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

TIAGO HENRIQUE AZEVEDO DE BRITO

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPÓSITO CERÂMICO AL_2O_3-TIO_2-LA_2O_3 EM PETRÓLEO CRU PARA REVESTIMENTO DE SUBSTRATOS METÁLICOS

Recife
2023

TIAGO HENRIQUE AZEVEDO DE BRITO

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPÓSITO CERÂMICO AL_2O_3-TIO_2-LA_2O_3 EM PETRÓLEO CRU PARA REVESTIMENTO DE SUBSTRATOS METÁLICOS

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 Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Recife

2023

Catalogação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

B862p Brito, Tiago Henrique Azevedo de.
Produção, caracterização e estudo da estabilidade de compósito cerâmico AL_2O_3-TIO_2-LA_2O_3 em petróleo cru para revestimento de substratos metálicos / Tiago Henrique Azevedo de Brito. – 2023.
146 f.: il., fig., e tab.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira.
Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2023.
Inclui referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Alumina-titânia-lantânia. 3. Compósito cerâmico. 4. Estabilidade química. 5. Petróleo cru. 6. Revestimento cerâmico. I. Ferreira, Ricardo Artur Sanguinetti (Orientador). II. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2023-143

TIAGO HENRIQUE AZEVEDO DE BRITO

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPÓSITO CERÂMICO AL_2O_3-TIO_2-LA_2O_3 EM PETRÓLEO CRU PARA REVESTIMENTO DE SUBSTRATOS METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação.

Aprovada em: 28/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Profa. Dra. Nadège Sophie Bouchonneau da Silva (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho aos meus pais, aos meus irmãos e à minha noiva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, à minha noiva, irmã, sogra e cunhada, e a todos os meus familiares e amigos que me apoiaram nessa trajetória.

Ao Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho sob a sua orientação, pela confiança, incentivo e ajuda.

Ao Prof. Dr Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira por ter auxiliado na finalização do processo de conclusão deste trabalho.

À Profa. Dra. Bruna de Souza Constantino pela disposição, opiniões e auxílios durante a pesquisa.

Aos colegas do laboratório – Bruna Constantino, Renata Domingues, Antônio Matheus, Bruna Amorim e demais, pelo período de ótima convivência e pelos apoios mútuos.

À UFPE, ao departamento e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, que junto aos seus professores contribuíram na minha formação.

Ao Laboratório de Cerâmicas Avançadas, ao INTM e ao BSTR Lumi, pelos equipamentos, ensaios e estrutura utilizadas para a pesquisa. Agradeço, principalmente, ao apoio técnico e disponibilidade de Janaína e Ivaldo.

À FACEPE, pelo apoio financeiro por meio de bolsa de mestrado fornecida.

RESUMO

O petróleo cru tem alto valor econômico e precisa ser armazenado e transportado ao longo de sua cadeia de processamento, através de tanques de armazenamento e por meio de dutos. Deste modo, é crucial que peças e equipamentos que estejam em contato direto com óleo, possuam revestimento que resista à hostilidade do petróleo cru. Assim, foram desenvolvidos e estudados compósitos cerâmicos produzidos a partir dos óxidos cerâmicos Al2O3, TiO2 e La2O3. Doze amostras diferentes foram obtidas, cuja composição foi definida fixando os teores de 5%, 10%, 15% e 20% de TiO2 e adicionando o óxido terra rara (La2O3) como reforço, nos teores de 3%, 5% e 7%, a uma matriz de Al2O3. As cerâmicas foram produzidas por processo termomecânico pela mistura dos pós em moinho de bolas, compactação em prensa uniaxial e sinterização em um ciclo térmico de 1350°C por 24 horas. A caracterização das matérias primas moídas foi feita através de Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Enquanto a das cerâmicas sinterizadas foi feita através técnicas de caracterização: Análise de Tamanho de Partículas (ATP), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Microdureza Vickers (HV) e Densidade por Picnometria. De acordo com os resultados obtidos através do ensaios de densidade e microdureza, cinco amostras com valores intermediários dessas propriedades, foram escolhidas e expostas a um ambiente corrosivo. Estas amostras foram imersas em petróleo cru proveniente de poços *onshore* do estado do Rio Grande do Norte. Em seguida, a estabilidade química e física analisada depois de 120 dias de imersão contínua. Após a imersão, as cerâmicas selecionadas foram analisadas por DRX, HV, MO, e MEV/EDS, a fim de verificar a estabilidade química dos corpos de prova em ambiente de petróleo bruto. Dessa forma, os compósitos: 90%Al2O3-05%TiO2-5%La2O3, 87%Al2O3-10%TiO2-3%La2O3, 83%Al2O3-10%TiO2-7%La2O3, 80%Al2O3-15%TiO2-5%La2O3, 78%Al2O3-15%TiO2-7%La2O3, mostraram grande potencial para serem utilizados como revestimento cerâmico inerte em substratos metálicos da indústria petrolífera.

Palavras-chave: alumina-titânia-lantânia; compósito cerâmico; estabilidade química; petróleo cru; revestimento cerâmico.

ABSTRACT

Crude oil needs to be stored and transported along its processing chain, through storage tanks and through pipeline lines. Thus, it is crucial that parts and equipment that are in direct contact with oil have a coating that resists the hostility of crude oil. In this research, ceramic composites were produced from the ceramic oxides Al2O3, TiO2 and La2O3 were developed and studied. Twelve different samples were obtained, whose composition was defined fixing the contents of 5%, 10%, 15% and 20% of TiO2 and adding rare earth oxide (La2O3) as reinforcement, in the contents of 3%, 5% and 7%, to an Al2O3 matrix. The ceramics were produced by a thermomechanical process, mixing the powders in a ball mill, compacting in a uniaxial press and sintering in a thermal cycle of 1350°C for 24 hours. The characterization of the ground raw materials was made through Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA). While that of the sintered ceramics was carried out using characterization techniques: Particle Size Analysis (PSA), X-Ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectrometry (EDS), Vickers Microhardness (HV) and Density by Pycnometry. According to the results obtained through the density and microhardness tests, five samples with intermediate values of these properties were chosen and exposed to a corrosive environment. These were immersed in crude oil from onshore wells in the state of Rio Grande do Norte. Then chemical and physical stability remained after 120 days of continuous experiment. After the immersion period, the selected ceramics were entered by XRD, HV, OM, and SEM/EDS, in order to verify the chemical stability of the specimens in a crude oil environment. Thus, the composites: 90%Al2O3-05%TiO2-5%La2O3, 87%Al2O3-10%TiO2-3%La2O3, 83%Al2O3-10%TiO2-7%La2O3, 80%Al2O3-15%TiO2-5%La2O3, 78%Al2O3-15%TiO2-7%La2O3, these showed great potential to be used as an inert ceramic coating in metallic matrices in the oil industry.

Keywords: alumina-titania-lanthania; ceramic composite; chemical stability; crude oil; ceramic coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Esquema de uma amostra policristalina. (b) Microestrutura típica vista através de um microscópio óptico 23

Figura 2 – Esquema ilustrativo de um material compósito com as fases matriz, reforço e interface 26

Figura 3 – Estrutura cristalina da α-Al_2O_3 27

Figura 4 – Série Aluminas de transição 28

Figura 5 – Fluxograma do Processo Bayer de obtenção da alumina 29

Figura 6 – Estruturas cristalinas do Óxido de Titânio 31

Figura 7 – Estruturas cristalinas dos polimorfos de Óxido de Titânio em cadeias de octaedros 32

Figura 8 – Evolução da produção de terras-raras desde 1950 34

Figura 9 – As relações importantes na fabricação de cerâmica 36

Figura 10 – Moinho de bolas trabalhando a velocidade correta 38

Figura 11 – Velocidade crítica de moagem 39

Figura 12 – Moagem em regime de cascata e catarata 40

Figura 13 – Prensagem isostática 42

Figura 14 – Tipos de prensagem: (a) simples ação e (b) dupla ação 43

Figura 15 – Estágios da formação do pescoço 44

Figura 16 – Densidade versus Tempo de Sinterização 45

Figura 17 – Estágios gerais da sinterização 46

Figura 18 – Mecanismos diversos que contribuem para a sinterização de um massa de partículas cristalinas 47

Figura 19 – Diagrama ternário La_2O_3-TiO_2-Al_2O_3 do sistema a 1400 °C 48

Figura 20 – Moinho de bolas com jarro apoiado 56

Figura 21 – Dimensões internas do jarro 56

Figura 22 – Volume interno do moinho com composição de pós e bolas de alumina 57

Figura 23 – Prensa hidráulica compactando pós em matriz cilíndrica 58

Figura 24 – Compactado verde 59

Figura 25 – Forno tipo mufla 59
Figura 26 – Tratamento térmico de sinterização..... 60
Figura 27 – Corpos de prova sinterizados 60
Figura 28 – Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM 61
Figura 29 – Distribuição granulométrica para Al_2O_3 padrão antes e depois da moagem 62
Figura 30 – Esquema da Lei de Bragg 64
Figura 31 – Relação entre ângulo de Bragg e ângulo de difração medido experimentalmente 65
Figura 32 – Difratometro usado na pesquisa 66
Figura 33 – Difratograma Al_2O_3 67
Figura 34 – Difratograma TiO_2 68
Figura 35 – Difratograma La_2O_3 68
Figura 36 – Picnômetro Hubbard-Carmick 25 ml 69
Figura 37 – Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº0021 71
Figura 38 – Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers, penetrador, processo e endentação na peça 72
Figura 39 – Microscópio ótico usado na pesquisa 73
Figura 40 – Microscópio eletrônico de varredura TESCAN Mira 3 74
Figura 41 – Unidade de recobrimento 74
Figura 42 – (a) Amostras selecionadas imersas em petróleo cru de terra; (b) Exemplo de amostra quando foi retirada da imersão após 120 dias 76
Figura 43 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3; C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3; C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3 78

Figura 44 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3; C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3; C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 80
Figura 45 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3; C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3; C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 82
Figura 46 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3; C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3; C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3 83
Figura 47 – Análise de DRX da amostra 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3 86
Figura 48 – Análise de DRX da amostra 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 86
Figura 49 – Análise de DRX da amostra 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3 87
Figura 50 – Análise de DRX da amostra 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 87
Figura 51 – Análise de DRX da amostra 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3 88
Figura 52 – Análise de DRX da amostra 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 88
Figura 53 – Análise de DRX da amostra 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3 89
Figura 54 – Análise de DRX da amostra 80%Al2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 89
Figura 55 – Análise de DRX da amostra 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 90
Figura 56 – Análise de DRX da amostra 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3 90
Figura 57 – Análise de DRX da amostra 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3 91
Figura 58 – Análise de DRX da amostra 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3 91

Figura 59 – Densidade relativa comparada por variação de La_2O_3 93
Figura 60 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3; C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3; C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3 94
Figura 61 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3; C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5% La_2O_3; C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 95
Figura 62 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3; C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5% La_2O_3; C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 95
Figura 63 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3; C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3; C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3 96
Figura 64 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3; C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3; C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3 97
Figura 65 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3; C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3; C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 98
Figura 66 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3; C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3; C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 100
Figura 67 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3; C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3; C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3 102

Figura 68 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3 103
Figura 69 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 104
Figura 70 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3 106
Figura 71 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 107
Figura 72 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3 108
Figura 73 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 109
Figura 74 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3 111
Figura 75 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 112
Figura 76 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 113
Figura 77 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C010: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3 114
Figura 78 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C011: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3 115
Figura 79 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C012: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3 116
Figura 80 – Microdureza Vickers Média, carga 1Kgf com tempo de aplicação de carga de 10s 118
Figura 81 – Difratograma do compósito C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 121
Figura 82 – Difratograma do compósito C04: 87Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 121
Figura 83 – Difratograma do compósito C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-

