grande tamanho; b) os equipamentos utilizados para fazer a sinterização exigem altos investimentos de capital; c) os pós são de elevado valor comercial, por serem de alta pureza e; d) as peças são inadequadas para soldagens (DEGARMO et al., 2011).

2.7.6. Mecanismos de sinterização

Na sinterização em estado sólido, o material é transportado sem haver qualquer tipo de fase líquida na estrutura. A transferência de massa ocorre por difusão atômica (item 2.6.1), promotora da redução da porosidade e aumento da densificação do material. Isto possibilita a produção de materiais com microestrutura e densidade controlada, como é o caso, por exemplo, dos filtros e mancais autolubrificantes.

Considerando-se três partículas sólidas em contato entre si num sistema material compactado. Nestas condições, a Figura 2.10 ilustra, esquematicamente, as múltiplas possibilidades de transporte de massa por difusão atômica.

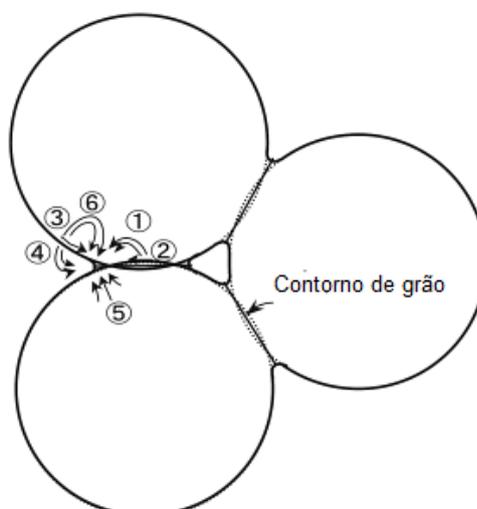


Figura 2.10 – Transporte de massa na sinterização em estado sólido.

Fonte: adaptada de Imanaka (2012).

No interior de um compactado verde têm-se duas interfaces: sólido-sólido e a sólido-gás. O elemento difusor desloca-se das partículas para o ponto de contato entre elas, podendo fazer o percurso por uma dessas duas interfaces.

As rotas de transporte de massa na sinterização em estado sólido têm as seguintes denominações: (1) e (6) difusão volumétrica; (2) difusão no contorno de grãos; (3) difusão superficial; (4) evapo-condensação e; (5) fluidização ou escoamento viscoso (Figura 2.10). Os mecanismos de transporte atômico ocorrem sempre na direção do pescoço, que é a região de contato entre as partículas (IMANAKA, 2012).

Na difusão volumétrica, (1) e (6), os átomos da superfície das partículas movimentam-se, via retículo, pelo interior da partícula, em direção ao pescoço. Na difusão do contorno de grãos (2), o transporte de massa é na direção das extremidades do pescoço, através das interfaces sólido-sólido. Na difusão superficial (3), o transporte de massa ocorre da superfície das partículas para a extremidade do pescoço através das interfaces sólido-gás. No escoamento viscoso (5), o deslocamento da massa é via retículo, do interior das partículas diretamente para as extremidades do pescoço. Na evapo-condensação (4), a massa atômica da superfície vai para extremidade do pescoço através do poro.

2.7.7. Aspectos relevantes da sinterização

Num compactado verde os poros não estão isolados. Durante a sinterização, os poros diminuem de tamanho e mudam sua geometria. No final da sinterização, os poros tendem a ficarem isolados, menores e arredondados (KINGERY, 1976).

Entre duas partículas adjacentes num compactado verde têm-se duas superfícies, as quais são chamadas de contornos de grãos de alta energia. Na sinterização elas se unem e formam uma superfície única, que é denominada de contorno de grãos de baixa energia (KINGERY, 1976).

Na sinterização ocorrem dois fenômenos: densificação e coalescência. Na densificação, os centros das partículas aproximam-se com o transporte de matéria para o pescoço. Na coalescência, a área superficial é diminuída, o pescoço cresce e não há o encolhimento ou retração do compactado (CHIANG et al.,1997).

A difusão superficial e evaporação-condensação são mecanismos de coalescência, pois transportam massa das superfícies das partículas para o pescoço, reduzindo a sua energia superficial. A difusão no contorno de grão e a volumétrica são mecanismos de densificação, porque eles retiram a massa dos planos formados entre as partículas (CHIANG et al.1997).

2.7.8. Energia livre

Uma partícula quando é afastada da superfície da terra adquire energia potencial. No retorno livre dela a terra, a energia potencial é transformada em cinética, devido à ação da força resultante, que se origina da combinação das forças da gravidade, empuxo e resistência oferecida pelo ar.

De modo idêntico, um átomo ou molécula localizado na superfície de um sólido fica submetido a uma força resultante voltada para o interior do sólido. A resultante é proveniente principalmente da combinação das forças exercidas pelas demais moléculas ou átomos presentes no material. Isto significa que as moléculas ou átomos da superfície possuem energia potencial, chamada de energia livre.

A energia livre de um sólido está associada à sua área superficial. Uma redução de área diminui tanto a força resultante sobre as moléculas ou átomos da superfície quanto à energia livre. Por isto, diz-se que a força motora da sinterização resulta do decréscimo da energia livre superficial das partículas.

Durante a sinterização, o contato entre as superfícies das partículas vai aumentando à medida que diminui a energia livre das partículas. Desta maneira, a sinterização promove, simultaneamente, o aumento do tamanho dos grãos e a densificação do material, conforme se mostra na Figura 2.11.

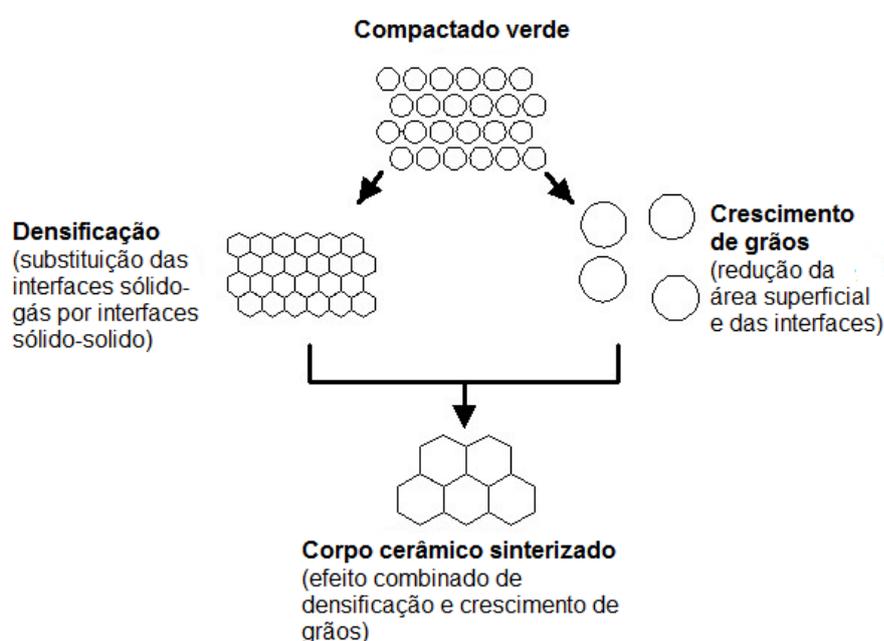


Figura 2.11 – Efeitos da sinterização no crescimento do grão e densificação.

Fonte: adaptada de Shaw (1989).

2.7.9. Tipos de forças motrizes

No aquecimento de um compactado verde, formado por um ou mais componentes, sob uma dada atmosfera, diversos processos podem estar presentes, tais como: dissolução, formação de novas fases, reação entre os constituintes e a

atmosfera, entre outros. A sinterização é apenas um dos processos, que é responsável pela densificação (SILVA; A. JÚNIOR, 1998).

A energia livre total de um sistema reduz-se quando ocorre um dos processos acima citados. O decréscimo da energia livre é a força motriz do processo. No caso da sinterização, a força motriz é a redução da energia livre interfacial, produzida pela diminuição da superfície total das partículas. No aquecimento de um compactado de partículas devem ser considerados todos os processos, bem como suas respectivas forças motrizes (SILVA; A. JÚNIOR, 1998).

Se o sistema segue para o estado de mínima energia, em determinadas condições, está é válida a Equação 2.9:

$$\Delta G = \Delta G_s + \sum \Delta G_i < 0 \quad (2.9)$$

onde ΔG é a variação de energia livre total do sistema, ΔG_s é a variação da energia interfacial e ΔG_i é a variação de energia devido aos outros processos.

Savitskii (1993) mostrou que havendo prevalência de $\sum \Delta G_i$ sobre ΔG_s o processo dominante não é a sinterização. Nestes casos ocorre a dilatação da estrutura com o aumento da porosidade. Há casos em que a sinterização é possível sob o domínio dos outros processos. Para isto, a cinética dos processos dominantes não deve se opor a sinterização. Além disto, pode ocorrer ainda uma reação que ajude na densificação, como é o caso da sinterização reativa.

2.7.10. Teoria da sinterização

A sinterização é um fenômeno muito complexo, porque envolve muitos parâmetros, dentre eles destacam-se os seguintes: a) características dos pós (tamanho médio, distribuição do tamanho das partículas, densidade aparente, teor de contaminantes, resistência mecânica, composição química); b) tipo de rota e estequiometria (forma e proporção da mistura); c) condições de sinterização (tempo, temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento, tipo de forno, atmosfera).

A sinterização é muito importante no processamento de materiais por metalurgia do pó, pois é neste momento que o material ganha resistência mecânica e alcança as suas propriedades finais. Logo, o estudo da teoria da sinterização é de

fundamental importância para um melhor conhecimento desta tecnologia. O assunto será aqui tratado para os sistemas monofásico e multicomponente.

A teoria da sinterização, que aqui será apresentada, é restrita a casos especiais. Este conhecimento, mesmo particularizado, fornece elementos que ajudam a compreender a sinterização, eliminando etapas desnecessárias, evitando perda de tempo e minimizando os custos de pesquisa.

2.7.11. Sistemas monofásicos

Um sistema é dito monofásico quanto às partículas do compacto verde são formadas por um único constituinte. A sinterização de um sistema monofásico é mais simples, pois ficam eliminadas principalmente as reações entre os constituintes. Supõe-se ainda desprezível a interação entre a atmosfera e o constituinte material, que as partículas sejam esféricas, tenham o mesmo tamanho e estejam arranjadas de modo regular no espaço.

A experiência tem mostrado que um pescoço é formado nos locais onde há contato físico entre as partículas (Figura 2.10, página 22). Nesta condição, podem-se estabelecer as seguintes premissas: a) a taxa de crescimento do pescoço está relacionada com a taxa de material transportado; b) o crescimento do pescoço leva a diminuição da energia livre interfacial e ao crescimento dos grãos. Então, a energia do sistema (W) é dada pela Equação 2.10 (SILVA; A. JÚNIOR, 1998):

$$W = W_s + W_v \quad (2.10)$$

onde W_s é a energia associada a redução da área interfacial das partículas e W_v é a energia envolvida no aumento dos volumes das partículas. Sabe-se que:

$$W_s = \gamma \Delta S \quad (2.11)$$

$$W_v = \Delta V \Delta P \quad (2.12)$$

onde γ , ΔS , ΔV e ΔP são, respectivamente, a energia interfacial, a variação da superfície da interface sólido-gás, a variação dos volumes das partículas e a variação de pressão entre os dois lados da interface sólido-gás, respectivamente. Substituindo 2.11 e 2.12 em 2.10, resulta na Equação 2.13:

$$W = \gamma\Delta S + \Delta V\Delta P \quad (2.13)$$

No desenvolvimento matemático da Equação 2.13, em termos de ΔP , chega-se a Equação 2.14 de Laplace (SILVA; A. JÚNIOR, 1998):

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.14)$$

onde R_1 e R_2 são os raios principais de curvatura das interfaces. Exner (1979) considera que a Equação 2.14 é básica, pois trata do transporte de matéria através dos diversos mecanismos possíveis.

A diferença de pressão entre os dois lados da interface (sólido-gás) pode ser obtida a partir da equação de Gibbs-Thomson-Freundlich, conforme é mostrada a seguir (Equação 2.15) (SILVA; A. JÚNIOR, 1998):

$$\Delta P = \frac{(C_0 - C) RT'}{C_0 M} \quad (2.15)$$

onde C_0 e C representam as concentrações de vacâncias em duas interfaces com raios de curvaturas principais R_1 e R_2 , M é o volume molar das vacâncias, T' é a tensão superficial e R é a constante universal dos gases.

A substituição de 2.15 em 2.14 resulta na Equação 2.16:

$$C_0 - C = \frac{C_0 M \gamma}{RT'} \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (2.16)$$

Nas superfícies mais curvas, onde o raio de curvatura principal é menor, a concentração de vacância é maior. Inversamente, nas superfícies menos curvas, onde o raio de curvatura principal é comparativa maior, a concentração de vacância é menor. No pescoço, por exemplo, a concentração de vacância é maior do que no contorno dos grãos. Este gradiente de concentração faz as vacâncias migrarem das regiões com maiores para as de menores concentrações. Em outras palavras, a

difusão atômica processa-se de forma contrária, migrando das superfícies de menor para as de maior concentração de vacância (SILVA; A. JÚNIOR, 1998).

2.7.12. Sistemas multicomponentes

Um sistema é dito multicomponente quanto às partículas do compacto verde são formadas por dois ou mais constituintes. A sinterização de um sistema multicomponente é mais complexa do que um monofásico. Esta complexidade advém dos seguintes motivos: a) existência de reações entre os constituintes; b) alteração da temperatura de sinterização pelas reações endotérmicas e/ou exotérmica; c) impossibilidade ou inibição de ocorrência de sinterização pelas reações.

Para Silva; A. Júnior (1998), os sistemas multicomponentes têm uma força motora adicional, que resulta do gradiente de composição entre os constituintes.

Um método de simulação para os estágios iniciais da sinterização para sistemas multicomponentes foi proposto em SHIMOSAKA et al.(2003). O objetivo foi entender a sinterização de um sistema formado por duas partículas de diferentes tamanhos e composições.

As experiências foram realizadas com duas partículas esféricas de Cu e Ni. Os resultados foram observados por espectroscopia dispersiva de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Um pescoço entre as partículas foi estabelecido, onde se observou que o cobre era o componente dominante (Figura 2.12).

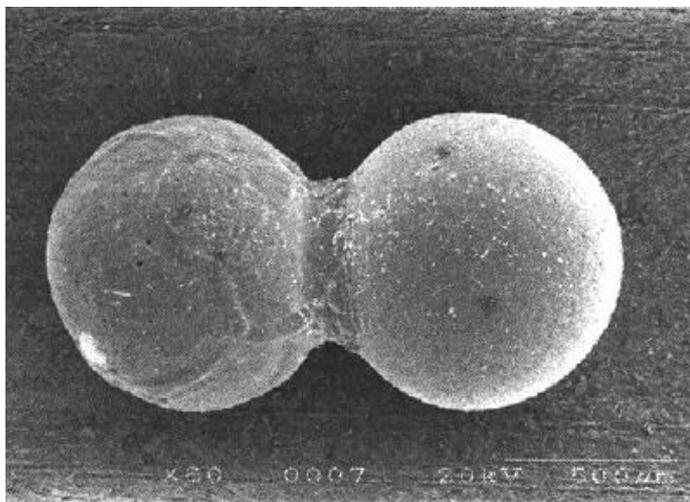


Figura 2.12 – MEV do pescoço entre as partículas de Cu (esquerda) e Ni (direita).

Fonte: Shimosaka et al.(2003).

A sinterização processa-se em três estágios distintos denominados de adesão, densificação e crescimento do grão.

No estágio de adesão, que é mostrado na Figura 2.13, duas partículas de Cu e Ni são focalizadas, com raios r_1 e r_2 .

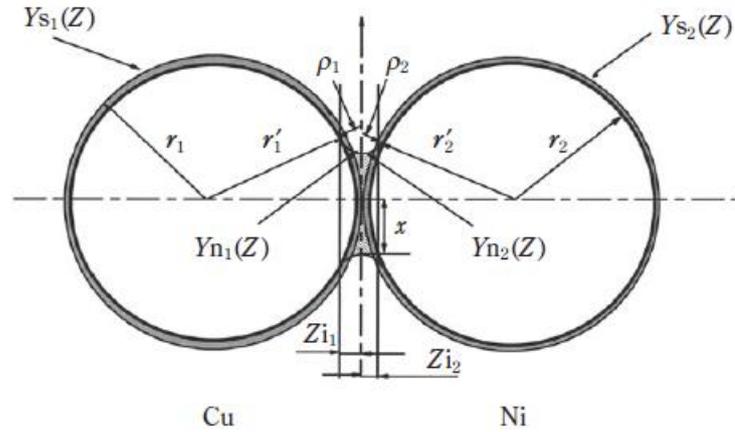


Figura 2.13 – Estágio de adesão.

Fonte: Shimosaka et al.(2003).

No início da sinterização, há uma redução dos raios das esferas de Cu e Ni, para r'_1 e r'_2 , respectivamente, devido à transferência de massa para o pescoço. Nesta fase, a distância entre os centros das esferas permanece inalterada e, por consequência, não há retração do conjunto. A massa não flui na área de contato entre as partículas.

Nestas condições, a diferença entre os volumes das esferas correspondentes é igual ao volume de massa transferido para o pescoço, devido aos mecanismos difusão superficial e volumétrica da superfície de cada partícula. Desta forma, Shimosaka et al.(2003) estabeleceu as equações que permitiram tratar o fenômeno por métodos computacionais.

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 + \frac{4}{3} \pi r_2^3 \right) - \left(\frac{4}{3} \pi r_1'^3 + \frac{4}{3} \pi r_2'^3 \right) \\
 &= \int_0^{Z_{i1}} \pi Y_{n1}^2(Z) dZ + \int_0^{Z_{i2}} \pi Y_{n2}^2(Z) dZ \\
 &- \int_{r_1-r_1'}^{Z_{i1}} \pi Y_{s1}^2(Z) dZ - \int_{r_2-r_2'}^{Z_{i2}} \pi Y_{s2}^2(Z) dZ \tag{2.17}
 \end{aligned}$$

Onde ρ é o raio de curvatura do pescoço, r é o raio das partículas antes da sinterização, r' é o raio das partículas depois da sinterização, Y_n representa a curva do pescoço, Y_s representa a curva da partícula, Z_i é a distância do centro das duas partículas no ponto de contato entre o pescoço e a superfície das partículas. Os subscritos 1 e 2 representam as partículas de cobre e níquel, respectivamente.

No estágio de densificação (Figura 2.14), a massa migra entre as partículas na área de contato, do interior e da superfície das partículas para o pescoço.

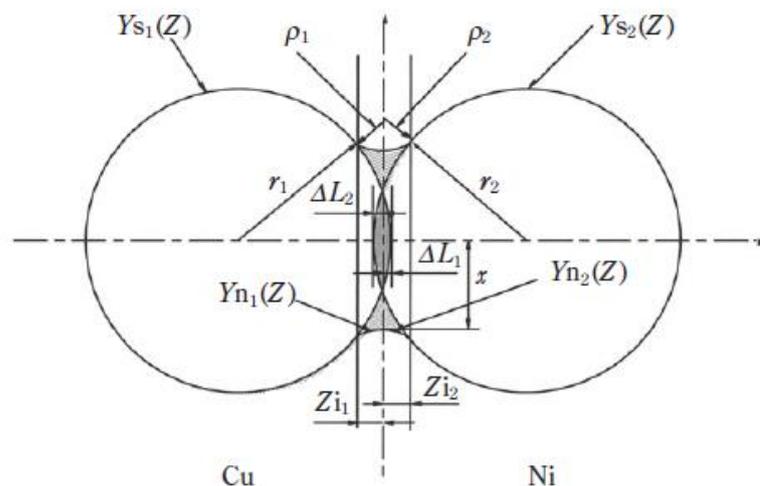


Figura 2.14 – Estágio de densificação.

Fonte: Shimosaka et al.(2003).

Em consequência, a distância entre os centros das partículas diminuiu e ocorre uma retração do conjunto. O processo de retração é referido como densificação. Neste caso, a massa que desaparece do contato das partículas é transferida para o pescoço. Em outras palavras, o volume resultante do contato das partículas é igual ao volume do pescoço. Estabelece-se, de acordo com Shimosaka et al.(2003), uma relação geométrica, que é dada pela Equação 2.18:

Na Equação 2.18, ΔL_1 e ΔL_2 são os decréscimos das distâncias entre os centros das respectivas partículas, enquanto que os demais parâmetros foram mencionados anteriormente.

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 + \frac{4}{3} \pi r_2^3 \right) - \left(\frac{4}{3} \pi r_1'^3 + \frac{4}{3} \pi r_2'^3 \right) \\
&= \int_0^{Z_{i_1}} \pi Y n_1^2(Z) dZ + \int_{Z_{i_1}}^{2r_1 - \Delta L_1} \pi Y s_1^2(Z) dZ \\
&- \int_0^{Z_{i_2}} \pi Y n_2^2(Z) dZ - \int_{Z_{i_2}}^{2r_2 - \Delta L_2} \pi Y s_2^2(Z) dZ
\end{aligned} \tag{2.18}$$

No estágio do crescimento dos grãos (Figura 2.15), há transferência de massa da partícula de níquel para o cobre. Isto se deve a maior energia superficial do níquel que do cobre. A partícula de Cu aumenta e a de Ni diminui de volume, permanecendo inalterada a massa do pescoço.

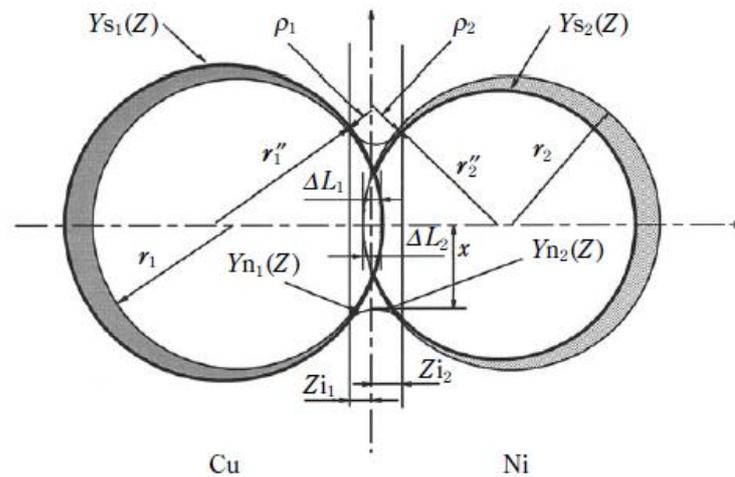


Figura 2.15 – Crescimento do grão.

Fonte: Shimosaka et al.(2003).

Todavia, a forma do volume do pescoço é alterada, pois diminui o raio de curvatura do lado do Cu. O aumento do volume de cobre leva a mudança dos seguintes parâmetros: r_1 , ρ_1 , Z_{i_1} e ΔL_1 . Neste caso, de acordo com Shimosaka et al.(2003), estabelece-se a seguinte relação, conforme mostra a Equação 2.19:

$$\begin{aligned}
\frac{4}{3} \pi r_1^3 &= \int_0^{Z_{i_1}} \pi Y n_1^2(Z) dZ + \int_{Z_{i_1}}^{2r_1 - \Delta L_1} \pi Y s_1^2(Z) dZ \\
&+ \int_0^{Z_{i_2}} \pi Y n_2^2(Z) dZ - \int_0^{Z_{i_2}} \pi Y s_2^2(Z) dZ
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Os significados dos parâmetros já foram anteriormente explicitados.

O comportamento de sinterização das partículas de Cu-Ni foi simulado e os resultados foram muito semelhantes aos resultados obtidos experimentalmente, de acordo com Shimosaka et al.(2003).

