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

JULIANA MENDES BANDEIRA

ESTUDO DA ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DO COMPÓSITO CERÂMICO Al_2O_3-TiO_2 REFORÇADOS COM ÓXIDO DE LANTÂNIO PARA REVESTIMENTO INERTE NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Recife
2018

JULIANA MENDES BANDEIRA

ESTUDO DA ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DO COMPÓSITO CERÂMICO Al_2O_3-TiO_2 REFORÇADOS COM ÓXIDO DE LANTÂNIO PARA REVESTIMENTO INERTE NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Recife

2018

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

B214e Bandeira, Juliana Mendes.
Estudo da estabilidade em petróleo cru do compósito cerâmico Al_2O_3-TiO_2 reforçados com óxido de lantânio para revestimento inerte na indústria petrolífera / Juliana Mendes Bandeira. – 2018.
61 folhas, figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3. 3. Compósitos cerâmicos. 4. Estabilidade em petróleo cru. 5. Revestimentos cerâmicos. I. Yadava, Yogendra Prasad. (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2019-389

JULIANA MENDES BANDEIRA

ESTUDO DA ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DO COMPÓSITO CERÂMICO Al_2O_3-TiO_2 REFORÇADOS COM ÓXIDO DE LANTÂNIO PARA REVESTIMENTO INERTE NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 27/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Carlos Augusto do Nascimento Oliveira (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Fátima e Edimar, e às minhas irmãs, Camila e Daniela, por todo o apoio dado a mim nessa e em todas as demais etapas da minha vida.

A Rodrigo, por estar junto comigo nessa caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, pela orientação, ajuda e compreensão no decorrer do mestrado.

Às companheiras de laboratório que tanto me ajudaram e me acolheram, em especial a Noelle, Bruna e Rebeka.

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

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica pelos conhecimentos repassados e pela contribuição na minha formação.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica por disponibilizar seus laboratórios para a realização da pesquisa.

À FACEPE pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas e estudadas cerâmicas produzidas a partir dos óxidos cerâmicos Al_2O_3, TiO_2 e La_2O_3, onde foram fixados 2% (em massa) de óxido de lantânio e adicionados 5%, 10%, 15% e 20% de óxido de titânio numa matriz de óxido de alumínio. Os pós cerâmicos foram pesados, misturados em moinho de bolas, compactados em prensa uniaxial e sinterizados em dois ciclos térmicos diferentes – 1350ºC e 1650ºC. Assim, 8 amostras diferentes foram obtidas. Foram utilizadas na caracterização dos materiais as técnicas de: Análise de Tamanho de Partículas (ATP), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Microdureza Vickers e Difração de Raios-X (DRX). As amostras tiveram sua estabilidade analisada após 90 dias de imersão contínua em petróleo cru provenientes de poços onshore e offshore. As análises indicam boa estabilidade de todas as cerâmicas produzidas após a imersão em petróleo cru. Dessa forma, os compósitos produzidos nesse trabalho mostraram grande potencial para serem utilizados como revestimento inerte ao petróleo cru em matrizes metálicas da indústria petrolífera.

Palavras-chave: Al_2O_3-TiO_2 -La_2O_3. Compósitos cerâmicos. Estabilidade em petróleo cru. Revestimentos cerâmicos.

ABSTRACT

In this work, composites produced from the ceramic oxides Al2O3, TiO2 and La2O3 were studied, where 2% (by weight) of Lantania were added and 5%, 10%, 15% and 20% of Titania were added in an Alumina matrix. The ceramic powders were weighed, ball milled, compacted uniaxially and sintered in two different thermal cycles - 1350°C and 1650°C. Thus, 8 different samples were obtained. The composites were characterized by the following techniques: Particle Size Analysis, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Dispersive Energy Spectrometry, Vickers Hardness and X-ray Diffraction. The stability of these composites was analyzed in crude petroleum after 90 days of continuous immersion on petroleum originated from onshore and offshore petroleum wells. The analyzes indicate good stability of all the ceramics produced after immersion in crude petroleum. Thus, the composites produced in this work showed great potential to be used as inert coating to crude petroleum in metallic matrices of the oil industry.

Keywords: Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3. Ceramic composites. Stability in crude petroleum. Ceramic coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalográficas do óxido de titânio 21
Figura 2 - Arranjo Atômico La_2O_3 22
Figura 3 - Mudanças microestruturais durante o processo de sinterização. 27
Figura 4 - Difração de raios-X por plano de átomos. 29
Figura 5 - Método dureza Vickers. 31
Figura 6 - (a) Moinho de bolas e (b) jarro de aço 34
Figura 7 - (a) Molde; (b) Prensa uniaxial 35
Figura 8 - (a) Forno Jung, (b) Forno EDG 36
Figura 9 - Ciclo térmico 1 37
Figura 10 - Ciclo térmico 2 38
Figura 11 - Difratograma da Alumina 42
Figura 12 - Difratograma da Titânia 43
Figura 13 - Difratograma da Lantânia 43
Figura 14 - Distribuição granulométrica da Alumina antes e depois da moagem 44
Figura 15 - Difratogramas das amostras sinterizadas a 1350°C 45
Figura 16 - Difratograma das amostras sinterizadas a 1650°C 46
Figura 17 - (a) MEV Amostra 1, (b) MEV Amostra 2 47
Figura 18 - (a) MEV Amostra 3, (b) MEV Amostra 4 47
Figura 19 - (a) MEV Amostra 5, (b) MEV Amostra 6 47
Figura 20 - (a) MEV Amostra 7, (b) MEV Amostra 8 48
Figura 21 - EDS Amostra 3 (região com concentração maior de titânia) 48
Figura 22 - EDS Amostra 3 (região com menor concentração de titânia) 49
Figura 23 - Amostra 7 (região com menor concentração de titânia) 49
Figura 24 - Amostra 7 (região com maior concentração de titânia) 49
Figura 25 - Difratograma das amostras após a imersão em petróleo 51
Figura 26 - Amostra 1 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 52
Figura 27 - Amostra 2 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 52
Figura 28 - Amostra 3 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 52
Figura 29 - Amostra 4 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 53
Figura 30 - Amostra 5 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 53
Figura 31 - Amostra 6 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 53
Figura 32 - Amostra 7 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 53

Figura 33 - Amostra 8 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar 54
Figura 34 - Amostra 1 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 54
Figura 35 - Amostra 2 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 54
Figura 36 - Amostra 3 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 55
Figura 37 - Amostra 4 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 55
Figura 38 - Amostra 5 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 55
Figura 39 - Amostra 6 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 55
Figura 40 - Amostra 7 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 56
Figura 41 - Amostra 8 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra 56
Figura 42 - Dureza Vickers x Temperatura de sinterização.....57
Figura 43 - Dureza Vickers - Amostras sinterizadas a 1350°C 58
Figura 44 - Dureza Vickers - Amostras sinterizadas a 1650°C 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização dos petróleos de poços onshore e offshore 24
Tabela 2 - Composição dos compósitos com óxido de terra rara.....33
Tabela 3 - Ciclos térmicos de sinterização.....37
Tabela 4 - Temperaturas de sinterização de cada tipo de compósito 38
Tabela 5 - Parâmetros de varredura 39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13
1.1 JUSTIFICATIVA 14
1.2 OBJETIVOS 15
1.2.1 Objetivo Geral 15
1.2.2 Objetivos Específicos 15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 16
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS 16
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS 16
2.2.1 Cerâmicas Tradicionais 17
2.2.1.1 Vidros e Vidro-cerâmicas 17
2.2.1.2 Produtos à base de argila 17
2.2.1.3 Refratários 18
2.2.1.4 Abrasivos 18
2.2.1.5 Cimentos 18
2.2.2 Cerâmicas Avançadas 19
2.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO 19
2.4 ÓXIDO DE TITÂNIO 20
2.5 ÓXIDOS DE TERRA RARA 21
2.5.1 Óxido de Lantânio 21
2.6 COMPÓSITOS 22
2.7 PETRÓLEO 23
2.8 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS 25
2.8.1 Moagem 25
2.8.2 Conformação cerâmica 26
2.8.3 Sinterização 26
2.9 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS COMPACTADOS 28
2.9.1 Análise de tamanho de partícula (ATP) 28
2.9.2 Análise por Difração de Raios-X (DRX) 29
2.9.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) 30
2.9.4 Microscopia Ótica 31

2.9.5 Microdureza Vickers 31
3 MATERIAIS E MÉTODOS 33
3.1 PÓS CERÂMICOS 33
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS 34
3.2.1 Moagem em moinho de bolas 34
3.2.2 Conformação cerâmica 35
3.2.2.1 Compactação uniaxial 35
3.2.3 Sinterização 36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS, COMPACTADOS E CERÂMICAS SINTERIZADAS 38
3.3.1 Análise do tamanho de partícula (ATP) 39
3.3.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX) 39
3.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) 39
3.3.4 Microscopia Ótica 40
3.3.5 Dureza 40
3.4 IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU 40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS 42
4.1.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX) 42
4.1.2 Análise do tamanho de partícula (ATP) 44
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS 45
4.2.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX) 45
4.2.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) 46
4.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS COMPÓSITOS NO AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU 50
4.3.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX) 50
4.3.2 Microscopia Ótica antes e depois da imersão em petróleo cru 52
4.3.3 Microdureza Vickers 56
5 CONCLUSÕES 60
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 61

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos avanços no setor energético com o surgimento de novas fontes de energia, o petróleo ainda se configura como a fonte de energia primária mais utilizada no mundo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017). O desenvolvimento da indústria petroquímica, os derivados do petróleo podem ser utilizados além do setor enérgico. Diversos produtos utilizados cotidianamente são oriundos do refino do petróleo, como por exemplo plásticos, borrachas sintéticas, adesivos, solventes, etc. (PETROBRAS, 2001).

Na indústria petrolífera, um dos maiores problemas é a corrosão dos aços utilizados em equipamentos, tanques e tubulações, por exemplo. O petróleo é composto de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, como os sulfurados e nitrogenados. Também é possível encontrar gases dissolvidos nele, como o CO_2, o H_2S e o O_2. No meio aquoso, a presença de compostos orgânicos e o contato desses aços com os gases dissolvidos no petróleo influenciam o processo corrosivo (Silva, 2014; Lopes, 2017).

Uma possível solução para esse problema seria a utilização de um revestimento inerte à corrosão causada pelo petróleo (CONSTANTINO, RÊGO, *et al.*, 2012). A utilização de revestimentos sobre componentes ou produtos metálicos, conhecida como engenharia de revestimento, vem crescendo devido aos custos elevados dos materiais estruturais avançados. Sendo assim, pode ser usado um material estrutural como substrato e aplicar um revestimento adequado para o ambiente ao qual o material será exposto (LIMA e TREVISAN, 2007).

As cerâmicas são um dos materiais adequados para ser utilizado como revestimento para proteção contra a corrosão do petróleo visto que elas são materiais de alta estabilidade química. Além disso, devido à sua maior relação resistência/peso e propriedades superiores de resistência ao desgaste, as cerâmicas são preferidas na maioria das aplicações tribológicas (VIJAYAKUMAR, SHARMA, *et al.*, 2002). No entanto, elas são materiais frágeis sujeitas à formação e à propagação de trincas. Como forma de redução da fragilidade e aumento da resistência mecânica e tenacidade à fratura pode se fazer uso de reforços por meio da incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (BIAN, et al., 2012; HOLLECK, 1990).

Dentre as cerâmicas, os sistemas de alumina-titânia com diferentes proporções estão sendo cada vez mais utilizados como revestimentos cerâmicos resistentes ao desgaste (PRASAD, MAYURAM e KRISHNAMURTHY, 1999). Este sistema é utilizado em diversas aplicações indo desde aplicações biomédicas a aplicações eletrônicas e óticas. E estudos sugerem que a adição de titânia na alumina ocasiona melhoras na tenacidade à fratura e resistência ao desgaste do compósito em questão (HOLLECK, 1990). Também foi observado que o óxido de titânio se liga aos grãos de alumina alterando o processo de sinterização e aumentado a densidade do compósito (Ramachandran, et al., 1998; Bian, et al., 2012). Além disso, a adição de pequenas porcentagens de óxidos de terra rara na alumina também se mostrou eficiente no auxílio da sinterização da alumina, gerando uma melhora nas propriedades físicas e mecânicas (Xu & Ai, 1997; Sousa, 2013). Com isso, foi utilizado o óxido de lantânio para melhorar a sinterização a consequentemente as propriedades finais dos compósitos.

1.1 JUSTIFICATIVA

A descoberta da reserva de petróleo de pré-sal no Brasil impulsionou a indústria petrolífera colocando o país em evidência por ser uma das maiores reservas já encontradas no mundo. A produção diária de petróleo no pré-sal passou da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016 (PETROBRAS, 2018).

Levando em consideração as mais diversas aplicabilidades e produtos derivados do processo de refino do petróleo, essa descoberta impulsiona pesquisas que tenham por finalidade desenvolver materiais que não sofram degradação ou corrosão quando em contato com o petróleo, que é um fluido altamente corrosivo e quimicamente reativo (YADAVA, CONSTANTINO, *et al.*, 2013).

Em consequência disso, esta pesquisa buscou o desenvolvimento e estudo da estabilidade em petróleo cru de um compósito cerâmico baseado em alumina-titânia reforçado com óxido de lantânio para avaliar a sua aplicabilidade como revestimento cerâmico de tanques da indústria petrolífera.

1.2 OBJETIVOS

Nesta seção serão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

1.2.1 Objetivo Geral

- Desenvolvimento de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de lantânio e estudo da estabilidade desses compósitos em condições de aplicabilidade no petróleo cru oriundo de poços onshore e offshore.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir compósitos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2 com aditivo de óxido de terra rara, La_2O_3 por processo termomecânico;
- Caracterizar a estrutura do compósito cerâmico por meio das técnicas de Difração de Raios-X e Análise de Tamanho de Partícula;
- Sinterizar os compósitos cerâmicos em diferentes composições nas faixas de temperatura de 1350°C e 1650°C por meio do processo de sinterização em fase sólida;
- Analisar a microestrutura e as propriedades dos compósitos cerâmicos formados por meio do processo de sinterização;
- Estudar a estabilidade desses compósitos em ambiente de petróleo cru oriundo de poços de mar e de terra.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica trará conceitos relativos aos materiais cerâmicos, aos métodos de ensaio utilizados e ao petróleo.

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos podem ser classificados como materiais cristalinos inorgânicos. A maioria das cerâmicas são compostos formados por elementos metálicos e não metálicos, nos quais a natureza de suas ligações interatômicas são predominantemente iônicas, podendo apresentar alguma natureza covalente (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Elas podem ser encontradas naturalmente na natureza, como por exemplo areia e rochas, como também podem ser produzidos por meio de refino das cerâmicas naturais ou outros processos especiais (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Inicialmente, os materiais mais importantes dessa classe eram as chamadas “cerâmicas tradicionais”, as quais tem como matéria prima principal a argila. Os produtos derivados das cerâmicas tradicionais são a porcelana utilizada em louças, tijolos, azulejos, etc. Além de vidros e cerâmicas de alta temperatura (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Com o desenvolvimento da tecnologia e pesquisa na área de materiais, outro grupo de cerâmicas surgiu, as cerâmicas especiais. Essas cerâmicas possuem propriedades mecânicas superiores quando comparadas às cerâmicas tradicionais. As cerâmicas dessa classe podem apresentar alta resistência à corrosão além de propriedades óticas, elétricas e magnéticas. As cerâmicas avançadas são materiais relativamente novos. Enquanto as cerâmicas tradicionais já eram utilizadas há 25000 anos, as cerâmicas avançadas começaram a serem utilizadas nos últimos 100 anos (CARTER e NORTON, 2007).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos podem ser classificados em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As seções seguintes tratarão dessas classificações.