7%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 122
Figura 84 – Difratograma do compósito C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 122
Figura 85 – Difratograma do compósito C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 123
Figura 86 – Diminuição percentual da Microdureza Vickers Média após 120 dias de imersão em petróleo cru de terra 124
Figura 87 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 125
Figura 88 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 125
Figura 89 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 126
Figura 90 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C08: 80%Al2O3-15%TiO_2-5%La_2O_3 126
Figura 91 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 127
Figura 92 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C02: 90%Al_2O_3-05%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 128

Figura 93 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C04: 87Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 128
Figura 94 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 129
Figura 95 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 129
Figura 96 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 130
Figura 97 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru 130
Figura 98 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C04: 87Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru 131
Figura 99 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru 132
Figura 100 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru 133
Figura 101 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades e aplicações das cerâmicas avançadas 24
Tabela 2 – Fases cristalinas da alumina 27
Tabela 3 – Propriedades mecânicas da α-Al_2O_3 30
Tabela 4 – Estrutura do cristal de TiO_2 32
Tabela 5 – Frações típicas do petróleo bruto 49
Tabela 6 – Classificações do petróleo de acordo com o °API 51
Tabela 7 – Caracterização do petróleo bruto através de cromatografia realizada pela Petrobrás 52
Tabela 8 – Óxidos usados 54
Tabela 9 – Composição química dos compósitos produzidos (% em massa) 55
Tabela 10 – Densidade obtida por picnometria e densidade teórica do compósito 93
Tabela 11 – Microdureza Vickers Média e Desvio Padrão Médio 119
Tabela 12 – Composições escolhidas, com suas respectivas microdurezas e densidades relativas, para imersão em petróleo cru de terra por 120 dias 120
Tabela 13 – Microdureza Vickers e Desvio Padrão Médio após 120 dias de imersão em petróleo cru de terra 123

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 JUSTIFICATIVA 20
1.2 OBJETIVOS 21
1.2.1 Objetivo Geral 21
1.2.2 Objetivos Específicos 21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS – ASPECTOS GERAIS 22
2.2 MICROESTRUTURA CERÂMICA 23
2.3 CERÂMICAS TRADICIONAIS X CERÂMICAS AVANÇADAS 24
2.3.1 COMPÓSITOS CERÂMICOS 25
2.3.2 ÓXIDOS CERÂMICOS 26
2.3.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO 26
2.3.4 ÓXIDO DE TITÂNIO 30
2.3.5 ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR) 32
2.3.6 ÓXIDO DE LANTÂNIO 35
2.4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS 36
2.4.1 MOAGEM 37
2.4.2 COMPACTAÇÃO DOS PÓS 41
2.5 SINTERIZAÇÃO 43
2.5.1.1 CONCEITUAÇÃO 43
2.5.1.2 ETAPAS DA SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA 44
2.5.1.3 MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO: CINÉTICA DO PROCESSO 46
2.6 PETRÓLEO 48
2.7 REVESTIMENTOS CERÂMICOS 52
3 MATERIAIS E METÓDOS 54
3.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS 54
3.2 COMPOSIÇÕES 54
3.3 PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS 55
3.3.1 MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS 55
3.3.2 COMPACTAÇÃO DOS PÓS 57

3.4 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS CONFORMADOS.....59
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....60
3.5.1 Análise de Tamanho de Partículas..... 61
3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)..... 63
3.5.3 Difração de Raios-X..... 64
3**.5.4 Densidade Relativa**..... 69
3.5.5 Microdureza Vickers (MHV)..... 70
3.5.6 Microscopia Ótica..... 72
3.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 73
3.5.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)..... 74
3.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU.....75
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 77
4.1 ANÁLISE TÉRMICA DOS PÓS CERÂMICOS.....77
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS APÓS SINTERIZAÇÃO 85
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)..... 85
4.2.2 Densidade Relativa..... 92
4.2.3 Microscopia Ótica (MO)..... 93
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 96
4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)..... 103
4.2.6 Microdureza Vickers..... 117
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU.....120
4.3.1 Seleção das amostras para imersão em petróleo cru...... 120
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)..... 120
4.3.3 Microdureza Vickers após imersão..... 123
4.3.4 Microscopia Ótica (MO)..... 125
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 127
4.3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)..... 130
5 CONCLUSÕES..... 136
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 138
REFERÊNCIAS 139

1 INTRODUÇÃO

A cronologia das antigas civilizações humanas foi nomeada de acordo com o material usado na fabricação de ferramentas, utensílios do dia-a-dia, armas, entre outros, e a cada descoberta de um novo material, ou de uma nova maneira de transformá-lo, surgia uma nova era - Idade da Pedra e Idade dos Metais, cada uma com suas subdivisões. Assim, percebe-se a importância que os materiais e os processos de fabricação têm na evolução das sociedades humanas (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Os materiais se dividem em algumas classes principais, são elas: metais, cerâmicas, vidros, polímeros, compósitos e semicondutores. No qual, cada um deles têm seus processos de fabricação mais utilizados, eficientes, em que, de cada um pode-se extrair propriedades desejadas das diversas classes dos materiais (SHACKELFORD, 2008).

Na classe dos materiais cerâmicos, encontram-se vários materiais naturais e sintéticos, que estão entre os mais antigos e os mais modernos usados pelos humanos. As cerâmicas são, geralmente, associadas a materiais que possuem arranjos que combinam ligações covalentes, iônicas e algumas vezes ligações metálicas; tais arranjos consistem de átomos interconectados, nos quais, não se veem moléculas discretas. A maioria das cerâmicas são compostos de metais ou metaloides e ametais, mais frequentemente, óxidos, nitretos e carbonetos (CARTER; NORTON, 2007).

Os materiais cerâmicos, basicamente, dividem-se em: cerâmicas tradicionais e avançadas. As tradicionais são comumente a base de argila e sílica. Já as avançadas, também conhecidas como cerâmicas de engenharia, exibem propriedades mecânicas superiores, resistência à corrosão/oxidação ou propriedades elétricas, ópticas e/ou magnéticas. Assim, várias dessas propriedades têm sido estudas e novos elementos incorporados à produção das cerâmicas de engenharia, visando melhorá-las, ou adequá-las às necessidades dos mais diversos campos tecnológicos, sendo a introdução de óxidos terras raras uma das possibilidades de melhoria de tais propriedades (CONSTANTINO, 2017).

Dentre os diversos campos tecnológicos, está a indústria do óleo e gás, atividade esta que requer revestimentos que resistam à corrosão e ao ataque químico provocado pelo contato com, por exemplo, petróleo cru. Desta maneira, peças metálicas, como tanques e tubulações podem ser revestidas com compósitos cerâmicos desenvolvidos para possuir inercia química, resistência mecânica e tenacidade adequadas a tal propósito.

Assim, para a indústria do óleo e gás, um dos principais insumos, se não o principal, é o petróleo cru, que é matéria-prima de grande importância para a economia nacional (MARTINS *et al.*, 2015). O petróleo cru, necessita ser armazenado e transportado ao longo de sua cadeia de processamento e chega até os tanques de armazenamento, geralmente, por meio de linhas de dutos. O nível de acidez do petróleo variará conforme a sua leveza, nos quais os mais leves tenderão a ser menos ácidos e os mais pesados mais ácidos. Soma-se a isto o fato de que, o petróleo é composto em sua grande maioria por uma mistura de compostos orgânicos tais como hidrocarbonetos, compostos naftênicos, gases de sulfeto e carbono, além de possuir pequenas porções de ácidos inorgânicos como o ácido clorídrico (HCl) e microorganismo que secretam compostos ácidos. Tal mistura de substancias orgânicas, inorgânicas e micro-organismos presentes no petróleo cru quando estocados criam um ambiente extremamente corrosivo, que ataca as estruturas de reforço e as chapas de aço que constituem os tanques de armazenamento de petróleo e as superfícies das estruturas de transporte (BARCIA *et al.*, 2012).

Deste modo, é crucial que peças e equipamentos que estejam em contato direto com o petróleo, possuam algum revestimento que resista à hostilidade do ambiente em questão, mantendo-se a integridade estrutural, mecânica e química dos equipamentos usados. O tipo de material cerâmico mais indicado para essa aplicabilidade são as cerâmicas baseadas em alumina, pois possuem excelentes propriedades de estabilidade química, estabilidade a altas temperaturas e elevada dureza, porém com uma fragilidade intrínseca. Então, faz-se necessário a inclusão de aditivos cerâmicos que melhorem as propriedades mecânicas e a tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos, permitindo dessa maneira um uso adequado para atuar como revestimento de substratos metálicos na indústria petrolífera (SILVA, 2014).

Além do mais, para a fabricação dos produtos cerâmicos é muito importante se ter matéria prima de alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. No processamento das cerâmicas, as características microestruturais e o comportamento durante a sinterização desempenham um papel primordial na qualidade e aplicabilidade do produto final. Destarte, tal dissertação de mestrado busca desenvolver, produzir, caracterizar e ensaiar compósitos do tipo Alumina-Titânia-Lantânia a serem usados como revestimento cerâmico que exibam boas propriedades mecânicas, químicas e que resistam à submersão em petróleo cru oriundo de poços de petróleo do nordeste.

1.1 JUSTIFICATIVA

O petróleo continua a ser uma das mais importantes fontes de energia do globo. Além de produzir combustível, muitos outros produtos são originados e fabricados com os seus derivados, o que o torna elemento essencial para as necessidades da sociedade. Os tanques de armazenamento de petróleo, sejam de navios, parques de armazenamento ou refinarias, são, eu sua grande maioria, feitos de chapas de aço carbono, o qual é um material de fácil obtenção, excelente trabalhabilidade e menor preço, no entanto, é altamente suscetível a corrosão (COSTA, 2011).

Esse projeto é de suma importância, pois com a abertura da refinaria de petróleo no Porto de Suape, Recife-PE, a necessidade de armazenar e transportar petróleo cru irá crescer consideravelmente e com isso serão necessárias formas de transporte e armazenamento que sejam inertes ao ataque químico provocado por esse petróleo.

Nesse sentido é importante investigar materiais cerâmicos de alto desempenho que sejam inertes a corrosão e que possam ser utilizados como revestimentos para tanques. Hoje existe uma exigência por materiais e sistemas confiáveis para operação em ambientes hostis, por exemplo, altas temperaturas ou ambientes quimicamente agressivos, como na indústria petrolífera. Neste contexto, este projeto destina-se ao desenvolvimento de cerâmicas, a produção de peças com matrizes metálicas, como tanques e tubulações em escala laboratorial, revestidas

com essas cerâmicas e a avaliação do desempenho em condições reais de petróleo cru oriundo de diferentes poços de petróleo do norte e nordeste.

Metais como alumínio, nióbio, titânio e seus óxidos são abundantes no país e, portanto, este projeto se reveste de uma importância ainda maior por tornar possível o desenvolvimento de materiais econômicos e de boa qualidade que podem ser empregados neste trabalho. Ainda em se fazendo referência à abundância mineral de nosso país, este projeto busca o desenvolvimento e fabricação de cerâmicas baseadas em óxidos de alumina zircônia e óxidos de terra rara, de modo a obter um revestimento de excelentes propriedades e baixo custo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento, caracterização e estudo de estabilidade do compósito cerâmico baseado em Al_2O_3-TiO_2, reforçado com óxido de terra rara, La_2O_3, em contato com petróleo cru.