Constatou-se também que: a) o crescimento do grão não era negligenciável nos estádios iniciais de sinterização; b) o crescimento do grão e a densificação dependem sensivelmente das condições de sinterização. Em consequência, pela análise dos resultados de simulação foi possível compreender o mecanismo de sinterização de duas partículas esféricas de composições diferentes e determinar as condições ótimas de sinterização (SHIMOSAKA et al., 2003).

Estas conclusões foram possíveis, de acordo com Shimosaka et al.(2003), graças ao progresso, em anos recentes, da engenharia computacional.

A presente tese está relacionada para um sistema multicomponente.

2.8. MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS

Nas cerâmicas policristalinas, obtidas por sinterização em estado sólido, as partículas estão ligadas uma as outras, devido à ativação térmica. É formada uma microestrutura composta por grãos, poros, contornos de grãos, microfaturas, partículas e fases secundárias. A Figura 2.16 mostra as características microestruturais de uma cerâmica policristalina.

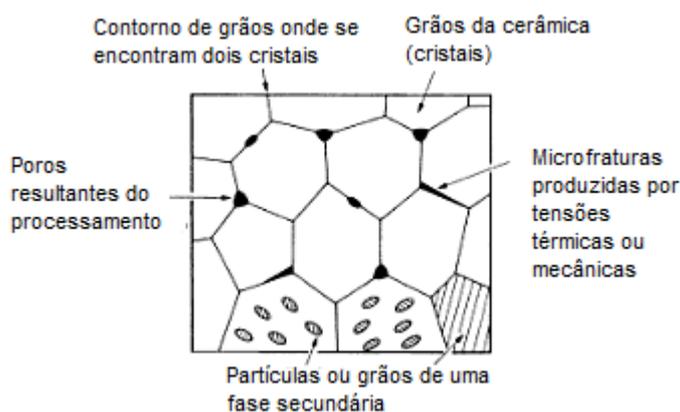


Figura 2.16 – Características microestruturais de uma cerâmica policristalina.

Fonte: adaptada de Ashby; Jones (2009).

Nas cerâmicas monofásicas, os grãos têm a mesma composição química, estrutura atômica e orientação cristalográfica. Havendo alguma diferenciação, elas

são ditas multifásicas. A Figura 2.17a ilustra uma cerâmica multifásica, sabendo-se que os grãos A e B têm a mesma composição química, mas as orientações cristalográficas e estruturas atômicas consideradas diferentes. Na Figura 2.17b ilustra-se a microestrutura vista por um microscópio eletrônico de varredura.

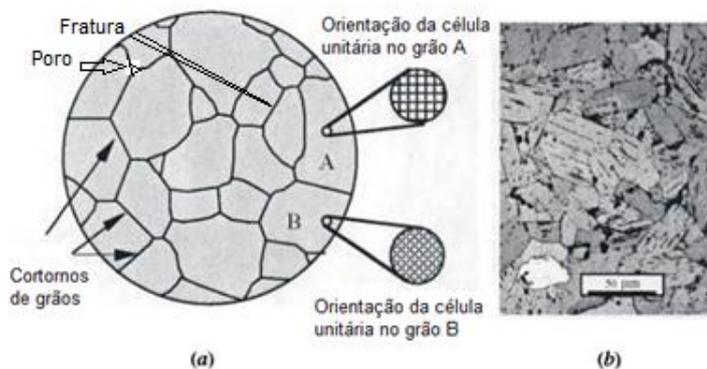


Figura 2.17 – Microestruturas: a) esquemática e; b) microscópica.

Fonte: adaptada de Barsoum (2003).

Para Kingery (1976), a microestrutura é o arranjo de fases, sendo função da técnica de produção, características da matéria-prima, cinética das mudanças de fases, crescimentos dos grãos, condições de sinterização, entre outras.

Para Barsoum (2003), a microestrutura é um arranjo de fases e defeitos, com o tamanho dos grãos variando entre 1 a 50 μm , sendo ainda observada a sua grande influência nas propriedades das cerâmicas.

Para Ashby; Jones (2009), as microestruturas das cerâmicas policristalinas são muito parecidas com a dos metais. Cada grão é um cristal mais ou menos perfeito e que se encontra com os seus vizinhos. A estrutura dos contornos dos grãos cerâmicos é, obviamente, mais complicada que aquela dos metais. Os íons com o mesmo sinal devem ser evitados e suas valências devem ser compatíveis, da mesma forma o que ocorre no interior dos grãos.

Os poros debilitam o material, embora bem arredondados, a concentração de tensões que induzem é pequena. As fraturas são mais prejudiciais do que os poros, pois são mais difíceis de serem vistas e estão quase sempre presentes nas cerâmicas. Na verdade, as fraturas prejudicam a resistência dos materiais. Os desenvolvimentos recentes no processamento cerâmico tratam de reduzir o tamanho, o número de poros e as fraturas, para obter peças com resistências à tração tão elevadas como aquelas dos aços (ASHBY; JONES, 2009).

Nas cerâmicas policristalinas, a porosidade é uma fase quase sempre presente. Este elemento pode ser caracterizado pela fração volumétrica dos poros presentes, tamanhos, forma e distribuição comparada com outras fases. A quantidade de poros pode variar de zero para mais que 90 % do volume total. Muitas propriedades são fortemente dependentes da forma e distribuição dos poros. Na Figura 2.18 mostra-se como a condutividade elétrica afeta a porosidade entre largos limites, de acordo com Kingery (1976).

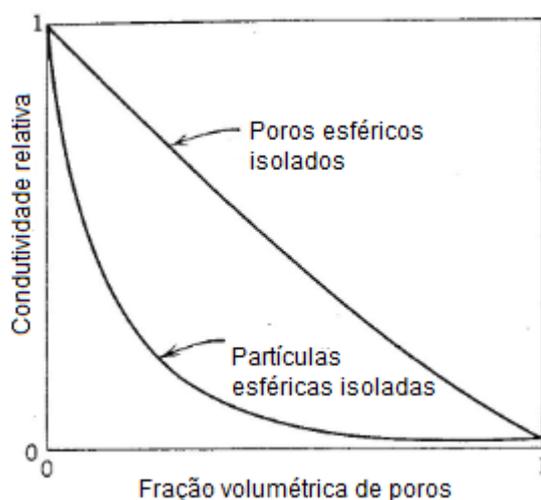


Figura 2.18 – Efeito da porosidade na condutividade elétrica.

Fonte: adaptada de Kingery (1976).

Kingery (1976) relata também que a microestrutura pode ser obtida com o auxílio de microscópios ópticos (luz transmitida e refletida) e eletrônicos (varredura e transmissão). A escolha do tipo de microscópio depende de muitos fatores, dentre eles da microestrutura. Há casos em que o ataque químico superficial é empregado como alternativa para melhorar a sua visualização.

2.9. ESTADO DA ARTE DAS CERÂMICAS BASEADAS EM TUNGSTATOS

López et al.(2007) prepararam o composto Ca_2NiWO_6 por reação em estado sólido na temperatura de 1.150 °C. Para isto, eles tomaram quantidades estequiométricas de CaCO_3 , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e WO_3 , com pureza analítica. Os pós foram misturados entre si, moídos, colocados num cadinho de platina e tratados a 600 °C no ar por 24 horas. O pó resultante foi remoído, aquecido na taxa de 4 °Cmin⁻¹ e calcinado entre 800 e 1.000 °C por 24 horas. Em seguida, o material

calcinado foi moído e queimado a 1.150 °C, obtendo-se um pó esverdeado. A difração do pó confirmou a formação da estrutura cristalina da perovskita dupla do composto Ca_2NiWO_6 . Na temperatura ambiente, a referida perovskita apresentou uma estrutura cristalina monoclinica, relacionada ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, com parâmetros de rede $a = 5,4061(2) \text{ \AA}$, $b = 5,5389(2) \text{ \AA}$, $c = 7,6895(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,232(2)^\circ$. As impurezas detectadas foram CaWO_4 e Ca_3WO_6 .

O comportamento da expansão térmica e a estrutura cristalina do composto Ca_2MgWO_6 foram examinados por Patwe et al.(2006). Neste trabalho, eles tomaram quantidades apropriadas de CaCO_3 , MgO e WO_3 , os quais foram completamente homogeneizados e depois aquecido em 850 °C por 24 horas em cadinho de platina. O produto obtido foi moído e depois sinterizados em 1200 °C por 30 horas. As amostras foram examinadas por difração de raios-x (DRX), refinamento com o *software* Fullprof-2K e dilatométrica. Os resultados mostraram que: a) o composto cristaliza-se no sistema monoclinico; b) os parâmetros de rede da célula unitária aumentam com a elevação na faixa de 25 a 1000 °C; c) a expansão do eixo b é quatro vezes menor que a e c .

Tian et al.(2006) fizeram um estudo sobre a estrutura e as propriedades das perovskitas duplas ordenadas Sr_2MWO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) pela rota sol-gel. Este composto foi preparado pelo método sol-gel usando ácido cítrico. Quantidades estequiométricas em grau analítico de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água, depois quantidades apropriadas de ácido cítrico e etileno glicol foram adicionadas. Cada solução foi evaporada lentamente na temperatura de 60-70 °C e finalmente formado o gel. O gel foi seco em 120 °C, depois foi aquecido em alta temperatura a 600 °C. Todos os materiais orgânicos e nitratos foram eliminados a 700 °C. Este tratamento tornou os pós-precursores altamente reativos. O pó obtido foi prensado numa pequena matriz e um tratamento térmico final foi feito em 1200 °C por 20 horas no ar. A composição do produto foi avaliada por DRX, microestrutura por MEV, magnetização por um Oxford MagLab e as valências dos elementos investigadas por espectroscopia de fotoelétron de raios-x. O resultado mostra que, entre outros aspectos, o produto cerâmico obtido pelo método sol-gel fica isento de impurezas.

Lapa (2004) preparou, por sinterização em estado sólido, duas cerâmicas de tungstato, ambas com estruturas perovskitas complexas, Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 , para aplicação no encapsulamento de componentes de sensores para indústria

petrolífera. Neste sentido, selecionou os reagentes BaO, BaCO₃, MgO, Ni₂O₃, WO₃, preparou as sínteses por rota convencional, confeccionou os compactados verdes para calcinação em 1200 °C. Os corpos calcinados foram fragmentados e as partículas resultantes, todas com estruturas perovskitas, foram sinterizadas pelo modo direto e indireto, entre as temperaturas de 1250 e 1500 °C. Os resultados mostraram que a cerâmica Ba₂MgWO₆ alcançou seu melhor nível de densificação em 1400 °C pela sinterização indireta. Enquanto isto, a cerâmica Ba₂NiWO₆ atingiu a máxima densificação em 1300 °C pelo processo direto.

Achary et al.(2006) prepararam a cerâmica Sr₂MgWO₆ por reação em estado sólido. Quantidades estequiométricas de SrCO₃, WO₃ e MgO foram completamente homogeneizada por rota convencional e aquecidas em 850 °C por 24 horas. O produto obtido foi moído e aquecido em 1200 °C por 30 horas. Os pós dos produtos foram caracterizados por difração de raios-x. Foram coletados dados por difração do nêutron. O refinamento Rietvelt destes dados para várias temperaturas foram realizados usando o software Fullprof-2k. Os resultados dos refinamentos mostram que o composto Sr₂MgWO₆ mantém a estrutura cristalina tetragonal até -258 °C. Uma pequena expansão negativa foi observada ao longo do eixo *c* comparada com a significativa expansão térmica positiva nos eixos *a* e *b*, na faixa de temperatura de -258 a 27 °C. A expansão térmica negativa do eixo *c* é atribuída ao aumento da amplitude do deslocamento transversal dos átomos de oxigênio ao longo deste eixo.

As estruturas cristalinas e fases de transição das perovskitas Sr₂CaWO₆ e Sr₂MgWO₆ foram investigadas por Gateshki; Igartua (2004) por difração de raios-x em diferentes temperaturas. Os reagentes selecionados para preparação do composto Sr₂CaWO₆ foram SrCO₃, C₄H₂Mg₅O₁₄·5H₂O e WO₃, os quais foram tomados em quantidades estequiométricas e homogeneizadas por rota convencional. Os reagentes apresentavam pureza acima de 99,9 %. O aquecimento dos reagentes foi realizado do seguinte modo: 24 h a 897° C, 24 h a 997 °C e 48 h a 1097 °C. Depois de cada aquecimento as amostras foram resfriadas lentamente e moídas para melhorar a homogeneidade. Os pesquisadores determinaram que a estrutura cristalina do composto Sr₂MgWO₆ é tetragonal entre a temperatura ambiente e 297 °C, passando depois para cúbica.

O comportamento em alta temperaturas das duplas perovskitas M₂MgWO₆ (M = Ba²⁺ e Sr²⁺) foram estudados por Patwe et al.(2005). As sínteses foram preparadas com os reagentes MCO₃ (M = Ba²⁺ e Sr²⁺), MgO e WO₃, os quais foram

homogeneizados por rota convencional. As sínteses foram aquecidas em 850 °C por 24 horas. Os produtos obtidos foram moídos e calcinados em 1175 °C por 20 horas. As sinterizações foram a 1200 °C por 12 horas. A dilatométrica e difração de raios-x na faixa de temperatura entre 25 e 1200 °C foram realizadas nas duas perovskitas, para intervalos de 100 °C. O composto Sr_2MgWO_6 cristalizou-se no sistema tetragonal na temperatura ambiente e transformou-se em cúbico próximo a 300 °C. Este resultado é compatível com aquele obtido por Gateshki; Igartua (2004). A transformação de fase foi atribuída à rotação dos poliedros. A fase tetragonal de Sr_2MgWO_6 mostrou uma forte expansão anisotrópica, enquanto a cúbica uma expansão linear até 1200 °C.

A evolução estrutural da perovskita Sr_2MgWO_6 sob alta pressão foi avaliada por Mishra et al.(2010) empregando-se dados de difração de raios-x e espalhamento Raman. A síntetização de Sr_2MgWO_6 foi feita com quantidade apropriada de SrCO_3 , MgO e WO_3 , que foram completamente homogeneizada e aquecida a 1123 K por 24 h em cadinho de platina. O produto obtido foi moído e depois sinterizado em 1473 K por 30 horas. A difração de raios-x mostrou a formação da estrutura cristalina do composto Sr_2MgWO_6 com uma pequena quantidade de impureza de SrWO_4 . Os experimentos mostraram que a estabilidade da fase tetragonal do composto Sr_2MgWO_6 vai até 40 GPa.

2.10. CORROSIVIDADE DO PETRÓLEO

O petróleo é uma substância natural que consiste essencialmente de hidrocarbonetos, tendo como principais impurezas os derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e, em menor escala, a água, sais, gases, metais, sedimentos argilosos e arenosos (SPEIGHT, 2010).

A origem do petróleo é atribuída à decomposição de matérias orgânicas, oriundas de plantas e animais aquáticos, que ficaram acumuladas sob os sedimentos nos fundos dos oceanos, mares e lagos, durante milhões de anos, num ambiente com bactérias, pouco oxigênio e elevadas pressões.

A exploração do petróleo foi praticamente iniciada no século XIX e, desde então, esta matéria-prima passou a ter extrema importância para a economia.

O petróleo pode ser extraído tanto em terra quanto no mar. A exploração em terra é mais simples, sendo feita com a utilização de bombas mecânicas. No mar

empregam-se plataformas, que exigem altos investimentos, dadas as maiores dificuldades técnicas e os riscos de poluição marinha (Figura 2.19).



Figura 2.19 – Exploração de petróleo no mar.

Fonte: ANP (2011).

No petróleo são encontrados desde os hidrocarbonetos mais simples, como o metano (CH_4), até os mais complexos, como aqueles com mais de seis dezenas de cadeias de carbono. Os carbonos dos hidrocarbonetos ainda podem apresentar ligações atômicas simples, duplas e triplas. As estruturas podem ser lineares, ramificadas, cíclicas, saturadas, insaturadas, alifáticas e aromáticas. Os petróleos têm praticamente os mesmos tipos de hidrocarbonetos, porém eles diferem entre si pela proporção em que estão presentes (SZKLO et al., 2012)

Os alcanos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) são os hidrocarbonetos com ligações simples entre os carbonos, sendo na indústria petrolífera conhecidos como parafinas. As olefinas (C_nH_{2n}) são os hidrocarbonetos que apresentam ligações duplas e se caracterizam pela alta reatividade. Os compostos com ligações triplas são denominados de hidrocarbonetos acetilênicos ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$). Os compostos naftênicos (C_nH_{2n}) são os hidrocarbonetos que têm um ou mais anéis saturados, que podem estar isolados ou conjugados e ainda conter ramificações (SZKLO et al., 2012).

Os compostos orgânicos sulfurados são substâncias que impurificam o petróleo. Eles provocam corrosão, aumentam a acidez, contaminam catalizadores e interfere na cor e cheiro dos produtos finais a base de hidrocarbonetos. Os compostos nitrogenados são considerados substâncias indesejáveis ao petróleo,

porque aumentam a sua capacidade de reter água, tornam os produtos do refino instáveis e contaminam os catalizadores. Os compostos oxigenados são impurezas que aumentam a corrosividade e o odor do petróleo (SZKLO et al., 2012).

Um dos parâmetros de interesse quando se lida com o petróleo é o grau API (American Petroleum Institute), que é definido pela Equação 2.20 abaixo, onde Δ é a densidade do petróleo em relação à água, ambos a 60 °F.

$$^{\circ}API = 141,5/\Delta - 131,5 \quad (2.20)$$

O petróleo é classificado como leve, médio e pesado. Ele é considerado leve quando tem um API superior a 30°, é pesado para os valores inferiores a 21° e médio no intervalo fechado de 21 e 30° API. A Equação 2.20 mostra que o petróleo de menor densidade tem um maior grau API (SZKLO et al., 2012).

O petróleo de menor valor comercial é o pesado, pois o custo de processamento para a obtenção dos seus derivados é mais elevado, os produtos são menos nobres, as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos são maiores, possuem mais impurezas e são mais corrosivos.

Para Revie; Uhlig (2008), a corrosão é o ataque destrutivo de um metal por uma reação química ou eletroquímica com o seu ambiente. Para Ahamad (2006), a corrosão é a destruição dos materiais como resultado da reação com o seu ambiente. O ouro tem excelente resistência às condições atmosféricas, porém é facilmente corroído pelo mercúrio na temperatura ambiente. Inversamente, o ferro oxida-se rapidamente na atmosfera, mas não é corroído pelo mercúrio.

Para Ropital (2010), os agentes corrosivos nos poços de petróleo são: dióxido de carbono (CO₂); gás sulfídrico (H₂S), mercúrio (Hg) e metais líquidos; presença de bactérias; cloretos; ácidos (HCl, H₂SO₄ e HF) e; álcoois. Em decorrência, acredita-se que a produção de materiais inertes ao petróleo seja do interesse para suprir às necessidades de combate a corrosão.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS PARA CALCINAÇÃO

3.1.1. Seleção dos reagentes

O passo inicial para a produção dos materiais cerâmicos com estrutura perovskitas complexas do tipo $A_2BB'O_6$ foi à escolha dos reagentes. Os produtos selecionados foram os seguintes: CaO, MgO, NiO, $SrCO_3$ e WO_3 .

Os quatro primeiros reagentes foram comercializados pela Vetec Química Fina Ltda e o último (WO_3) pela Dinâmica Química Ltda.

3.1.2. Sínteses dos reagentes

As sínteses para as reações por calcinação, à estequiometria dos reagentes e a rota da mistura foram definidas, tais como se apresentam em continuação.

As sínteses estudadas (primeiro membro) e os materiais cerâmicos esperados com estrutura perovskita complexa do tipo $A_2BB'O_6$ (segundo membro) estão relacionados abaixo (Equações 3.1 a 3.4):



Os reagentes foram tomados em quantidades estequiométricas para produzir cerca de 7 g de cada um dos materiais. A rota adotada foi a convencional, que corresponde a mistura simultânea dos reagentes.

Neste ponto, é conveniente ressaltar que os materiais cerâmicos com estrutura perovskitas ainda não foram formados. A confirmação (ou não) das cerâmicas desejadas somente será possível após a análise por difração de raios-x dos pós dos corpos calcinados.

A massa dos reagentes foi medida com o uso de uma balança digital da Marconi, modelo MA-2104N, com precisão de 0,0001 g.

3.1.3. Homogeneização das sínteses

As sínteses dos reagentes destinados à calcinação foram homogeneizadas com o auxílio de um almofariz de ágata. O tempo empregado nesta operação foi de 20 minutos visando assegurar uma boa homogeneização.

3.1.4. Preparação dos compactados para calcinação

Uma matriz metálica com diâmetro interno de 3 cm foi fabricada para a conformação dos pós oriundos do almofariz de ágata (seção 3.1.3) e, deste modo, obter os compactados verdes destinados a calcinação (Figura 3.1a).

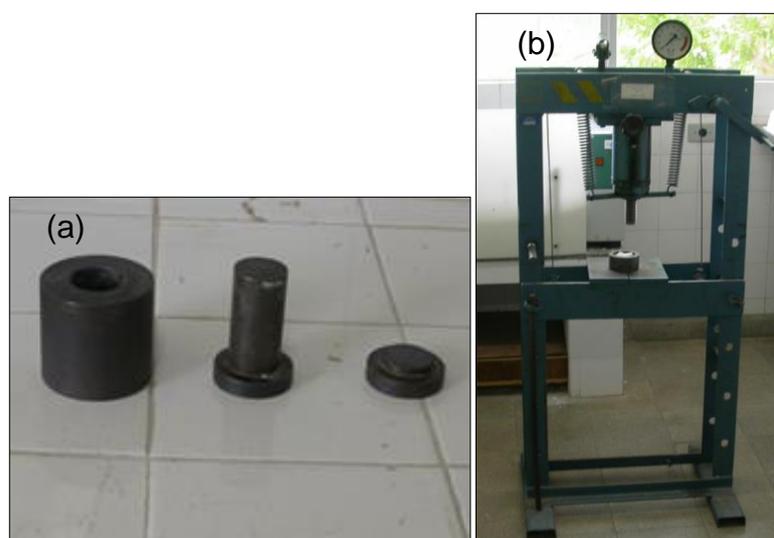


Figura 3.1 – (a) Matriz metálica; (b) Prensa hidráulica uniaxial (Ribeiro 15 ton).

As sínteses homogeneizadas (seção 3.1.3.) foram compactadas numa prensa hidráulica manual uniaxial da Ribeiro com capacidade para 15 ton (Figura. 3.1b). A carga aplicada foi de 4 ton durante 5 min equivalendo a pressão de 55,5 MPa.

3.1.5. Calcinação dos compactados verdes

O objetivo desta fase foi confirmar (ou não) a formação dos compostos cerâmicos com estrutura perovskitas complexas do tipo $A_2BB'O_6$. Os procedimentos adotados para este fim foram os seguintes: calcinar os compactados verdes; reduzir a pó as pastilhas calcinadas e fazer a análise por difração de raios-x.

Os compactados verdes resultantes da prensagem uniaxial (seção 3.1.4) foram submetidos à calcinação na temperatura de 1200 °C, no patamar de 24 horas, com a

finalidade de se produzir, por reação em estado sólido, os materiais cerâmicos com estrutura perovskita complexa, tais como: Ca_2MgWO_6 , Ca_2NiWO_6 , Sr_2MgWO_6 e Sr_2NiWO_6 (Equações 3.1 a 3.4, item 3.1.2).

A Figura 3.2 mostra o forno mufla Jung, modelo LF-0214, que foi usado no processo de calcinação nas condições atmosféricas. O forno estava num ambiente onde a temperatura média era de 25 °C e a pressão próxima a 1 atm.



Figura 3.2 – Forno mufla (Jung, LF-0214).