2.2.1 Cerâmicas Tradicionais

As cerâmicas tradicionais dividem-se em vidros e vidro-cerâmicas, produtos a base de argila, refratários, abrasivos e cimentos. Cada uma delas será tratada nas seções seguintes.

2.2.1.1 Vidros e Vidro-cerâmicas

Os vidros são materiais sólidos amorfos obtidos a partir do resfriamento de líquidos super-resfriados (CARTER e NORTON, 2007). Os vidros são formados por silicatos além de outros óxidos, como CaO, Na_2O, K_2O e Al_2O_3. As principais características desses materiais são sua transparência e facilidade de fabricação (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Por meio de um tratamento térmico em alta temperatura é possível transformar um vidro amorfo em cristalino através do processo chamado de cristalização. O resultado deste processo é um material cristalino de grãos finos chamado de vidro-cerâmica. A cristalização do vidro utiliza nucleação heterogênea e óxidos como o TiO_2 e ZrO_2, que atuam como núcleos que resultam na cristalização (ASKELAND e PHULÉ, 2008). As vidro-cerâmicas apresentam resistência mecânica relativamente alta, baixo coeficiente de expansão térmica, boa aplicabilidade em altas temperaturas, boas propriedades dielétricas e boa biocompatibilidade. As aplicabilidades mais comuns desse tipo de material são a fabricação de utensílios de cozinha, louças, janelas de forno e revestimentos cerâmicos de fogões.

2.2.1.2 Produtos à base de argila

Os produtos à base de argila são os mais comumente utilizados dentre os materiais cerâmicos. Isso se deve principalmente ao fato de esse tipo de produto ser abundante e de baixo custo.

Há duas classificações principais para os produtos à base de argila: produtos estruturais de argila e louças brancas. Os produtos estruturais de argila são aqueles, como o próprio nome sugere, em que a integridade estrutural é importante. Nesse grupo encontram-se tijolos e telhas, por exemplo. No grupo das louças brancas

estão a porcelana, as louças de barro, de mesa e sanitárias. Essas cerâmicas se tornam brancas após o processo de queima em alta temperatura (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

2.2.1.3 Refratários

As cerâmicas refratárias apresentam a capacidade de suportar altas temperaturas sem fundir ou sofrer decomposição além de terem a capacidade de permanecerem inertes quando expostas a ambientes severos. Os refratários também são muito utilizados como isolantes térmicos. As aplicações típicas dos refratários incluem revestimentos de forno, fabricação de vidro, tratamento térmico metalúrgico e geração de energia (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

A performance do refratário depende da sua composição. Em geral, os refratários são classificados em quatro grupos, refratários de argila, à base de sílica, básicos e especiais.

2.2.1.4 Abrasivos

As cerâmicas abrasivas são utilizadas para polir, cortar ou desgastar outros materiais necessariamente mais moles. Por conta disso, o principal requisito para esse grupo de material é que ele apresente elevada dureza e resistência ao desgaste. Também é necessário que esses materiais tenham boa tenacidade para que as partículas abrasivas não se fraturem com facilidade. Além disso, devido às forças abrasivas de atrito temperaturas elevadas podem ser atingidas, sendo necessário alguma característica refratária. Os abrasivos mais comuns são o carbeto de silício (SiC), o carbeto de tungstênio (WC), o óxido de alumínio (Al_2O_3) e a areia de sílica (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

2.2.1.5 Cimentos

A característica principal desse tipo de material é que quando misturados com água formam uma pasta que subsequentemente se define e endurece. Em consequência disso, é possível moldar estruturas sólidas e rígidas rapidamente em

praticamente qualquer forma (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Os cimentos são muito utilizados na indústria civil.

2.2.2 Cerâmicas Avançadas

As cerâmicas avançadas apresentam propriedades diferenciadas, como estabilidade em altas temperaturas, elevada dureza, elevada resistência a corrosão, baixa expansão térmica e uma variedade de propriedades elétricas podendo ser isolantes, semicondutoras ou altamente condutoras (HEIMANN, 2010).

A cerâmicas avançadas podem ser classificadas em cerâmicas estruturais, cerâmicas funcionais e biocerâmicas. As cerâmicas estruturais são utilizadas em aplicações de alto impacto mecânico, tribológico, térmico ou químico. Alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), carbeto de silício (SiC) e nitreto de boro (NB) são alguns exemplos de cerâmicas estruturais típicas. Por outro lado, as cerâmicas funcionais fazem uso de efeitos microestruturais no interior das cerâmicas, nos contornos de grão ou nas superfícies de cerâmicas condutoras ou não condutoras. Tais efeitos englobam as propriedades semicondutoras, piezoelétricas, piroelétricas, ferroelétricas e supercondutoras. Por fim, as biocerâmicas como alumina e zircônia apresentam boa estabilidade estrutural em um ambiente corporal altamente corrosivo (HEIMANN, 2010).

2.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina é a cerâmica estrutural mais utilizada e de maior custo benefícios dentre as cerâmicas avançadas. A alumina é uma das substâncias mais abundantes da crosta terrestre e sua extração pode ser feita a um custo razoável (HEIMANN, 2010).

Além da facilidade de obtenção, a alumina apresenta uma ampla gama de propriedades interessantes que possibilitam sua aplicação em diversos setores. Ela é um material de elevada dureza, é resistente a abrasão e é quimicamente inerte (MAITI e SIL, 2011). Esse conjunto de propriedades faz com que a alumina seja ideal para aplicações sujeitas a ambiente agressivos, como na indústria de mineração, indústria química, indústria petrolífera e em aplicações biomédicas

(MAITI e SIL, 2011). No entanto, a alumina também apresenta algumas limitações. Ela apresenta baixa resistência a flexão, baixa tenacidade e pouca resistência a choque térmico. (HEIMANN, 2010)

Essas propriedades sofrem influência de fatores intrínsecos e extrínsecos ao material. Podem influir nas propriedades os parâmetros de processamento, a temperatura de sinterização, o grau de pureza, o tamanho dos grãos, etc. (HEIMANN, 2010).

A alumina pura é extraída do minério de bauxita por um processo conhecido como Processo Bayer (CREGAN, LEE e CLUNE, 2017).

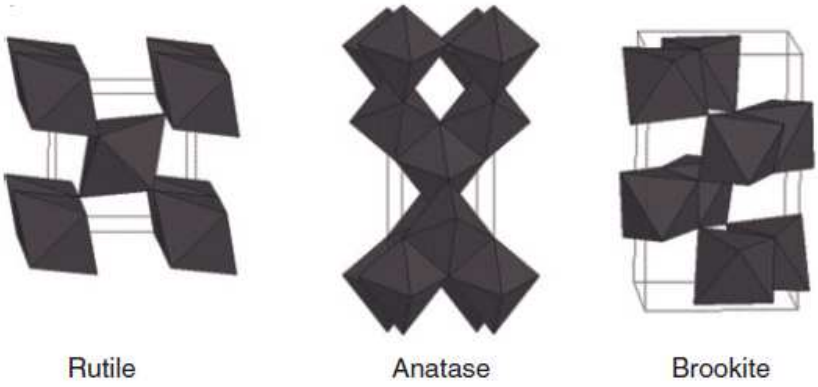
2.4 ÓXIDO DE TITÂNIO

Muitas das aplicações do óxido de titânio derivam de suas propriedades óticas e estabilidade a radiação ultravioleta. No entanto, outras aplicações estão surgindo incluindo sensores de oxigênio, revestimentos, fotocatalisadores para limpar gases e líquidos residuais e células voltaicas (HEIMANN, 2010).

O óxido de titânio puro não é encontrado naturalmente, mas sim derivado da ilmenita ($FeTiO_3$), da perovisk ta ($CaTiO_3$) e da titanita ($CaTiSiO_5$) (HEIMANN, 2010). No Brasil, as principais reservas de minério de titânio estão localizadas ao longo da costa, no Rio de Janeiro, Espírito Santo, Paraíba, Rio Grande do Norte, Bahia e Rio Grande do Sul. Sendo a reserva de Mataraca, na Paraíba, a mais importante com 64% das reservas de ilmenita e 52% das reservas de rutilo do país (MAIA, 2001).

O óxido de titânio pode ser encontrado em três diferentes estruturas cristalográficas: rutilo tetragonal, anatase tetragonal e bruquita ortorrômbica. Dentre essas três estruturas, a rutílica é a mais estável e a mais utilizada em aplicações industriais (SILVA, 2014). A figura 1 mostra as estruturas cristalográficas dos três tipos de configuração. A forma mais comumente encontrada na natureza é a rutilo, porém todas eles podem ser obtidas em laboratórios. A estrutura rutilo pode, também, ser obtida do tratamento térmico das estruturas anatase e brucita (SILVA, 2014).

Figura 1 - Estruturas cristalográficas do óxido de titânio



Fonte: (HEIMANN, 2010).

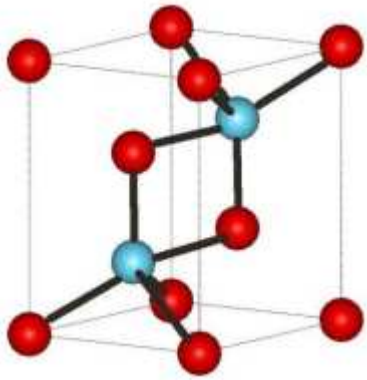
2.5 ÓXIDOS DE TERRA RARA

Os elementos de terra rara compõem um grupo de elementos químicos da série do Lantanídeos (número atômico entre 57 a 71), começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), acrescidos do escândio (Sc) e do ítrio (Y) (ANDRADE, 2014). A aparência terrosa de seus óxidos levou a denominação de “terras”, e o número reduzido de jazidas desses elementos remete a sua raridade. Apesar disso, com uma concentração média de 60 partes por milhão (ppm), o cério, por exemplo, é mais abundante que o cobre. Depois do cério o elemento de terra rara mais abundante é o ítrio com 33 ppm, seguido do lantânio com 30 ppm e do neodímio com 28 ppm (GAMBOGI, 2011).

2.5.1 Óxido de Lantânio

O óxido de lantânio é relativamente abundante na crosta terrestre. Os minérios dos quais o óxido de lantânio é extraído são monazita e a bastnasita (LIMA, 2007). O óxido de lantânio é um sólido branco, com ponto de fusão de 2315 °C e ponto de ebulição de 4200 °C, apresentando uma estrutura hexagonal (SOUSA, 2013). A Figura 2 mostra a configuração da estrutura atômica do óxido de lantânio.

Figura 2 - Arranjo Atômico La_2O_3



Fonte: (RÊGO, 2012).

O óxido de lantânio é utilizado em diversas aplicações tecnológicas, são utilizados como materiais de piezoelétricos, galvanotérmicos, termoelétricos, mas também como componente importante nos exaustores de gases de escape de automóveis, catalisadores, suporte de catalisadores, etc. (CAO, JI, *et al.*, 2005) (HUSSEIN e ISMAIL, 1995). Alguns estudos usam o óxido de lantânio como aditivo para melhorar propriedades de cerâmicas, observou-se, por exemplo, o efeito que o óxido de lantânio exerce diminuindo o tamanho de grão de cerâmicas de base alumina (QIUHONG, ZHIJIANG, *et al.*, 2006) (CHO, HARMER, *et al.*, 1997).

2.6 COMPÓSITOS

Um compósito é composto por dois ou mais materiais individuais, das três classes básicas de materiais: metais, cerâmicas e polímeros; sendo considerado qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que uma melhor combinação de propriedades seja obtida (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

O principal objetivo na produção do compósito é atingir uma combinação de propriedades que não é exibida por qualquer um dos materiais isolados, incorporando as melhores características de cada um destes materiais componentes (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

2.7 PETRÓLEO

O petróleo e o termo equivalente de petróleo bruto cobrem uma grande variedade de materiais constituídos por misturas de hidrocarbonetos e outros compostos contendo quantidades variáveis de enxofre, nitrogênio e oxigênio que podem variar amplamente em volatilidade, gravidade específica e viscosidade (SPEIGHT, 2014).

O petróleo origina-se da 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 (OLIVEIRA, 2013). A interação desses fatores, matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas apropriadas, é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo (PETROBRAS, 2001).

No estado bruto, o petróleo tem valor mínimo, mas quando refinado fornece combustíveis líquidos de alto valor, solventes, lubrificantes e muitos outros produtos. Os combustíveis derivados do petróleo contribuem com cerca de um terço para metade do total do suprimento mundial de energia e são utilizados como combustíveis para transporte (por exemplo, gasolina, combustível diesel e combustível de aviação) (SPEIGHT, 2014).

Os principais componentes do petróleo são hidrocarbonetos, compostos de hidrogênio e carbono que apresentam grande variação na sua estrutura molecular. Os hidrocarbonetos mais simples são um grande grupo de moléculas em forma de corrente conhecidas como parafinas. Esta série compreende o metano, que forma gás natural, e líquidos que são refinados em gasolina. Uma série de hidrocarbonetos em forma de anel, conhecidos como naftenos, variam desde líquidos voláteis como nafta até substâncias de alto peso molecular como a fração de asfalteno. Outro grupo de hidrocarbonetos em forma de anel é conhecido como aromáticos; O principal composto desta série é o benzeno, uma matéria-prima popular para a fabricação de produtos petroquímicos (SPEIGHT, 2014).

Como o petróleo é uma mistura de várias substâncias, ele não possui uma fórmula química e sim diferentes composições, que variam de acordo com sua origem. Consequentemente, petróleos obtidos de poços onshore e offshore

apresentam diferentes propriedades. Na tabela 1 é possível comparar propriedades de amostras de petróleo cru originadas de poços onshore e offshore.

Tabela 1 - Caracterização dos petróleos de poços onshore e offshore

Amostra	Ensaio	Resultado
Amostra 1 - Amostra de petróleo cru extraídos de poços offshore	Visc. Cin. 50 GC	10,97 mm²/s
	Enxofre total	2251 mg/kg
	Número de acidez total	0,05 mgKOH/g
	Água e sedimentos	0,60 % volume
	NaCl	83,50 mg/kg
	Dens. 20/4 GC	0,8557
	° API	33,15
Amostra 2 - Amostra de petróleo cru extraídos de poços onshore	Visc. Cin. 50 GC	364,90 mm²/s
	Enxofre total	4368 mg/kg
	Número de acidez total	0,09 mgKOH/g
	Água e sedimentos	0,05 % volume
	NaCl	37,80 mg/kg
	Dens. 20/4 GC	0,9237
	° API	21,09

Fonte: (Araújo, 2015).

O grau API, uma das formas de se expressar a densidade do petróleo segundo a classificação do American Petroleum Institute, mostra que o petróleo oriundo de poços offshore é um petróleo leve enquanto que o petróleo derivado de poços onshore é um petróleo pesado. Petróleos leves apresentam maior valor comercial. (PETROLEUM.CO.UK, 2018) Também é possível observar uma maior concentração de NaCl no petróleo oriundo de poços offshore, além de um número menor de acidez total.

Os óleos brutos de alto teor de ácido causam corrosão nos equipamentos do processo de refino. À medida que as indústrias de produção e refinação de petróleo foram desenvolvidas, esse problema começou a se ampliar e tornou-se um dos pontos mais importantes. Acidentes relacionados a processos de corrosão resultaram em interrupção do equipamento e perdas econômicas, tornando necessário estudar as causas e a natureza desse tipo de corrosão para desenvolver tecnologia com a finalidade de mitigar esse processo (ZEINALOV, ABBASOV e ALIEVA, 2009).

2.8 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

Por conta das altas temperaturas de fusão e da fragilidade dos materiais cerâmicos quando submetidos a esforços de tração, os processos de conformação por fusão/solidificação e processamento termomecânicos não são os mais adequados para esses tipos de materiais. Consequentemente, o processamento desses materiais se dá pelo processamento de pós cerâmicos (HEINRICH e GOMES, 2016). Constituído pelas etapas de Moagem, conformação mecânica e sinterização.