1.2.2 Objetivos Específicos

Produzir cerâmicas Al_2O_3-TiO_2 com aditivos de óxidos de terra rara, La_2O_3, caracterização estrutural e transformação de fase;

Sinterizar compósitos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2 com aditivos de óxidos de terra rara La_2O_3 na temperatura de 1350 °C;

Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compostos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2 com aditivos de óxidos de terra rara, La_2O_3;

Estudar a estabilidade química do material produzido em ambientes de petróleo cru oriundo de poço terrestre do estado do Rio Grande do Norte.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS – ASPECTOS GERAIS

A palavra cerâmica é derivada do grego *keramos*, significando “argila de oleiro” ou “cerâmica”. É um termo que tem origem no sânscrito e significa “queimar”. Os primeiros gregos usavam a palavra *keramos* para descrever produtos obtidos pelo aquecimento de materiais contendo argila (CARTER; NORTON, M. G., 2013).

Assim, as cerâmicas podem ser definidas como materiais sólidos, inorgânicos, não metálicos, consistindo de uma interação entre elementos metálicos e não-metálicos, onde as ligações interatômicas são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas, ainda que tendo algum caráter covalente (CALLISTER; RETHWISCH, 2010; CONSTANTINO, 2017).

Portanto, são materiais que podem ser moldados à temperatura ambiente a partir de uma variedade de matérias-primas ou pela aplicação de calor, e algumas vezes calor e pressão. Entre os materiais cerâmicos comuns, pode-se incluir, óxidos (como a alumina, Al_2O_3), dióxidos (como a sílica, SiO_2), carbonetos (SiC), nitretos (Si_3N_4) e, além disso, o que, comumente, se chama de cerâmica tradicional — que são aqueles compostos de minerais argilosos (por exemplo, porcelana), bem como cimento e vidro (COSTA, 2006; RÊGO, 2012).

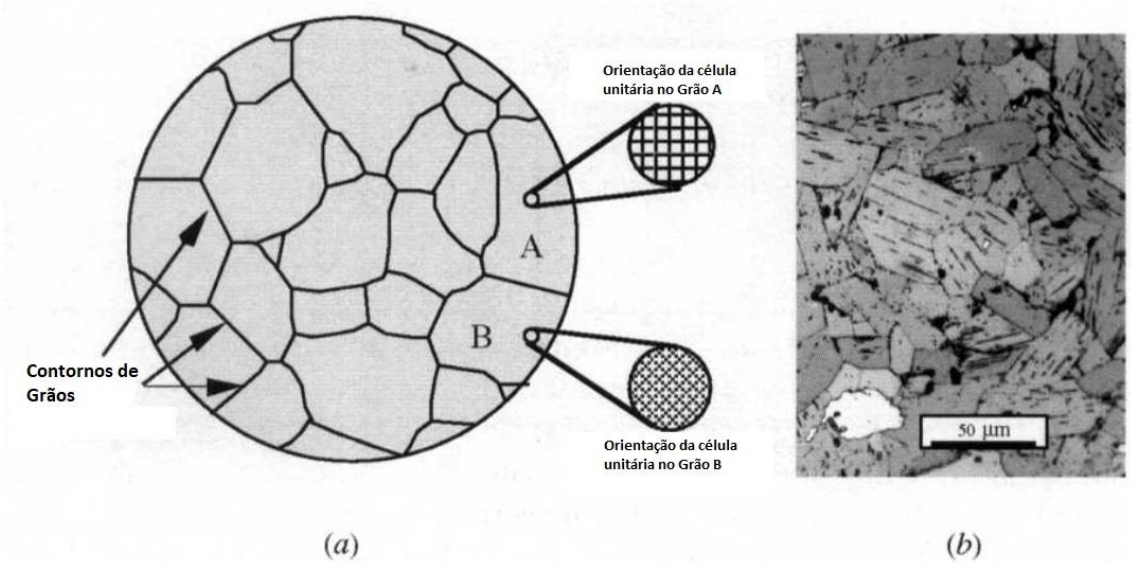
No que diz respeito ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos possuem rigidez e resistência comparáveis às dos metais; geralmente, também são muito duros. Normalmente, as cerâmicas apresentam extrema fragilidade (falta de ductilidade) e são altamente suscetíveis à fratura. No entanto, cerâmicas mais novas estão sendo projetadas para melhorar a resistência à fratura; esses materiais são usados para panelas, talheres e até peças de motores de automóveis (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Os materiais cerâmicos são tipicamente isolantes à passagem de calor e eletricidade (ou seja, têm baixa condutividade elétrica), e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes agressivos do que metais e polímeros (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). Materiais cerâmicos se caracterizam por terem pontos de fusão altos, com as energias de ligação variando entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo) (SOUSA, 2018).

2.2 MICROESTRUTURA CERÂMICA

As características e possibilidades de uso dos mais diversos sólidos cristalinos, na engenharia, são determinadas pela microestrutura presente no objeto. As cerâmicas são materiais policristalinos, exemplificado na figura 1 a), que são compostos por uma coleção de muitos cristais únicos, denominados grãos, separados uns dos outros por áreas de desordem chamadas de contornos de grão (BARSOUM, 2003).

Figura 1 – a) Esquema de uma amostra policristalina. (b) Microestrutura típica vista através de um microscópio óptico.



Fonte: Barsoum (2003).

Comumente, em cerâmica, os grãos estão na faixa de 1 a 50 µm e são visíveis apenas ao microscópio, conforme mostrado na figura 1 b). A forma e o tamanho dos grãos, a presença de porosidade, segundas fases, entre outras descontinuidades, bem como suas distribuições, descrevem o que se chama de microestrutura e, muitas das propriedades da cerâmica são intimamente dependentes da sua microestrutura (BARSOUM, 2003).

2.3 CERÂMICAS TRADICIONAIS X CERÂMICAS AVANÇADAS

As cerâmicas tradicionais são obtidas a partir de matérias primas naturais tais como argilo-minerais e areia; já as cerâmicas avançadas são obtidas a partir de óxidos, nitretos, carbonetos e boretos de alta pureza, possuem composição definida e o tamanho, a forma e a distribuição das partículas são controladas. No que tange à economia, o mercado mundial de cerâmicas tradicionais é pelo menos uma ordem de grandeza maior que o de cerâmicas avançadas (PADILHA, 2000).

Embora, o mercado global das cerâmicas seja dominado pelo vidro, o crescimento mais significativo é em cerâmica avançada. As cerâmicas de engenharia, ou avançadas, são aquelas em que tanto o processo de fabricação das peças quanto o processo de fabricação das matérias primas envolvidas, geralmente são pós de alta pureza, seguem padrões estreitos de qualidade (controle do nível de impurezas é um ponto crítico). As aplicações são baseadas em propriedades mais específicas, assim demonstrado na tabela 1, tais como: elétricas, térmicas, químicas, magnéticas, ópticas e biológicas (CARTER; NORTON, 2013).

Tabela 1 – Propriedades e aplicações das cerâmicas avançadas.

Propriedade	Aplicações (exemplos)
Térmica	
Isolante	Forro isolante para fornos (SiO_2, Al_2O_3)
Refratário	Forro isolante para fornos contendo metais fundidos
Condutividade térmica	Dissipador de calor para circuitos eletrônicos (AIN)
Elétrica e dielétrica	
Condutividade	Resistência elétrica para fornos (SiC, ZrO_2, MoSi2)
Ferroeletricidade	Capacitores
Isolante de baixa voltagem	Isolante cerâmico (porcelana)
Isolante em eletrônicos	Substratos e isolantes térmicos em geral (Al_2O_3, AlN)
Isolante em meios hostis	Plugues (Al_2O_3)
Semicondutor	Termistor (óxidos de Fe, Co, Mn)
Condutor de gás sensível	Sensores de gás (SnO_2, ZnO)
Propriedades supercondutoras	
Supercondutividade	Fio elétrico ($YBa_2Cu_3O_7$)
Óptica	
Transparência	Janelas, cabos ópticos (sílica ultrapura)
Aplicações nucleares	
Fissão	Combustível nuclear (UO_2, UC)
Fusão	Revestimento de reator nuclear (C, SiC, Si3N4)
Química	
Catálise	Filtros (zeólito); purificação de gases de exaustão

Anticorrosão	Trocadores de calor (SiC)
Biocompatibilidade	Próteses artificiais (Al_2O_3)
Mecânica	
Dureza	Instrumentos de corte (whisker de Al_2O_3, Si_3N_4)
Resistência ao desgaste	Rolamentos (Si_3N_4)

Fonte: Barsoum (2003).

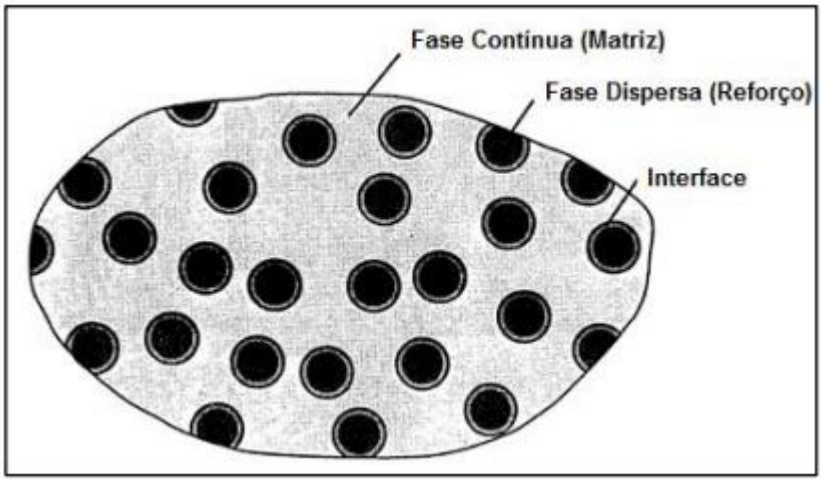
2.3.1 Compósitos Cerâmicos

Compósitos em várias formas têm sido usados por séculos (HARPER, 2001). Os compósitos envolvem alguma combinação de dois ou mais materiais dos tipos fundamentais, metal, cerâmica e polímero. Dessa maneira, o ponto chave para a seleção de materiais compósitos é a de que eles devem fornecer as propriedades atraentes de cada componente que mantêm suas propriedades originais, mas, em conjunto, oferecem parâmetros superiores a ambos (SHACKELFORD, 2008).

Kaw (2006) define compósito, como um material estrutural que consiste em dois ou mais constituintes (ou fases) que são combinados em um nível macroscópico e não são solúveis um no outro. Assim, um constituinte é chamado de fase de reforço, ou fase dispersa, e aquele em que ele está embutido é chamado de matriz, conforme mostrado na figura 2. O material da fase de reforço pode estar na forma de fibras, partículas ou flocos. Os materiais da fase de matriz são geralmente contínuos.

Os compósitos de matriz cerâmica, CMC, têm uma matriz cerâmica, como alumina, por exemplo, reforçada por fibras, como o carbono. Os usos dos CMCs são adequados para situações que necessitam alta resistência, dureza, altos limites de temperatura de serviço para a matiz cerâmica, inércia química e baixa densidade. Entretanto, as cerâmicas, normalmente, por si só têm baixa tenacidade à fratura. Então, sob cargas de tração ou impacto, elas falham catastroficamente. Assim, reforçar cerâmicas com fibras, como carbeto de silício ou carbono, aumentará sua tenacidade à fratura, uma vez que aumenta as propriedades mecânicas ou para a propagação de fissuras da matriz (KAW, 2006).