A Figura 3.3 ilustra o ciclo térmico aplicado durante a calcinação, onde se observa que a taxa média de aquecimento e resfriamento foram de $(1.200 - 28)/60 = 19,533 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e $(1.200 - 28)/24 \text{ h} = 0,813 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

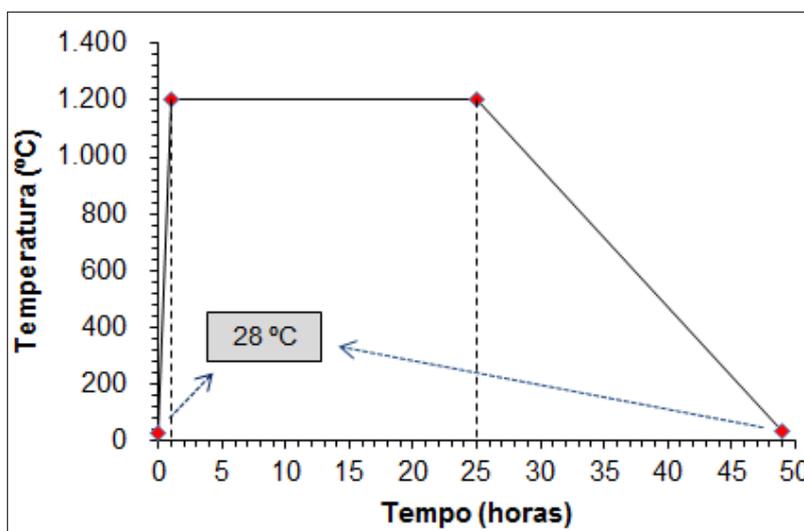


Figura 3.3 – Ciclo térmico da calcinação.

3.1.6. Fragmentação das pastilhas calcinadas

A fragmentação das pastilhas calcinadas foi realizada com o emprego de um almofariz de ágata, uma vez que neste estágio os corpos mostram-se friáveis.

3.1.7. Homogeneização dos pós das pastilhas calcinadas

Os pós que resultaram da fragmentação das pastilhas calcinadas foram homogeneizados nas mesmas condições operacionais que foram aplicadas as sínteses dos reagentes (item 3.1.3), ou seja, realizada com um gral de ágata pelo tempo de 20 minutos.

3.1.8. Difração de raios-x dos pós das pastilhas calcinadas

Os pós dos quatro corpos calcinados (item 3.1.7) foram analisados por difração de raios-x, pois os passos subsequentes dependiam da confirmação da formação dos compostos com as estruturas perovskitas almejadas.

3.1.9. Fluxograma de preparação dos materiais para calcinação

A Figura 3.4 apresenta o fluxograma de preparação dos materiais para calcinação visando à fabricação dos materiais cerâmicos com estrutura perovskita para aplicação na indústria petrolífera.

3.2. MATERIAIS PARA SINTERIZAÇÃO

3.2.1. Síntese, homogeneização, compactado verde e calcinação

Uma vez confirmada a formação dos compostos com estrutura atômica perovskita, os reagentes cerâmicos CaO , MgO , NiO , Sr_2CO_3 e WO_3 foram novamente retomados em quantidades estequiométricas e combinados por via convencional para preparação de 40 g de cada síntese.

As sínteses (40 g) foram homogeneizadas nas condições descritas na seção 3.1.3. Uma amostra representativa de 10 g foi retirada para sua caracterização. O restante (30 g) foi usado na preparação de compactados verdes, os quais foram calcinados seguindo os mesmos procedimentos vistos na seção 3.1.5.

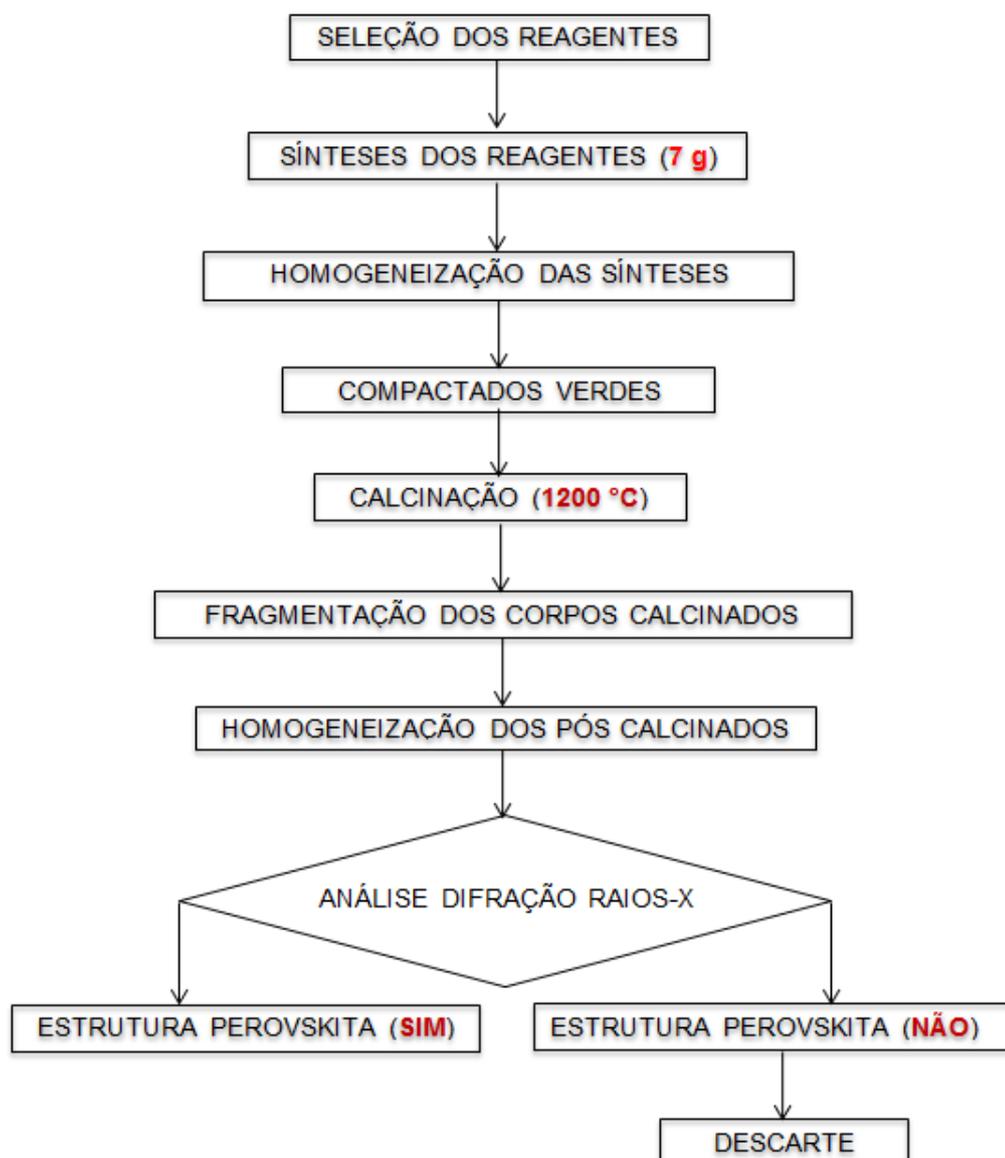


Figura 3.4 – Fluxograma de preparação dos materiais para calcinação.

3.2.2. Moagem dos corpos calcinados

Os corpos calcinados com estrutura perovskitas foram fragmentados num moinho cilíndrico de bolas. Os produtos resultantes das moagens foram utilizados na preparação dos compactados verdes destinados à sinterização.

A moagem foi realizada num moinho cilíndrico de bolas Marconi, apresentando dimensões internas de 13,2 x 15,0 cm (diâmetro x comprimento) (Figura 3.5). Ele foi posto a funcionar a seco com 31 (trinta e uma) bolas de alumina, por um período de 24 horas e com velocidade de 300 rotações por minuto. O peso e o diâmetro médio de cada bola de alumina foram de 19,29 g e 2,25 cm, respectivamente.

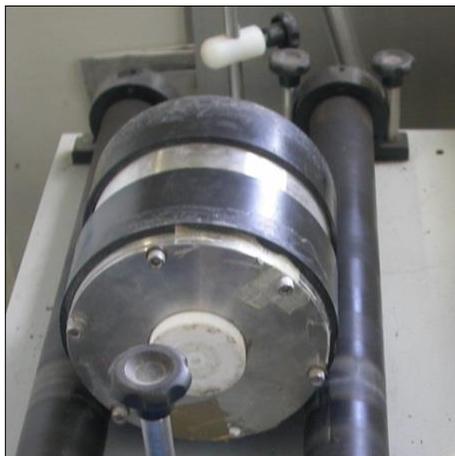


Figura 3.5 – Moinho cilíndrico de bolas (Marconi).

3.2.3. Preparação dos compactados verdes para sinterização

Os produtos da moagem (seção 3.2.2) foram utilizados na preparação de três compactados verdes com diâmetro de 3 cm. A carga aplicada foi de 10 ton, durante 5 min, equivalendo a pressão de 138,7 MPa. Esta carga foi superior àquela da calcinação (55,5 MPa) (seção 3.1.4), com o objetivo de diminuir a porosidade dos compactados verdes e melhorar suas condições para a sinterização.

O desmoldante etilenoglicol Isofar foi empregado na conformação dos compactados verdes, tanto na calcinação quanto na sinterização, visando evitar a quebra destes corpos por adesão às paredes da matriz metálica.

3.2.4. Sinterização dos compactados verdes

Três compactados verdes de cada um dos compostos foram submetidos, separadamente, à sinterização nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C, sob as mesmas condições atmosféricas.

3.2.5. Embutimento dos fragmentos em resina

Cada um dos corpos sinterizados (seção 3.2.4) foram cuidadosamente fragmentados para obtenção de fragmentos, para serem embutidos em resina, visando à determinação das propriedades de cada material cerâmico.

O embutimento dos fragmentos foi feito com resina acrílica incolor autopolimerizável da Vipi Flash, tendo sido utilizado como catalizador o líquido

ortodôntico da Ortocor. Um béquer e espátula foram empregados na preparação da resina. O tempo de secagem foi de 48 horas (Figura 3.6).

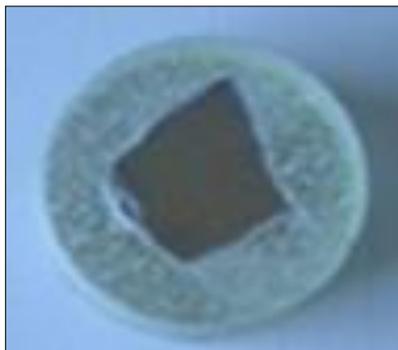


Figura 3.6 – Fragmento de cerâmica em resina.

3.2.6. Polimento dos materiais

Os fragmentos inseridos em resina acrílica foram polidos com o auxílio de uma politriz Arotec, modelo APL4, a seco, empregando-se, sucessivamente, nesta ordem, lixas d'água de números 220, 400, 600, 1000, 1200 e 1500 (Figura 3.7). O polimento final foi conduzido com tecido de lã.



Figura 3.7 – Politriz (Arotec, APL4).

3.2.7. Fluxograma de preparação dos materiais para sinterização

A Figura 3.8 apresenta o fluxograma de preparação dos materiais para sinterização objetivando a fabricação das cerâmicas perovskitas. O fluxograma mostra que os materiais cerâmicos foram produzidos por sinterização direta.

Na sinterização direta, produz-se primeiro o material com a estrutura requerida por calcinação, depois se faz a fragmentação por moagem e, por último, a sinterização dos compactados verdes destas partículas. Na sinterização indireta, as partículas são sinterizadas parcialmente e depois moídas antes da sinterização final.

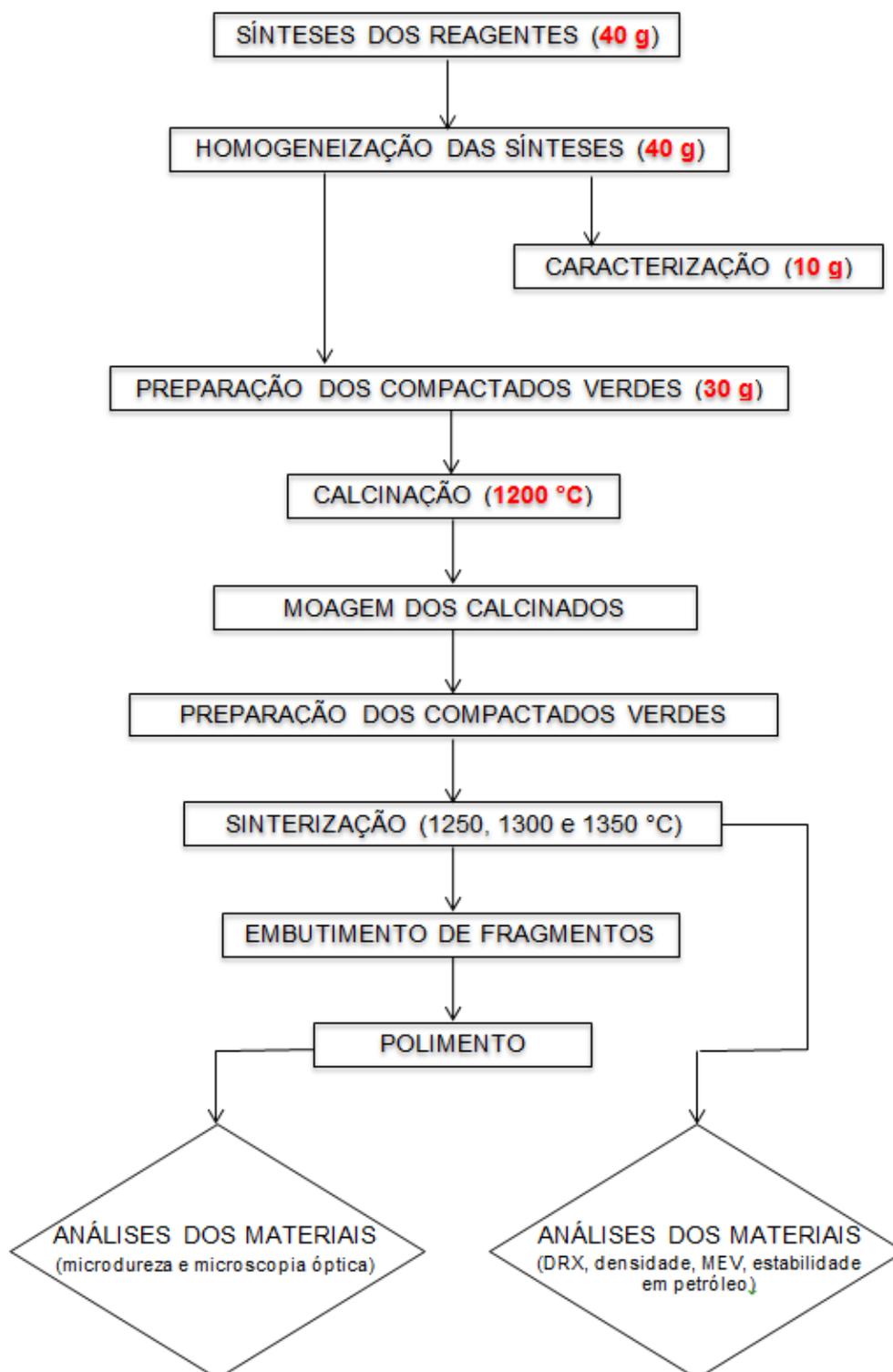


Figura 3.8 – Fluxograma de preparação dos materiais para sinterização.

3.3. MÉTODOS EMPREGADOS

Os reagentes sólidos foram caracterizados por composição química, as sínteses por distribuição de tamanho, análise térmica e área da superfície específica. O petróleo foi caracterizado por cromatografia.

As propriedades dos materiais foram obtidas por difração de raios-x (DRX), densidade, microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por energia dispersiva, microscopia óptica (MO) e ensaios de estabilidade com o petróleo bruto.

3.3.1. Composição química

A composição química dos reagentes foi tomada pelos rótulos das embalagens dos fabricantes, porque as mesmas estavam lacradas e no prazo de validade.

3.3.2. Distribuição dos tamanhos das partículas

As análises de distribuição dos tamanhos das partículas das sínteses dos reagentes (S-1 a S-4) foram processadas num analisador granulométrico a laser, modelo Mastersizer 2000, fabricado pela Malvern Instruments Limited, operado por sistema computacional (Figura 3.9).



Figura 3.9 – Analisador granulométrico a laser (Malvern, Mastersizer 2000).

3.3.3. Área da superfície específica

As sínteses dos reagentes (S-1 a S-4) foram caracterizadas pelas áreas das superfícies específicas, as quais foram obtidas com o mesmo aparelho utilizado para fazer as análises por distribuição de tamanhos (Figura 3.9).

3.3.4. Análise térmica

As sínteses dos reagentes (S-1 a S-4) foram examinadas por termogravimetria (TG), sua primeira derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

As duas primeiras análises (TG e DTG) serviram para avaliar a perda de massa das sínteses dos reagentes com a temperatura. A terceira análise (DTA) permitiu a identificação das fases de transições com as trocas de calor (mudança background) e, por consequência, a determinação dos picos endotérmicos e exotérmicos no intervalo de temperatura entre 24 e 1000 °C.

As análises de TG/DTG e DTA foram obtidas com uma termobalança da fabricante BP Engenharia, modelo RB-3000-20 (Figura 3.10). O aparelho foi usado com 10 mg de amostra. A referência foi um cadinho de alumina, utilizando fluxo de ar a 110 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 3.10 – Aparelho termoanalítico (BP Engenharia, RB 3000-20).

3.3.5. Retração linear média

A retração linear média dos corpos sinterizados em relação aos compactados verdes foi avaliada pelos seus diâmetros, os quais foram medidos com um paquímetro da ZAAS Precision. A Equação 3.5 foi usada para este cálculo.

$$R_{LM} = (D - D_f)/D \quad (3.5)$$

Onde R_{LM} é a retração linear média, D é o diâmetro do compactado verde (3,0 cm) e D_f é o diâmetro da pastilha sinterizada.

3.3.6. Difração de raios-x

As análises de difração de raios-x foram realizadas em três diferentes difratômetros nas condições operacionais descritas abaixo:

Os produtos calcinados foram analisados num difratômetro da Siemens, modelo D-5000, operando com anodo de cobre, comprimento de onda de 1,5406 Å, passo de 0,02 °/s e ângulo de varredura 2θ entre 10 e 90° (Figura 3.11). As fases foram identificadas por comparação com as fichas cristalográficas dos bancos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).



Figura 3.11 – Difratômetro de raios-x (Siemens, D 5000).

Os produtos sinterizados (antes e após submersão em petróleo por 60 e 180 dias) foram analisados num difratômetro da PANalytical, modelo X'PERT PRO MRD (PW 3040/60), operando com anodo de cobre ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$). O detector utilizado foi o RTMS, X'Celerator. A aquisição de dados feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore, versão 2.1b, da PANalytical. As análises foram realizadas com 40 kV, corrente 30 mA, ângulo de varredura 2θ entre 10 a 90 °, passo de 0,02 °/s. Os compostos foram identificados com os padrões do banco de dados do ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File).

Os produtos sinterizados submersos em petróleo por 30 dias, na temperatura 100 °C, foram analisados num difratômetro Bruker D2 PHASER, operando com 30 kV, corrente de 10 mA, radiação de $\text{Cu-K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, com detector Bruker-Lynxeye. A faixa de leitura (2θ) foi de 10-90 °; passo 0,0202 °/s; tempo de contagem 0,5 s; fenda na saída dos raios-x de 0,4 mm, rotação da amostra de 20 rpm.

Os raios-x ao incidirem sobre um sólido são dispersos pelos elétrons. As ondas dispersas serão construtivas quando a diferença de trajetórias de duas ondas for um número inteiro, conforme a lei de Bragg. O refinamento das fases foi realizado empregando-se o software High Score Plus e as fichas do banco de dados ICDD-PDF. Lembra-se que o método Rietveld foi usado no princípio somente para dados de difração de nêutrons, sendo, posteriormente, aplicado à difração de raios-x. Essencialmente, este método faz refinamentos de células unitárias, estruturas cristalinas e análises quantitativas de fases (MITTMEIJER; WELZEL, 2013).

3.3.7. Microdureza Vickers

A resistência dos materiais a penetração de sua superfície foi determinada com um microdurômetro. Os ensaios foram realizados nos fragmentos dos corpos sinterizados devidamente polidos e embutidos em resina acrílica.

A microdureza foi medida com um microdurômetro de bancada digital Vickers Shimadzu, modelo HMV-2 (Figura 3.12). Os ensaios foram realizados com carga de 1000 g por 30 segundos. A microdureza foi obtida pela média de cinco leituras.



Figura 3.12 – Microdurômetro Vickers (Shimadzu, HMV-2).

Fonte: www.shimadzu.eu/products/testingmachines/ht/HMV-2/Default.aspx, acesso 20/03/12.

3.3.8. Densidade

Esta etapa teve como objetivo a determinação da densidade absoluta das cerâmicas visando avaliar o nível de sinterização dos materiais cerâmicos.

A densidade foi medida pelo método do empuxo, que está fundamentada no princípio de Arquimedes, segundo o qual um corpo submerso num líquido recebe um empuxo igual ao peso do líquido deslocado.

O procedimento inicial foi secar os corpos cerâmicos numa estufa mantida a 100 °C, por um período de 24 horas. Logo após o resfriamento, a massa dos corpos cerâmicos imersos no ar (M_{ar}) foi medida utilizando-se de uma balança analítica da Marconi AS 500C (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Balança com dispositivo hidrostático (Marconi, AS 500C).

No momento seguinte, as cerâmicas foram mantidas submersas em água destilada na temperatura de 100 °C, por 24 horas, usando-se uma estufa. Decorrido este tempo e após esfriamento, o excesso de água superficial das cerâmicas foi recolhido com o auxílio de papel toalha. A massa das cerâmicas, com os poros preenchidos com a água ($M_{úmida}$), foi medida na balança AS 500C (Figura 3.13).

Na sequência, a balança AS 500C foi adaptada com o dispositivo hidrostático do próprio fabricante. O aparelho, nas condições acima, foi utilizado para medir a massa dos materiais cerâmicos colocadas na cesta metálica submersa em água destilada na temperatura ambiente ($M_{aparente}$), como pode ser visto na Figura 3.13.

A densidade absoluta das cerâmicas sinterizadas foi calculada com aplicação da Equação 3.6 (GERMAN; PARK, 2008):

$$\rho_C = \frac{M_{ar}}{M_{úmida} - M_{aparente}} \rho_{água} \quad (3.6)$$

Onde ρ_c é a densidade dos materiais cerâmicos na temperatura ambiente e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água destilada na temperatura ambiente. Os demais parâmetros (M_{ar} , $M_{\text{úmida}}$ e M_{aparente}) foram anteriormente especificados.

É importante ressaltar que os ensaios de densidade dos materiais foram conduzidos na temperatura ambiente de 25 °C, sob uma pressão aproximada de 1 atm. Nestas condições, a densidade da água ($\rho_{\text{água}}$) é igual a 0,9971 g/cm³.

Na determinação da densidade, a acuidade dos resultados é comprometida quando se lida com amostras de pequenos tamanhos, exemplares com porosidade fechada e líquidos com elevada tensão superficial, que tendem a reduzir a massa dos materiais pela formação de bolhas de ar presas na sua superfície.

Nesta tese, a densidade foi medida pela média de três determinações.

3.3.9. Cromatografia do petróleo

A composição do petróleo foi determinada por uma análise cromatográfica, tendo sido realizada pela própria Petrobrás.

3.3.10. Estabilidade dos materiais

A estabilidade dos materiais cerâmicos foi avaliada por submersão ao petróleo bruto extraído de um poço em terra situado no litoral do Estado do Rio Grande do Norte, na região Nordeste do Brasil.

Os materiais ficaram submersos em petróleo bruto, na temperatura ambiente média de 25 °C, sob pressão de 1 atm, durante 60 e 180 dias. A submersão foi feita também para 30 dias, em 100 °C e sob uma pressão de 1 atm.