2.8.1 Moagem

O processo de moagem é realizado como forma de reduzir a granulometria das matérias primas utilizadas para a fabricação das cerâmicas. Vários tipos de moinhos podem ser utilizados, como por exemplo, moinho de rolos, moinho de bolas, moinho de martelos, etc. (RAHAMAN, 1995).

Durante o processo de moagem, as partículas sofrem tensões mecânicas de compressão, impacto ou cisalhamento com o meio do moinho ou com outras partículas. Essas tensões mecânicas levam a deformações elásticas e inelásticas e, se as tensões excederem a tensão de ruptura das partículas, ocorre a fratura das mesmas (RAHAMAN, 1995).

O tamanho das partículas exerce influência determinante nas propriedades e no comportamento dos materiais, tendo ligação direta com as características finais do produto (RIBEIRO e ABRANTES, 2001). Para cerâmicas que serão produzidas pelo processo de sinterização é necessário que o tamanho das partículas dos pós cerâmicos utilizados esteja na ordem dos micrômetros. Dessa maneira, o número de pontos de contato durante a sinterização é consideravelmente maior (HEINRICH e GOMES, 2016). Nesse caso, o moinho de bolas é um equipamento adequado visto que por meio desse processo é possível produzir partículas da ordem de 10µm até 1µm.

2.8.2 Conformação cerâmica

A conformação cerâmica é a consolidação dos pós cerâmicos para formar o compactado verde. A microestrutura do compactado verde é de extrema importância para o processo de fabricação da cerâmica.

Os principais métodos de compactação são a compactação uniaxial, a compactação isostática e a compactação a quente.

Na compactação uniaxial, o pó cerâmico é compactado em um molde de metal por uma força aplicada em uma única direção. Esse método é mais utilizado em peças de geometria simples. A compactação uniaxial é um método barato e com alta taxa de produção. Na compactação isostática, o pó cerâmico é colocado em um molde de borracha e um fluido aplica uma força isostática, aplicada em todas as direções. Por esse método é possível compactar peças com geometrias mais complexas. No entanto, essa técnica é mais demorada e dispendiosa. No caso da compactação uniaxial e isostática ainda é necessário realizar o procedimento de sinterização após a compactação.

Na compactação a quente, a compactação e a sinterização acontecem simultaneamente, o pó cerâmico é compactado a uma temperatura elevada. Esse método é utilizado em materiais que não formam fase líquida a não ser em temperaturas muito elevadas. Também é utilizado quando se deseja um material com alta densidade e sem crescimento de grãos significativo. Esse processo de fabricação é caro e apresenta algumas limitações. É necessário que o molde seja aquecido antes do procedimento, o que demanda tempo. Além disso, a fabricação do molde é cara e sua vida útil é reduzida.

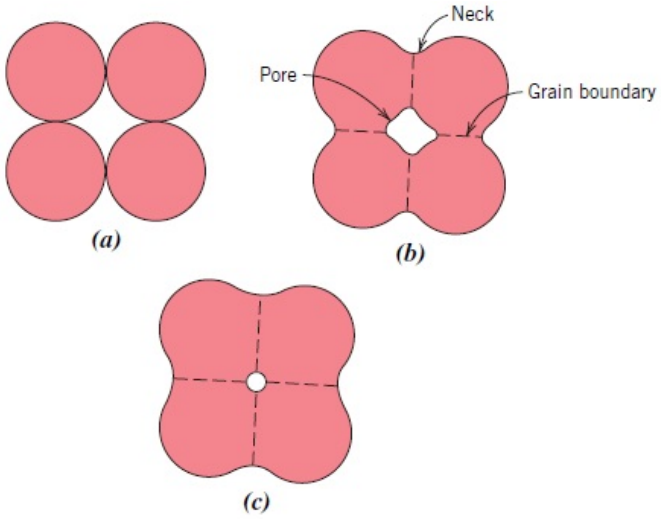
2.8.3 Sinterização

Nesse estágio da fabricação, o compactado verde é aquecido com a finalidade de se produzir a microestrutura desejada. A temperatura atingida é menor do que o ponto de fusão do material, sendo assim o pó não funde. Durante o processo de sinterização a peça encolhe, sua porosidade é reduzida e sua integridade mecânica melhora. Essas mudanças ocorrem por causa da coalescência

das partículas de pó cerâmico em uma massa mais densa (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

A Figura 3 ilustra as mudanças microestruturais que ocorrem durante o processo de sinterização. Depois da compactação as partículas do pó ficam mais próximas, tocando umas às outras. Durante a fase inicial da sinterização acontece o empescoçamento de partículas adjacentes, formando os primeiros contornos de grão. Os interstícios entre as partículas dão origem a poros, que a medida que o processo de sinterização avança vão ficando menores e mais esféricos.

Figura 3 – Mudanças microestruturais durante o processo de sinterização.



Fonte: *(CALLISTER e RETHWISCH, 2014).*

Diversos fatores podem influenciar o processo de sinterização: a natureza do material utilizado, a densidade do compactado verde, o tamanho das partículas, a atmosfera, a temperatura e a taxa de aquecimento (ROCHA, 2011). Dependendo da combinação desses fatores podem ser utilizados diferentes métodos de sinterização. O processo de sinterização pode acontecer por três vias: sinterização em fase sólida e sinterização em fase líquida e sinterização por fluxo viscoso.

Na sinterização em fase sólida, a aglomeração das partículas e a redução da porosidade do compactado acontece por difusão em estado sólido. A força motriz para esse tipo de sinterização é a redução da energia de superfície das partículas consolidadas (RAHAMAN, 1995). Esse foi o método utilizado nesta pesquisa.

Já na sinterização em fase líquida se faz uso de um aditivo que se funde quando é atingida a temperatura de sinterização formando uma fase líquida entre os grãos (RAHAMAN, 1995). A sinterização em fase líquida é um processo mais rápido quando comparada com a sinterização em fase sólida. Além disso, é possível obter maiores níveis de densificação, podendo chegar a ser completa casa o volume de líquido seja suficiente para preencher os poros (CONSTATINO, 2017).

Um outro tipo de sinterização é a sinterização viscosa. Neste caso, um vidro viscoso ou líquido presente à temperatura de sinterização flui sob a ação das forças capilares dos poros para preencher a porosidade do corpo (RAHAMAN, 1995).

2.9 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS COMPACTADOS

Os pós foram caracterizados pelas técnicas de análise de tamanho de partícula (ATP), análise por difração de Raios-X (DRX), análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), microscopia ótica e microdureza Vickers.

2.9.1 Análise de tamanho de partícula (ATP)

A análise de tamanho de partículas por difração de laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida a medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra (MALVERN, 2018). A análise se baseia no princípio de que o ângulo de difração é inversamente proporcional à dimensão da partícula (SILVA, 2014).

Por este método, as partículas são dispersas em um fluido em movimento, as descontinuidades no fluxo do fluido são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho da partícula. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração do feixe luminoso que atravessa a população de partículas (SILVA, 2014).

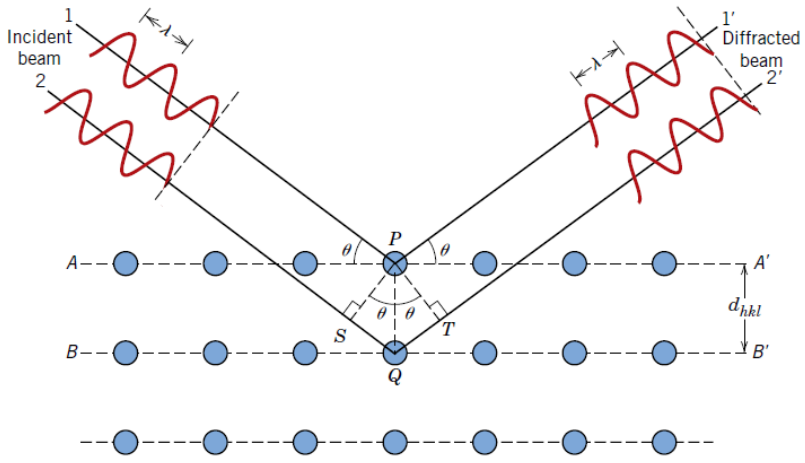
Com a redução do tamanho das partículas, a superfície de contato entre elas aumenta, auxiliando o processo de sinterização e consequentemente as propriedades finais dos materiais desenvolvidos.

2.9.2 Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais pode ser determinada por métodos de difração, como de difração de raios-X, difração de elétrons e difração de nêutrons. O método mais utilizado é o método de difração de raios-X (PADILHA, 2000).

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem altas energias e comprimentos de onda curtos, comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Quando um feixe de raios-X de um só comprimento de onda, com a mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre esse material, os raios-X são espalhados em todas as direções. Boa parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos. No entanto, os raios-X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de serem anulados (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Figura 4 - Difração de raios-X por plano de átomos.



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

A Figura 4 mostra um feixe monocromático de raios-X com comprimento de onda λ, incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d. A difração ocorrerá quando houver interferência construtiva, que acontece se a diferença entre os comprimentos das trajetórias 1-P-1’ e 2-Q-2’ ($\overline{\mathrm{SQ}} + \overline{\mathrm{QT}}$) for igual a um número inteiro, n, de comprimentos de onda. Sendo assim,

a condição para que ocorra difração é dada pelas equações 1 e 2. Essa equação é conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (1)$$

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

Em um difratômetro, um detector móvel de raios-X registra os ângulos 2θ segundo os quais o feixe é difratado, fornecendo, assim, um padrão de difração característico. Se o comprimento de onda dos raios-X for conhecido é possível determinar as distâncias interplanares, assim como a identidade dos planos que causam a difração (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

2.9.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície da amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons. O feixe de elétrons retroespalhados é coletado e exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. As imagens geradas representam a superfície da amostra e é possível obter magnificações variando entre 10 e 50000 vezes (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

A superfície da amostra não precisa necessariamente estar polida ou atacada quimicamente, mas é necessário que ela seja condutora de eletricidade. Caso o material a ser analisado seja não-condutor um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre ele (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

O MEV é utilizado para analisar a microestrutura do material e a verificar a homogeneidade e densificação dos materiais desenvolvidos.

Equipamentos acessórios permitem análises qualitativas e semiquantitativas da composição de elementos em áreas bem localizadas na superfície. Por exemplo, a emissão de raios X, por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios X, fornece a composição química de elementos de um dado ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação dos elementos presentes na amostra analisada (SILVA, 2014).

2.9.4 Microscopia Ótica

O microscópio ótico tem como elementos básicos sistemas óticos e de iluminação, ele é utilizado para estudar a microestrutura dos materiais.

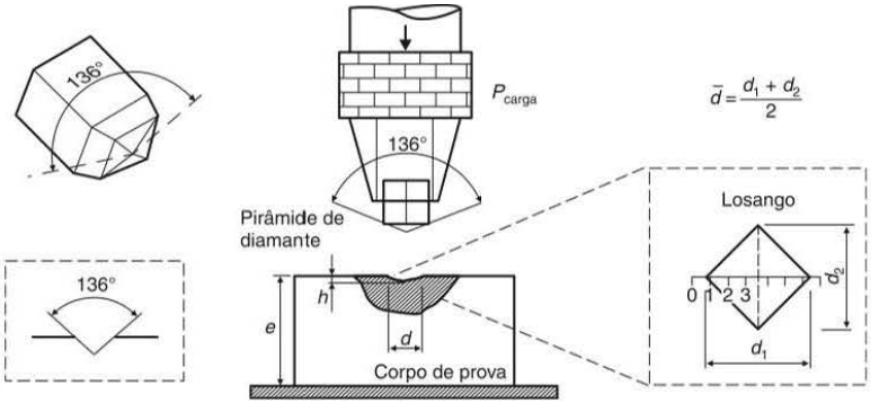
Em geral, é necessária uma preparação da superfície para revelar detalhes importantes de sua microestrutura. A superfície da amostra deve ser lixada e polida até que seja atingido um acabamento liso e espelhado, para possibilitar a reflexão no microscópio. Esse acabamento é conseguido utilizando-se lixas e pós abrasivos sucessivamente mais finos. Em algumas amostras é necessário um tratamento superficial adicional com o uso de um reagente químico apropriado para revelar sua microestrutura. Esse tratamento é chamado de ataque químico (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

A microscopia ótica é utilizada para analisar a superfície do material e verificar se houve ataque químico do petróleo nos materiais desenvolvidos.

2.9.5 Microdureza Vickers

O método de dureza Vickers relaciona a carga aplicada a área superficial da impressão. O penetrador utilizado é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com um ângulo de 136° entre as faces opostas. A figura 5 mostra um esquema do método de dureza Vickers.

Figura 5 - Método dureza Vickers.



Fonte: *(GARCIA, SPIM e SANTOS, 2012)*.

A forma da impressão depois de retirada a carga é a de um losango regular. As diagonais desse losango são medidas com o auxílio de um microscópio acoplado à máquina de teste. A microdureza Vickers é obtida por meio da divisão da carga aplicada pela área da superfície piramidal, conforme mostra a equação 3. Com o cálculo da área, a média das duas diagonais é utilizada para calcular a dureza Vickers, mediante o uso da equação 4 (GARCIA, SPIM e SANTOS, 2012).

$$HV = \frac{carga}{\text{área da superfície piramidal}} = \frac{2P \sin\frac{136}{2}}{L^2} \quad (3)$$

$$HV = \frac{1{,}8544P}{L^2} \quad (4)$$

Onde:

HV – Dureza Vickers (kgf/mm²)

P – Carga aplicada (kgf)

L – Média das diagonais do losango obtido na impressão (mm)

Esse método de medição de dureza apresenta a vantagem de ter uma escala contínua, em que os valores de dureza não variam significativamente mesmo que a carga aplicada mude. Além disso, a impressão deixada na peça é extremamente pequena permitindo que a peça ainda seja utilizada. Outra vantagem é o tipo de penetrador utilizado. O penetrador é feito de diamante, desta forma ele praticamente não sofre deformação e oferece resultados de medição muito precisos (SOUZA, 1982).

Apesar das vantagens apresentadas por esse método, ele é mais utilizado em pesquisas sendo pouco utilizado a nível industrial. Isso se deve ao fato de muitas vezes ser necessário a preparação do corpo de prova por meio de lixamento, polimento e em alguns casos ataque químico para tornar nítida a impressão e assim garantir o resultado satisfatório do ensaio (SOUZA, 1982).

A microdureza Vickers foi o parâmetro utilizado para avaliar as propriedades mecânicas das cerâmicas produzidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Em primeiro lugar, a seleção dos pós foi realizada. Em seguida, foi feita a preparação do compósito por meio de moagem no moinho de bolas, conformação mecânica e sinterização.

3.1 PÓS CERÂMICOS

A qualidade das cerâmicas depende, dentre outros fatores, das características físicas e químicas dos materiais usados em sua composição. Por isso, para garantir a qualidade das cerâmicas produzidas foram escolhidas matérias primas de elevada pureza.

Para a produção dos compósitos cerâmicos da pesquisa, foram utilizados óxido de Alumínio (Al_2O_3 – 99% de pureza, ELIZABETH), óxido de titânio (TiO_2 - Acros Organic) e óxido de lantânio (La_2O_3 – 99,9% de pureza, VETEC).

Os pós foram pesados em uma balança analítica de alta precisão (MARCONI, modelo MA-2104N) para que fossem produzidas as diferentes concentrações dos compósitos. Foram produzidos quatro tipos de compósitos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 2 - Composição dos compósitos com óxido de terra rara

Composição	**Mistura 5AlTiLa**	**Mistura 10AlTiLa**	**Mistura 15AlTiLa**	**Mistura 20AlTiLa**
Al_2O_3	93	88	83	78
TiO_2	5	10	15	20
La_2O_3	2	2	2	2
Total em %	100	100	100	100

Fonte: A Autora (2018).