Figura 2 – Esquema ilustrativo de um material compósito com as fases matriz, reforço e interface.



Fonte: Pereira (2017).

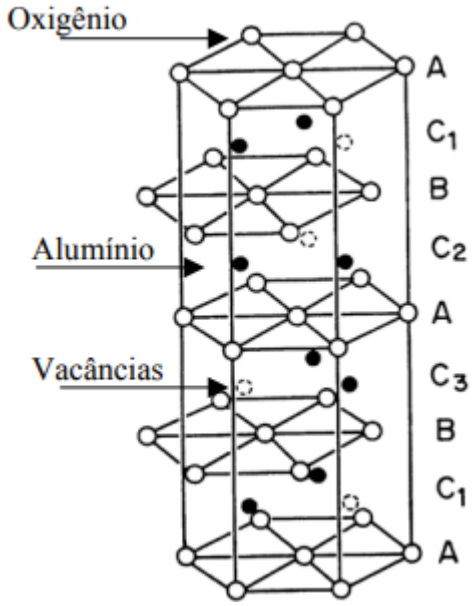
2.3.2 Óxidos cerâmicos

Óxidos são materiais sólidos, compostos binários do oxigênio com elementos menos eletronegativos, formados por um cátion e um ânion, podendo ter em sua composição diversos elementos, entre eles, tem-se metais terrosos alcalinos, de transição e terrosos raros. Segundo suas propriedades, os óxidos distinguem-se em básicos, ácidos ou neutros. Eles são abundantes e estáveis e são usados em materiais como vidro e cerâmica.

2.3.3 Óxido de Alumínio

Óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina (a cerâmica) ou *corundum* (o mineral), α- Al_2O_3 – figura 3, é o composto inorgânico mais utilizado para cerâmica. O corundum é a fase cristalina termicamente mais estável dentre as fases cristalinas da alumina, tal fase do óxido de alumínio destaca-se pela elevada dureza e apresenta uma estrutura do tipo A_2X_3. Tal óxido é produzido principalmente a partir do mineral bauxita tratado pelo processo Bayer (CARTER; NORTON, 2013). As outras fases cristalinas do óxido de alumínio estão apresentadas na tabela 2.

Figura 3 – Estrutura cristalina da α-Al_2O_3.



Fonte: Assis (2007).

Tabela 2 – Fases cristalinas da alumina.

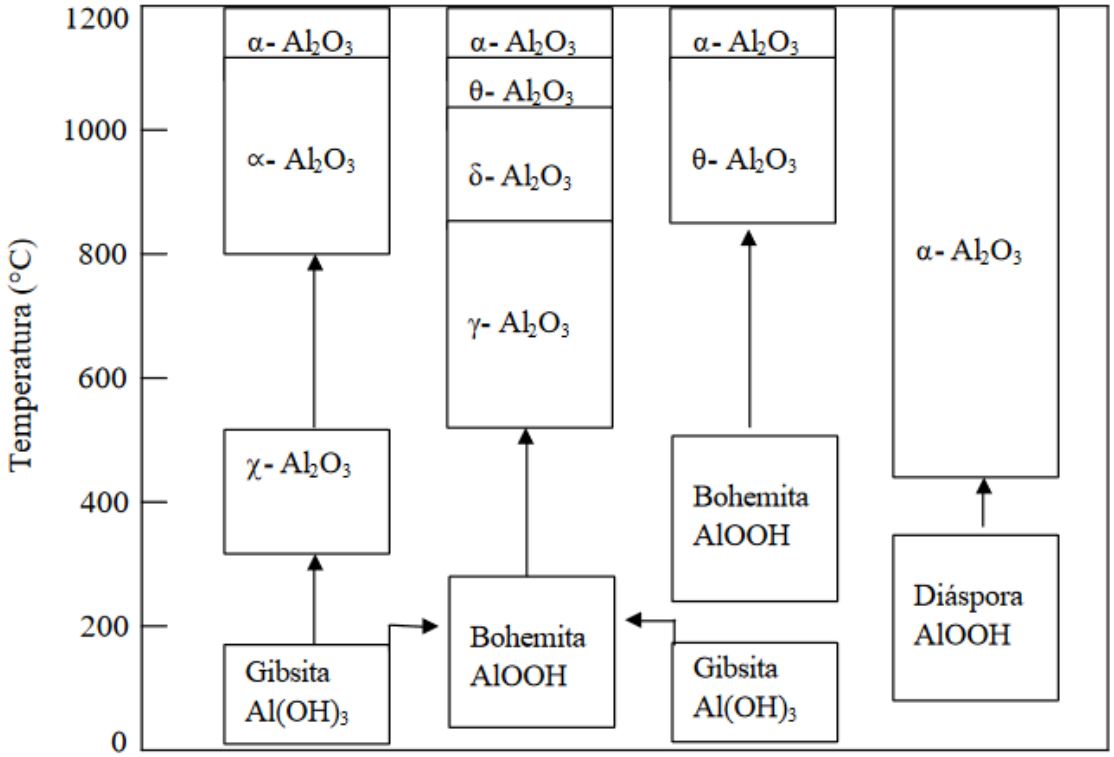
Tipo	Sistema Cristalino
Corundum (α)	Romboédrico
Gama (γ)	Cúbico
Delta (δ)	Tetragonal
Theta(θ)	Monoclínico
Chi (χ)	Hexagonal
Kappa (κ)	Ortorrômbico
Eta (η)	Cúbico
Epsilon (ε)	Hexagonal

Fonte: Hwang (2006).

A bauxita é uma mistura de óxido de alumínio hidratado com impurezas de óxido de ferro (Fe_2O_3), sílica (SiO_2) e titânia (TiO_2). O processo Bayer produz uma alumina com 99,5% Al_2O_3, a maior impureza, responsável por até 0,5%, é o Na_2O. O controle cuidadoso do processo e o controle das condições de calcinação/moagem podem fornecer aluminas de até 99,99% de pureza (HWANG, 2006).

O Al_2O_3 é um material polimorfo e, a depender da temperatura a qual é submetido, poderá sofrer algumas transformações de fases, como se observa na figura 4. Aluminas de transição podem ser formadas devido a remoção de água do material e rearranjo estrutural causado pelo aquecimento o qual o material é submetido. Ressalta-se que, devido as faixas de temperatura de transição de fases serem estreitas, forma-se uma série de aluminas de transição (LIMA, 2007).

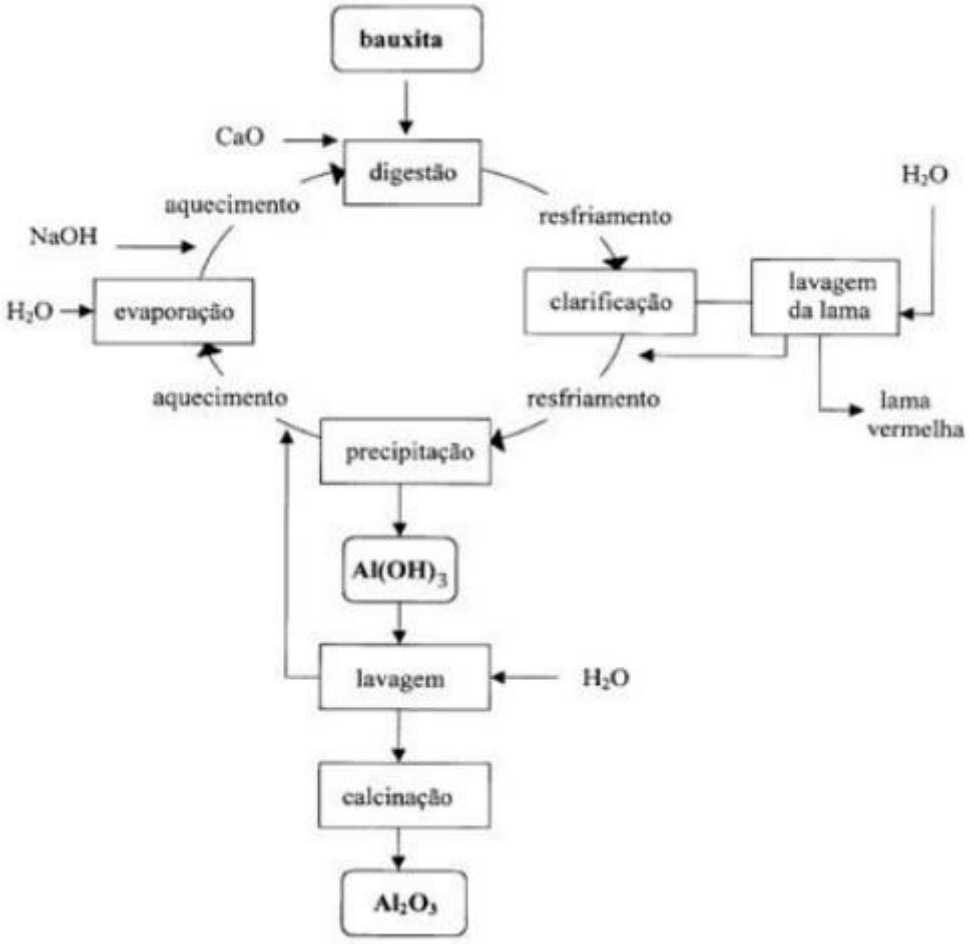
Figura 4 – Série Aluminas de transição.



Fonte: Lima (2007).

De acordo com Surendranathan (2015), o processo Bayer é um processo de sete etapas. O primeiro passo é o beneficiamento físico. Nesta etapa, a bauxita é moída para obter um tamanho de partícula <1 mm. Essas partículas de tamanho pequeno reduzem o tempo para a reação química na próxima etapa. O fluxograma do processo de obtenção da alumina de alta pureza é demonstrado através da figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do Processo Bayer de obtenção da alumina.



Fonte: Fortuna *et al.* (2012).

No processo de obtenção da alumina, é adicionado à rocha triturada (beneficiamento físico) um detergente cáustico quente - solução de hidróxido de sódio (NaOH) à temperatura de 150-160°C, sob pressão de 0,5 Mpa - para dissolver a alumina na forma de aluminato e precipitar as impurezas, etapa chamada digestão. Esses depósitos, conhecidos como lama vermelha, são eliminados por filtração e, após resfriamento, a solução hidratada de aluminato de sódio ($NaAl(OH)_4$), por meio da adição de uma solução ácida, precipita-se em hidrargilita ($Al(OH)_3$), levando a uma precipitação maciça desta. O $Al(OH)_3$ precipitado é separado por filtração, seco e levado para a calcinação. A calcinação é a última etapa do processo, onde o $Al(OH)_3$ é aquecido a uma temperatura de aproximadamente 1000°C para desidratar e formar, dessa maneira, os cristais de alumina puros, que possuem aspecto arenoso e branco (BOCH, 2007; FORTUNA *et al.*, 2012).

Tabela 3 – Propriedades mecânicas da α-Al_2O_3.

Propriedade	Valor [unidade]	
Densidade	3,99	g/cm³
Resistência à flexão	420	MPa
Módulo de Young	380	GPa
Resistência à compressão	3	GPa
Calor específico	770	J/kg.K
Condutividade térmica	33	W/m.K
Dureza Vickers	17	GPa

Fonte: Constantino (2017).

A alumina, conforme mostrado na tabela 3, é notadamente conhecida por possuir excelente resistência e inercia química, elevado módulo de elasticidade, estabilidade em elevadas temperaturas e baixa condutividade elétrica permitindo sua aplicação como material abrasivo, aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais, pedras preciosas e componentes de implantes ortopédicos e odontológicos, e inclusive em ambientes de petróleo cru. Entretanto, tais propriedades são intimamente dependentes do seu tamanho de partículas e das condições de processamento (SILVA ARAGAO *et al.*, 2021).