Os materiais depois de retirados do petróleo bruto foram avaliados por microscopia óptica (MO) e difração de raios-x (DRX). O excesso de petróleo bruto nas amostras foi eliminado com auxílio de papel toalha. Os aparelhos utilizados para estas duas análises são descritos na sequência.

3.3.11. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para examinar as microestruturas e características morfológicas dos grãos na superfície das cerâmicas sinterizadas polidas (M-1 a M-4) nas diferentes temperaturas.

Na Figura 3.14 mostra-se o microscópio eletrônico que foi utilizado para obter as imagens das superfícies das pastilhas cerâmicas com aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes. O aparelho é Jeol, modelo JSM 6460.



Figura 3.14 – Microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSM 6460).

3.3.12. Microanálise por energia dispersiva

A microanálise por energia dispersiva foi utilizada para obtenção da composição química das fases de interesse. Esta análise foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura que é mostrado na Figura 3.14.

3.3.13. Microscopia óptica

A microscopia óptica (MO) foi utilizada para examinar as superfícies dos materiais sinterizadas (M-1 a M-4) em diferentes temperaturas após serem submetidas a ensaios de submersão em petróleo bruto.

A Figura 3.15 mostra o microscópio óptico que foi utilizado nesta etapa, onde foram obtidas imagens com aumento de 200 vezes. O aparelho óptico é da Olympus, modelo BX51M.

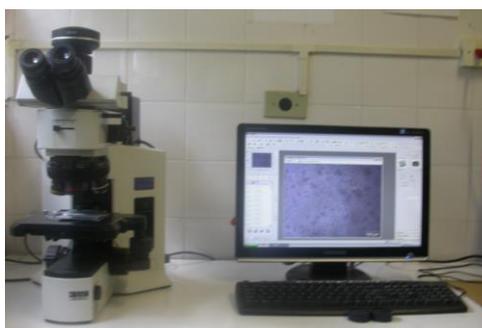


Figura 3.15 – Microscópio óptico (Olympus, BX51M).

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. NOMENCLATURA

A Tabela 4.1 apresenta a nomenclatura para as sínteses dos reagentes. Na última coluna desta mesma tabela estão relacionados os quatro materiais que se espera produzir com os cinco reagentes sólidos selecionados.

Tabela 4.1 – Nomenclatura para as sínteses e os materiais.

Reagente	Nomenclatura	
	Síntese	Material
CaO, MgO e WO ₃	S-1	M-1
CaO, NiO e WO ₃	S-2	M-2
SrCO ₃ , MgO e WO ₃	S-3	M-3
SrCO ₃ , NiO e WO ₃	S-4	M-4

4.2. CARACTERIZAÇÃO

4.2.1. Composição química dos reagentes

A Tabela 4.2 apresenta a composição química dos reagentes utilizados para preparação das sínteses e a produção dos materiais M-1, M-2, M-3 e M-4.

Tabela 4.2 – Composição química dos reagentes.

Composição	Reagente (%)				
	CaO	MgO	NiO	SrCO ₃	WO ₃
Pureza (mín.)	95,0	95,0	98,0	97,0	99,5
PI (máx)	3,0	2,0	0,0	0,0	0,0
Ca (máx.)	0,0	1,0	0,5	0,0	0,0
Ba (máx)	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0
Co (máx)	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0
Outros	2,0	2,0	0,0	2,0	0,5
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

PI – Perda por ignição.

Os resultados mostram que NiO, SrCO₃ e WO₃ têm purezas superiores aos reagentes CaO e MgO. As principais impurezas dos reagentes CaO e MgO são os materiais voláteis, com perdas por ignição (PI) próximos a 3,0 e 2,0 %, respectivamente. O cálcio e o cobalto impurificam o reagente NiO. O bário contamina o SrCO₃. O WO₃ é o reagente com maior pureza, entre todos.

4.2.2. Distribuição do tamanho das partículas das sínteses

A Figura 4.1 apresenta, em gráficos monologarítmicos, a distribuição dos tamanhos das partículas por volume das sínteses S-1 a S-4.

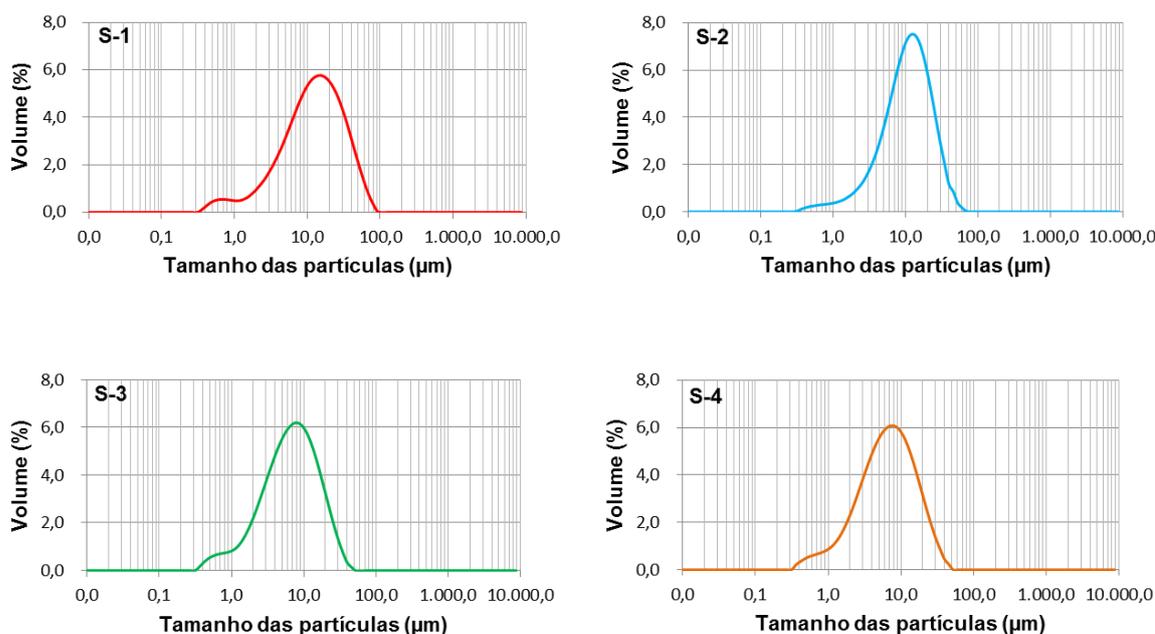


Figura 4.1 – Distribuição dos tamanhos das partículas das sínteses (S-1 a S-4).

Os resultados mostram que os tamanhos das partículas de todas as sínteses (S-1 a S-4) aproximam-se de uma distribuição normal.

A Figura 4.2 apresenta os tamanhos d_{10} , d_{50} e d_{90} das sínteses S-1 a S-4. Estes tamanhos correspondem às aberturas que retêm 10, 50 e 90 % em volume das partículas, respectivamente.

Na síntese S-1, 80 % do volume das partículas estão entre $d_{10} = 3,094 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 39,738 \mu\text{m}$, sendo que o tamanho $d_{50} = 13,470 \mu\text{m}$ é aquele que aparece com maior frequência volumétrica.

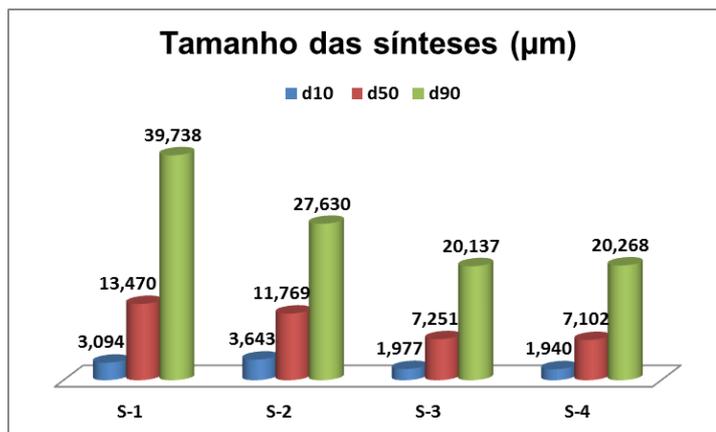


Figura 4.2 – Os tamanhos d_{10} , d_{50} e d_{90} das sínteses (S-1 a S-4).

Nas sínteses S-3 e S-4, os tamanhos com maior frequência volumétrica são $d_{50} = 7,251 \mu\text{m}$ e $d_{50} = 7,102 \mu\text{m}$, sendo que 80 % em volume das partículas estão entre $d_{10} = 1,977 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 20,137 \mu\text{m}$ e $d_{10} = 1,940 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 20,268 \mu\text{m}$, respectivamente.

Na síntese S-2, 80 % em volume das partículas estão entre $d_{10} = 3,643 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 27,630 \mu\text{m}$, enquanto que o tamanho com maior frequência volumétrica é $d_{50} = 11,769 \mu\text{m}$.

Os resultados comparativos mostram, claramente, que a síntese S-1 tem o maior tamanho, S-3 e S-4 têm granulometrias similares e S-2 é intermediária entre as demais composições formuladas (Figura 4.2).

4.2.3. Área da superfície específica das sínteses

A Figura 4.3 mostra as áreas das superfícies específicas das sínteses.

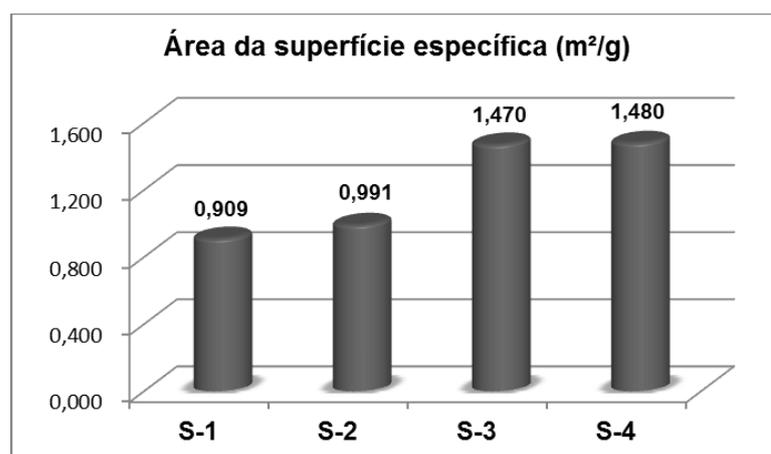


Figura 4.3 – Área da superfície específica das sínteses (S-1 a S-4).

Os resultados mostram que há compatibilidade entre a distribuição dos tamanhos das partículas das sínteses com as respectivas áreas das superfícies específicas. A síntese S-1 tem a menor área da superfície específica, enquanto S-3 e S-4 têm valores similares. A síntese S-2 tem valor mediano entre S-1 e S-3/S-4.

4.2.4. Análise térmica da síntese S-1

A Figura 4.4 apresenta a termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) da síntese S-1 entre as temperaturas de 24 a 1000 °C.

A síntese S-1 teve uma perda total de massa de 11,39 %, sendo que cerca de 5% foi devido a PI (perda por ignição) dos reagentes CaO e MgO (seção 4.2.1).

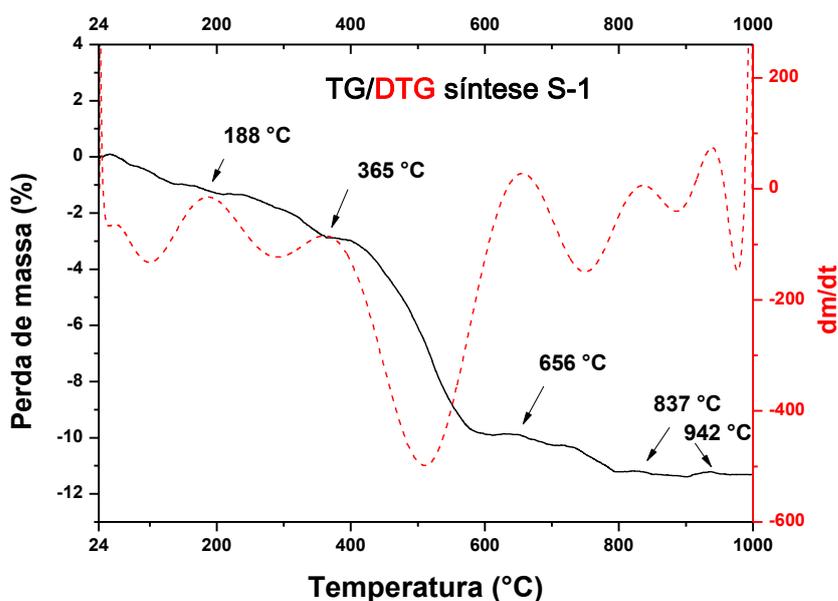


Figura 4.4 – TG e DTG da síntese S-1.

A Figura 4.5 apresenta a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) da síntese S-1 na faixa de temperatura entre 24 a 1000 °C.

Os resultados mostram que a síntese S-1 teve quatro picos endotérmicos, que ocorreram nas temperaturas de 372, 487, 556 e 816 °C, com absorção de calor em torno de 32,5, 15,5, 144,6 e 44,6 cal, respectivamente, que totalizaram 237,2 cal. O pico de maior intensidade da síntese S-1 foi em 556 °C.

Entre 24 e 188 °C, a perda de massa foi 1,21 %, sendo atribuída à eliminação da água e aos gases adsorvidos pelos reagentes. Entre 188 e 365 °C, a perda de massa foi de 1,67 %, sendo associada à água ligada a moléculas dos reagentes.

Entre 365 e 1000 °C, a perda de massa foi de 8,51 %, sendo atribuída a volatilização e a dessorção do oxigênio nas temperaturas de 372, 487, 556 e 816 °C.

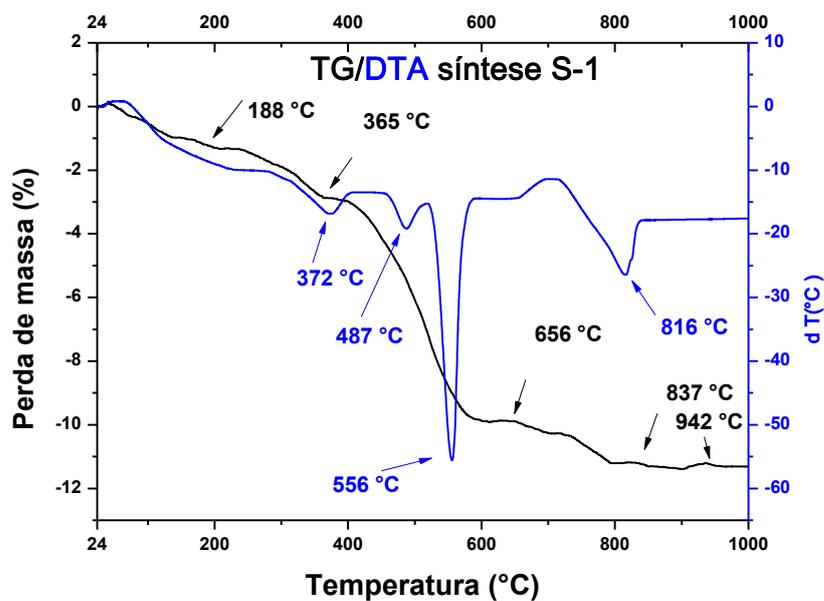


Figura 4.5 – TG e DTA da síntese S-1.

4.2.5. Análise térmica da síntese S-2

A Figura 4.6 apresenta a TG e a DTG da síntese S-2 no intervalo de temperatura de 24 a 1000 °C.

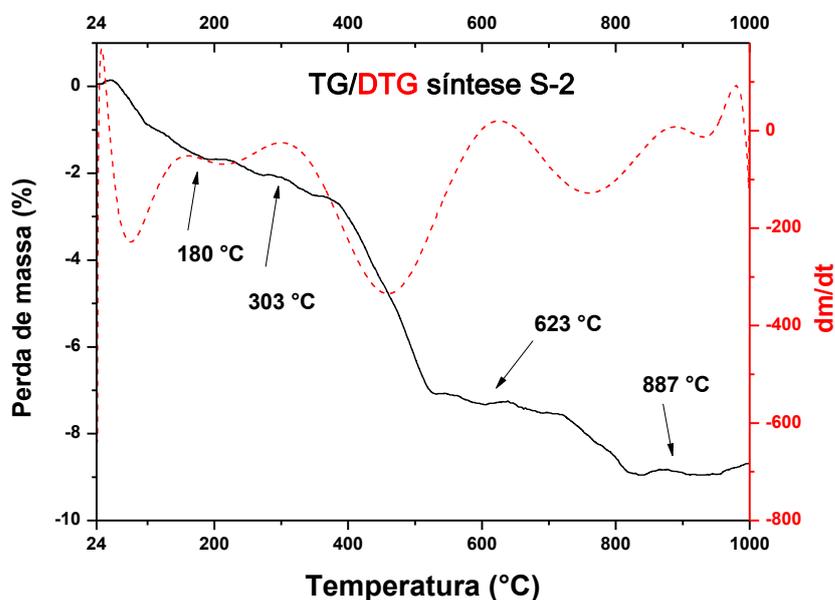


Figura 4.6 – TG e DTG da síntese S-2.

A síntese S-2 teve uma perda de massa total de 8,95 %, sendo que 3%, aproximadamente, deve-se a PI (perda por ignição) do CaO (seção 4.2.1).

A Figura 4.7 apresenta a TG e a DTA da síntese S-2 no intervalo de temperatura de 24 a 1000 °C.

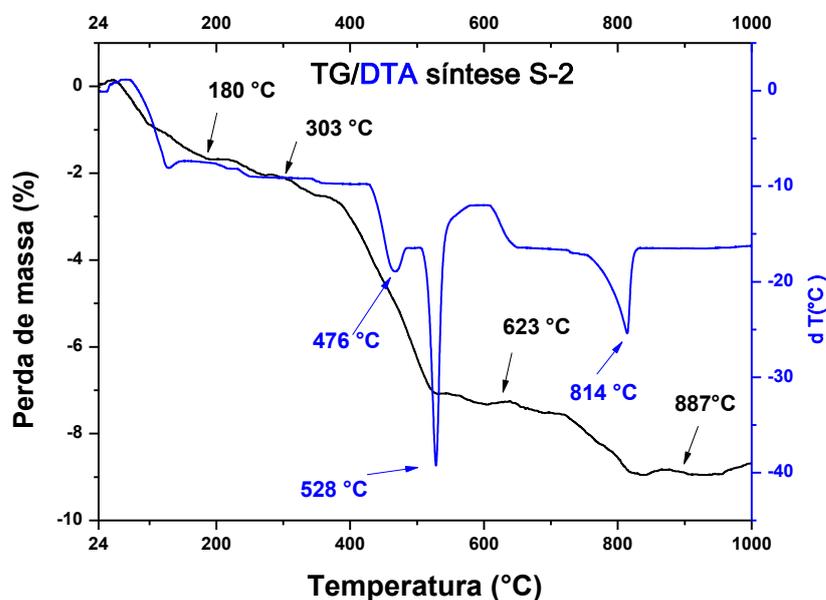


Figura 4.7 – TG e DTA da síntese S-2.

Os resultados mostram que a síntese S-2 teve três picos endotérmicos, os quais incidiram nas temperaturas de 476, 528 e 814 °C, tendo havido absorção de calor em cerca de 28,0, 53,4 e 32,2 cal, respectivamente, que totalizaram 113,6 cal. O pico de maior intensidade da síntese S-2 foi em 528 °C.

Entre 24 e 180 °C, a perda de massa de 1,62 % foi atribuída à eliminação de água e aos gases adsorvidos da atmosfera. Entre 180 e 303 °C, a perda de massa foi de 0,49 %, sendo esta atribuída à água ligada as moléculas. Entre 303 e 1000 °C, a perda de massa foi de 6,84 %, sendo associada à volatilização e a dessorção do oxigênio nas temperaturas de 476, 528, e 814 °C.

4.2.6. Análise térmica da síntese S-3

A Figura 4.8 apresenta a TG e a DTG da síntese S-3 no intervalo de temperatura de 23 a 1000 °C.

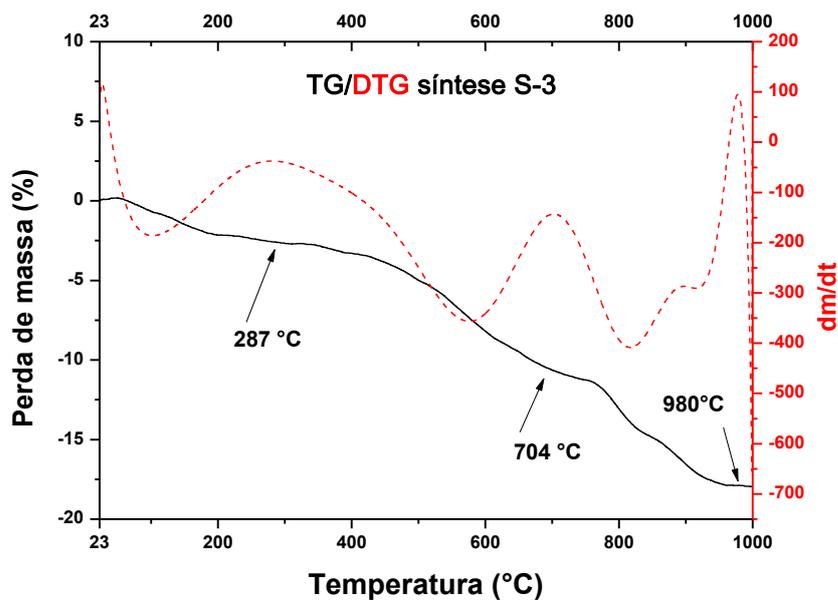


Figura 4.8 – TG e DTG da síntese S-3.

Entre as temperaturas de 23 a 1000 °C, a síntese S-3 teve uma perda total de massa de 17,98 %, sendo que 2 %, aproximadamente, é atribuída a PI (perda por ignição) do reagente MgO (seção 4.2.1).

A Figura 4.9 apresenta a TG e DTA da síntese S-3 na faixa de temperatura entre 23 a 1000 °C.

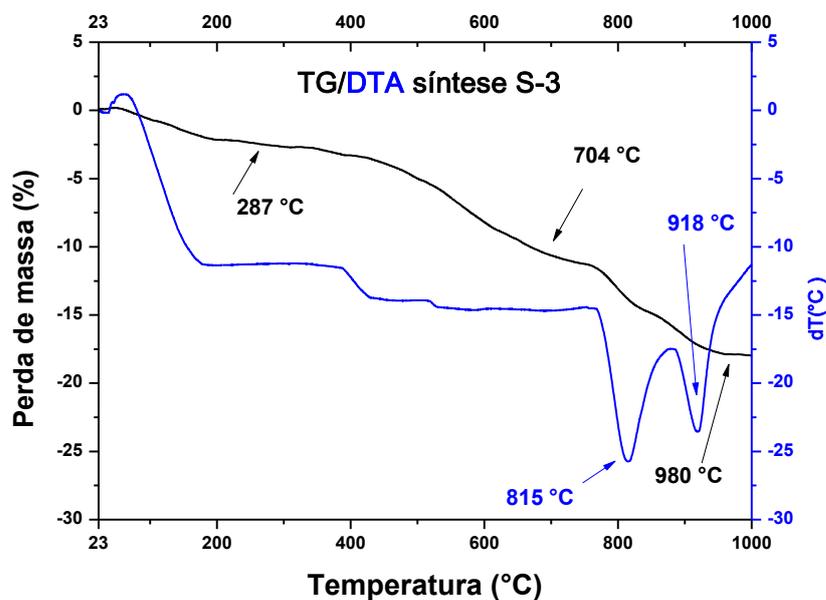


Figura 4.9 – TG e DTA da síntese S-3.