Conforme evidenciado na Tabela 1, o percentual em massa do óxido de titânio variou de 5% a 20%. Foi acrescentado um percentual em massa de 2% de óxido de lantânio para atuar como reforço. O restante da composição dos compósitos é constituído de óxido de alumínio.

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

A preparação dos pós cerâmicos iniciou-se com a pesagem e formação das composições mostradas na Tabelas 1. Em seguida, cada composição foi misturada e moída em um moinho de bolas de alta energia. Por fim, as composições foram compactadas por prensagem uniaxial e sinterizadas em fornos de alta temperatura.

3.2.1 Moagem em moinho de bolas

A moagem dos pós cerâmicos foi realizada em um moinho de bolas (MARCONI, modelo MA-500) por um período de 24h e rotação de 200 rpm. Os pós foram colocados dentro de um jarro de aço inoxidável contendo 31 bolas de Alumina.

Para analisar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas foi inicialmente moído o pó de Al_2O_3 durante 24h. Foi realizada a análise de tamanho de partícula para mensurar o efeito desse tempo de moagem na granulometria do pó.

Após a pesagem dos pós e preparação das composições, cada composição foi homogeneizada e colocada no moinho de bolas para que fossem moídas pelo tempo e rotação previamente determinados. A Figura 6 mostra o moinho de bolas e o jarro utilizados na moagem dos pós.

Figura 6 - (a) Moinho de bolas e (b) jarro de aço

Fonte: A Autora (2018).

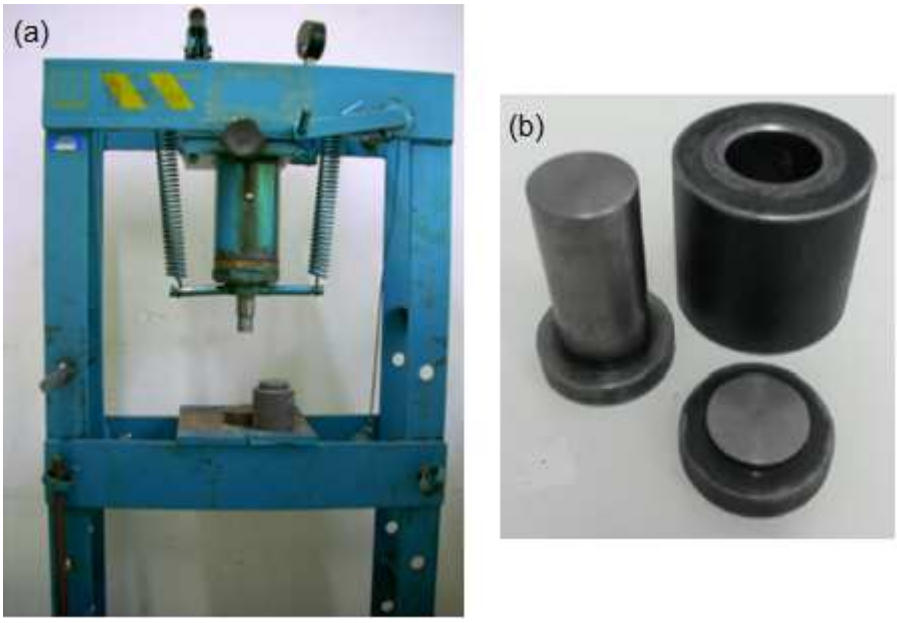
3.2.2 Conformação cerâmica

A conformação mecânica das amostras foi feita por meio da compactação uniaxial.

3.2.2.1 Compactação uniaxial

Posteriormente a moagem, cada uma das composições foi compactada em uma prensa hidráulica uniaxial (marca SCHIWING SIWA, modelo ART6500089). Esta prensa pode ser vista na Figura 7 (a). Uma carga de 12 toneladas foi aplicada por um tempo de 5 minutos para que houvesse estabilização da carga.

Figura 7 – (a) Molde; (b) Prensa uniaxial



Fonte: A autora (2018).

Os pós foram colocados em um molde metálico fabricado em aço AISI D6 com diâmetro de 10mm. A quantidade de pó utilizada foi a suficiente para formar discos de 5mm de espessura. O molde utilizado está representado na figura 7 (b).

3.2.3 Sinterização

Após a compactação, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização. Duas faixas de temperatura foram utilizadas: 1350°C e 1650°C. Dois fornos foram utilizados nesse processo. Para as amostras sinterizadas a 1350°C foi utilizado um forno tipo mufla Jung 1400, este forno é mostrado na Figura 8 (a). Nas amostras sinterizadas a 1650°C foi utilizado um forno tipo mufla EDG 1700, mostrado na Figura 8 (b).

Figura 8 - (a) Forno Jung, (b) Forno EDG

Fonte: A Autora (2018).

Cada forno funciona em diferentes temperaturas de queima. No forno Jung a temperatura de queima é de 1350°C enquanto no forno EDG a temperatura de queima é de 1650°C conforme exemplificado na Tabela 2. Diferentes ciclos térmicos também foram utilizados em cada forno, no forno Jung no qual a sinterização é feita a uma temperatura menor um tempo maior de queima foi utilizado, já no forno EDG que funciona a uma temperatura mais elevada o processo de sinterização durou menos tempo.

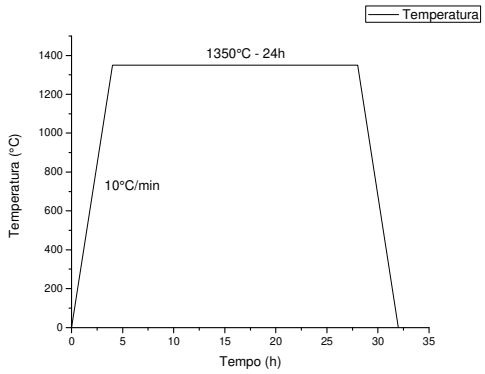
Tabela 3 - Ciclos térmicos de sinterização

Forno	Temperatura de queima	Tempo no patamar de queima
Jung	1350°C	24h
EDG	1650°C	2h

Fonte: A autora (2018).

No ciclo térmico 1, a temperatura do forno aumenta gradualmente a uma taxa de 10°C/min até que seja atingido o patamar de 1350°C. Atingido esse patamar, o forno se mantém nessa temperatura durante um tempo de 24 horas. Decorrido esse tempo, o forno resfria até a temperatura ambiente, sem ventilação forçada. O gráfico representativo desse ciclo pode ser observado na Figura 9.

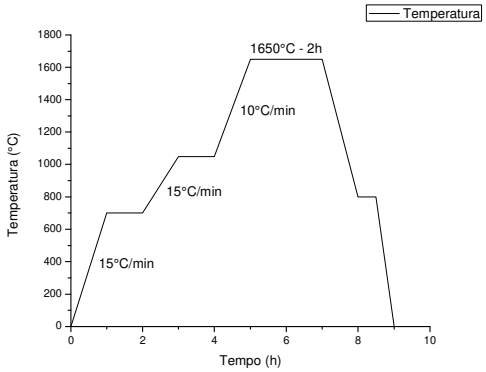
Figura 9 - Ciclo térmico 1



Fonte: A autora (2018)

No ciclo térmico 2, o forno aquece a uma taxa de 15°C/min até que seja atingida a temperatura de 700°C, essa temperatura é mantida durante 1 hora. Em seguida, o forno volta a aquecer a uma taxa de 15°C/min até a temperatura de 1050°C permanecendo nesse patamar por 30 minutos. A partir daí o forno volta a aquecer a uma taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de sinterização de 1650°C, permanecendo nessa temperatura durante 2 horas. O processo de resfriamento do forno se dá em duas etapas. Inicialmente o forno resfria até a temperatura de 800°C, onde permanece por 30 minutos. E, finalmente, resfria até a temperatura ambiente. Esse ciclo está demonstrado na Figura 10.

Figura 10 - Ciclo térmico 2



Fonte: A autora (2018)

Devido às duas diferentes temperaturas de sinterização utilizadas, 8 tipos de amostras foram obtidos, conforme explicitado na Tabela 3. As amostras foram sinterizadas tanto a 1350°C como a 1650°C.

Tabela 4 - Temperaturas de sinterização de cada tipo de compósito

Amostra	**Composição**	**Temperatura de sinterização**
1	5AlTiLa	1350°C
2	10AlTiLa	1350°C
3	15AlTiLa	1350°C
4	20AlTiLa	1350°C
5	5AlTiLa	1650°C
6	10AlTiLa	1650°C
7	15AlTiLa	1650°C
8	20AlTiLa	1650°C

Fonte: A Autora (2018).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS, COMPACTADOS E CERÂMICAS SINTERIZADAS

Os pós cerâmicos foram analisados por meio da análise do tamanho de partículas e da análise de difração de raios-x.

3.3.1 Análise do tamanho de partícula (ATP)

O efeito da moagem na redução do tamanho das partículas dos pós foi estudado por meio da análise do tamanho de partículas (ATP). O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), por análise via úmida em fluxo utilizando um equipamento da Microtrac (modelo S3500).

3.3.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-X foi realizada no CETENE em um difratômetro de raios-x Bruker (modelo D8 Advanced Davinci). Os parâmetros de varredura utilizados na análise foram os mostrados na Tabela 4.

Tabela 5 - Parâmetros de varredura

Paramêtro	Valor
Configuração	θ-2θ
Radiação	CuKα
K-Alpha1	1,5406 Å
K-Alpha2	1,54439 Å
K-Beta	1,39222 Å
Energia no tubo	40 mA, 40 kV
Faixa angular (°2θ)	10° a 80°
Tempo de varredura	18,733 min

Fonte: A autora (2018)

3.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A preparação das amostras para a realização da microscopia eletrônica de varredura e da espectrometria de energia dispersiva de raios-x foi feita no Laboratório de Metalografia da UFPE. Foi utilizada uma lixadeira rotativa elétrica Arotec (modelo Aropol 2V) com lixas de carbeto de silício com granulometrias de 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500. Não foi necessária a realização de polimento com pasta de diamante visto que as amostras já apresentaram aspecto espelhado apenas com o lixamento.

Após o lixamento, as amostras foram cobertas com uma fina camada de 20µm de ouro o recobrimento foi realizado no central analítico do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Para realização do ensaio foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura HITACHI (modelo TM3000) com capacidade de captar elétrons retroespalhados. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia e Análise Macroestrutural da UFPE. Foram obtidas imagens com aumentos de 600x, 1000x, 2000x, 3000x, 4000x, 5000x e 6000x.

Com equipamento adaptado ao MEV, também foi feito o ensaio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.3.4 Microscopia Ótica

A mesma preparação metalográfica realizada para as análises MEV e EDS foram feitas para a microscopia ótica. Na análise de microscopia ótica foi utilizado um microscópio Olimpus (modelo BX51M). Foram obtidas imagens em dois campos para cada amostra, com aumentos de 50x, 100x e 200x. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia e Análise Macroestrutural da UFPE.

3.3.5 Dureza

Após a preparação superficial das amostras, as mesmas foram submetidas ao ensaio de dureza Vickers. No ensaio foi utilizado um microdurômetro Importécnica (modelo HVS-5). A carga aplicada foi de 0,2kgf durante 10s. A identificação das indentações foi feita com o auxílio de uma lente de aumento de 10x acoplada ao equipamento. Foram realizadas 5 indentações por amostra, para o resultado foi calculado a média dessas indentações.

3.4 IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU

As pastilhas foram imersas em petróleo cru originados de poços onshore e offshore de Sergipe para a verificação da estabilidade dos compósitos cerâmicos desenvolvidos em ambiente de petróleo. Os óleos foram cedidos pela PETROBRAS.

Depois de 45 dias imersas no petróleo as amostras foram retiradas para análise de microscopia ótica para avaliar o efeito corrosivo na superfície das cerâmicas. Depois, as amostras foram imersas novamente por mais 45 dias. Ao fim deste tempo, foram realizados novos ensaios de microdureza Vickers e de DRX.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados referentes à caracterização dos pós, caracterização das cerâmicas e estudo da estabilidade em ambiente de petróleo cru são apresentados nessa sessão.

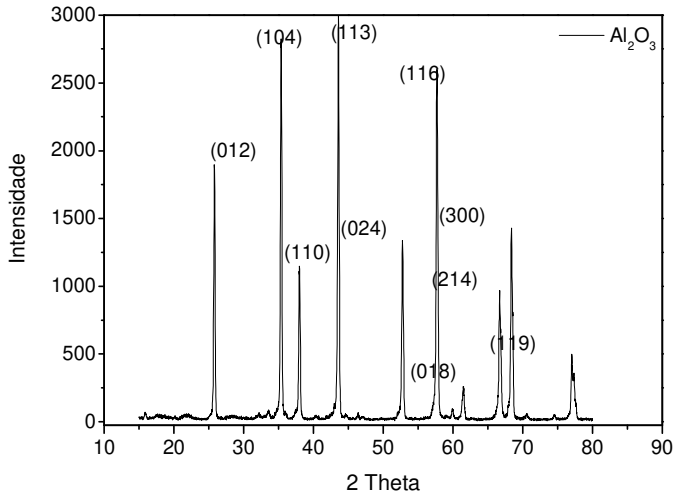
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Antes de realizar algum processamento nos pós cerâmicos os mesmos foram caracterizados individualmente para garantir a composição correta das cerâmicas produzidas.

4.1.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

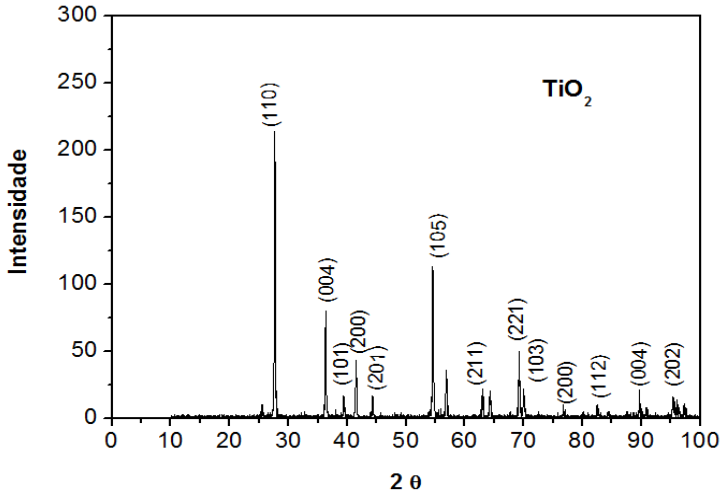
Os óxidos utilizados para a fabricação das cerâmicas foram analisados individualmente pela técnica de difração de raios-x. Para se ter a estrutura de cada material individualmente e após desenvolvimento dos compósitos cerâmicos compará-los e garantir a estrutura desejada. As Figuras 11, 12 e 13 trazem o resultado desta análise.