2.3.4 Óxido de Titânio

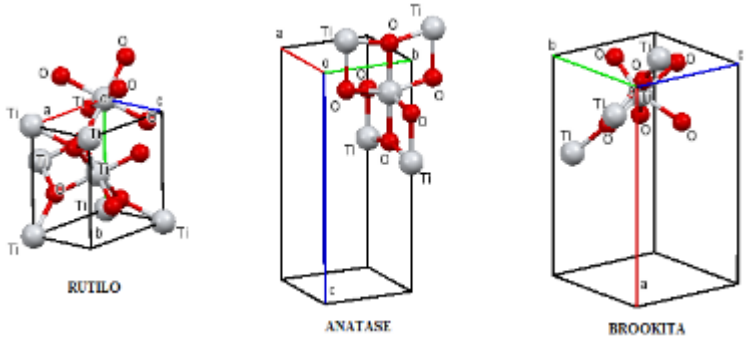
O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido de coloração branca, inerte, não tóxico, cuja preparação em pequenas partículas é fácil e de baixo custo, é um semicondutor tipo n sensível à luz que absorve radiação eletromagnética, principalmente na região do ultravioleta (SEBBOWA, 2013). A titânia tem sido usada como, por exemplo, células de painéis solares, sensores eletroquímicos, biomateriais (especialmente na Odontologia) e na indústria química, como a de pigmentos.

Titânia, dióxido de titânio (TiO_2) ou titânio IV ocorre naturalmente, e é extraído em maior abundância nas formas de rutilo (TiO_2) ou ilmenita ($FeTiO_3$), podendo também ser encontrado em alguns óxidos e silicatos. Trata-se de um óxido de metal de transição, ocorrendo na forma cristalina, como três estruturas diferentes, chamadas, rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e *brookite* (ortorrômbica), dos quais rutilo e anatase são os polimorfos mais comuns (D'ALESIO, 2013).

O rutilo é a ocorrência mais estável, enquanto que a anatase e a *brookita* são metaestáveis à temperatura ambiente e são convertidos em rutilo ao serem aquecidos à temperatura ambiente, temperaturas entre 400-1200ºC. Assim, diz-se que a temperatura de transformação é determinada pela granulometria, impurezas, dopantes, matérias primas e a técnica de síntese (SEBBOWA, 2013).

A principal distinção entre esses três polimorfos é a estrutura cristalina. Rutilo e anatase são tetragonais com seis e doze átomos por célula unitária, respectivamente, enquanto *brookite* é ortorrômbico com oito unidades de fórmula na célula unitária (SEBBOWA, 2013). A figura 6 traz as estruturas cristalinas de cada polimorfo com as respectivas disposições espaciais dos átomos de Ti e O na célula unitária.

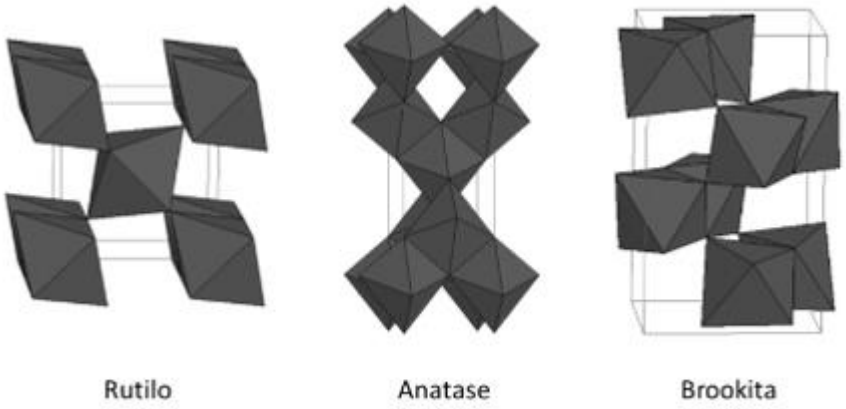
Figura 6 – Estruturas cristalinas do Óxido de Titânio.



Fonte: D'Alesio (2013).

Em uma célula unitária, cada íon Ti^{4+} é cercado por seis oxigênios nos cantos de um octaedro regular levemente distorcido enquanto cada oxigênio cercado por três íons Ti^{4+} está em um plano que forma um triângulo aproximadamente equilátero (MEINHOLD, 2010). As estruturas do rutilo e anatase estão ordenadas em termos dessas cadeias, onde essas estruturas diferem na distorção de cada octaedro e no padrão de montagem das cadeias dos octaedros, figura 7. Assim, tem-se que as distâncias Ti-Ti da fase anatase são maiores, enquanto que as distâncias Ti-O são menores quando comparadas com a fase rutilo (DIEBOLD, 2003).

Figura 7 – Estruturas cristalinas dos polimorfos de Óxido de Titânio em cadeias de octaedros.



Fonte: D'Alesio (2013).

Portanto, de acordo com D'Alesio, (D'ALESIO, 2013), o que diferencia os polimorfos do TiO_2 entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio (TiO), assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalográfica. A tabela 4 demonstra alguns parâmetros físicos e dimensionais dos polimorfos da titânia.

Tabela 4 – Estrutura do cristal de TiO_2.

Polimorfo	Densidade [g/cm³]	Estrutura do cristal	Parâmetros de rede (x10-8cm)	Comprimento da ligação Ti-O (x10-8cm)	Ângulo da ligação O-Ti-O (°)
Rutilo	4,13	Tetragonal	a=4,494 c=2,959	1.949 (4) 1,980 (2)	81,2° 90,0°
Anatase	3,79	Tetragonal	a=3,784 b=9,515	1,937 (4) 1,965 (2)	77,7° 92,6°
Brookita	3,99	Ortorrômbico	a=9,184 b=5,447 c=5,145	1,87~2,04	77,0°~105,0°

Fonte: Sebbowa (2013).

2.3.5 Elementos Terras Raras (ETR)

Os Elementos Terras Raras (ETR) são um grupo de 17 elementos químicos da série dos lantanídeos (número atômico entre 57 a 71, grupo IIIB da Tabela Periódica), mais o escândio e o ítrio. Os 15 lantanídeos são: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. Os elementos que fazem parte desse grupo de

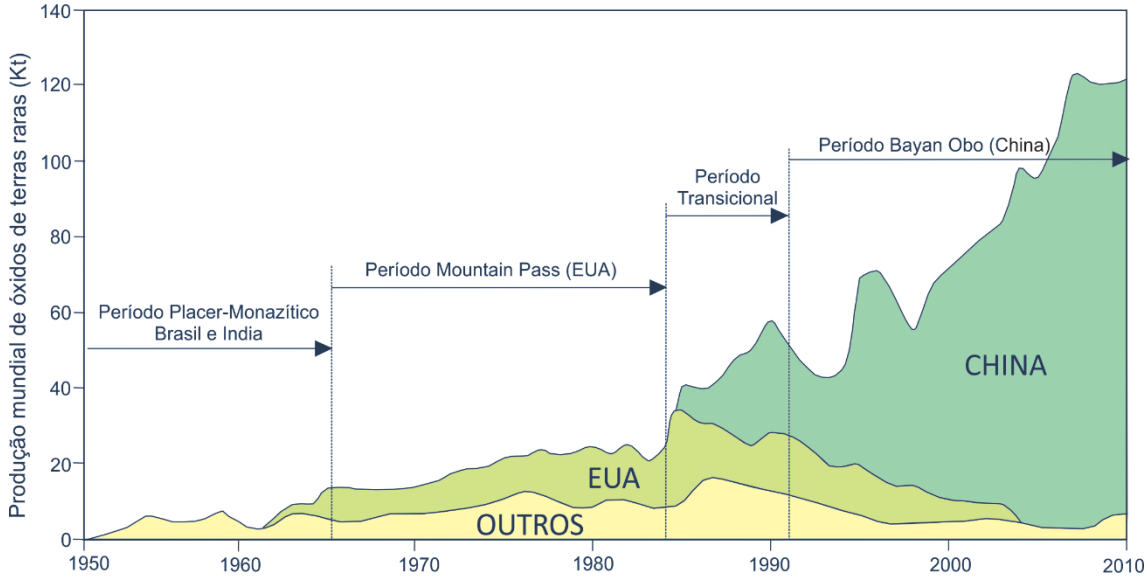
materiais, têm a maior parte do seu uso e aplicação nas áreas de alta tecnologia (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

Podemos, assim, citar dentre as inúmeras possibilidade de uso das terras raras as seguintes: imãs permanentes para motores miniaturizados e turbinas para energia eólica, composição e polimentos de vidros e lentes especiais, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, luminóforos para tubos catódicos e telas planas de televisores e monitores de computadores, ressonância magnética nuclear, cristais geradores de laser, supercondutores e absorvedores de hidrogênio, armas de precisão (ANDRADE, 2015).

Os ETR estão contidos, principalmente, nos minerais dos grupos da bastnaesita (Ce, La)CO_3F, monazita (Ce, La)PO_4, argilas iônicas portadoras de terras raras e xenotímio (YPO_4). Tais elementos podem ser encontrados em vários países, tais como China, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia, Malásia, Rússia e Brasil. Porém, existe uma dificuldade em se extrair volumes nos quais eles sejam economicamente viáveis (ASSUNÇÃO; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (BRAZIL), 2013).

O Brasil foi o primeiro grande produtor desses elementos. Para atender a demanda para produção de mantas incandescentes, a partir de 1886, iniciou a exploração de areias monazíticas no nordeste brasileiro. Sendo, até 1915, o maior produtor mundial de terras raras e, a partir de então, passou a alternar essa posição com a Índia durante 45 anos. Até que, em meados da década de 1960, os EUA começam a produção na sua principal fonte de terras raras, o depósito carbonatítico de Mountain Pass, desbancando Brasil e Índia. Porém, ao final da década de 1970, a China inicia sua produção elementos terras raras e em curto espaço de tempo desponta como líder do mercado mundial (MORAES; SEER, 2018). A figura 8 mostra a evolução da produção de terras-raras desde 1950 no âmbito mundial.

Figura 8 – Evolução da produção de terras-raras desde 1950.



Fonte: Moraes; Seer (2018).

A expressão “terras raras” é considerada um tanto quanto equivocada para nomear esse grupo de elementos. Uma vez que, eles têm sido assim chamados pois seus óxidos se assemelham bastante aos materiais nomeados como terras, na tabela periódica. Do mesmo modo, a palavra “rara” se apresentaria como inadequada, já que o grupo dos lantanídeos é mais abundante do que os de vários outros elementos, excetuando-se o promécio, o qual não ocorre na natureza. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), que são as TRs menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes do que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os terras raras podem atuar como aditivos eficazes, catalizadores, modificar a microestrutura do revestimento, reduzir a temperatura de sinterização, possibilitar o aumento da densificação em temperaturas inferiores às utilizadas para a matriz pura, além de aumentar a resistência ao ataque químico por imersão em ambientes agressivos. Eles auxiliam a sinterização da Al_2O_3, como resultado, as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas avançadas são visivelmente melhoradas (MAIA; BOZANO, 2000; SOUSA, 2013).

Quanto as propriedades químicas e físicas, os elementos lantanídeos se assemelham muito entre si, por causa da sua configuração eletrônica. Uma vez que, os átomos neutros têm em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não tem nenhum elétron f no seu

estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável (ASSUNÇÃO; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (BRAZIL), 2013).