Os resultados mostram que a síntese S-3 teve dois picos endotérmicos, que se sucederam nas temperaturas de 815 e 918 °C, com absorção de calor da ordem de 65,4 e 25,0 cal, respectivamente, num total de 90,4 cal. O pico de maior intensidade foi na temperatura de 815 °C.

Entre 23 e 287 °C, a perda de massa de 2,60 % foi atribuída à eliminação de água, gases adsorvidos da atmosfera e água ligada às moléculas. Entre 287 e 1000 °C, a perda de massa foi de 15,38 %, que foi associada à volatilização, a dessorção do oxigênio e a liberação do dióxido de carbono (CO₂), tendo os dois últimos eventos térmicos ocorridos nas temperaturas de 815 e 918 °C, respectivamente.

4.2.7. Análise térmica da síntese S-4

A Figura 4.10 apresenta a TG e a DTG da síntese S-4 no intervalo de temperatura de 26 a 1000 °C.

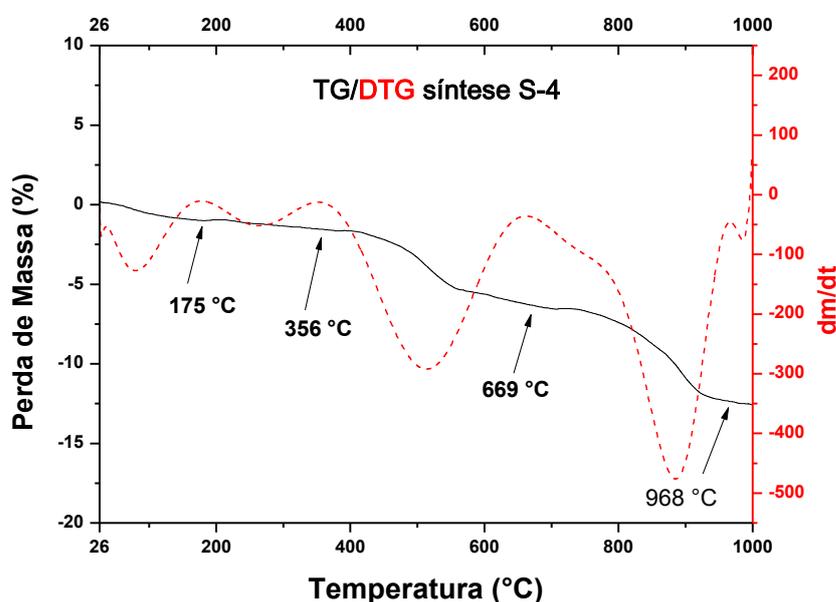


Figura 4.10 – TG e a DTG da síntese S-4.

Entre 26 a 1000 °C, a síntese S-4 teve uma perda de massa total de 12,53 %. Neste caso, não houve perda de massa por ignição (PI) dos reagentes.

A Figura 4.11 apresenta a TG e DTA da síntese S-4 no intervalo de temperaturas de 26 a 1000 °C.

Um pico endotérmico foi observado na temperatura de 933 °C com absorção de calor total de 72,5 cal.

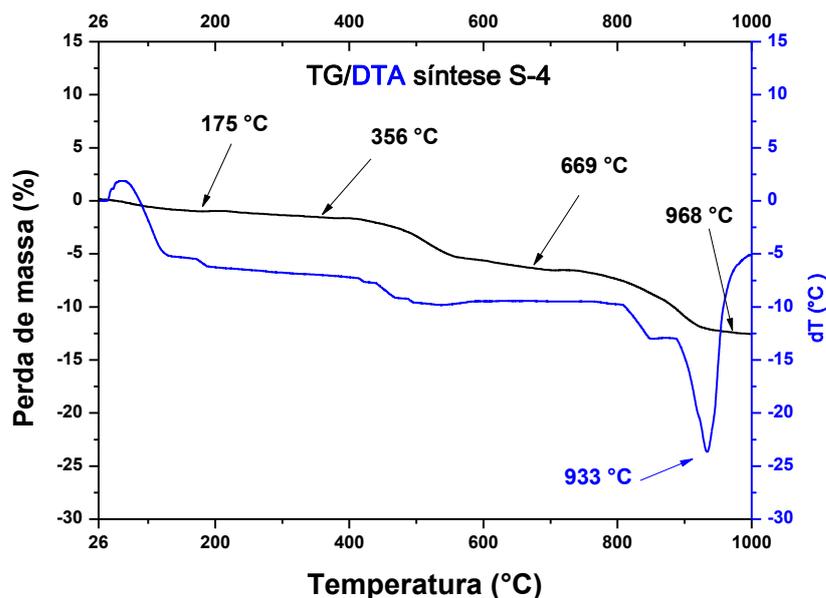


Figura 4.11 – TG e DTA da síntese S-4.

Entre 26 e 175 °C, a perda de massa foi de 0,96 %, sendo atribuída à eliminação de água e aos gases adsorvidos da atmosfera. Entre 175 e 356 °C, a perda de massa foi de 0,56 %, sendo esta associada à água ligada as moléculas. Entre 356 e 1000 °C, a perda de massa foi de 11,01 %, associada à liberação de CO₂ para atmosfera, na temperatura de 933 °C.

4.2.8. Estudo comparativo dos eventos térmicos

A Tabela 4.3 apresenta de forma sucinta os principais eventos térmicos das sínteses entre as temperaturas de 24 e 1000 °C.

Tabela 4.3 – Sumário dos eventos térmicos das sínteses.

Evento	Síntese			
	S-1	S-2	S-3	S-4
Perda de massa (%)	11,39	8,95	17,98	12,53
Perda por ignição (máx %)	5,0	3,0	2,0	0,0
Nº de picos endotérmicos	4	3	2	1
Maior pico endotérmico (°C)	556	528	815	923
Calor total absorvido (cal)	237,2	113,6	90,4	72,5

As perdas de massa de S-3 e S-4 foram maiores do que S-1 e S-2. Por outro lado, as perdas por ignição de S-3 e S-4 foram menores do que S-1 e S-2.

As sínteses S-1 a S-4 apresentaram dez picos endotérmicos e nenhum exotérmico no intervalo de temperatura entre 24 e 1000 °C. O calor absorvido pelas reações endotérmicas de S-1 (237,2 cal) é maior do que das sínteses S-2, S-3 e S-4, com valores respectivamente iguais a 113,6, 90,4 e 72,5 cal.

Wendlandt (1986) relata que os picos endotérmicos são atribuídos, principalmente, às reações de fusão, transição de fase, decomposição e dessorção, enquanto que os exotérmicos estão associados à cristalização e adsorção.

4.2.9. Cromatografia do petróleo bruto

A Tabela 4.4 apresenta a cromatografia do petróleo bruto extraído em terra no litoral do Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil.

Tabela 4.4 – Cromatografia do petróleo bruto.

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

Fonte: Petrobrás

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

4.3. MATERIAIS CALCINADOS

4.3.1. Difração de raios-x do pó calcinado (S-1)

A Figura 4.12 apresenta a difração de raios-x (DRX) do pó do corpo calcinado, que foi obtido com a síntese de composição S-1.

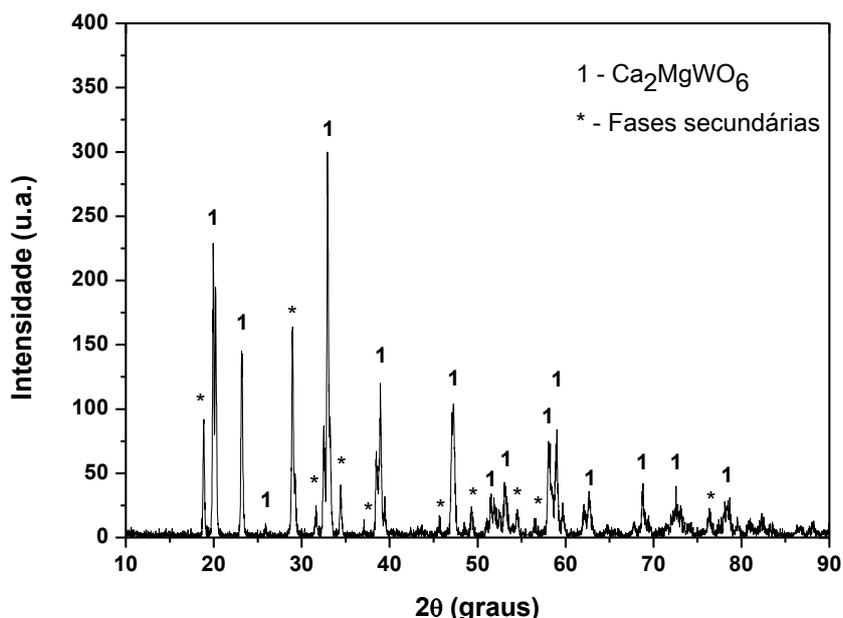


Figura 4.12 – DRX do pó calcinado preparado com S-1.

O resultado mostra a formação da fase Ca_2MgWO_6 por indexação com a ficha cristalográfica 00-048-0108, do banco de dados ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File). Na Figura 4.12, os picos da cerâmica Ca_2MgWO_6 estão representados pelo número 1. Os picos com asteriscos (*) representam as fases secundárias. Neste ponto, interessa, exclusivamente, confirmar ou não a formação da estrutura perovskita complexa tipo A_2MNO_6 .

4.3.2. Difração de raios-x do pó calcinado (S-2)

A Figura 4.13 apresenta a DRX do pó do corpo calcinado, que foi obtido com a síntese de composição S-2.

É formada a fase Ca_2NiWO_6 . Este resultado foi determinado por indexação com a ficha cristalográfica 00-047-0026, do banco de dados ICDD-PDF. Na Figura 4.13, os picos da cerâmica Ca_2NiWO_6 estão representados pelo número 2. Os picos com asteriscos (*) representam as fases secundárias.

4.3.3. Difração de raios-x do pó calcinado (S-3)

A Figura 4.14 apresenta a DRX do pó do corpo calcinado, que foi obtido com a síntese de composição S-3.

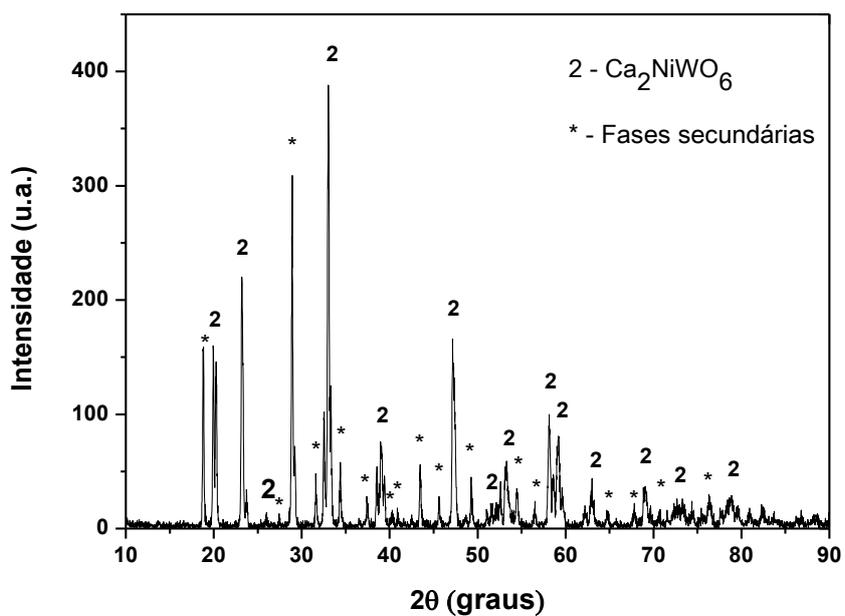


Figura 4.13 – DRX do pó calcinado preparado com S-2.

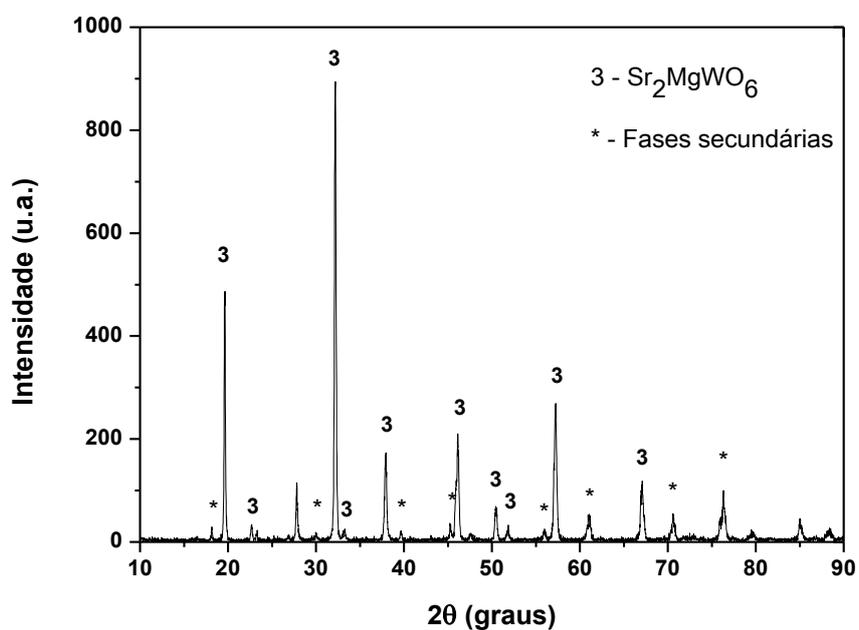


Figura 4.14 – DRX do pó calcinado preparado com S-3.

A indexação com a ficha cristalográfica 00-047-0026, do banco de dados ICDD-PDF, mostra a formação da fase Sr_2MgWO_6 . Na Figura 4.14, os picos da cerâmica Sr_2MgWO_6 são representados pelo número 3 e aqueles com asteriscos (*) assinalam as fases secundárias.

4.3.4. Difração de raios-x do pó calcinado (S-4)

A Figura 4.15 apresenta a DRX do pó do corpo calcinado, que foi obtido com a síntese de composição S-4.

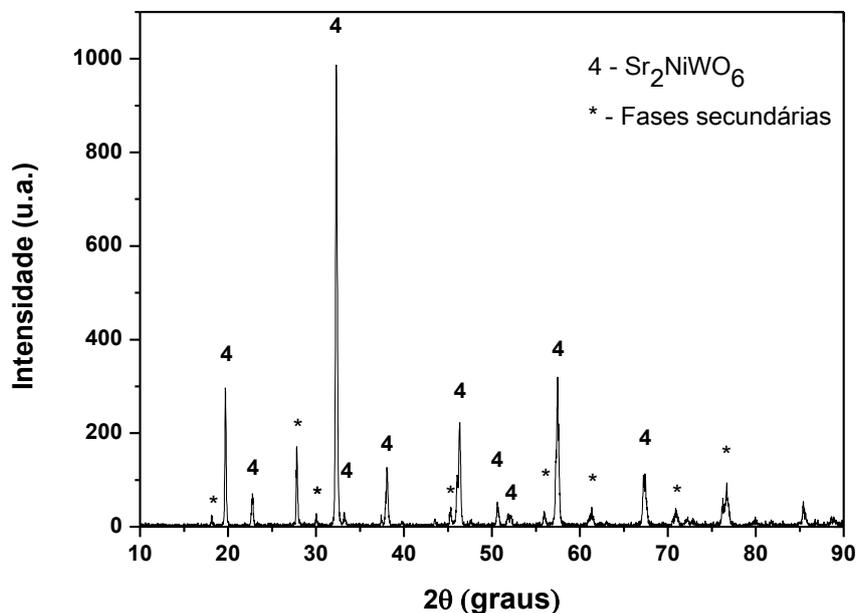


Figura 4.15 – DRX do pó calcinado preparado com S-4.

É confirmada a formação da fase Sr₂NiWO₆, depois de efetuada a indexação com a ficha cristalográfica 00- 027-0979, do banco de dados ICDD-PDF. Sr₂NiWO₆ e as fases secundárias estão representadas por 4 e asterisco (*), respectivamente.

4.4. MATERIAIS SINTERIZADOS

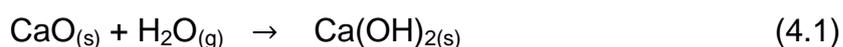
4.4.1. Efeito do óxido de cálcio (CaO)

A Figura 4.16 apresenta dois compactados verdes das sínteses S-1 e S-2, que foram preparados com o reagente CaO, sendo conformados 24 horas antes de serem submetidos a calcinação.

Os resultados mostram que os dois compactados verdes sofreram falências estruturais. Estes efeitos degenerativos nos dois compactados verdes foram atribuídos as reações químicas entre as moléculas do CaO e a água (H₂O) sob a forma de vapor, presente na atmosfera, mediante a Equação 4.1. Este resultado está de acordo com Oliveira et al.(2011) e Menezes et al.(2006).



Figura 4.16 – Falência estrutural de compactados verdes com CaO.



Na verdade, esta reação aumenta o tamanho das moléculas de CaO para Ca(OH)_2 . Isto provoca tensões pontuais internas, que, em conjunto, são capazes de promoverem a falência estrutural das peças.

A falência estrutural manifesta-se com o manuseio do reagente CaO, mas sua intensidade depende de muitos fatores, entre os quais citam-se os seguintes: tempo de exposição à atmosfera, temperatura ambiente, umidade relativa do ar local e percentual de óxido de cálcio presente nas amostras (OLIVEIRA et al., 2011; MENEZES et al., 2006).

Nos casos em que o vapor d'água da atmosfera é adsorvido pela superfície dos reagentes e/ou reage com algum dos componentes, o balanço estequiométrico das reações é alterado em função da quantidade adsorvida e/ou absorvida.

4.4.2. Resíduos de materiais nos suportes

A Figura 4.17 mostra os resíduos deixados pelo material M-1 (Ca_2MgWO_6) nos suportes de alumina depois de finalizada a sinterização.

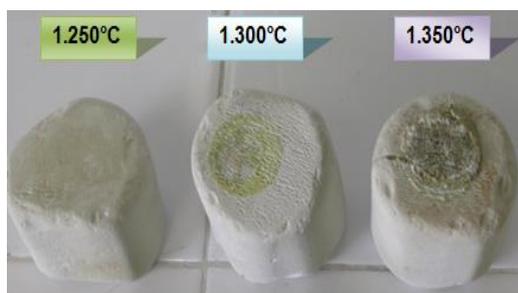


Figura 4.17 – Resíduos nos suportes após a sinterização de M-1.

Os resíduos do material M-1 nas temperaturas de 1300 e 1350 °C são devidos às interações entre os suportes e os corpos sinterizados (Figura 4.17). Nos materiais M-2 e M-3, os resíduos foram observados na temperatura de 1350 °C.

4.4.3. Retração linear média

A Figura 4.18 mostra a retração linear média dos materiais M-1 a M-4 nas temperaturas de calcinação (1200 °C) e sinterizações (1250, 1300, 1350 °C) em relação aos compactados verdes, cujos diâmetros iniciais eram de 3 cm.

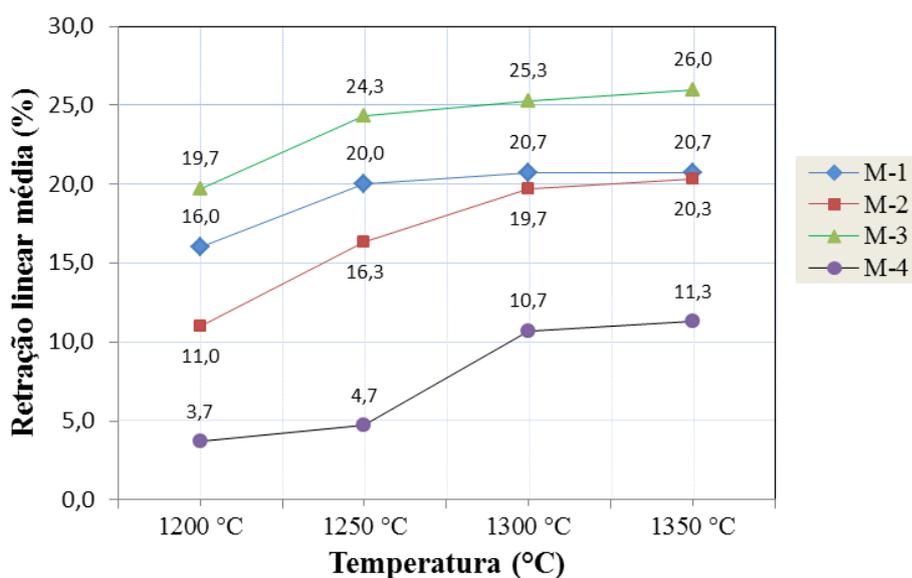


Figura 4.18 – Retração linear média dos materiais M-1 a M-4.

Os resultados mostram que as retrações lineares médias (R_{LM}) dos materiais M-1 a M-4 crescem com a elevação da temperatura. Os materiais que apresentaram a maior e menor retração linear média foram M-3 e M-4, respectivamente.

4.4.4. Microdureza Vickers dos materiais

A Figura 4.19 apresenta o comportamento das microdurezas Vickers dos materiais M-1, M-2 e M-3 com a mudança de temperatura.

As microdurezas Vickers do material M-4 não aparecem na Figura 4.19, uma vez que as sinterizações nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C foram tênues. Estes resultados inviabilizaram as medidas das microdurezas. A sinterização do material M-4 não ocorreu nas condições estabelecidas, porque, possivelmente, a coalescência tenha prevalecido sobre a densificação (CHIANG et al., 1997).

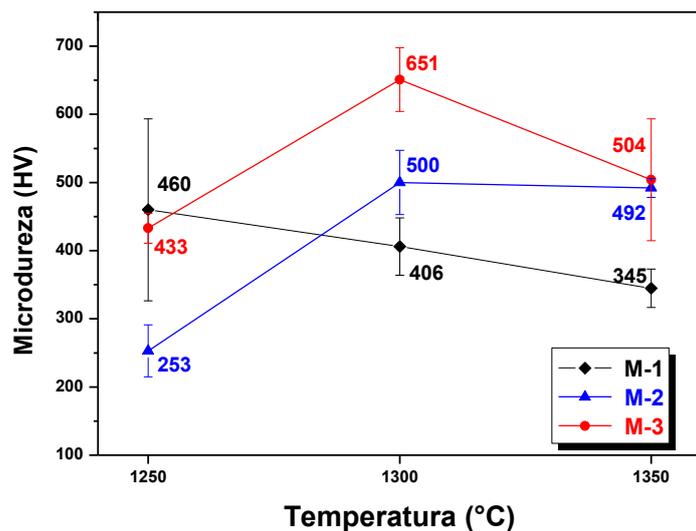


Figura 4.19 – Microdurezas Vickers dos materiais M-1, M-2 e M-3.

A Figura 4.19 mostra que o material M-1 teve a maior microdureza Vickers em 1250 °C alcançado o valor de $(460 \pm 133,55)$ HV. Os materiais M-2 e M-3 tiveram microdurezas Vickers máximas na temperatura de 1300 °C, quando foram atingidos os valores de $(500 \pm 47,08)$ e $(651 \pm 46,70)$ HV, respectivamente.

4.4.5. Densidade dos materiais

A Figura 4.20 apresenta as densidades dos materiais M-1, M-2 e M-3 com a mudança de temperatura.

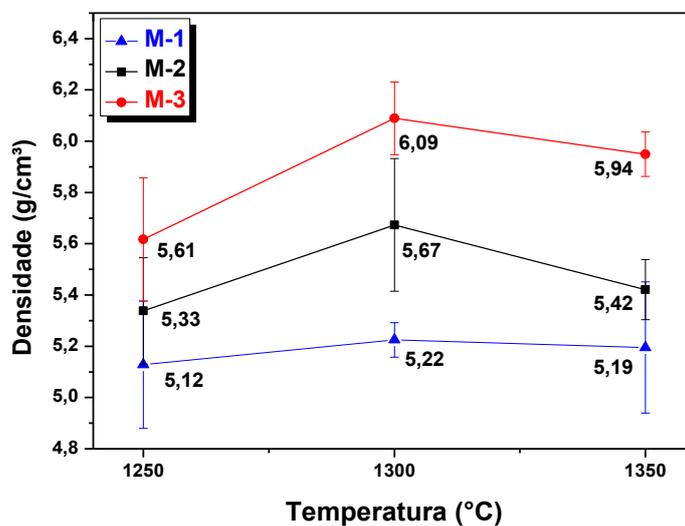


Figura 4.20 – Densidades dos materiais M-1, M-2 e M-3 com a temperatura.