Figura 11 - Difratograma da Alumina



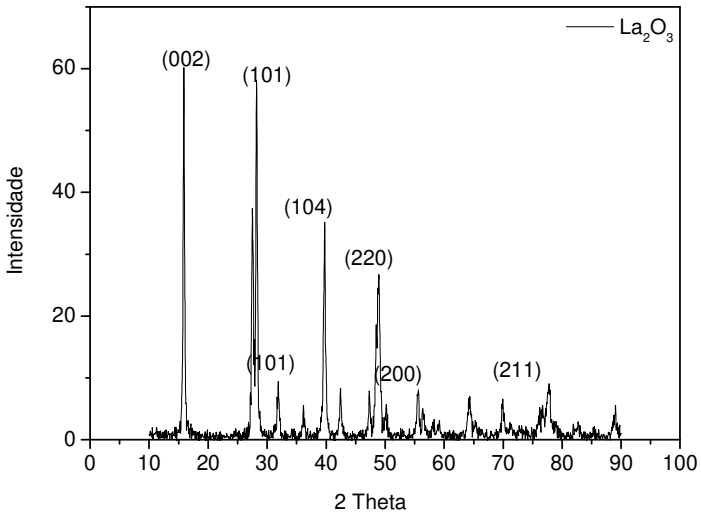
Fonte: A autora (2018)

Figura 12 - Difratograma da Titânia



Fonte: A autora (2018)

Figura 13 - Difratograma da Lantânia



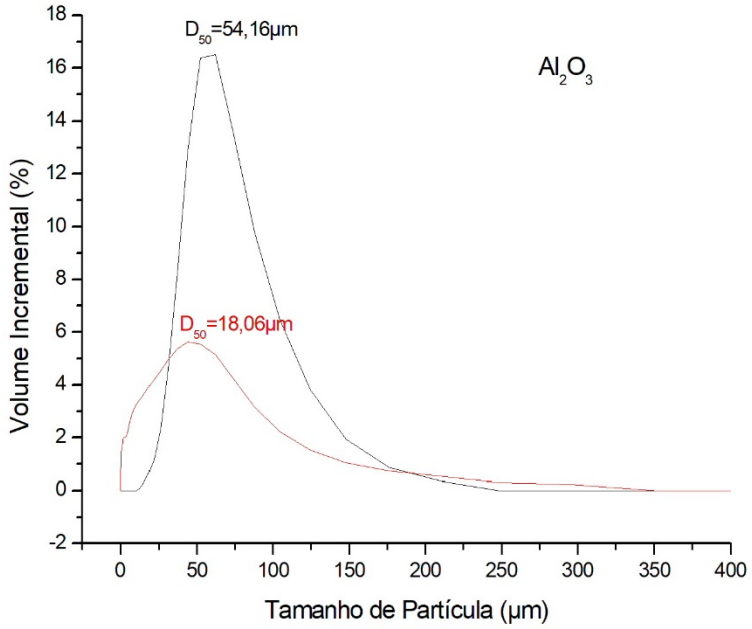
Fonte: A autora (2018)

Os espectros obtidos apresentam picos bem definidos e característicos de cada tipo de material conforme cartas cristalográficas do banco de dados do JCPDS.

4.1.2 Análise do tamanho de partícula (ATP)

Como forma de analisar o efeito da moagem no tamanho das partículas, foi realizada a análise de tamanho de partícula por difração de laser. Essa análise foi feita com o pó de alumina antes e depois da moagem durante 24 horas. As curvas das distribuições granulométricas antes e depois da moagem estão representadas na Figura 14.

Figura 14 - Distribuição granulométrica da Alumina antes e depois da moagem



Fonte: A autora (2018)

A partir dos resultados foi obtida a mediana da distribuição que corresponde ao tamanho médio das partículas. Após 24 horas de moagem foi obtido um diâmetro médio de 18,06µm. Apesar de o diâmetro médio inicial já estar na ordem dos micrômetros, a redução do tamanho favorece a sinterização por aumentar a superfície de contato entre as partículas durante esse processo e consequentemente as propriedades finas dos compósitos desenvolvidos.

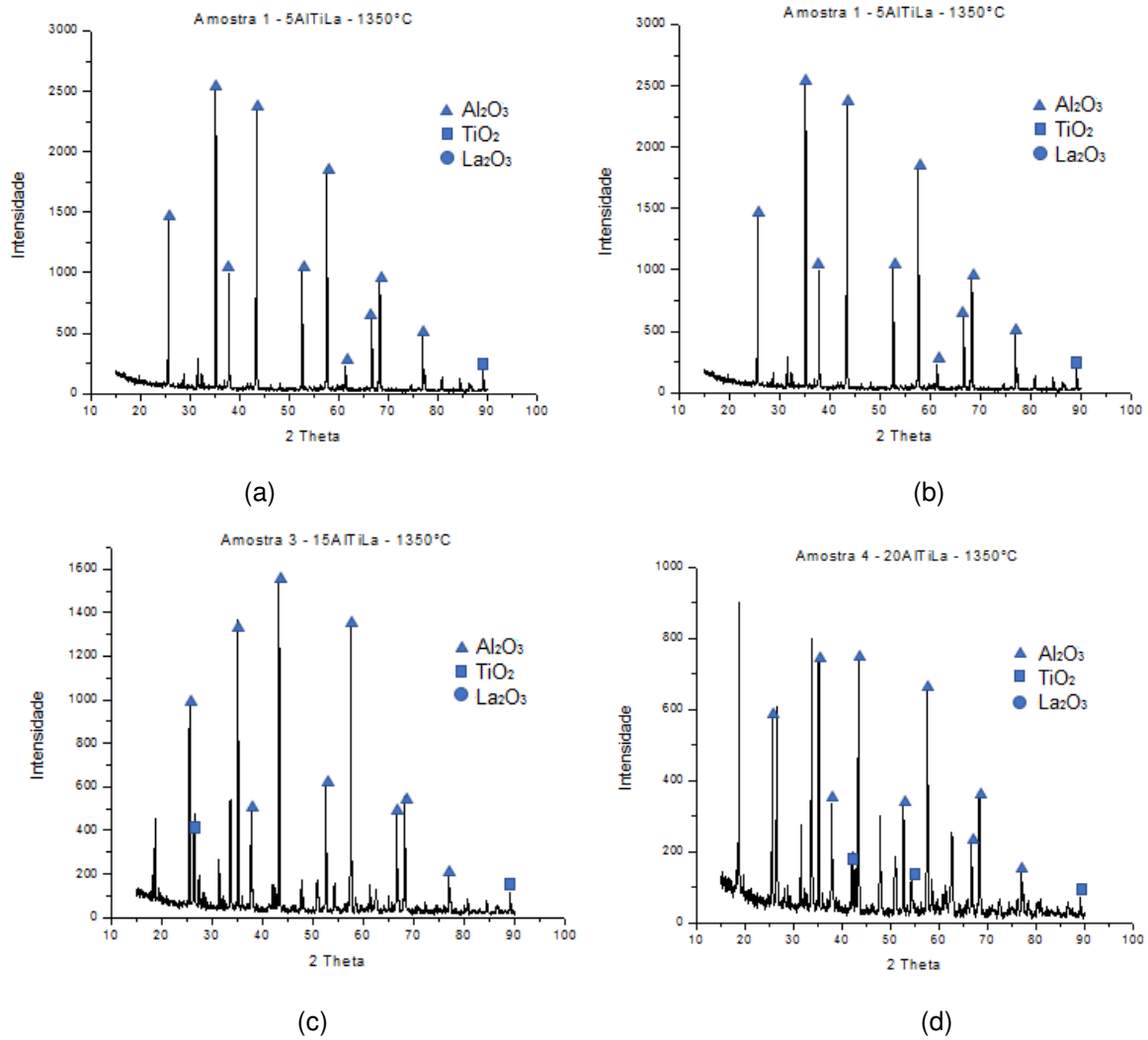
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

As cerâmicas foram caracterizadas em diferentes aspectos por meio de análise de difração de raios-X (DRX), análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS).

4.2.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

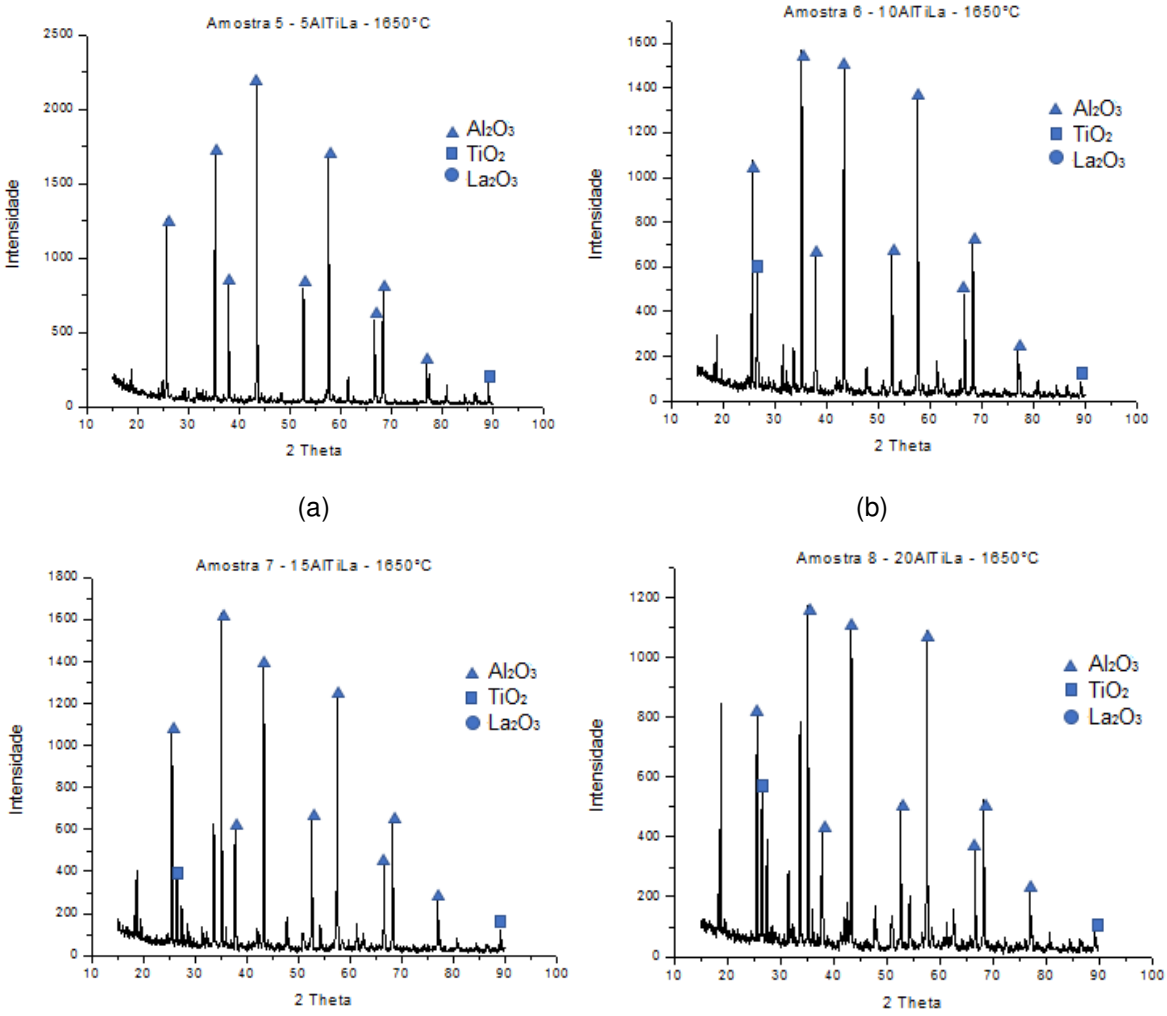
Após a sinterização e antes da imersão em petróleo as amostras foram analisadas por difração de raios X para identificação das fases cristalinas. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Difratogramas das amostras sinterizadas a 1350°C



Fonte: A autora (2018)

Figura 16 - Difratograma das amostras sinterizadas a 1650°C



Fonte: A autora (2018).

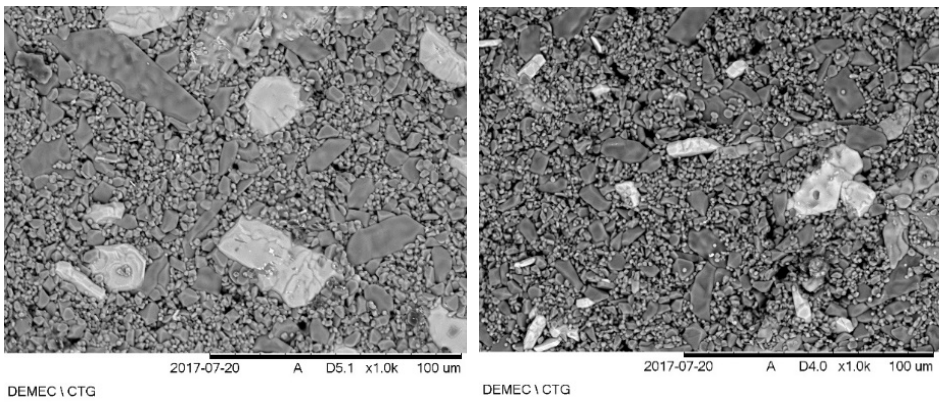
Os difratogramas indicam que não houve formação adicional de fases sendo todos os picos indexados característicos de um dos seus elementos constituintes, o que indica a formação de compósitos cerâmicos. Os picos referentes ao óxido de lantânio não foram indexados, pois o DRX é pouco sensível à detecção de materiais com menos de 5% do total da composição.

4.2.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Com a finalidade de analisar as microestruturas das cerâmicas geradas após a sinterização foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. As Figuras de 17

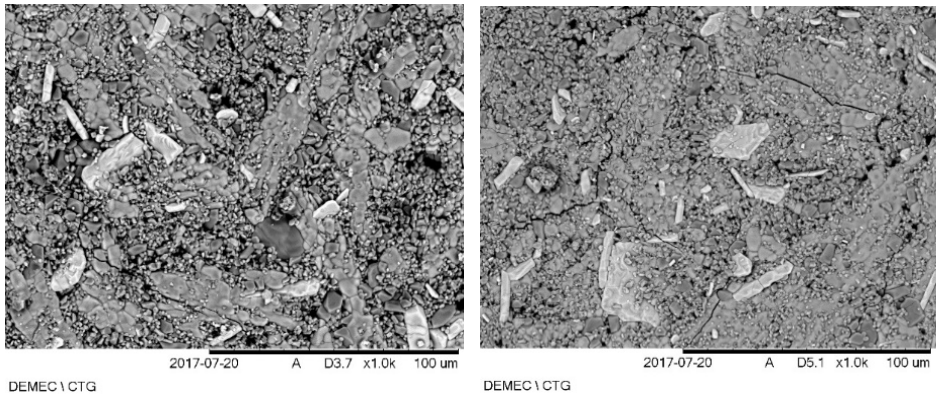
a 20 mostram as microestruturas das cerâmicas fabricadas com um aumento de 1000x.

Figura 17 – (a) MEV Amostra 1, (b) MEV Amostra 2



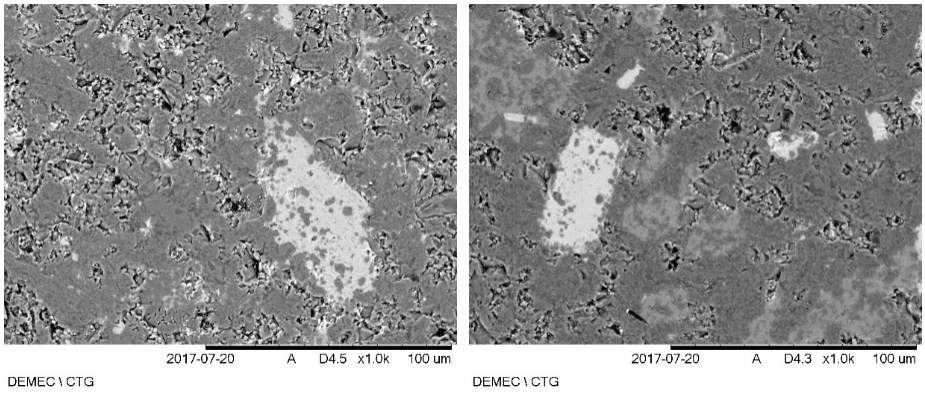
Fonte: A autora (2018).