2.3.6 Óxido de Lantânio

Dentre os elementos terras raras encontra-se o Lantânio (La), que é dúctil e maleável, além de ser um dos mais reativos ETRs. O lantânio é relativamente abundante na crosta terrestre. Os minérios que contêm lantânio são a bastnasita, (Ce, La)CO_3F, e a monazita, (Ce, La)PO_4. Dos estados de oxidação, o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras é o trivalente, sendo esse, o mais estável termodinamicamente (LIMA, 2007).

O óxido de lantânio, La_2O_3, é um sólido branco, sólido branco amorfo, inodoro, insolúvel em água, mas solúvel em ácido diluído, possuindo ponto de fusão de 2315 °C e ponto de ebulição de 4200 °C, apresentando uma estrutura hexagonal. O La_2O_3 é amplamente utilizado na indústria, bem como em pesquisas de laboratório. Dependendo do pH do composto, diferentes estruturas cristalinas podem ser obtidas. A lantânia tem propriedades semicondutoras do tipo p porque sua resistividade diminui com o aumento da temperatura, a resistividade média à temperatura ambiente é de 10 kΩ cm (ARAÚJO, 2015; SOUSA, 2013).

Em baixas temperaturas, La_2O_3 tem uma estrutura cristalina hexagonal. Os átomos de metal La^{3+} são cercados por um grupo coordenado de sete átomos de O_2, os íons de oxigênio estão em forma octaédrica ao redor do átomo de metal e há um íon de oxigênio acima de uma das faces octaédricas. Por outro lado, em altas temperaturas o óxido de lantânio se converte em uma estrutura cristalina cúbica. O íon La^{3+} é cercado por um grupo coordenado de seis de íons O^{2-} (WELLS, 1975).

O óxido de lantânio é usado em materiais ópticos, muitas vezes os vidros ópticos são dopados com ele para melhorar o índice de refração do vidro, a durabilidade química, a resistência mecânica, melhora a resistência do vidro ao ataque de álcalis. Também é usado como ingrediente para a fabricação de dispositivos para piezoeletricidade, galvanotermia e material termoeletricidade. Os conversores de gases de escape de automóveis contêm La_2O_3. Dentre os seus vários usos, é usado em telas intensificadoras de imagens de raios-X, fósforos, bem como cerâmicas dielétricas e condutoras (CAO *et al.*, 2005).

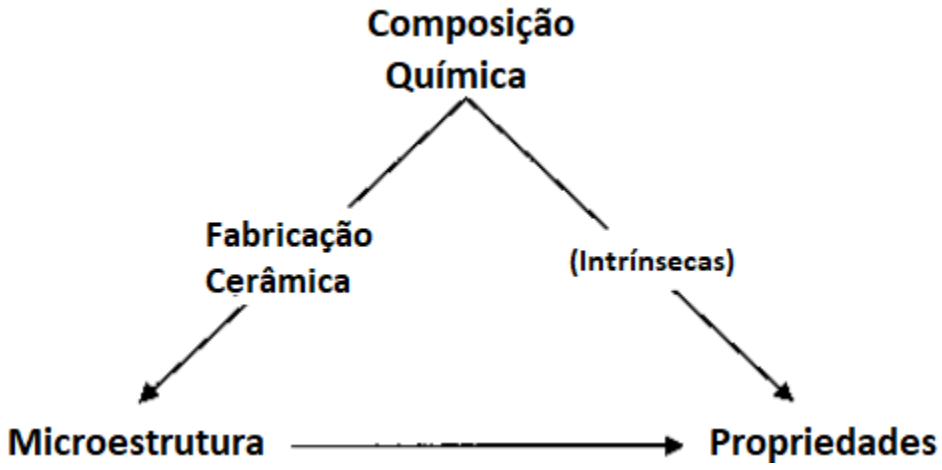
2.4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS

O processo de fabricação de compósitos de matriz cerâmica a partir de pós misturados pode ser tratado como uma extensão da rota de produção pós de cerâmicas monolíticas. O pó do constituinte da matriz é misturado com o componente de reforço, juntamente ou não com um aglutinante. A mistura homogeneizada é então prensada e queimada ou prensada a quente (CARTER; NORTON, 2013).

Esta rota envolve a produção do objeto desejado a partir de um conjunto de insumos em forma pós finamente divididos. O que dá origem aos dois métodos mais utilizados para a fabricação de cerâmicas: (i) a fusão seguida por fundição (ou moldagem) em forma, referida simplesmente como fundição por fusão, e (ii) queima de pós compactados (RAHAMAN, 2017).

Uma das problemáticas da fabricação de pós cerâmicos está na dificuldade de fabricar substratos na forma pura, ou com grau de pureza aceitável e que ainda seja economicamente viável. Essa preocupação é constante, pois as características dos pós produzidos influenciam diretamente na natureza química e nas propriedades físicas das matérias primas que serão usadas na fabricação do compósito cerâmico e por conseguinte influenciarão na qualidade e aplicabilidade do produto final, representado na figura 9.

Figura 9 – As relações importantes na fabricação de cerâmica.



Fonte: Rahaman (2017).

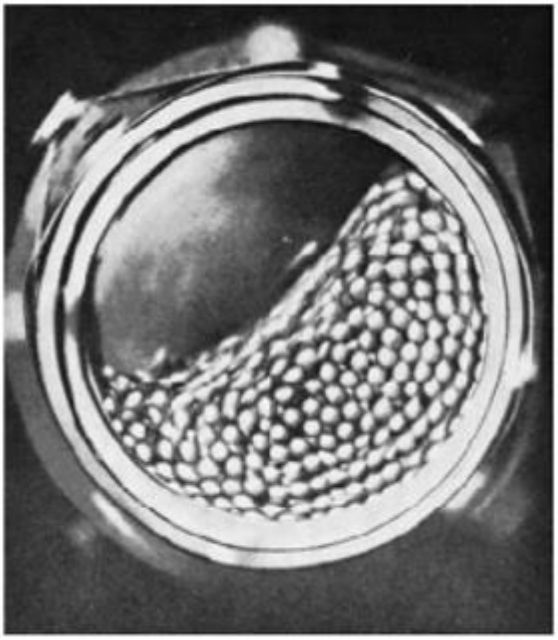
O processo de obtenção do compósito cerâmico foi pela rota que parte da queima de pós compactados. Essa rota de processamento se inicia segue as etapas de preparação do pó cerâmico (trituração, mistura e moagem) e as etapas de secagem, conformação (prensagem, extrusão, etc.) e queima do pó (CONSTANTINO, 2017).

2.4.1 Moagem

Os pós cerâmicos usados como insumos das etapas de processamento de cerâmicas avançadas devem possuir características químicas, físicas e morfológicas adequadas ao que se espera do produto final. Uma vez que, tamanho, forma e distribuição de tamanhos das partículas possuem significativa relevância no processo, figurando como responsáveis por grande parte das propriedades finais da peça obtida. Como as propriedades dos pós não refletem somente as características das partículas de pós individuais, mas dos agregados de pós e dos vazios existentes nos agregados, exercendo uma profunda influência na densificação e desenvolvimento da microestrutura (COSTA, 2004; MONTEIRO, 2016).

Desta forma, o processamento de componentes cerâmicos requer em suas aplicações finais a utilização de uma fina granulometria. Para tanto, usa-se o moinho de bolas, representado na figura 10, que é um dispositivo no qual, por meio de rotação, promove a sucessiva colisão de esferas, responsáveis pela quebra progressiva de um determinado material, reduzindo-o a partículas menores (PAULA *et al.*, 2014).

Figura 10 – Moinho de bolas trabalhando a velocidade correta.



Fonte: Richardson; Harker; Backhurst (2002).

Outras características que se buscam atingir com a moagem mecânica dos pós é a mistura e homogeneização da massa de pós multicomponentes. Esse processamento tem basicamente o objetivo de produzir pós com alta dispersão dos constituintes. Assim, a mistura homogeneizada procura assegurar à massa de pós uniformidade e mais adequação à compactação. De tal maneira que o tamanho de partícula, a forma das partículas e a distribuição de tamanho de partícula do pó tendam a serem semelhantes, de forma a evitar a segregação (COSTA, 2004).

Os processos de moagem são usualmente classificados em dois grupos (MAZZINGHY, 2009):

- Via úmida, na qual o material é misturado com água de modo a formar uma polpa;

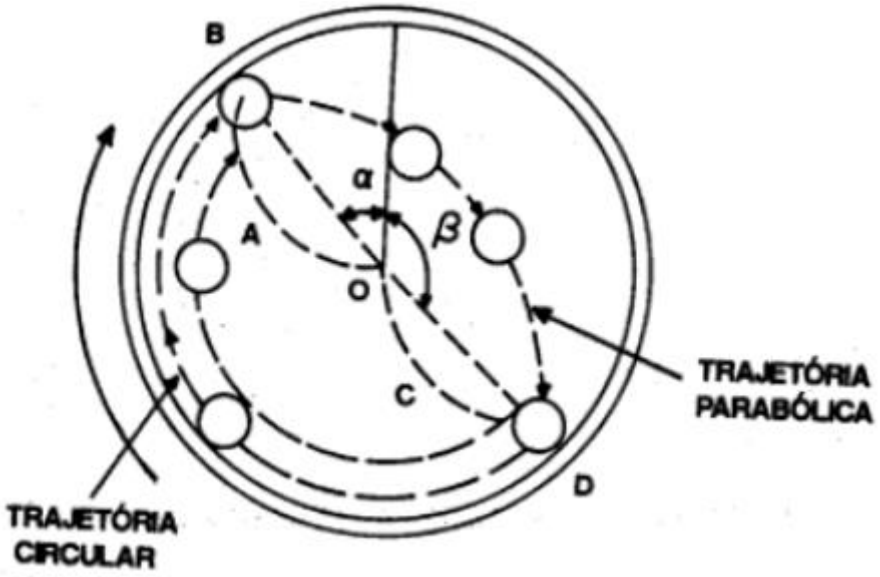
- Via seca, em que o material sofre o processo de redução a seco.

Para os moinhos de bola, têm-se algumas condições de operação que devem ser tomadas em consideração para que haja uma moagem eficiente, podemos citar: a velocidade crítica de rotação, a taxa de ocupação e o tempo de processamento.

Durante a velocidade atingida ao girar o jarro de moagem, os corpos moedores, no caso do trabalho em tela, esferas de alumina, contidos nele são elevados até uma certa altura, e em seguida caem sobre o pó a ser reduzido e o restante dos elementos de moagem que se encontram na parte inferior do cilindro,

performando uma trajetória parabólica, como se observa na figura 11. Enquanto a força centrífuga for maior que a força peso das esferas, estas percorrerão uma trajetória circular, “grudadas” às paredes do moinho. Assim, afirma-se que a velocidade crítica de rotação é a aquela na qual o elemento de moagem, consegue atingir o ponto mais elevado da parede do jarro sem se soltar de sua parede interna, por ação de força centrífuga (MIGUEL, 2014).

Figura 11 – Velocidade crítica de moagem.



Fonte: Luz; Sampaio; França (2010).