Os resultados mostram que todos os materiais, M-1, M-2 e M-3, alcançaram as maiores densificações na temperatura de 1300 °C. As densidades foram, respectivamente, as seguintes: $(5,22 \pm 0,07)$, $(5,67 \pm 0,25)$ e $(6,09 \pm 0,14)$ g/cm³.

4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura do material M-1

A Figura 4.21 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-1, que foi produzido por sinterização da síntese S-1 na temperatura de 1250 °C.

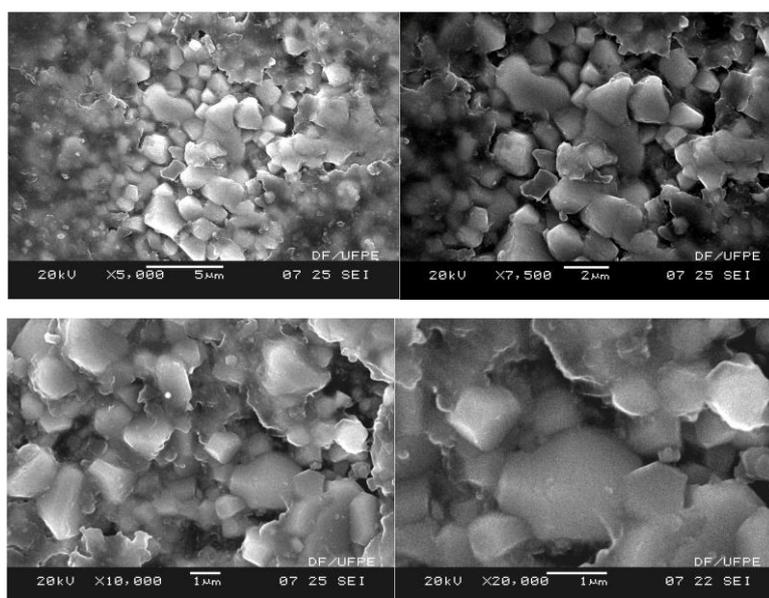


Figura 4.21 – Micrografias do material M-1 sinterizado em 1250 °C.

As micrografias da Figura 4.21 mostram que as partículas estão sinterizadas, tendo em vista a formação dos pescoços. As áreas mais escuras denotam a presença dos poros. Os grãos apresentam tamanhos variando, principalmente, entre as dimensões de 1 e 2 μm.

A Figura 4.22 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-1, que foi produzido por sinterização da síntese S-1 na temperatura de 1300 °C.

O material M-1 sofreu uma grande mudança na passagem da temperatura de sinterização de 1250 para 1300 °C, quando se faz uma comparação entre as micrografias das Figuras 4.21 e 4.22. A imagem da Figura 4.22 denota o aparecimento de cristais, os quais surgem em grupos no interior do material.

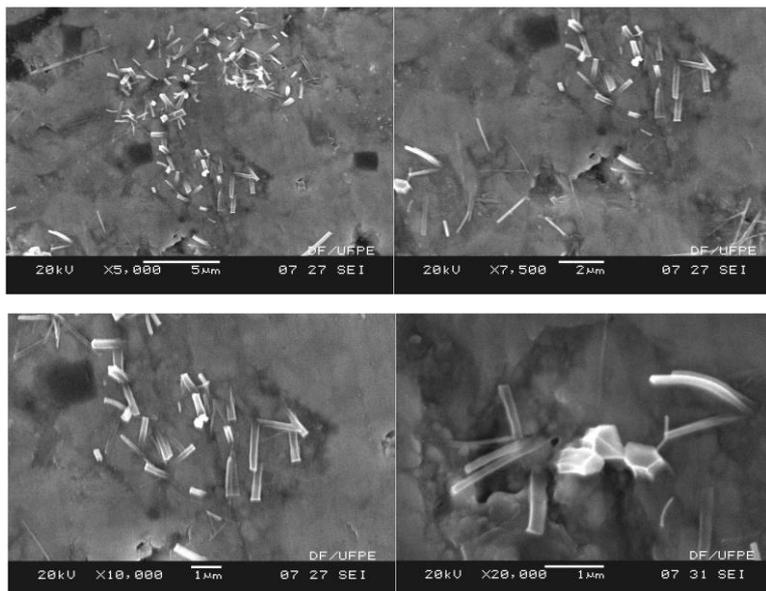


Figura 4.22 – Micrografias do material M-1 sinterizado em 1300 °C.

Os cristais aparecem na forma de espículas, podendo ser observados tanto por sua maior dimensão quanto pela seção transversal. Estas duas imagens podem ser vistas com clareza na micrografia 20000X. Na Figura 4.22, as imagens mostram a formação de uma fase vítrea, pois não há como discernir entre grãos e pescoços.

A Figura 4.23 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-1, que foi produzido por sinterização da síntese S-1 na temperatura de 1350 °C.

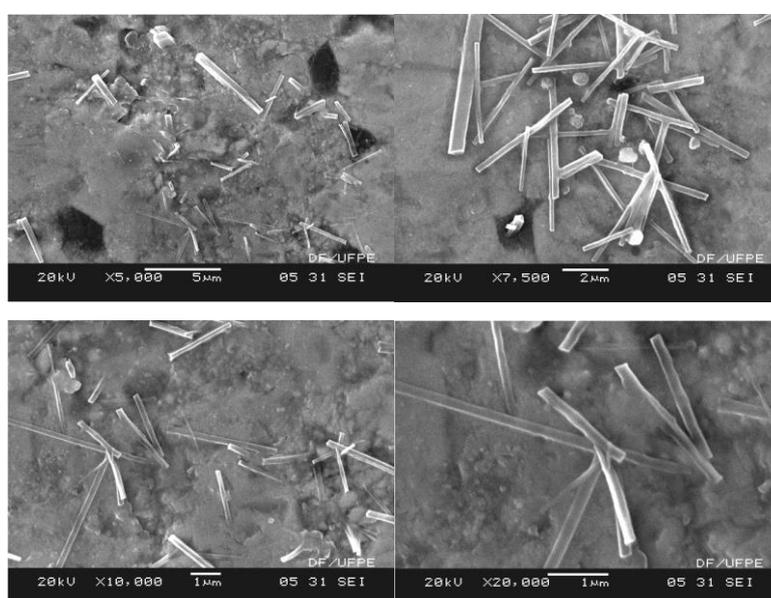


Figura 4.23 – Micrografias do material M-1 sinterizado em 1350 °C.

Em 1350 °C (Figura 4.23), os cristais aparecem com maiores comprimentos. Os pescoços característicos da sinterização também não são vistos nas micrografias da Figura 4.23, reforçando a concepção da fase vítrea.

4.4.7. Microanálise por energia dispersiva

A Figura 4.24 apresenta a microanálise por energia dispersiva de um cristal formado no material M-1, produzido por sinterização na temperatura de 1350°C.

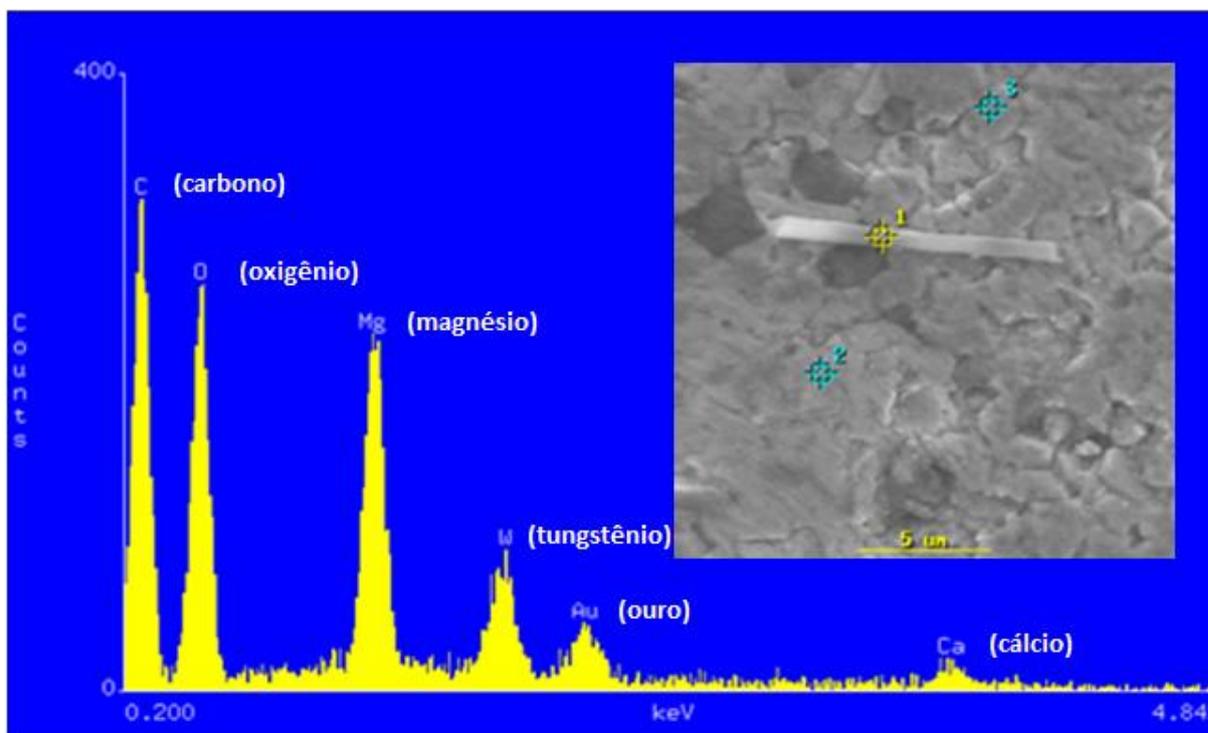


Figura 4.24 – Microanálise de um cristal do material M-1 sinterizado em 1350 °C.

No ponto “1” (em amarelo) foram identificados os elementos cálcio, magnésio, tungstênio, oxigênio, carbono e ouro (Figura 4.24). O resultado da microanálise por energia dispersiva mostra que o cristal é de Ca_2MgWO_6 .

Os materiais M-1, M-2 e M-3 foram submetidos à metalização com carbono para análises por MEV. As análises dos materiais com carbono não tiveram serventia, porque as imagens obtidas ficaram insatisfatórias para interpretação. Os materiais foram novamente polidos para retirada do carbono e uma nova metalização com ouro foi processada para obtenção das micrografias por MEV.

O resultado da microanálise (Figura 4.24) mostra que o polimento do material M-1 não foi suficiente para a retirada do carbono. Uma fração do carbono ficou no interior do material. Esta penetração é explicada pelo seu pequeno tamanho.

4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura do material M-2

A Figura 4.25 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-2, que foi produzido por sinterização da síntese S-2 na temperatura de 1250 °C.

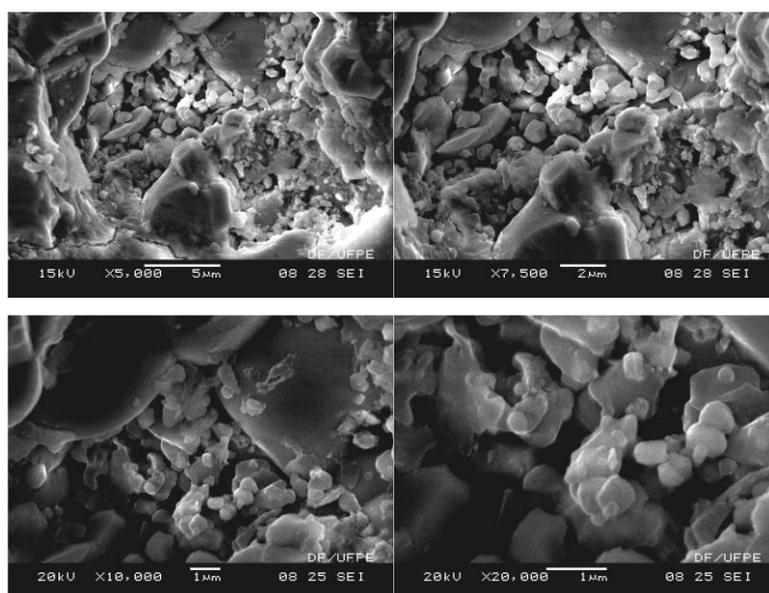


Figura 4.25 – Micrografias do material M-2 sinterizado em 1250 °C.

As micrografias da Figura 4.25 mostram que os grãos têm uma forma alongada e que a sinterização do material é parcial, devido à presença de poros.

A Figura 4.26 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-2, que foi produzido por sinterização da síntese S-2 na temperatura de 1300 °C.

Uma comparação entre as micrografias das Figuras 4.25 e 4.26 mostra que o material M-2 sofreu uma grande transformação visual. Os grãos ficaram mais arredondados e sobre eles podem ser vistos diminutos cristais. A sinterização na temperatura de 1300 °C (Figura 4.26) fica evidenciada pelo aumento dos tamanhos dos grãos, pelos contatos (pescoço) e a diminuição da porosidade.

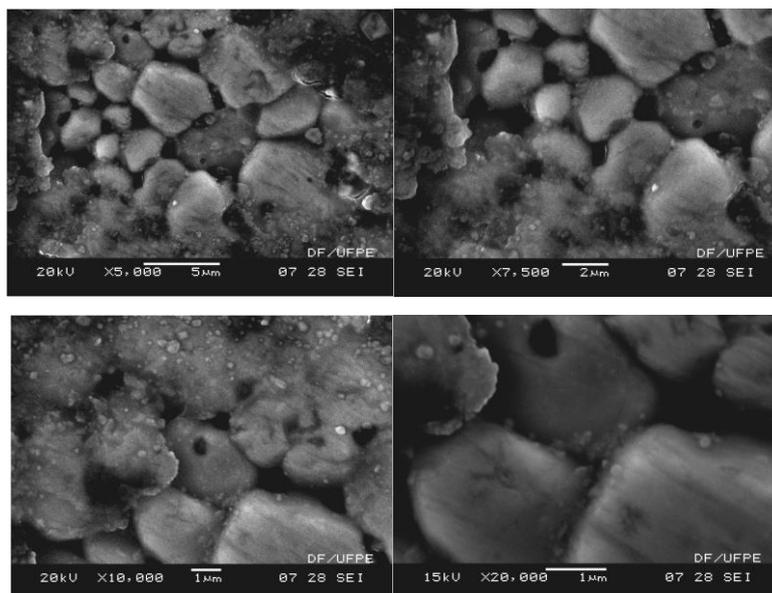


Figura 4.26 – Micrografias do material M-2 sinterizado em 1300 °C.

A Figura 4.27 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-2, que foi produzido por sinterização da síntese S-2 na temperatura de 1350 °C.

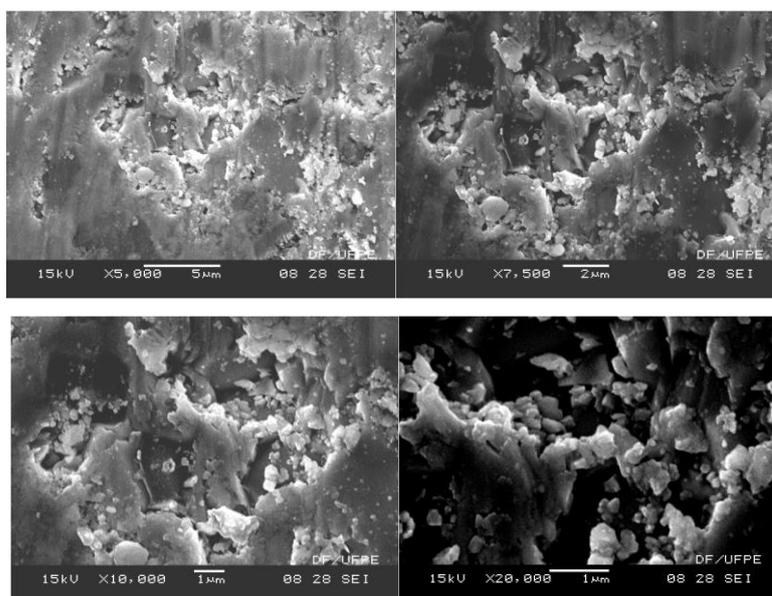


Figura 4.27 – Micrografias do material M-2 sinterizado em 1350 °C.

As micrografias da Figura 4.27 mostram a invisibilidade dos grãos, que é atribuída à formação da fase vítrea. Na micrografia de 20000X, os grãos são visualizados numa área, onde não houve o encobrimento vítreo.

4.4.9. Microscopia eletrônica de varredura do material M-3

A Figura 4.28 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-3, que foi produzido por sinterização da síntese S-3 na temperatura de 1250 °C.

As micrografias da Figura 4.28 mostram que os grãos do material estão muito próximos, sendo que estes aspectos são reflexos da sinterização.

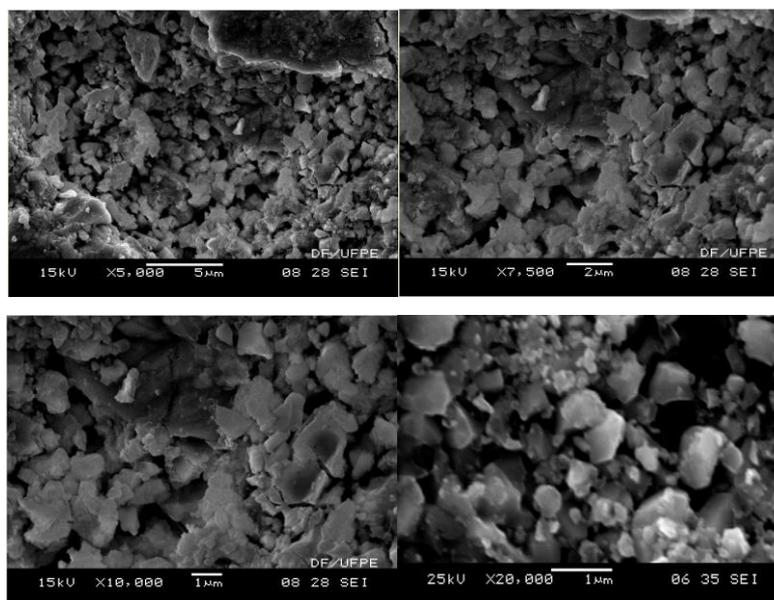


Figura 4.28 – Micrografias do material M-3 sinterizado em 1250 °C.

A Figura 4.29 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-3, que foi produzido por sinterização da síntese S-3 na temperatura de 1300 °C.

Na temperatura de 1300 °C (Figura 4.29) é observado o crescimento dos grãos, indicando a intensificação do efeito da sinterização.

A Figura 4.30 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para aumentos de 5000, 7500, 10000 e 20000 vezes, referentes ao material M-3, que foi produzido por sinterização da síntese S-3 na temperatura de 1350 °C.

Na temperatura de 1350 °C (Figura 4.30), as micrografias mostram que houve o aparecimento da fase vítrea, tendo em vista a diminuição da visibilidade dos grãos.

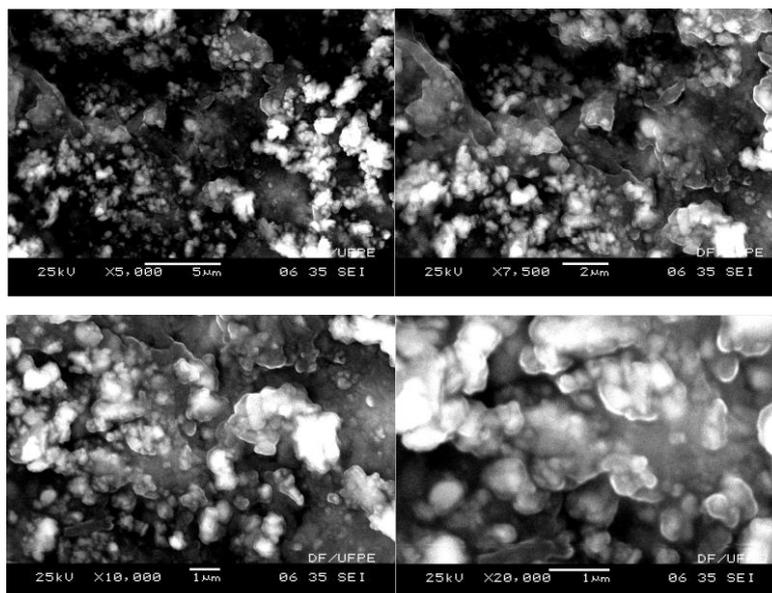


Figura 4.29 – Micrografias do material M-3 sinterizado em 1300 °C.

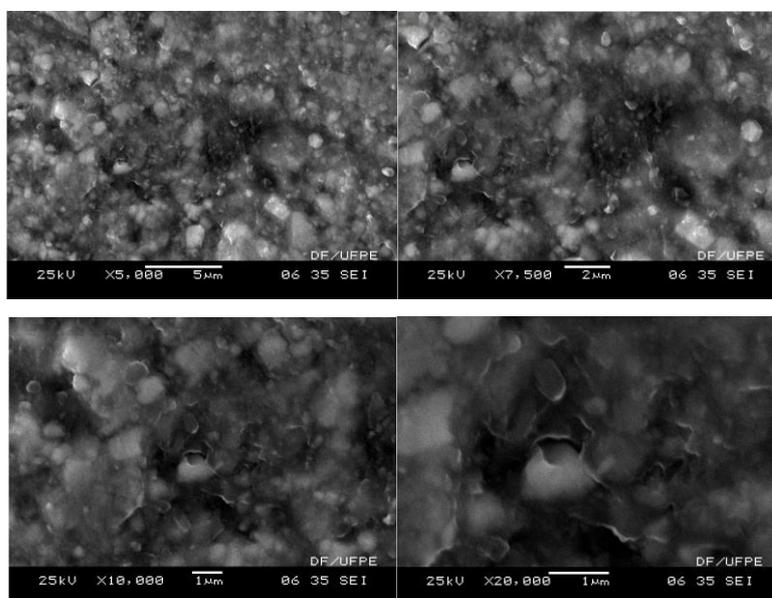


Figura 4.30 – Micrografias do material M-3 sinterizado em 1350 °C.

4.4.10. Difração de raios-x do pó de M-1 com refinamento Rietvelt

A Figura 4.31 apresenta a difração de raios-x do pó do material M-1 (sinterizado em 1250 °C) com o refinamento de fases Rietvelt.

O resultado da DRX mostra que 74,5 % do material M-1 é Ca_2MgWO_6 e 25,5 % é tungstato de cálcio (CaWO_4). O composto Ca_2MgWO_6 é uma cerâmica perovskita complexa, cujos picos estão em azul.