Figura 18 – (a) MEV Amostra 3, (b) MEV Amostra 4



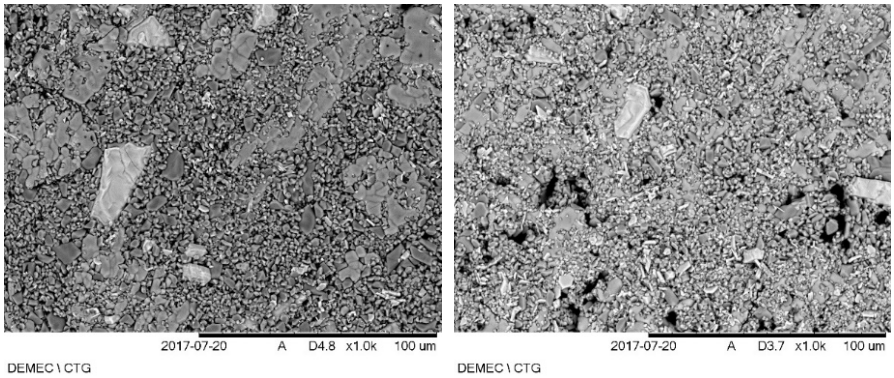
Fonte: A autora (2018).

Figura 19 – (a) MEV Amostra 5, (b) MEV Amostra 6



Fonte: A autora (2018)

Figura 20 – (a) MEV Amostra 7, (b) MEV Amostra 8

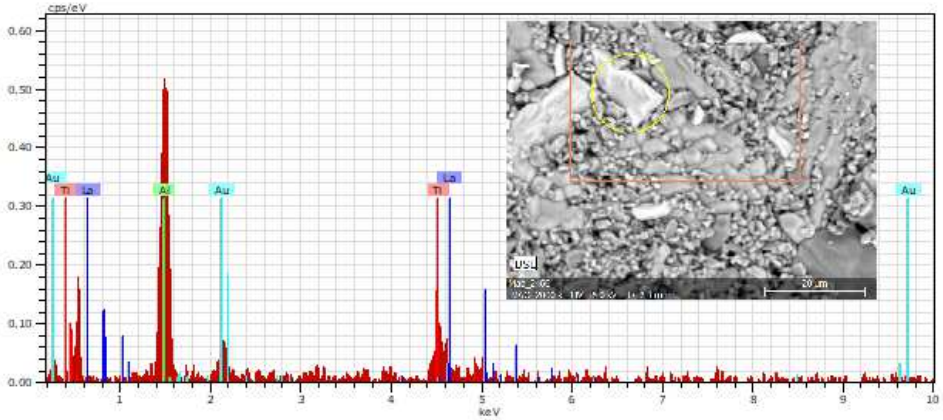


Fonte: A autora (2018)

É possível observar que à medida que a concentração de óxido de titânio aumenta ocorre homogeneização microestrutural com a redução do tamanho do grão das cerâmicas. Nas amostras sinterizadas a 1650°C (Figuras 17 e 18) observa-se uma maior densificação do que nas amostras sinterizadas a 1350°C (Figuras 19 e 20).

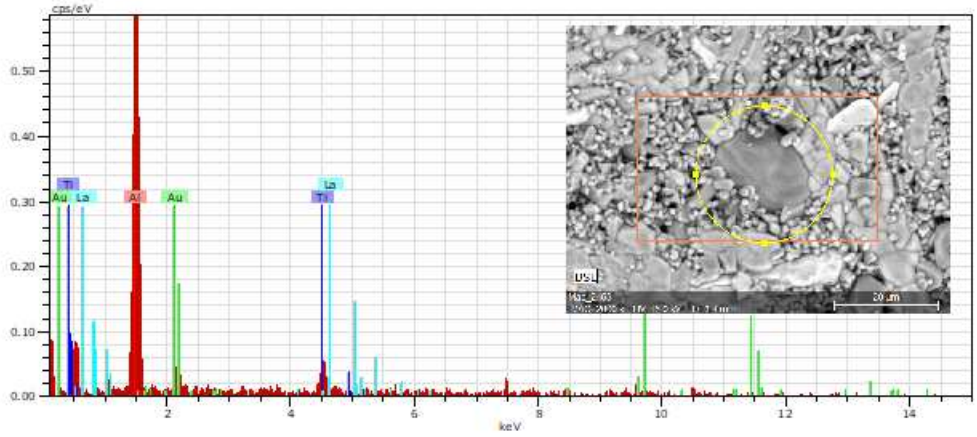
A análise química das cerâmicas foi feita por espectrometria de energia dispersiva (EDS), através dos elétrons retroespalhados do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas para as 8 cerâmicas produzidas. Foi possível detectar os todos os elementos da composição das cerâmicas – alumina, titânia, lantânia e oxigênio – além de traços de ouro, por conta do revestimento depositado para a realização do ensaio.

Figura 21 - EDS Amostra 3 (região com concentração maior de titânia)



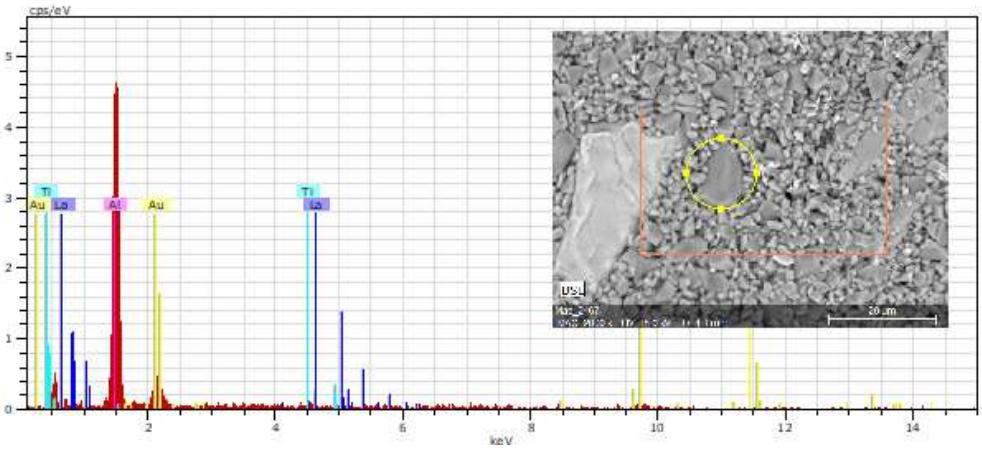
Fonte: A autora (2018)

Figura 22 – EDS Amostra 3 (região com menor concentração de titânia)



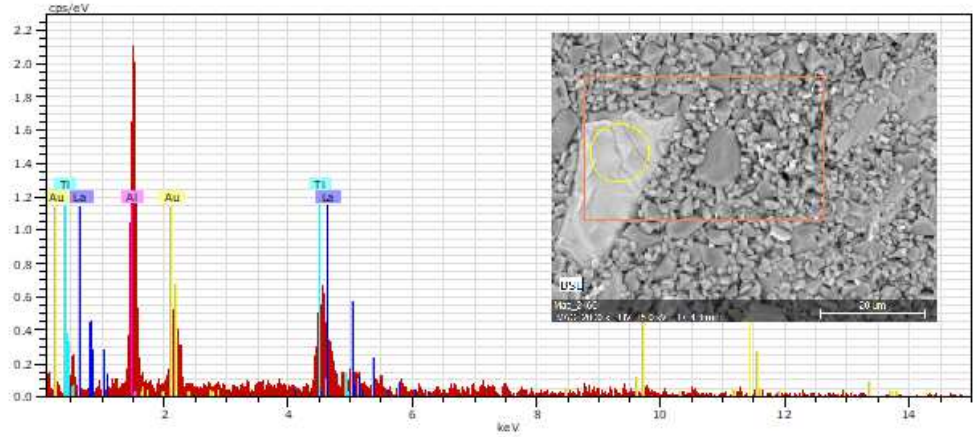
Fonte: A autora (2018)

Figura 23 - Amostra 7 (região com menor concentração de titânia)



Fonte: A Autora (2018)

Figura 24 - Amostra 7 (região com maior concentração de titânia)



Fonte: A autora (2018)

Nas imagens da microestrutura em todas as amostras foram observadas duas porções diferentes, uma região mais clara e uma região mais escura. Sendo assim, na análise de EDS foram analisadas essas duas porções para cada amostra. As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram o resultado desta análise para as amostras 3 e 7. É possível observar que na região em que as microestruturas apresentam uma coloração mais clara há uma concentração maior de titânia, enquanto que na região mais escura a presença da titânia é menor.

4.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS COMPÓSITOS NO AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU

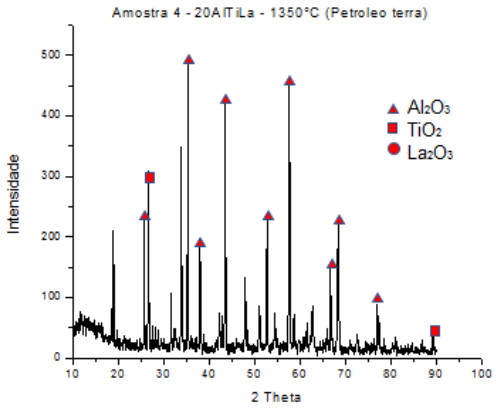
Os compósitos ficaram imersos em petróleo cru e, após 45 e 90 dias, foi analisada a estabilidade deles por meio de análise de difração de raios-X (DRX) e microscopia ótica antes e depois da imersão em petróleo cru.

4.3.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

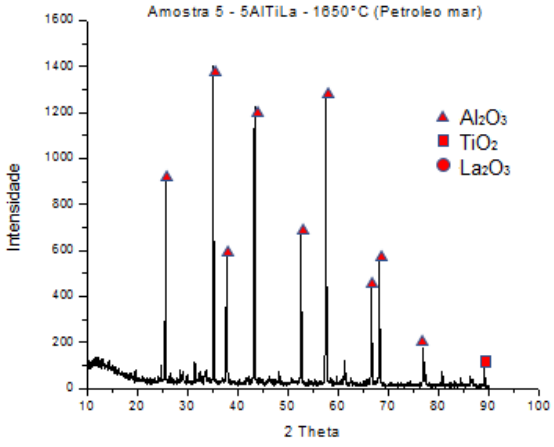
Após a imersão em petróleo algumas amostras foram novamente analisadas por meio da difração de raios X com a finalidade de analisar o efeito do petróleo sobre estrutura dos compósitos. Os resultados podem ser vistos na Figura 25.

Quando comparado com ao difratogramas dos materiais antes de serem imersos no petróleo observa-se que não houve formação de fases adicionais, o que indica a estabilidade química dos compósitos para o período de imersão realizado.

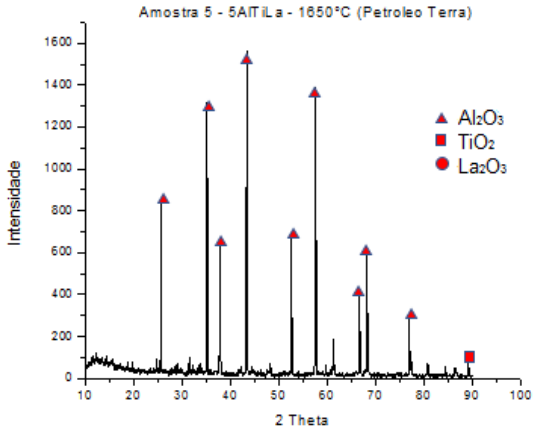
Figura 25 - Difratograma das amostras após a imersão em petróleo



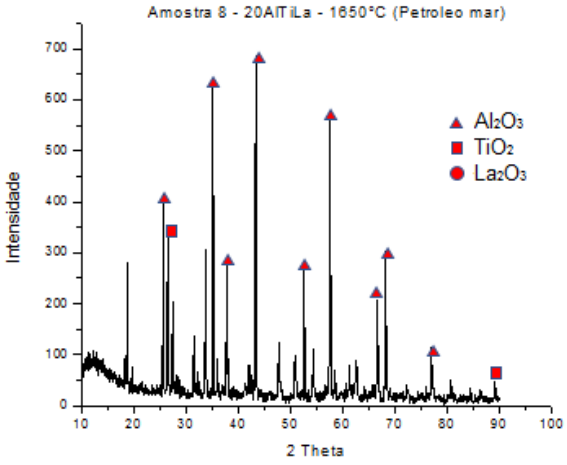
(a)



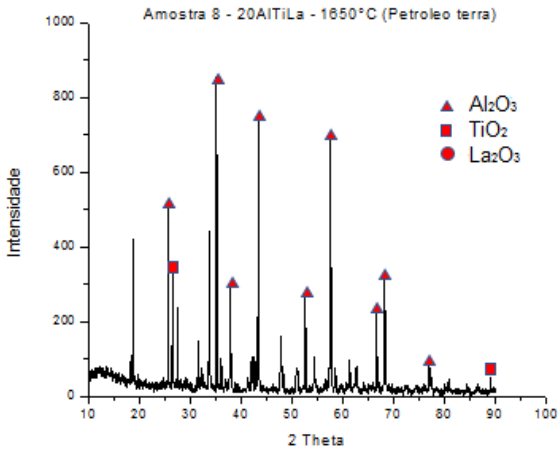
(b)



(c)



(d)



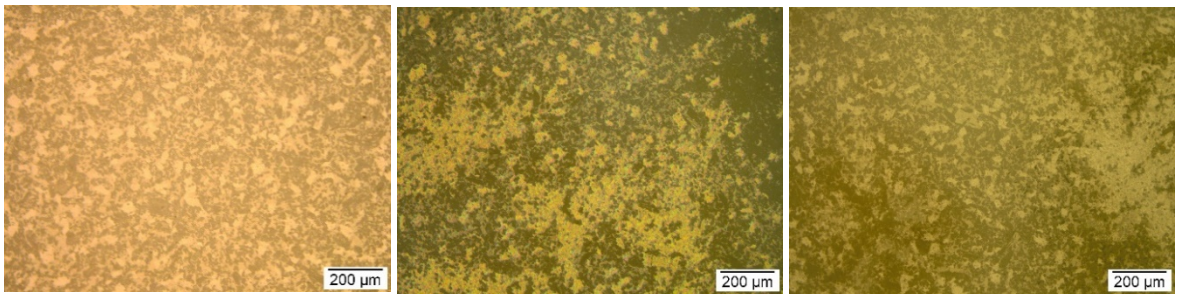
(e)

Fonte: A autora (2018).

4.3.2 Microscopia Ótica antes e depois da imersão em petróleo cru

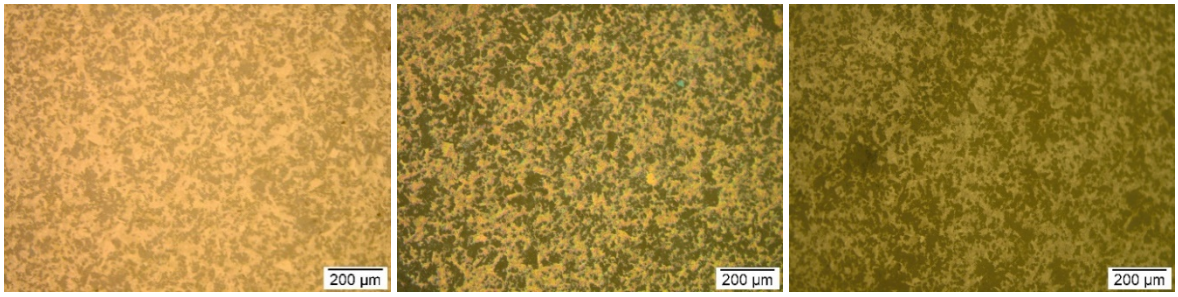
As microestruturas das amostras produzidas foram analisadas por meio de microscopia ótica tanto antes quanto após a imersão em petróleo durante 45 e 90 dias. As figuras 26 a 33 mostram as amostras de 1 a 8 antes da imersão e depois de 45 e 90 dias imersas em petróleo de poços de mar.