A velocidade critica pode ser calculada fazendo-se um balanço entre força da gravidade e força centrífuga sobre uma bola na parede do moinho, assim:

$$V_c = \frac{42,2}{\sqrt{D-d}} RPM \qquad \text{Equação 1}$$

Onde:

- V_c é a velocidade crítica de moagem;

- D é o diâmetro interno do moinho, em metros;

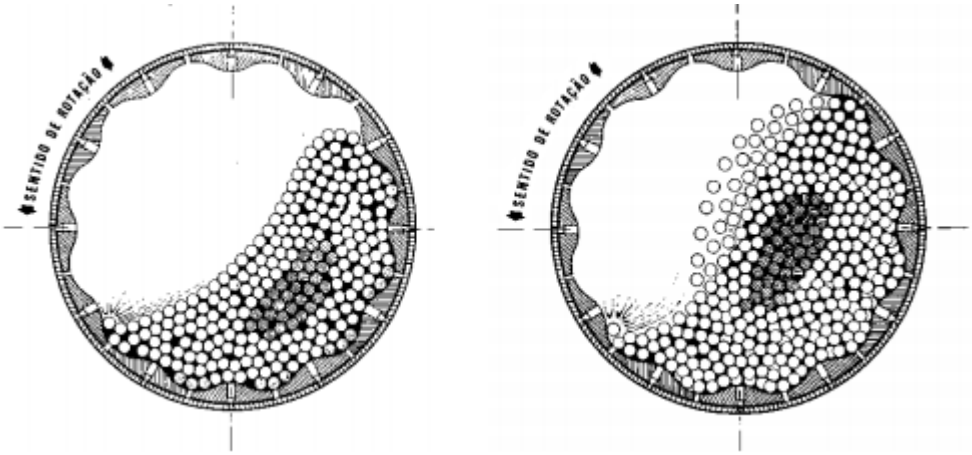
- d é o diâmetro máximo das bolas, em metros (KRONEMBERGER, 2006).

Segundo Mazzinghy (MAZZINGHY, 2009), os moinhos de bolas podem operar em dois regimes distintos: cascata e catarata. No regime de cascata é menos importante a moagem por choque, sendo a moagem por atrito mais evidenciada,

usualmente utilizada quando se procura uma moagem mais fina. No regime de catarata o choque é mais evidenciado.

A figura 12 ilustra o tipo movimento das esferas conforme a velocidade de rotação do jarro:

Figura 12 – Moagem em regime de cascata e catarata.



Fonte: Beraldo (1987).

Como mencionado, uma outra variável importante na operação de um moinho de bolas é a taxa de ocupação. Tal taxa pode ser dada pela expressão:

$$J(\%) = 113 - 126\frac{H_c}{D_m} \qquad \text{Equação 2}$$

Onde:

- $J(\%)$ é volume percentual ocupado pela carga moedora;

- H_c é a distância entre o topo da carga em repouso até o topo da carcaça interna em metros;

- D_m é o diâmetro interno do moinho, em metros (KRONEMBERGER, 2006).

De acordo com Kronemberger (2006), para converter o volume de carga em massa total de bolas, ou vice-versa, é necessário conhecer a densidade aparente da carga de bolas. A porosidade da carga varia ligeiramente com a mistura de tamanhos de bolas. Para facilitar os cálculos, define-se uma porosidade nominal constante. Diferentes indústrias usam valores com uma pequena diferença para a

porosidade. Por definição, será usado um valor de 0,4 para a porosidade nominal da carga de bolas.

$$J = \frac{massa\ total\ de\ bolas/densidade\ aparente\ do\ leito\ de\ bolas}{volume\ do\ moinho}$$ Equação 3

$$J = \frac{massa\ total\ de\ bolas}{volume\ do\ moinho}\ x\ \frac{1}{1 - porosidade\ do\ leito\ de\ bolas}$$ Equação 4

$$J = \frac{massa\ total\ de\ bolas}{volume\ do\ moinho} * \frac{1}{1 - 0{,}4}$$ Equação 5

$$J = \frac{massa\ total\ de\ bolas}{volume\ do\ moinho} * \frac{1}{0{,}6}$$ Equação 6

Segundo Ribeiro e Abrantes (2001), a quantidade de bolas necessárias para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho, assim, tomando 50% do volume útil do jarro, tem-se:

$$0{,}5 = \frac{massa\ total\ de\ bolas}{volume\ do\ moinho} * \frac{1}{0{,}6}$$ Equação 7

$$volume\ do\ moinho = \pi * raio^2 * altura$$ Equação 8

$$massa\ total\ de\ bolas = 0{,}5 * 0{,}6 * volume\ do\ moinho$$ Equação 9

$$Nº\ de\ bolas = \frac{massa\ total\ de\ bolas}{massa\ de\ uma\ bola}$$ Equação 10

2.4.2 Compactação dos pós

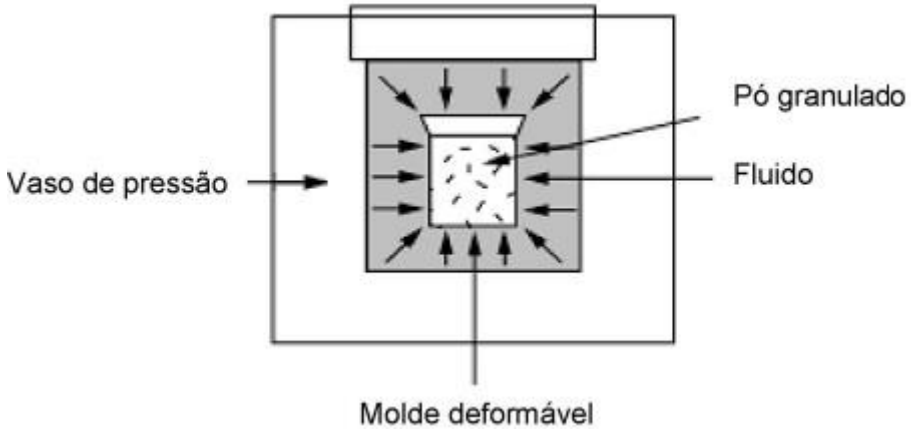
A compactação mecânica de pós em uma matriz é uma das operações de conformação mais utilizadas na indústria cerâmica. O pó pode ser prensado a seco ou prensado com a adição de uma pequena quantidade de aglutinante. Então, a

compactação pode ser considerada a primeira das operações básicas para a obtenção da forma final de produtos multicomponentes sinterizados. Dentre os objetivos dessa etapa, destacam-se a obtenção de forma próxima da desejada, a possibilidade de densificação do compactado, o controle do nível de porosidade, a resistência mecânica suficiente para permitir manuseio posterior do corpo verde, o contato entre as partículas para que a operação de sinterização seja satisfatória (LIBERATI, 2001).

Podemos dizer que, a compactação do pó é a aplicação de pressão sobre um pó de fluxo livre. Entretanto, a pressão aplicada não é transmitida uniformemente devido ao atrito entre as partículas e as paredes da matriz, podendo, ainda, a pressão ser aplicada uniaxialmente ou isostaticamente. A escolha do método de prensagem depende da forma do produto final, para as formas simples, aplica-se a pressão uniaxialmente e para as mais complexas, faz-se a prensagem isostática. No entanto, a compactação mecânica fornece menos controle na manipulação da microestrutura do corpo verde do que os métodos de fundição (RAHAMAN, 2017).

A prensagem isostática, figura 13, consiste na compactação em um molde flexível de elastômero, no qual a pressão é aplicada por meio de um fluido pressurizado que atua em uma câmera de alta pressão o que permite a mesma magnitude de carga em todas as direções. Apesar de permitir a fabricação de peças com geometrias mais complicadas, é uma técnica de custo mais alto e com maior tempo para sua execução (GOMES, 2021; RÊGO, 2012).

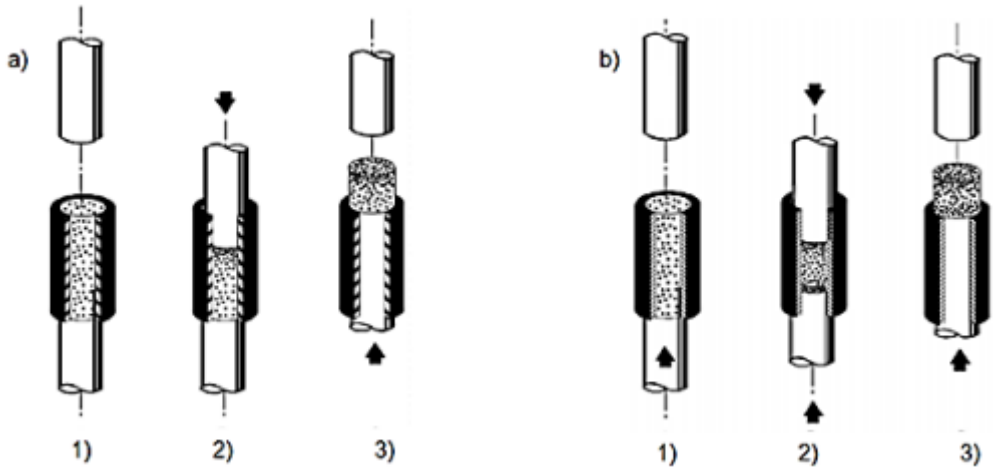
Figura 13 – Prensagem isostática.



Fonte: Sousa (2019).

A prensagem uniaxial pode ser de simples ação ou dupla ação. No primeiro caso, a pressão aplicada é apenas por um pistão (superior ou inferior), já no segundo, os dois pistões exercem pressão sobre a peça contida no molde. Essa operação pode ser dividida em três etapas, são elas: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação dos pós e (3) extração da peça, conforme mostrado na figura 14.

Figura 14 – Tipos de prensagem: (a) simples ação e (b) dupla ação.



Fonte: Sousa (2019).

No que tange a temperatura da processo, a prensagem pode ser realizada em temperatura ambiente ou em altas temperaturas. Para que isso seja feito, o ferramental, composto pela matriz e os punções, deve ser colocado dentro de um forno. Neste método, o ferramental terá que suportar as altas temperaturas envolvido (SURENDRANATHAN, 2015).

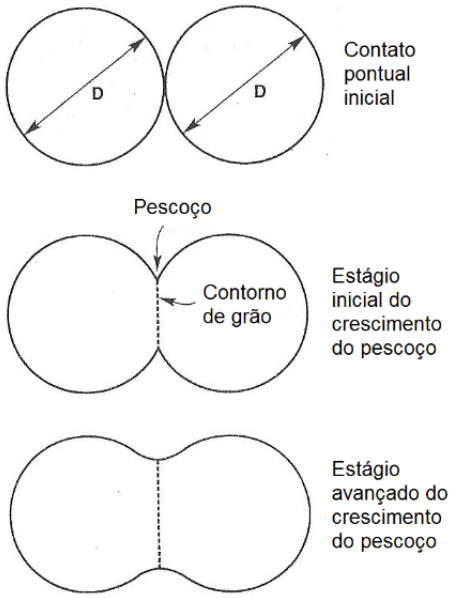
2.5 SINTERIZAÇÃO

2.5.1.1 Conceituação

É a etapa do processamento de materiais em pó, na qual o compactado verde, pós conformados, adquirem resistência mecânica e densificam. Trata-se de um processo termicamente ativado que ocorre abaixo da temperatura de fusão do constituinte principal, mais especificamente, segundo Rahaman (2017), a uma

temperatura que está na faixa entre aproximadamente 50% e 80% da temperatura de fusão. Dessa forma, a ideia da sinterização é unir os pós compactados, formação do pescoço, sem a necessidade de fundi-los, resultando em economia de energia (CONSTANTINO, 2017; SOUSA, 2013). A figura 15 mostra os estágios da formação do pescoço.

Figura 15 – Estágios da formação do pescoço.