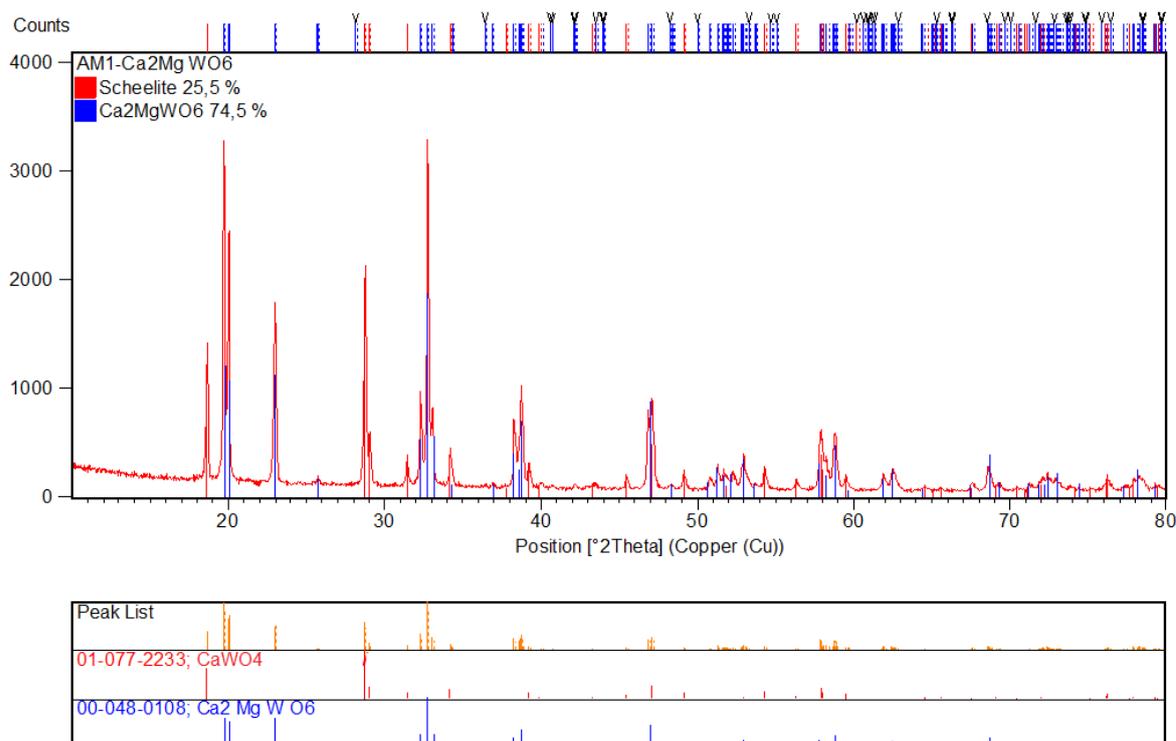


Figura 4.31 – DRX do pó do material M-1 (sinterizado em 1250 °C).

Estas informações foram obtidas por indexação com as fichas cristalográficas 00-048-0108 (Ca_2MgWO_6) e 01-077-2233 (CaWO_4), do banco de dados da ICDD-PDF e por refinamento de fases Rietvelt.

Na Figura 4.31 é possível observar que vários picos da fase secundária CaWO_4 (em vermelho) coincidem com os da cerâmica Ca_2MgWO_6 (em azul).

Patwe et al.(2006) utilizando-se de quantidades estequiométricas dos mesmos reagentes aqui empregados sintetizaram o composto Ca_2MgWO_6 com pequena proporção de impureza (CaWO_4). O resultado por Patwe et al.(2006) foi possível porque os reagentes utilizados foram de altíssimas purezas (99,9%) e a calcinação foi realizada em dois estágios distintos (850 °C/24 horas e 1200 °C/30 horas).

4.4.11. Difração de raios-x do pó de M-2 com refinamento Rietvelt

A Figura 4.32 mostra a difração de raios-x do pó do material M-2, sinterizado em 1300 °C e com o refinamento de fases Rietvelt.

O resultado da DRX (Figura 4.32) mostra que a principal fase do material M-2 (sinterizado em 1300 °C) é Ca_2NiWO_4 . As fases secundárias são formadas pelos materiais CaWO_4 , NiO e WO_3 , os quais se apresentaram em pequenas proporções.

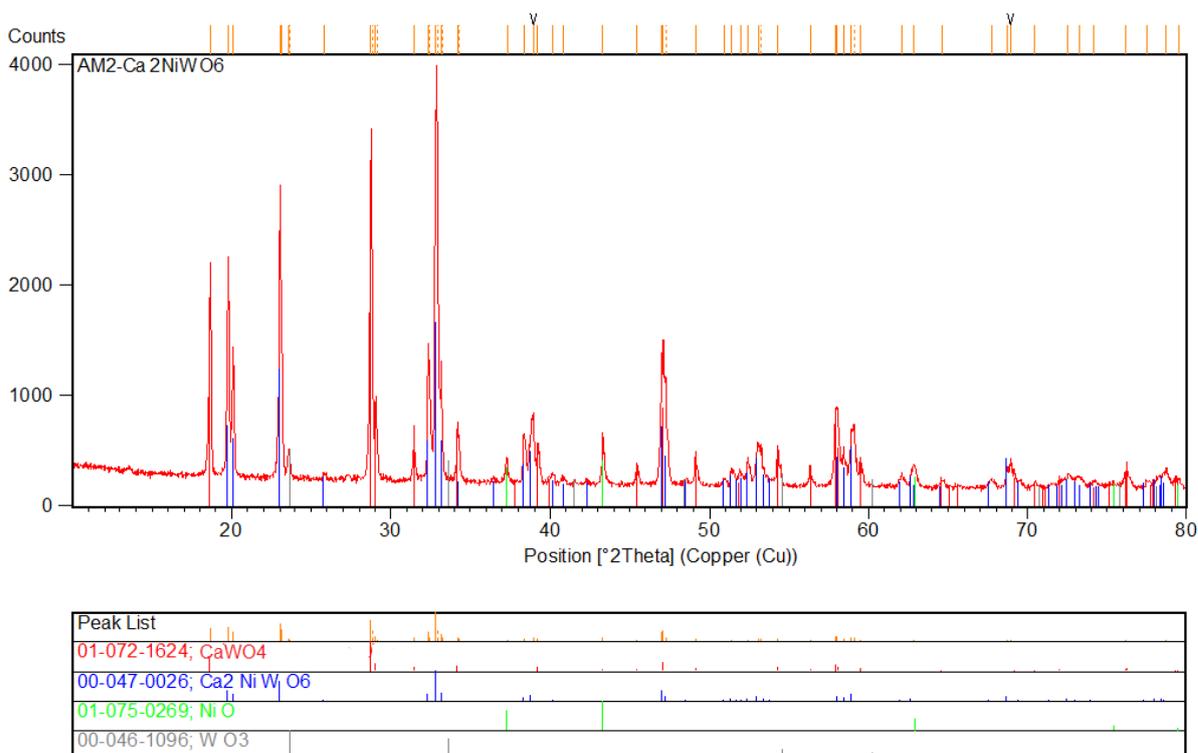


Figura 4.32 – DRX do material do pó de M-2 (sinterizado em 1300 °C).

O composto Ca_2NiWO_4 está representado pelos picos em azul. As fases foram determinadas por indexação com as fichas cristalográficas 00-047-0026 (Ca_2NiWO_6), 01-072-1624 (CaWO_4), 01-075-0169 (NiO) e 00-046-1096 (WO_3), do banco de dados da ICDD-PDF.

4.4.12. Difração de raios-x do pó de M-3 com refinamento Rietvelt

A Figura 4.33 apresenta a difração de raios-x do pó do material M-3 (sinterizado em 1300 °C) e com o refinamento de fases Rietvelt.

O resultado da DRX (Figura 4.33) mostra que a principal fase formada no material M-3 é do composto Sr_2MgWO_6 (cerâmica com estrutura perovskita complexa).

Em adição, uma pequena quantidade de SrWO_4 foi identificada como impureza no material M-3. Estes resultados foram obtidos por indexação com as fichas cristalográficas 01-086-0587 (SrWO_4) e 01-086-0107 (Sr_2MgWO_6) do banco de dados ICDD-PDF. Os picos da cerâmica Sr_2MgWO_6 estão na cor azul.

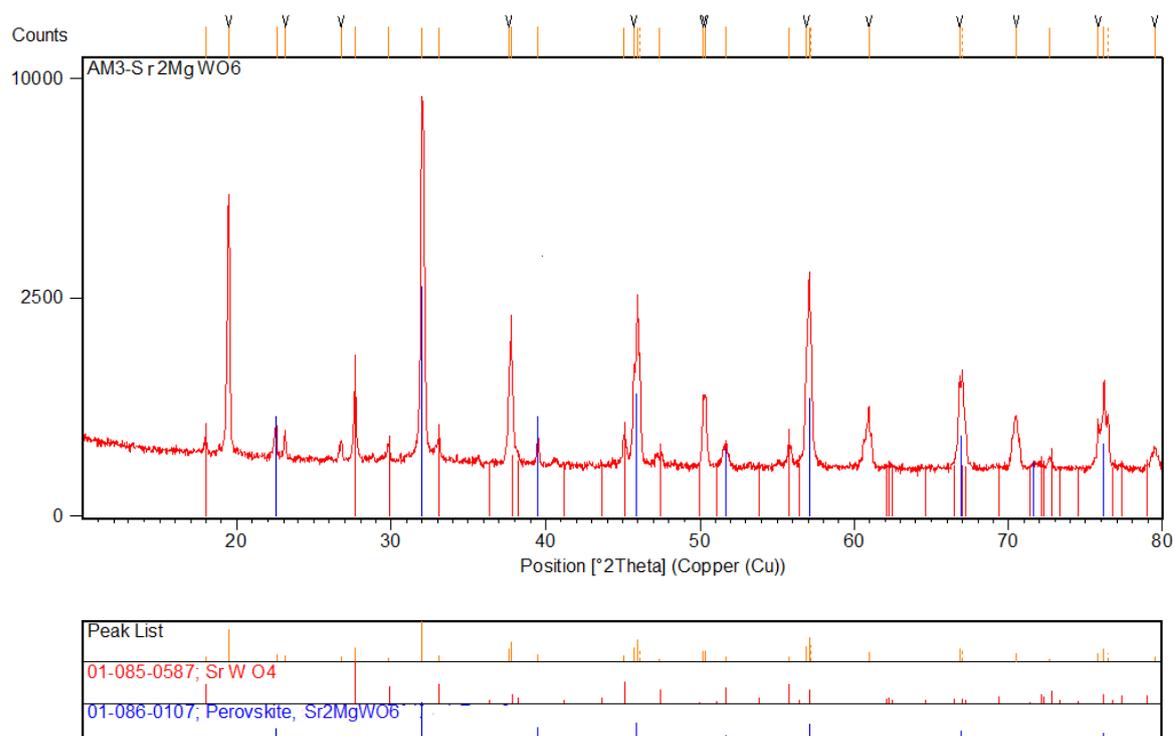


Figura 4.33 – DRX do material do pó de M-3 (sinterizado em 1300 °C).

4.4.13. Seleção dos materiais

Os materiais com melhores propriedades mecânicas foram selecionados para os ensaios de estabilidade no petróleo. A Tabela 4.5 apresenta estes materiais, bem como as suas respectivas microdurezas e temperaturas de sinterização.

Tabela 4.5 – Materiais selecionados para os ensaios de estabilidade.

Material	Densidade	Microdureza Vickers	Sinterização (°C)
	(g/cm ³)	(HV)	
M-1	5,12	460	1250
M-2	5,67	500	1300
M-3	6,09	651	1300

A Tabela 4.6 mostra as densificações dos materiais selecionados para os ensaios de estabilidade em petróleo, que foram determinadas considerando as densidades teóricas dos compostos Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆. O material M-1 foi o que apresentou maior densificação (97%).

Tabela 4.6 – Densificação dos materiais selecionados.

Material	Densidade (g/cm ³)		Densificação (%)
	Material	Teórica	
M-1	5,12	5,500	97,0
M-2	5,67	6,011	94,3
M-3	6,09	6,972	87,4

O material M-1, sinterizado em 1250 °C, é constituído por 74,5 % de Ca₂MgWO₆ e 25,5 % de CaWO₄, como visto na seção 4.4.10. Deste modo, a densidade teórica de M-1 foi calculada pela média ponderada. O composto CaWO₄ tem densidade igual a 6 g/cm³. Em consequência, a densificação de M-1, computada pela ponderação, permanece inalterada em 97,0 %.

No cálculo das densificações dos materiais M-2 e M-3 (Tabela 4.6) não foram computadas as fases secundárias dos materiais M-2 e M-3, uma vez que suas proporções foram relativamente pequenas, sendo calculadas como 94,3 e 87,4 %, respectivamente..

4.4.14. Estudo da estabilidade pela microscopia óptica

A Figura 4.34 apresenta a microscopia óptica (MO) das superfícies dos materiais M-1, M-2 e M-3, para aumentos de 200X, antes e depois de ficarem submersos em petróleo bruto por 30, 60 e 180 dias, nas condições atmosféricas e nas temperaturas de 100, 25 e 25 °C, respectivamente.

Os aspectos microscópicos denotam que os materiais M-1, M-2 e M-3 não apresentam elementos visuais que sugiram alterações superficiais, apenas transições de cores. Desta maneira, os resultados evidenciam que os três materiais apresentam uma boa estabilidade química quando submetidos ao petróleo.

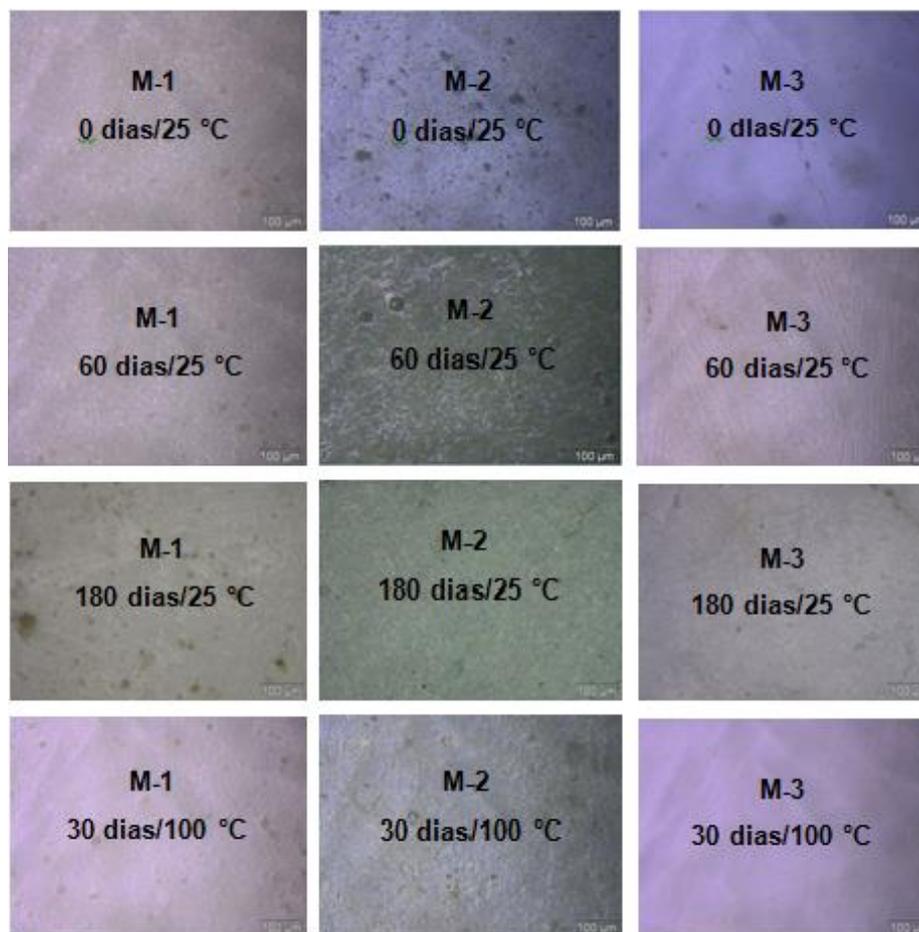


Figura 4.34 – Microscopia óptica (200X) dos materiais submersos ao petróleo.

4.4.15. Estudo da estabilidade pela difração de raios-x

A Figura 4.35 apresenta as difrações de raios-x do material M-1, tanto antes quanto depois dos ensaios de estabilidade em petróleo para períodos de 60, 180 e 30 dias, nas temperaturas de 25, 25 e 100 °C, respectivamente.

Os difratogramas do material M-1 mostram que os ângulos de varredura (2θ) dos picos de difração raios-x mantiveram-se inalterados. Este resultado indica que não houve o aparecimento de novas fases e nem o desaparecimento das existentes, mesmo tendo ocorrido uma grande variação nas intensidades dos picos de difração dos raios-x. Deste modo, pode-se concluir que o material M-1 é inerte ao petróleo para as condições estabelecidas nos ensaios.

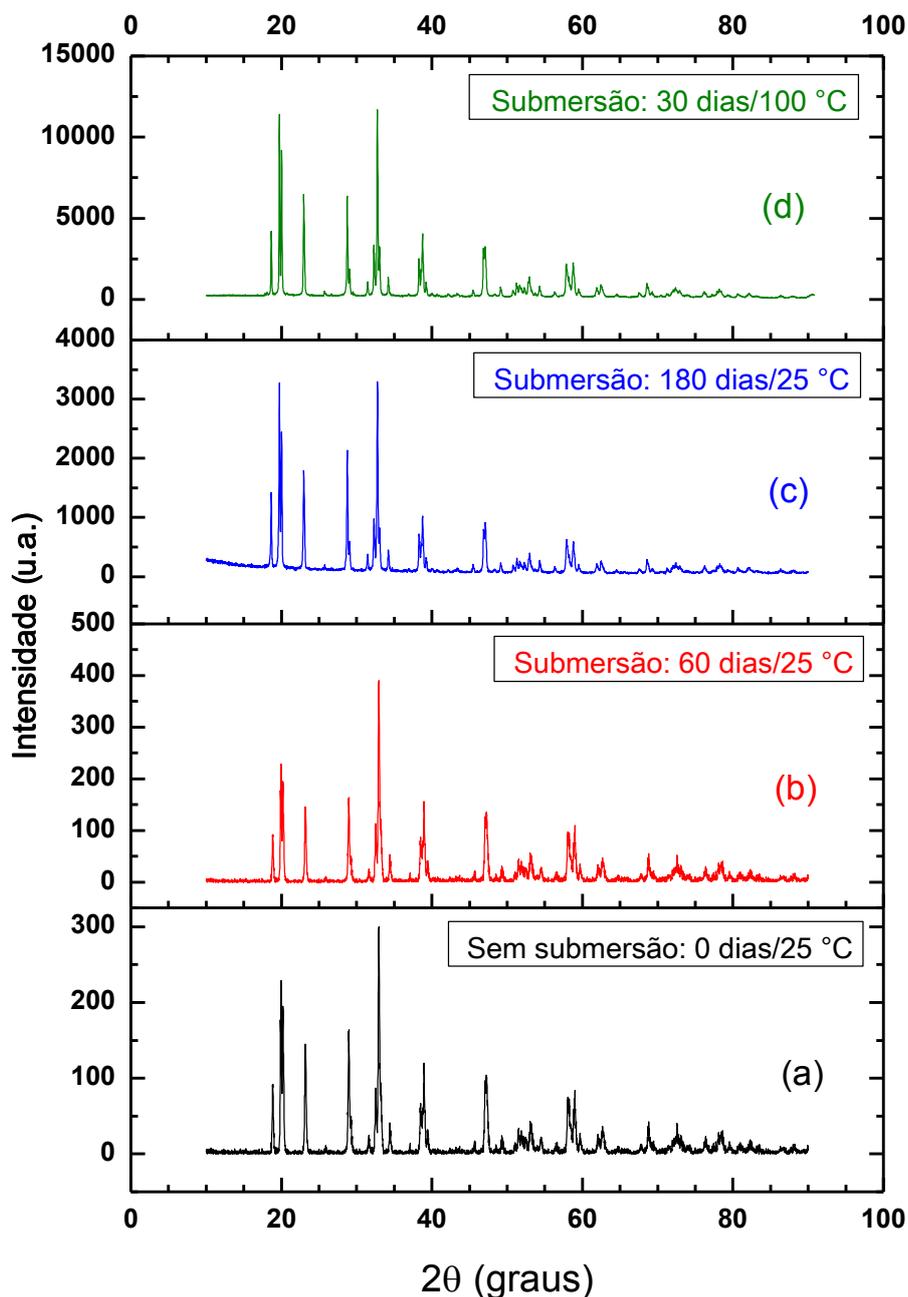


Figura 4.35 – DRX do material M-1 após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.

A Figura 4.36 apresenta as difrações de raios-x do material M-2, tanto antes quanto depois dos ensaios de estabilidade em petróleo para períodos de 60, 180 e 30 dias, nas temperaturas de 25, 25 e 100 °C, respectivamente.

A conclusão apresentada para M-1 (Figura 4.35) pode ser estendida para o material M-2 (Figura 4.36), tendo em vista que os ângulos de varredura (2θ) dos

picos de difração permaneceram também inalterados. Desta forma, o material M-2 é inerte ao petróleo para as condições estabelecidas nos ensaios.

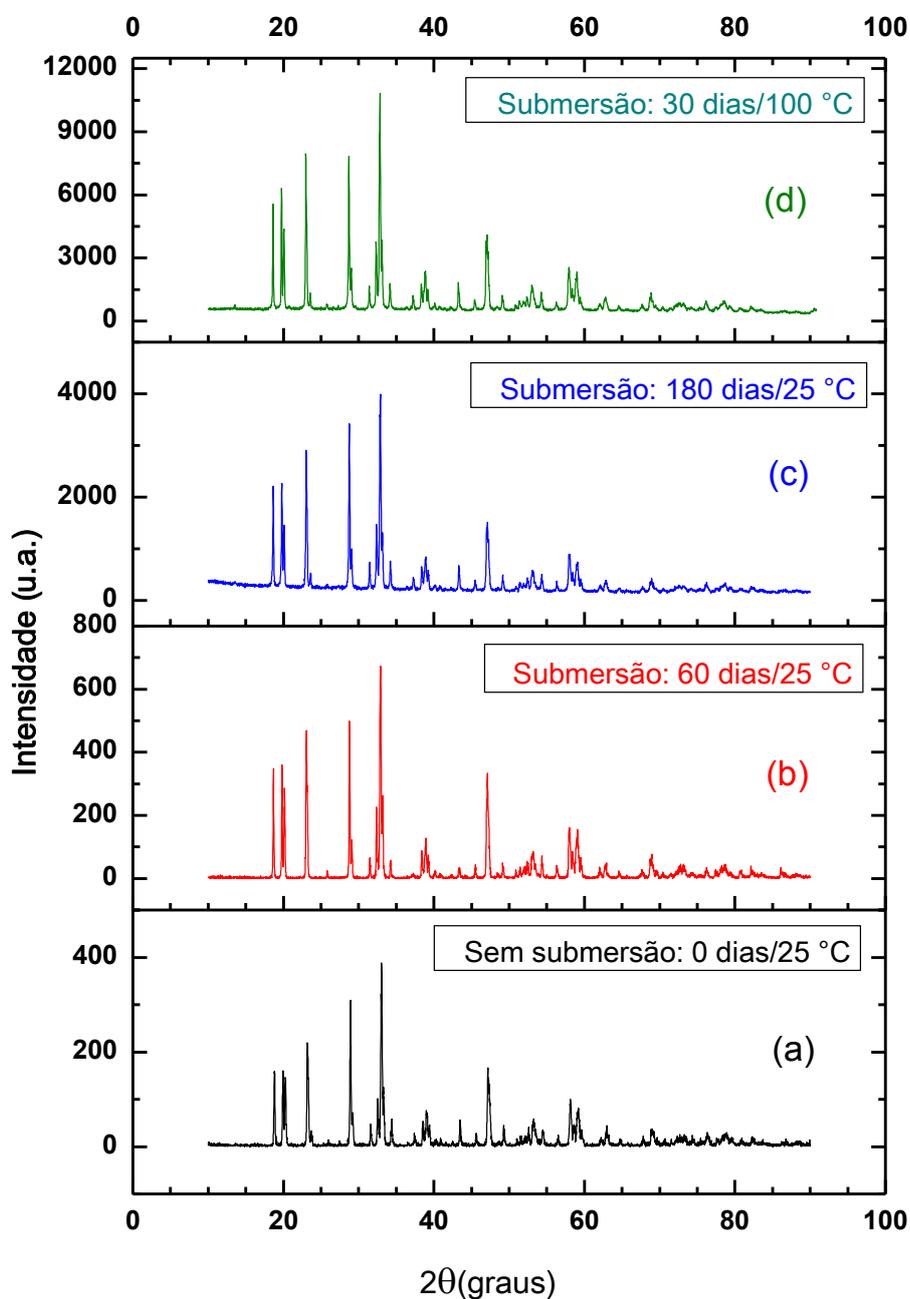


Figura 4.36 – DRX do material M-2 após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.