Figura 26 - Amostra 1 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



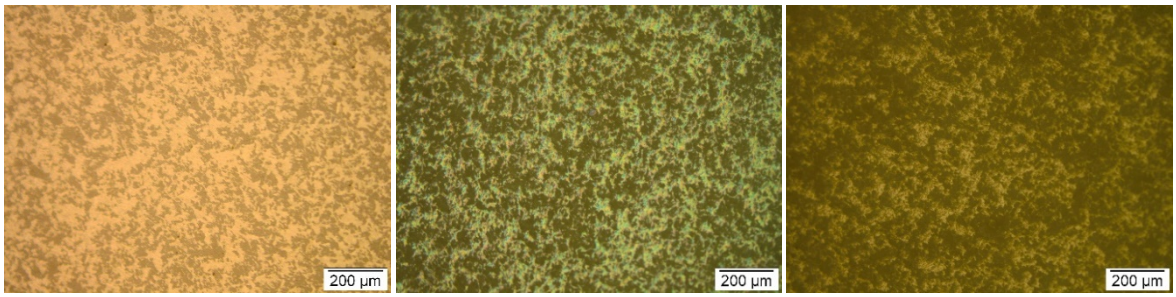
Fonte: A autora (2018)

Figura 27 - Amostra 2 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



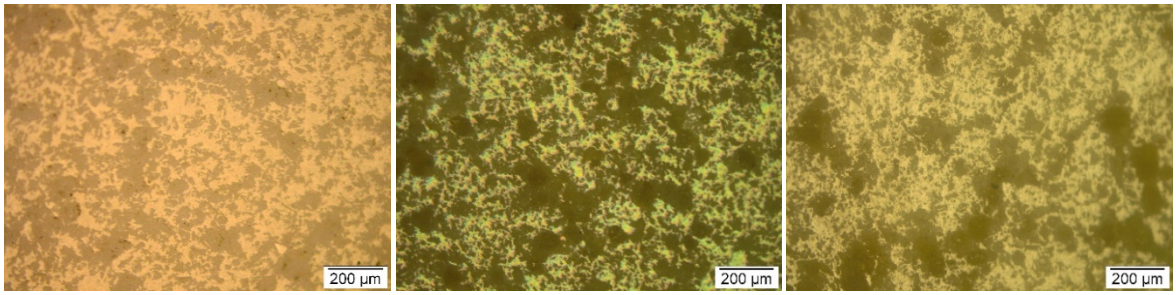
Fonte: A autora (2018)

Figura 28 - Amostra 3 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



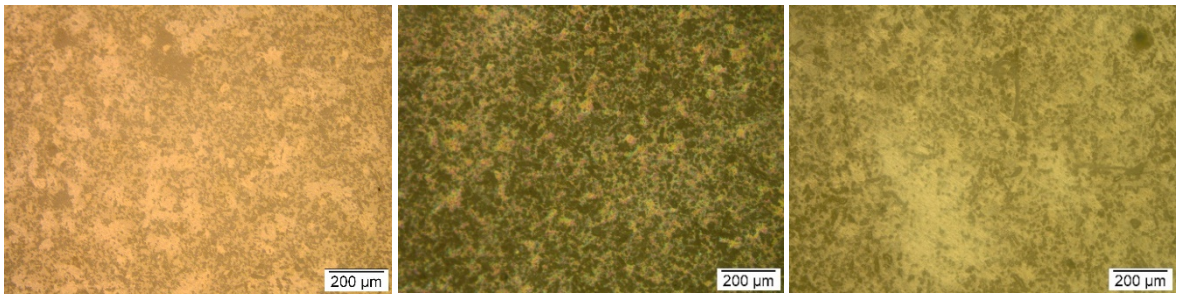
Fonte: A autora (2018)

Figura 29 - Amostra 4 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



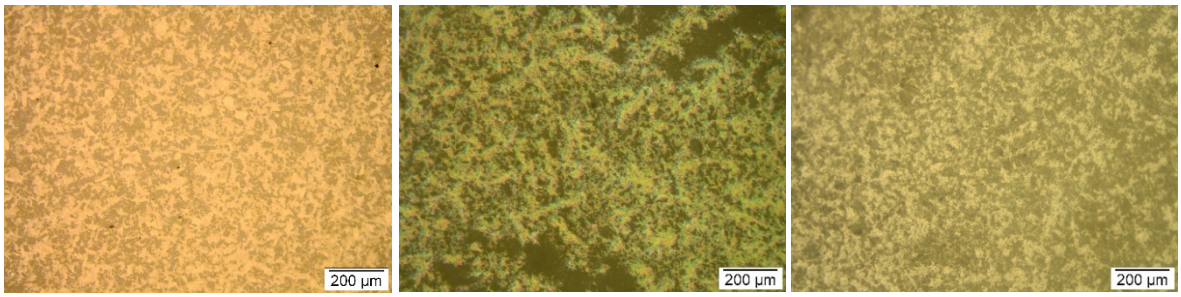
Fonte: A autora (2018)

Figura 30 - Amostra 5 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



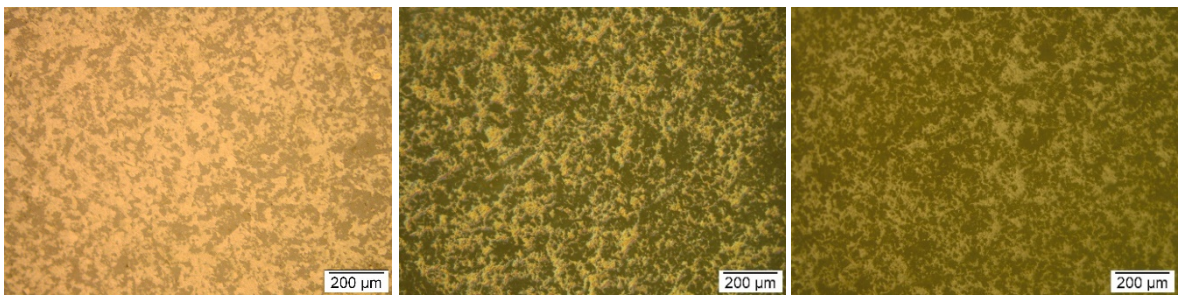
Fonte: A autora (2018)

Figura 31 - Amostra 6 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



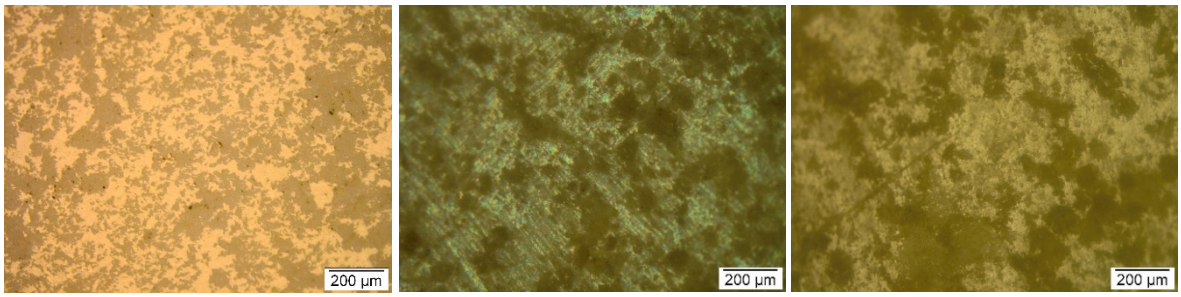
Fonte: A autora (2018)

Figura 32 - Amostra 7 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



Fonte: A autora (2018)

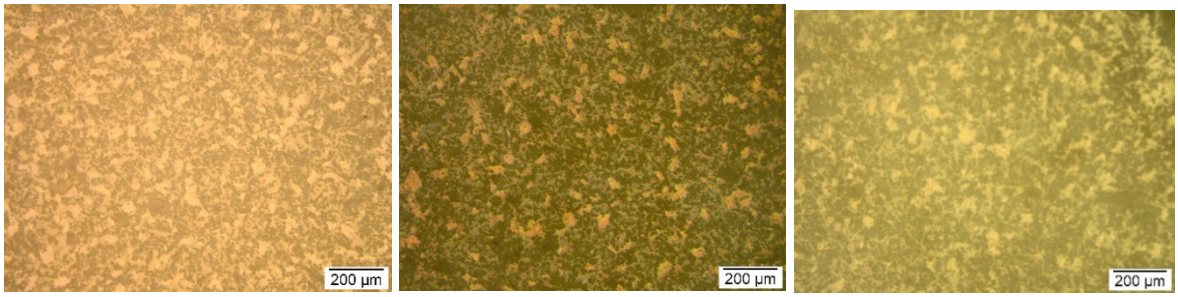
Figura 33 - Amostra 8 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de mar



Fonte: A autora (2018)

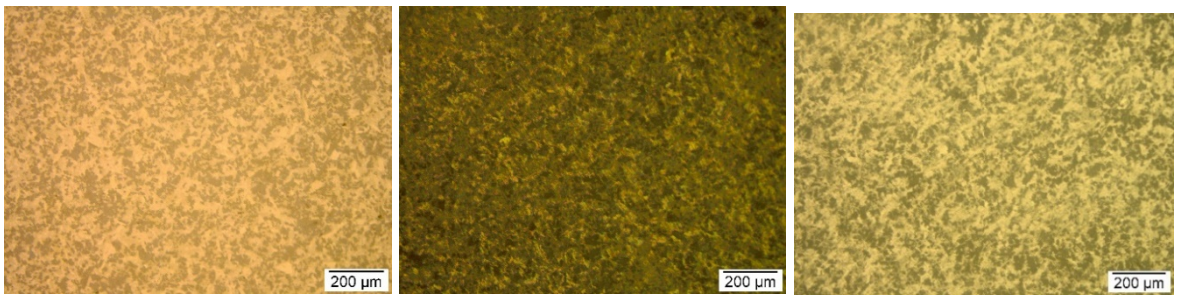
As figuras 34 a 41 mostram as amostras de 1 a 8 antes da imersão e depois de 45 e 90 dias imersas em petróleo de poços de terra.

Figura 34 - Amostra 1 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



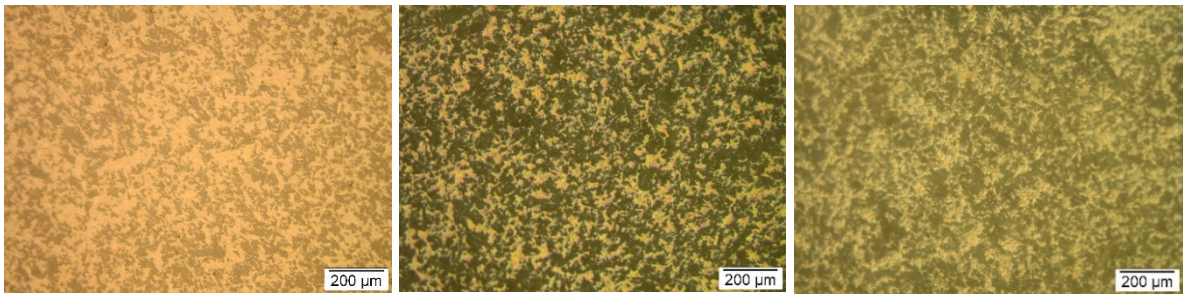
Fonte: A autora (2018)

Figura 35 - Amostra 2 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



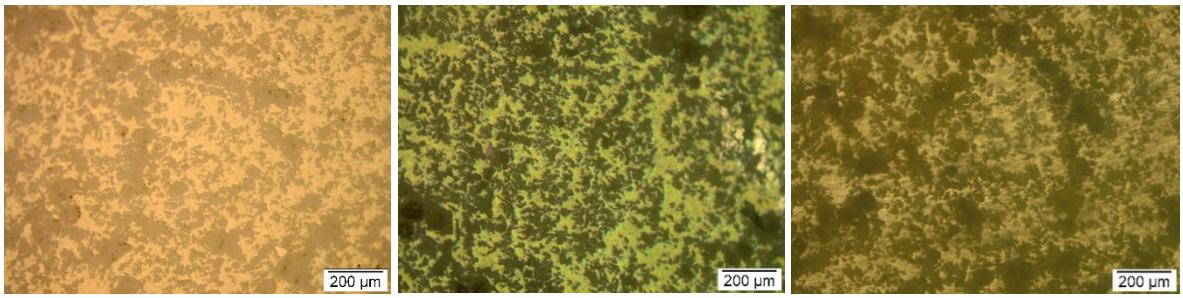
Fonte: A autora (2018)

Figura 36 - Amostra 3 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



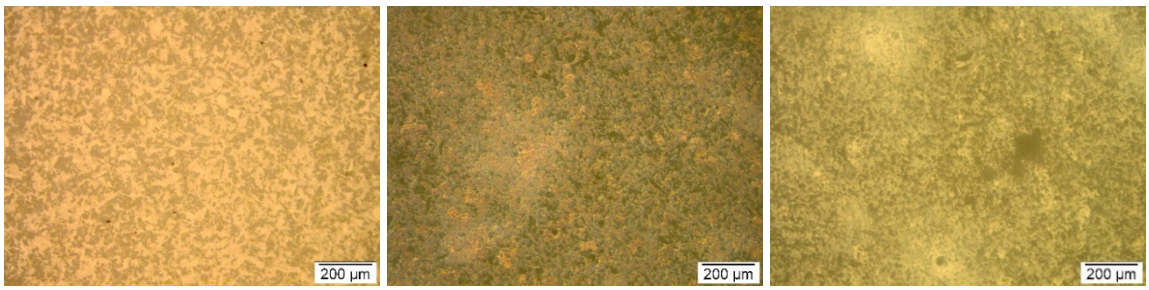
Fonte: A autora (2018)

Figura 37 - Amostra 4 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



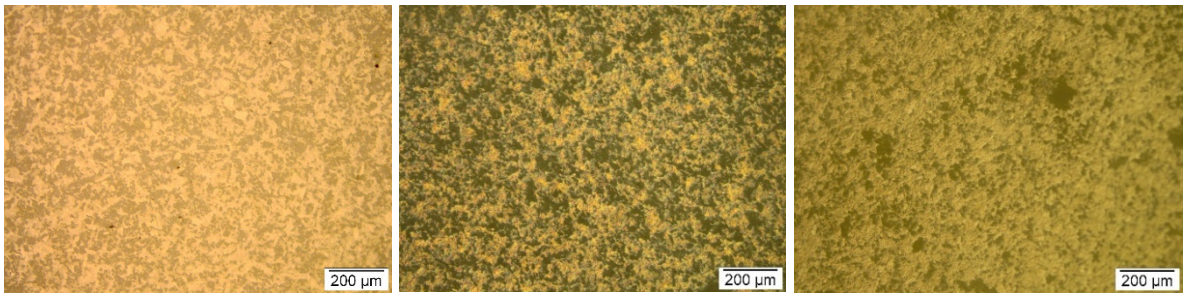
Fonte: A autora (2018)

Figura 38 - Amostra 5 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



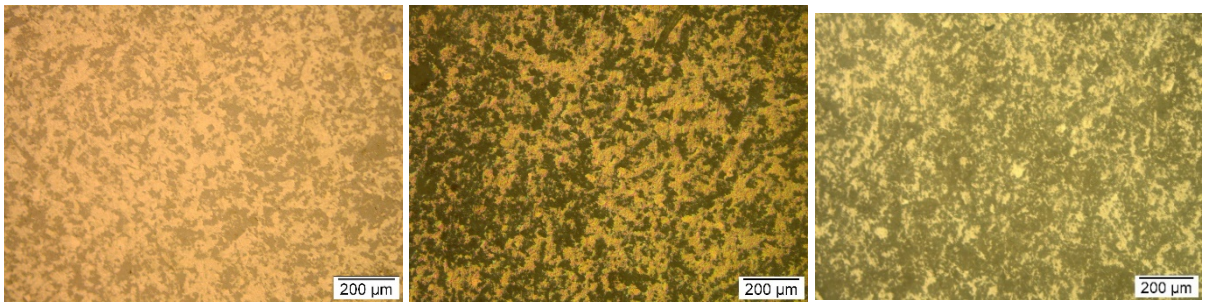
Fonte: A autora (2018)

Figura 39 - Amostra 6 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



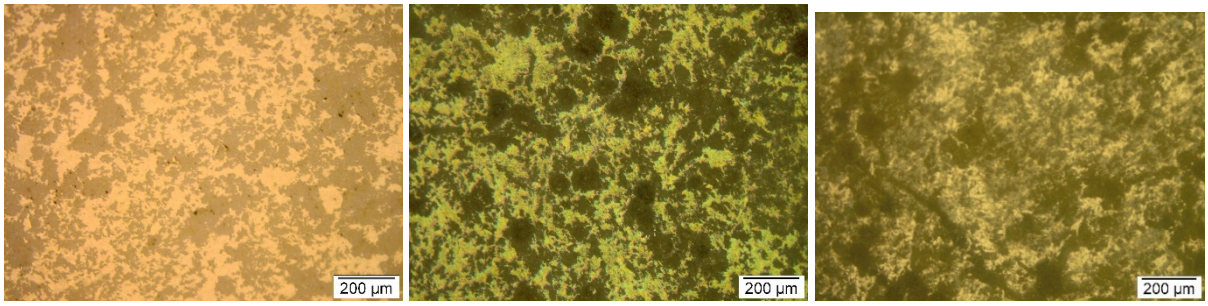
Fonte: A autora (2018)

Figura 40 - Amostra 7 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



Fonte: A autora (2018)

Figura 41 - Amostra 8 antes, 45 dias e 90 dias da imersão em petróleo de terra



Fonte: A autora (2018)

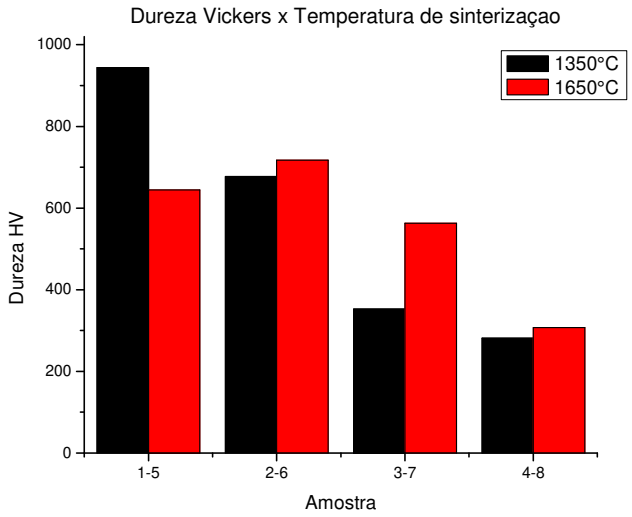
Os resultados indicam uma mudança na coloração das amostras resultado da incorporação do próprio petróleo nas cerâmicas. Não é possível observar mudanças que indiquem degradação por conta do efeito do petróleo, indicando uma boa estabilidade das cerâmicas produzidas para esse ambiente.

4.3.3 Microdureza Vickers

A avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos foi feita por meio da medição da microdureza Vickers. Os resultados das medições das durezas estão apresentados nas Figuras 42, 43 e 44.

Inicialmente, foi comparado o efeito da temperatura de sinterização e da composição sobre a propriedade da dureza. Essas medições foram feitas com as amostras ainda livres do efeito do petróleo, esses resultados podem ser vistos na figura 42.

Figura 42 - Dureza Vickers x Temperatura de sinterização

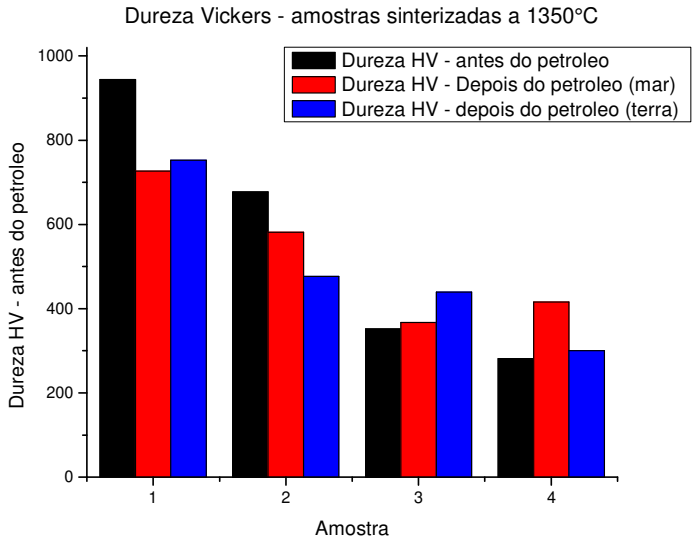


Fonte: A autora (2018)

Como é possível observar na Figura 42, à medida que a concentração de titânia aumenta nos compósitos gerados sua dureza tende a diminuir. Esse resultado é um indicativo da capacidade de o óxido de titânio melhorar a tenacidade da cerâmica quando associado ao óxido de alumínio. Quando as duas temperaturas de sinterização são levadas em consideração, observa-se que as cerâmicas sinterizadas a 1650°C apresentam durezas ligeiramente superiores às cerâmicas sinterizadas a 1350°C, com exceção da amostra 1. A amostra 1, que foi sinterizada a 1350°C, apresenta um valor médio de dureza bem superior à amostra 5, de mesma concentração, mas sinterizada a 1650°C. O aumento da dureza na amostra 1 se deve ao tempo elevado no patamar de sinterização (24h) o que favorece o crescimento do tamanho de grão combinado com a baixa concentração de óxido de titânio que não foi suficiente para controlar esse crescimento dos grãos, como ocorreu com as outras amostras.

Depois de 90 dias imersas em petróleo a dureza das amostras foi novamente medida com a finalidade de avaliar o efeito do petróleo nessa propriedade das cerâmicas. O resultado comparativo dessas medições antes da imersão e depois da imersão em petróleo de mar e de terra durante 90 dias é mostrado na figura 43.

Figura 43 - Dureza Vickers - Amostras sinterizadas a 1350°C



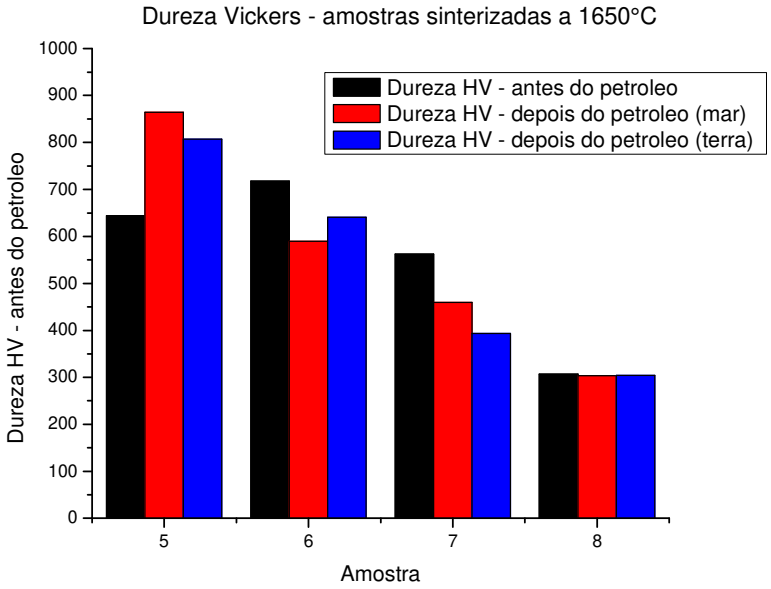
Fonte: A autora (2018)

Como pode ser visto na Figura 43, as durezas das amostras sinterizadas a 1350°C apresentaram comportamentos variados com relação a suas durezas. Nas amostras 1 e 2 observou-se uma redução do valor médio das durezas em relação a antes do contato com o petróleo. Por outro lado, as amostras 3 e 4 apresentaram um aumento.

Nas amostras sinterizadas a 1650°C, observa-se um aumento dos valores de dureza para a amostra 5. Enquanto que nas amostras 6, 7 e 8 os valores de dureza diminuíram, conforme evidenciado na Figura 44.

Como não foi observado um padrão de alteração na dureza das amostras após o contato com o petróleo infere-se que não foi o petróleo o responsável pela variação nas durezas. Sendo a variação causada por descontinuidades do material ou até mesmo variações no processamento.

Figura 44 - Dureza Vickers - Amostras sinterizadas a 1650°C



Fonte: A autora (2018)

Conforme os resultados obtidos, observou-se que os compósitos cerâmicos não apresentaram variações microestruturais nem variações em suas propriedades mecânicas derivadas do efeito do petróleo. Portanto, os compósitos produzidos são materiais com potencial para serem aplicados na indústria petrolífera como revestimentos para evitar a corrosão.

5 CONCLUSÕES

- A análise das curvas de distribuição granulométricas das amostras de Alumina mostra que moagem durante 24h apresentou redução do tamanho médio das partículas variando de 54,16µm para 18,06 µm;
- As diferentes faixas de temperatura de sinterização influenciaram as propriedades das cerâmicas baseadas nos óxidos de Al_2O_3, TiO_2 e La_2O_3;
- Por meio do MEV observou-se que à medida que a concentração de óxido de titânio aumenta ocorre homogeneização microestrutural com a redução do tamanho do grão das cerâmicas. Nas amostras sinterizadas a 1650°C observou-se uma maior densificação do que nas amostras sinterizadas a 1350°C;
- Em geral, as amostras sinterizadas a 1650ºC obtiveram valores de dureza Vickers maiores do que as amostras de mesma composição sinterizadas a 1350ºC;
- Não foi observado um padrão de alteração na dureza das amostras após o contato com o petróleo inferindo-se que não foi o petróleo o responsável pela variação nas durezas. Sendo a variação causada por descontinuidades do material ou até mesmo variações no processamento;
- Os resultados de DRX mostram que apenas foram verificados picos referentes às fases dos óxidos constituintes, configurando a formação de compósitos cerâmicos do tipo Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3;
- A MO indicou uma mudança na coloração das amostras resultado da incorporação do próprio petróleo nas cerâmicas. Não foi possível observar mudanças que indiquem degradação por conta do efeito do petróleo, indicando uma boa estabilidade das cerâmicas produzidas para esse ambiente;
- A estabilidade dos compósitos em ambiente de petróleo cru foi estudada por DRX, onde não foram verificados picos adicionais após a imersão durante 90 dias.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a estabilidade dos compósitos cerâmicos em ambiente de petróleo cru em condições diferente e em períodos maiores de tempo;
- Avaliar outras propriedades que podem ser influenciadas pelos aditivos, como por exemplo a tenacidade à fratura;
- Fazer o revestimento cerâmico e avaliar a efetividade do mesmo na prevenção à corrosão de peças metálicas;
- Realizar estudos tribológicos dos revestimentos cerâmicos.

REFERÊNCIAS

AN INTRODUCTION to Petroleum. Petroleum.co.uk, 2018. Disponivel em: http://www.petroleum.co.uk/api. Acesso em: 28 mar. 2018.

ANDRADE, R. H. P. **Terras raras.** Brasília: DNPM, 2014. Disponivel em: http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral-2014. Acesso em: 28 jan. 2018.

ARAUJO, J. C. D. S. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera**. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: CENGAGE Learning, 2008.

BIAN, H. M. *et al*. Alumina–titania ceramics prepared by microwave sintering and conventional pressure-less sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 525, p. 63-67, 2012.

CALLISTER, D. W.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering**. New Jersey: Wiley, 2014.

CAO, J. *et al*. Controllable syntheses of hexagonal and lamellar mesostructured lanthanum oxide. **Materials Letters** , v. 59, p. 408-411, 2005.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials -** science and engineering. New York: Springer, 2007.

CHO, J. *et al*. Effect of yttrium and lanthanum on the tensile creep behavior of aluminium oxide. **Communications of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1013-1017, 1997.

CONSTANTINO, B. S. *et al*. Produção e análise microestrutural do compósito cerâmico alumina-zircônia-lantânia desenvolvido para resvestimento e proteção de matriz metálica para a indústria petrolífera. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 7., São Luiz, MA. **Anais** [...].São Luiz, MA: CNEM, 2012.

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

CREGAN, V.; LEE, W. T.; CLUNE, L. A soft sensor for the Bayer process. **Journal of Mathematics Industry**, v. 7, n. 7, p. 1-6, 2017.

DIFRAÇÃO Laser. Malvern 2018. Disponivel em: https://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction. Acesso em: 31 jan. 2018.

GAMBOGI, J. Rare Earths. *In:* U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK. **Minerals Yearbook 2011**. p. 60.1-60.12. Dec. 2013. Disponível em:

https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/rare-earth/myb1-2011-raree.pdf. Acesso em: 28 jan. 2018.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaios dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HEIMANN, R. B. **Classic and advanced ceramics**. Weinheim, DE: Wiley, 2010.

HEINRICH, J. G.; GOMES, C. M. **Introduction to ceramics processing**. Clausthal-Zellerfeld, DE: TU Clausthal, 2016.

HOLLECK, H. Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers. **Surf. Coat. Tech**, p. 245-258, 1990.

HUSSEIN, G. A. M.; ISMAIL, H. M. Characterization of lanthanum oxide formed as a final decomposition product of lanthanum acetylacetonate: thermoanalytical, spectroscopic and microscopic studies. **Powder Technology**, v. 84, p. 185-190, 1995.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics**. Paris: IEA, 2017.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica -** fundamentos e aplicações. São Paulo: Artliber, 2007.

LIMA, S. P. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2007.

MAIA, A. **Balanço Mineral**. Brasília: DNPM, 2001. Disponivel em: http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-titanio. Acesso em: 28 jan. 2018.

MAITI, K.; SIL, A. Microstructural relationship with fracture toughness of undoped and rare earths (Y, La) doped Al2O3–ZrO2 ceramic composites. **Ceramics International**, v. 37, p. 2411-2421, 2011.

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

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia -** microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus Livraria, 2000.

PETROBRAS. **Pré-sal**, 2018. Disponivel em: http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/. Acesso em: 3 jan. 2018.

PRASAD, S. L. A.; MAYURAM, M. M.; KRISHNAMURTHY, R. Response of plasma-sprayed alumina–titania composites to static indentation process. **Materials Letters**, v. 41, p. 234-240, 1999.

QIUHONG, Y. et al. Effect of Laz O3 on microstructure and transmittance of transparent alumina ceramics. **Journal of Rare Earths**, v. 24, p. 72-75, 2006.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Nova York: Marcel Dekker, 1995.

RAMACHANDRAN, K. et al. Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina-titania coatings. **Thin solid films**, p. 144-152, 1998.

RÊGO, S. A. B. D. C. **Desenvolvimento e produção de cerâmica Al_2O_3-TiO_2 reforçada com óxido de terras raras (céria e lantânia) para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera**. 2012. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 7-11, 2001.

ROCHA, C. D. **Estudo do processamento da alumina visando aplicação em geometria hemisférica**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

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

SOUZA, S. A. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: Blucher, 1982.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and technology of petroleum**. New York: CRC Press, 2014.

THOMAS, J. E. (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de janeiro: Interciência, 2001.

VIJAYAKUMAR, K. et al. Response of plasma-sprayed alumina–titania ceramic composite to high-frequency impact loading. **Materials Letters**, v. 54, p. 403-413, 2002.

XU, C. H.; AI, X. Applications of rare earth elements in nitride ceramic materials. **Mater Rev.**, p. 46-50, 1997.

YADAVA, Y. P. et al. **Production and study of stability of Y2O3 reinforced AL2O3-ZrO2 ceramics in crude petroleum environment for inert coating applications**. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 22., Ribeirão Preto, SP. **Proceedings** […].Ribeirão Preto, SP: ICME, 2013.

ZEINALOV, E. B.; ABBASOV, V. M.; ALIEVA, L. I. Petroleum Acids and Corrosion. **Petroleum Chemistry**, v. 49, p. 185-192, 2009.