A Figura 4.37 apresenta as difrações de raios-x do material M-3, tanto antes quanto depois dos ensaios de estabilidade em petróleo para períodos de 60, 180 e 30 dias, nas temperaturas de 25, 25 e 100 °C, respectivamente.

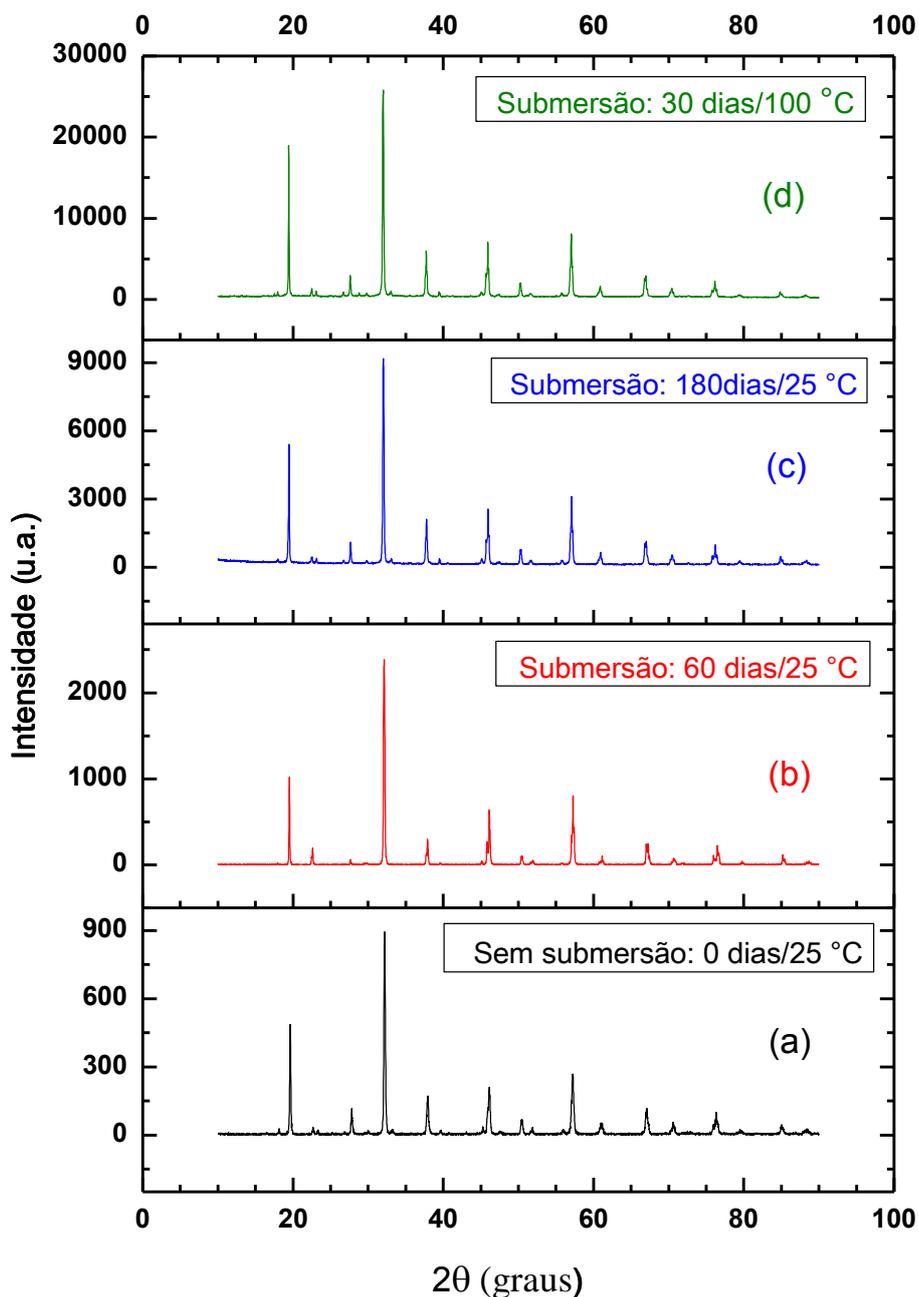


Figura 4.37 – DRX do material M-3 após submersão em petróleo: a) 0 dias/25 °C; b) 60dias/25 °C; c) 180 dias/25 °C e; d) 30 dias/100 °C.

As conclusões apresentadas para os materiais M-1 e M-2 podem também ser estendidas para M-3, tendo em vista que os ângulos de varredura (2θ) dos picos de difração permaneceram inalterados (Figura 4.37). Desta forma, o material M-3 é inerte ao petróleo para as condições fixadas nos ensaios.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

1. As sínteses S-1, S-2, S-3 e S-4 apresentaram uma distribuição aproximadamente normal, com os tamanhos de maior frequência volumétrica iguais a 13,470, 11,769, 7,251 e 7,102 μm , respectivamente.
2. As sínteses S-1, S-2, S-3 e S-4, todas calcinadas em 1200 °C, com taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 19,533 e 0,813 °Cmin⁻¹, com utilização de um forno resistivo, nas condições atmosféricas, levaram a formação dos compostos Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆, Sr₂MgWO₆ e Sr₂NiWO₆, todos com estrutura atômica do tipo perovskita complexa.
3. As análises térmicas mostraram que, na fabricação das cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆, as perdas de massa entre as temperaturas de 24 e 1000 °C chegarão a 11,39, 8,95 e 17,98 %, respectivamente.
4. Os materiais cerâmicos Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆ foram todos produzidos por meio da tecnologia do pó, nas temperaturas de sinterização de 1250, 1300 e 1300 °C, aplicando-se taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 19,533 e 0,813 °Cmin⁻¹, respectivamente, utilizando-se de um forno resistivo, nas condições atmosféricas.
5. Na fabricação das cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆, as retrações lineares médias foram de aproximadamente 20,0, 19,7 e 25,3 %, quando computadas entre os tamanhos dos compactados verdes (3 cm) e as temperaturas de sinterização de 1250, 1300 e 1300 °C, respectivamente.
6. As cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆ foram produzidas com densidades e microdurezas médias, respectivamente, iguais a: Ca₂MgWO₆ → (5,12 ± 0,25) g/cm³ e (460 ± 133,55) HV; Ca₂NiWO₆ → (5,67 ± 0,26) g/cm³ e (500 ± 47,08) HV; Sr₂MgWO₆ → (6,08 ± 0,14) g/cm³ e (651 ± 46,70) HV.
7. A produção da cerâmica Sr₂NiWO₆ não foi possível por meio da tecnologia de sinterização no estado sólido, nas temperaturas 1250, 1300 e 1350 °C,

aplicando-se taxas de aquecimento e resfriamento de 19,533 e 0,813 °Cmin⁻¹, respectivamente, utilizando-se de um forno resistivo, porque o efeito da coalescência prevaleceu sobre a densificação.

8. As fases secundárias das cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆ mostraram-se estáveis em petróleo bruto. Este resultado sinaliza para obtenção de produtos que poderão ser utilizados no encapsulamento de sensores de temperatura de poços de petróleo com menor custo de produção.
9. A cerâmica Ca₂MgWO₆ foi a que apresentou melhor densificação, alcançando o valor de 97%. Este mesmo parâmetro para as cerâmicas Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆ foram menores, com valores calculados de 94,3 % e 87,4 %, respectivamente.
10. As cerâmicas Ca₂MgWO₆, Ca₂NiWO₆ e Sr₂MgWO₆ mostraram-se inertes ao petróleo bruto com 26,90 graus API, extraído em terra no Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil, depois da realização dos ensaios de submersão para períodos, temperaturas e pressões iguais 60 e 180 dias (25 °C e 1 atm), e 30 dias (100 °C e 1 atm). Estes resultados indicam que todas as três cerâmicas têm potenciais para serem empregados no encapsulamento de sensores de temperatura na extração de petróleo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Produzir as cerâmicas Ca_2MgWO_6 , Ca_2NiWO_6 e Sr_2MgWO_6 pelo método de sinterização direta, objetivando fazer uma comparação das suas propriedades mecânicas e os níveis de estabilidades em petróleo bruto com os resultados que foram obtidos neste trabalho utilizando o processo indireto.
2. Realizar ensaios de estabilidade das cerâmicas Ca_2MgWO_6 , Ca_2NiWO_6 e Sr_2MgWO_6 em petróleo bruto de diferentes procedências, aplicando-se condições mais severas de tempo, temperatura e pressão.
3. Realizar ensaios para avaliação dos níveis de impregnações e efeitos dinâmicos do petróleo bruto sobre as cerâmicas Ca_2MgWO_6 , Ca_2NiWO_6 e Sr_2MgWO_6 .

REFERÊNCIAS

1. ACHARY, S. N.; CHAKRABORTY, K. R.; PATWE, S. J.; SHINDE, A. B.; KRISHNA, P. S. R.; TYAGI, A. K. Anisotropic Thermal Expansion Behavior in Tetragonal Sr_2MgWO_6 , *Materials Research Bulletin* 41 (2006), p. 674–682.
2. AGUIAR L. A. R.; LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. ET AL. Production, Sintering, and Microstructural Characteristics of Ba_2MgWO_6 Ceramics. *Materials Science Forum* (2005), p. 523-528.
3. AHMAD, Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier (2006), p. 1-2.
4. ANP-AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (2011), Rio de Janeiro - RJ, p. 22.
5. ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. *Handbook of Mineralogy, Volume III, Halides, Hydroxides, Oxides*, Tucson, Arizona, USA (1997), p. 435.
6. ASHBY, F. M.; JONES, D. R. H. *Materiales para Ingeniería 2: introducción a la Microestructura, el procesamiento y el diseño*. Editorial Reverté S. A (2009), p. 209-210.
7. BARNES, J. *Gems of Geometry, Second Edition*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012), p. 296-297.
8. BARSOU, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. Taylor & Francis Group, Philadelphia, Drexel University (2003) p. 3-12.
9. BASU, B.; BALANI, K. *Advanced Structural Ceramics*, Published by John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey-USA (2011), p. 04-05.
10. BORDIA, R. K.; CAMACHO-MONTES, H. *Sintering: Fundamentals and Practice. Ceramics and Composites Processing Methods*, Edited by Norattam P. Bansal and Aldo R. Boccaccini, published John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2012), p. 03-42.
11. BORG, R. J.; DIENES, G. J. *An Introduction to Solid State Diffusion*. Academic Press, Inc. London (2012), p. 02-03.
12. BURROWS A.; HOLMAN, J.; PARSONS, A.; PILLING, G.; PRICE, G. *Chemistry: Introducing Inorganic, Organic and Physical Chemistry, Second Edition*, Oxford University Press, United Kingdom (2013), p. 283-299.

13. CALLISTER JR., W. D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*, John Wiley & Sons, New York, USA (2008), p. 109-130.
14. CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, New York, USA (2013), p. 3-5.
15. CHIANG, Y.; BIRNIE D.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997), p. 522.
16. DEGARMO, E. P.; BLACK, J. T.; KOHSER, R. A. *Materials and Processes in Manufacturing*, John Wiley & Sons, Inc. (2011), p. 501-502.
17. DOBRZANSKI, L. A. Significance of Materials for the Future Development of Societies, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 175 (2006), p. 133-148.
18. ELLETT, A. J. Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Separation Membrane Materials for the Oxyfuel Process, *Julich Forschungszentrum* (2010), p. 07-12.
19. EXNER, H. E. Principles of Single Phase Sintering, *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*, V. 1 (1979), p. 01-04.
20. FONTANA, E; FILHO, J. F. M. Sistemas Sensores em Desenvolvimento, Grupo de Fotônica do DES-UFPE, *Revista de Tecnologia da Informação e Comunicação* Nº 1 (2011), p. 20-27.
21. GALASSO, F.; KATZ, L.; WARD, R. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1959), p. 820.
22. GALASSO, F.; BORRANTE, J. R.; KATZ, L. *Journal of the American Ceramic Society* 83 (1961), p. 2830.
23. GALASSO, F. S. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite*, Oxford, Pergamon Press (1969), p. 01-41.
24. GASTEIGER J.; ENGEL T. *Chemoinformatics*. Wiley-VCT (2006), p 139-160.
25. GATESHKI, M.; IGARTUA, J. M. Crystal Structures and Phase Transitions of the Double-Perovskite Oxides Sr_2CaWO_6 and Sr_2MgWO_6 , *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004), p. 6639–6649.
26. GERMAN, R. M; PARK, S. J. *Handbook of Mathematical Relations in Particulate Materials Processing*, John Wiley and Sons, Inc.(2008), p. 8-9.
27. GERMAN, R. M. *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, Inc. (1996), p. 01-22.

28. GOPALAN, R. Inorganic Chemistry for Undergraduates, University Press (Índia) Private Limited (2009), p. 217-234.
29. GRAEF, M.; McHENRY, M. E. Structure of Materials - An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry, Second Edition, Cambridge University Press, New York (2012), p. 577-580.
30. 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.
31. IMANAKA, Y. Advanced Ceramic Technologies and Products, The Ceramic Society of Japan, Springer (2012), p. 07-22.
32. KAKANI, S. L.; KAKANI, A. Science Material, New Age International Publishers, New Delhi (2004), p. 05-154.
33. KALSI, H. S. Electronic Instrumentation. Published by Tata MacGraw Hill Education Private Limited, Third Edition (2012), p. 456-471.
34. KANG, S. L. Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Elsevier (2005), p. 03-07.
35. KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1976), p. 781, 516-580.
36. KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R. Chemistry and Chemical Reactivity, Seventh Edition (2009), p. 422-431.
37. KUBACKA A.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; COLON, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications, Chemical Reviews 112 (2012), p. 1555–1614.
38. LAPA, C. M. Produção e Desenvolvimento de Cerâmicas Tungstato Perovskitas Complexas para Componentes Cerâmicos de Sensores de Temperatura de Poços de Petróleo. Dissertação de mestrado (2004). Universidade Federal de Pernambuco, p. 1-84.
39. LANTTO, V.; SAUKKO, S.; TOAN, N. N.; REYES, L. F.; GRANQVIST, C. G. Gas Sensing with Perovskite-like Oxides Having ABO_3 and BO_3 Structures, Journal of Electroceramics 13 (2004), p. 721-726.
40. LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. Ceramic Microstructures, Chapman & Hall, London, UK (1994), p. 35.
41. LEPE, F. J.; FERNANDEZ-URBAN, J.; MESTRES, L.; MARTINEZ-SARRION, M. L. J. Chemistry of Materials, Journal of Power Sources 151 (2005), p. 74-78.

42. LÓPEZ, C. A.; CURIALE, J.; VIOLA, M. DEL C.; PEDREGOSA, J. C.; SÁNCHEZ, R. D. Magnetic Behavior of Ca_2NiWO_6 Double Perovskite, *Physica B* 398, Elsevier (2007), p. 256-258.
43. MAGNASCO, V. Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics. First edition, Elsevier (2007), p. 475.
44. MEHRER, H. Diffusion in Solids - Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion Controlled Processes, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2007), p. 37-53, 95-103.
45. MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Aspectos Fundamentais da Expansão por Umidade - Uma Revisão. Parte I: Aspectos Históricos, Causas e Correlações, *Cerâmica* 52 (2006), p. 06-07.
46. MISHRA, A. K.; POSWAL, H. K.; ACHARYA, S. N.; TYAGI, A. K.; SHARMA, S. M. Structural Evolution of Double Perovskite Sr_2MgWO_6 under High Pressure. *Phys. Status Solidi B* 247, No. 7 (2010), p. 1773–1777.
47. MITCHELL, B. S. An Introduction to Materials Engineering and Science: for Chemical and Materials Engineers, John Wiley & Sons, New Jersey, USA (2004), p. 189.
48. MITTEMEIJER, E. J.; WELZEL, U. Modern Diffraction Methods, Wiley-VCH (2013), Chapter II, p. 27-37.
49. NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte I: Pré-história ao Início da Era Moderna, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, V. 1, (2006), p. 01-11.
50. NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte II: A Contribuição das Civilizações Pré-Colombianas, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, V. 3.1 (2008), p. 15-24.
51. OLIVEIRA, J. C. S.; LIRA, B. B.; YADAVA, Y. P.; MUNIZ E SILVA, C. M.; SANTOS, T. W. G. Importância do Carbonato de Cálcio na Fabricação de Tijolos, *Cerâmica Industrial*, V. 16, Nº 5-6 (2011), p. 03-04.
52. ORTIZ-DIAZ, O.; RODRÍGUEZ, M. J. A.; FAJARDO, F.; LANDÍNEZ-TÉLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J. *Physica B* 398 (2007), p. 248.
53. PARFENOFF, A.; POMEROL, C.; TOURENO, J. Les Minéraux in *Grains: Methodes D'Étude et Determination*, Masson et Cie, Editeurs, Paris (1970), p. 455-457.

54. PATWE, S. J.; ACHARY, S. N.; MATHEWS, M. D.; TYAGI, A. K. Crystal Structure and Thermal Expansion Behavior of Ca_2MgWO_6 , Elsevier, Materials Chemistry and Physics 98 (2006), p. 486-493.
55. PATWE, S. J.; ACHARY, S. N.; MATHEWS, M. D.; TYAGI, A. K. Synthesis, Phase Transition and Thermal Expansion Studies on M_2MgWO_6 ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}$ and Sr^{2+}) Double Perovskites, Journal of Alloys and Compounds 390 (2005), p. 100–105.
56. RAGHAVAN, V. Materials Science and Engineering - A first Course, Fifth Edition, Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi (2004), p. 53-80.
57. RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering, Second Edition, Taylor & Francis and-Library (2005), p. 798-862.
58. REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. Corrosion and Control Corrosion: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. John Wiley and Sons, Inc. (2008), p. 1-2.
59. RIEDEL, R.; CHEN, I-W. Ceramics Science and Technology, Materials and Properties, Published Wiley-VCH, Volume 2 (2011), p. 259-293.
60. RIZZO, F. C.; BISPO, R. E. Estudo sobre a Estrutura Perovskita, Pontifícia Universidade Católica – PUC – Rio de Janeiro (2007), p. 21.
61. ROPITAL, F. Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of the Phenomena and Applications in Petroleum and Processes Industries, IFP Publications, Paris (2010), p.1-74.
62. ROY, R. Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice, Journal of the American Ceramic Society 37 (1954), p. 581-588.
63. SAHNER, K.; MOOS, R.; MATAM, M.; TUNNEY, J. J.; POST, M. Hydrocarbon Sensing with Thick and Thin Film Type Conducting Perovskite Materials, Journal Sensor and Actuators, B: Chemical 108 (2005), p. 102-112.
64. SAVITSKII, A. P. Liquid Phase Sintering of the Systems with Interacting Components, Russian Academy of Science, Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk (1993), p. 19-23.
65. SHAW, N. J. Densification and Coarsing During Solid State Sintering of Ceramics - A Review of the Models Densification, Powder Metallurgy International, V. 21, N° 3 (1989), p. 16-21.
66. SHI, J.; GUO, L. ABO_3 -Based Photocatalysts for Water Splitting, Progress in Natural Science: Materials International, V. 22 (2012), p. 592-615.

67. SHI LI-WEI; DUAN YI-FENG; YANG XIAN-QING; QUI LI-XIA. Structural, Electronic and Elastic Properties of Cubic Perovskites SrSnO_3 and SrZrO_3 under Hydrostatic Pressure Effect. *Chin. Phys. Lett.*, V. 27, N° 9 (2010), p. 01-04.
68. SHIMOSAKA, A.; UEDA, Y.; SHIRAKAWA, Y.; HIDAKA, J. Sintering Mechanism of Two Spheres Forming a Homogeneous Solid Solubility Neck, *Kona* N° 21 (2003), p. 219-231.
69. SILVA, A. G. P.; A. JÚNIOR, C. Solid Phase Sintering Theory - A Critical Analysis of its Practical Application, *Cerâmica* V. 44, N°. 289 (1998), São Paulo-SP, p. 171-176.
70. SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, Fourth Edition (2010), p. 3-13.
71. SZKLO, A. S., ULLER, V. C., BONFÁ, M. H. P. Fundamentos do Refino do Petróleo – Tecnologia e Economia. Editora Interciência, Rio de Janeiro-RJ (2012), 3ª Edição, p. 1-17.
72. TIAN, S. Z.; ZHAO, J. C.; QIAO, C. D.; JI, X. L., JIANG, B. Z. Structure and properties of the ordered double perovskites Sr_2MWO_6 (M = Co, Ni) by sol-gel route. *Materials Letters* 60 (2006), p. 2747–2750.
73. TORRES, L. F.; LANDÍNEZ-TÉLLEZ; ROA-ROJAS, J. Magnetic Feature and Structural Properties of $\text{CaD}_y\text{Mn}_2\text{O}_6$ complex Perovskite. *Revista Colombiana de Física*, V. 43, N° 2 (2011), p. 494-497.
74. VENTE, J. F.; MCINTOSH, S.; HAIJE, W. G.; BOUWMEESTERL, H. J. M. Properties and Performance of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Materials for Oxygen Transport Membranes, *Journal of Solid State Electrochemistry* 10 (2006), p. 581-588.
75. WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis, 3ª edition, John Wiley & Sons, New York (1986), p. 213, 368-378.
76. WESSEL, J. K. Handbook of Advanced Materials - Enabling New Designs, Wiley-Interscience Publication, Hoboken, New Jersey, USA (2004), p. 65-74.
77. YADAVA, Y. P.; LIMA, M. M.; OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA, R. A. S. Production of $\text{Ca}_2\text{AlNbO}_6$ Ceramics and Study of Their Stability in de Petroleum for the Conservation of Metallic Sensing Elements Used in Petroleum Extraction. *Materials Sciences and Applications* (2012), p .408-413.

TRABALHOS PUBLICADOS

PERIÓDICO INTERNACIONAL

1. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Production, Sintering and Mechanical Properties of Ca_2MgWO_6 , a New Complex Cubic Perovskite Ceramic. Materials Science Forum (MSF). DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.731, august, 2012.

PERIÓDICO INTERNACIONAL (submetidos)

2. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Sintering Sr_2MgWO_6 Ceramic and their Reactivity to Petroleum. Materials Science Forum (MSF), 2013.
3. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Solid State Sintering of Ceramic Sr_2NiWO_6 . Materials Science Forum (MSF), 2013.

TRABALHO COMPLETO (Anais Eventos Internacionais)

4. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Production, sintering and mechanical properties of Ca_2MgWO_6 , a new complex cubic perovskite ceramic. Anais do Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology-PTECH, 2011, Costão do Santinho Resort, Florianópolis-SC.

TRABALHO COMPLETO (Anais Eventos Nacionais)

5. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Estudo comparativo das propriedades mecânicas de duas cerâmicas perovskitas complexas Ca_2MWO_6 (M = Mg, Ni), preparadas pelas mesmas condições operacionais. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica-CBC, 1º Congresso Latino Americano de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Centro de Convenções da FIEP/CIETEP, Curitiba-PR.
6. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Avaliação do composto cerâmico Ca_2NiWO_6 para aplicação na indústria petrolífera. Anais do VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica-CONEM, 2012, Centro de Convenções do Maranhão, São Luiz-MA.

7. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Sinterização em Estado Sólido da Cerâmica Sr_2NiWO_6 . Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013. Natal-RN.
8. **Oliveira, J. C. S.**; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P. Sinterização e reatividade ao petróleo da cerâmica Sr_2MgWO_6 . Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal-RN.