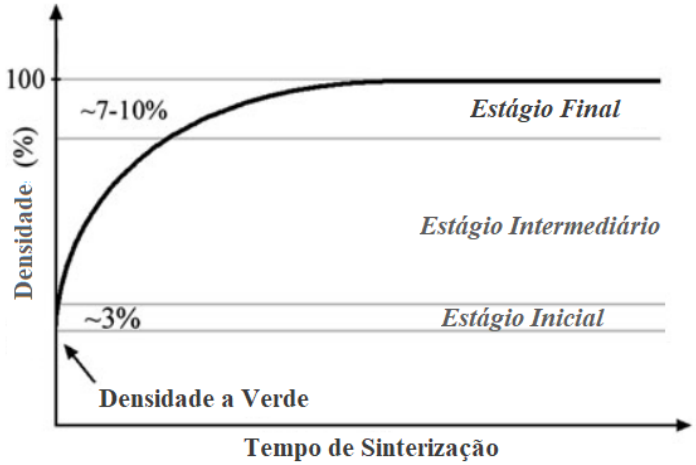
Fonte: Pereira (20170.

O processo de sinterização possui, basicamente, dois tipos: sinterização por fase sólida e sinterização por fase líquida. A sinterização por fase sólida ocorre numa temperatura onde nenhum dos elementos do sistema atinge o ponto de fusão. Tal processo, independentemente do tipo, tem sua a força motriz no decréscimo da energia livre interfacial, por meio da diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

2.5.1.2 Etapas da sinterização por fase sólida

Inicialmente, no estado de compactado a verde, as partículas entram em contato umas com as outras por causa da força compressiva imposta pela etapa de prensagem. A sinterização é dividida em etapas que caracterizam seu desenvolvimento. Conforme a figura 16, são três as etapas:

Figura 16 – Densidade versus Tempo de Sinterização.



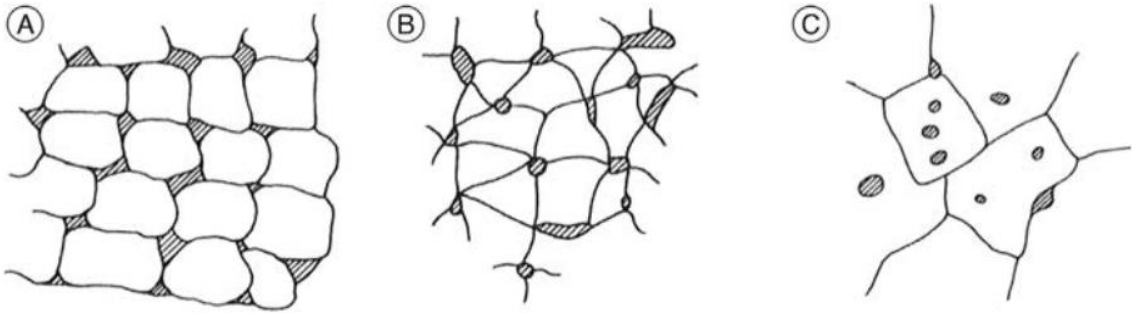
Fonte: Castro; Van Benthem (2012).

- Estágio inicial, os pescoços começam a se formar nos pontos de contato entre as partículas adjacentes. Esta fase é, portanto, referida como a fase de "crescimento do pescoço". Nenhuma mudança nas dimensões é observada nem a porosidade diminui. A formação do pescoço é impulsionada pelo gradiente de energia resultante das diferentes curvaturas das partículas e do pescoço, estende-se até o momento em que estes começam a sofrer interferência um dos outros;

- Estágio intermediário, começa quando os pescoços adjacentes começam a colidir um com o outro. A densificação e o crescimento de grãos ocorrem durante esta fase. O estágio intermediário é o fechamento do canal dos poros, onde os poros interconectados são fechados isolando a porosidade. Uma das causas do fechamento do canal do poro é o crescimento do pescoço. Outra causa é a criação de novos pontos de contato pelo encolhimento do poro dentro do próprio poro, esta etapa vai até quando os poros começam a tornar-se isolados;

- Estágio final, começa quando a maioria dos poros estão fechados. A sinterização do estágio final é muito mais lenta do que os estágios inicial e intermediário. À medida que o tamanho do grão aumenta, os poros tendem a romper os contornos de grão e tornam-se esféricos. A retração dos poros é a etapa mais importante na sinterização (CASTRO; VAN BENTHEM, 2012; DANNINGER; ORO CALDERON; GIERL-MAYER, 2017; RAHAMAN, 2017; SURENDRANATHAN, 2015).

Figura 17 – Estágios gerais da sinterização.



Fonte: Danninger; Oro Calderon; Gierl-Mayer (2017).

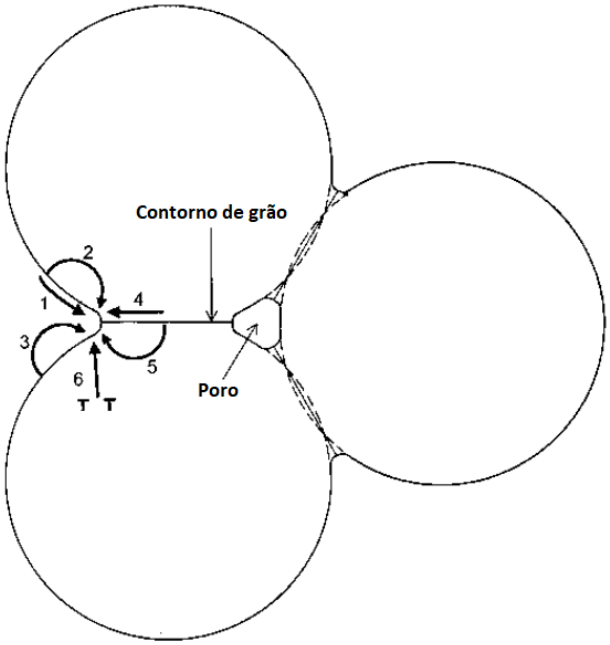
Na figura 17, “A”, corresponde ao estágio inicial, na “B” temos o estágio intermediário e na “C” está representado o estágio final, tem-se as representações esquemáticas das etapas de sinterização conforme foi demonstrado graficamente na figura 16.

2.5.1.3 Mecanismos de sinterização: cinética do processo

Materiais policristalinos sinterizam por transporte por difusão de matéria ao longo de caminhos definidos, tais caminhos determinam os mecanismos de sinterização. Assim, podemos dizer que existem pelo menos seis mecanismos diferentes de sinterização para os materiais policristalinos, como mostrado didaticamente na figura 18, para um sistema que representa três partículas durante a sinterização (RAHAMAN, 2017).

A difusão pela superfície, a difusão pela rede (a partir da superfície) e o transporte de vapor (evaporação e condensação), que representam na figura 18 os mecanismos 1, 2 e 3, levam ao crescimento do pescoço, mas sem que haja a densificação. A difusão pelos contornos de grão, a difusão pela rede (a partir dos contornos) e o fluxo por deformação plástica (linhas de discordâncias – em metais) são os mecanismos 4, 5 e 6 os mais importantes para a densificação das cerâmicas policristalinas. Portanto, a redução da porosidade ocorre, durante a sinterização, devido a migração de átomos em direção aos poros, desse modo, o pescoço cresce, os poros são preenchidos e ocorre a densificação (SURENDRANATHAN, 2015).

Figura 18 – Mecanismos diversos que contribuem para a sinterização de um massa de partículas cristalinas.



Fonte: Rahaman (2017).

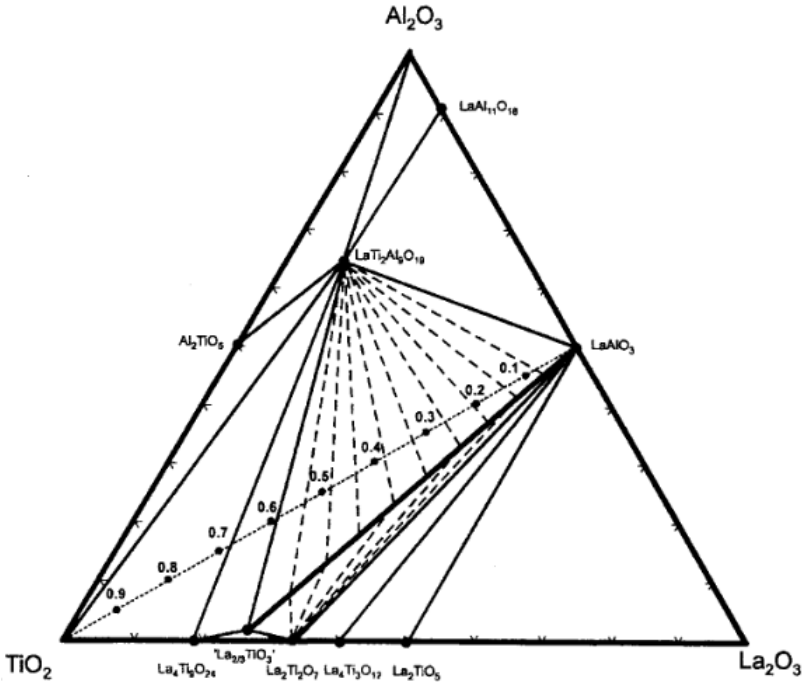
Citado por Silva e Alves Júnior (1998), observações experimentais demonstram que pescoços são formados e crescem nos locais onde inicialmente existia contato. Este processo de formação e crescimento de pescoço leva à redução da energia superficial. Porém, ainda que haja a formação e o crescimento de pescoço, não são todos os caminhos que resultam na densificação do compactado. Diz-se, na pratica, que sinterização é a competição entre densificação e crescimento de grão, uma vez que, para ambos, ocorre redução de energia superficial.

Caso a difusão ocorra da fronteira do grão ou volume, para o pescoço, espera-se alta densificação, eliminação de poros. Já, caso a difusão ocorra da superfície para o pescoço, densificação prejudicada, crescimento de grãos e poros. Pode-se explicar tal fenômeno com base na distância entre o centro das partículas. Por exemplo, se duas partículas estão se tocando, e o material for removido da área entre as partículas, pode-se esperar que elas se aproximem com aumento da área do pescoço (ocorrendo a aproximação dos centros). Por outro lado, se o material for removido da superfície da partícula para o pescoço, a área do pescoço aumenta, mas isto pode acarretar, apenas, no alongamento da partícula e não na aproximação

entre os centros das partículas, o que resulta em baixa densificação (CASTRO; VAN BENTHEM, 2012).

A figura 19 mostra o diagrama ternário para o sistema óxido de lantânio, óxido de titânio e óxido de alumínio em um determinada temperatura, 1400 °C, com as respectivas fases presentes, conforme teores dos óxidos na amostra.

Figura 19 – Diagrama ternário La_2O_3-TiO_2-Al_2O_3 do sistema a 1400 °C.



Fonte: Skapin; Suvorov (2002).

2.6 PETRÓLEO

Desde sua descoberta, que remonta a tempos bíblicos, o petróleo tem tido participação na vida das sociedades espalhadas pelo globo. Desta feita, seu uso tem aumentado e diversificado, até que, tornou-se um dos recursos naturais dos quais a humanidade mais depende, atualmente, não apenas como uma fonte energética, como também por causa dos produtos que dele deriva (THOMAS, 2001).

O petróleo é natural, não renovável, tem sua ocorrência limitada e movimenta bilhões de dólares por dia, tanto de maneira direta quanto de maneira indireta. Petróleo (do latim petra oleum – “óleo de pedra”) é um combustível fóssil, consistindo em uma substância oleosa, inflamável e cuja densidade é inferior à da

água. Portanto, tal substância consiste numa mistura de hidrocarbonetos em estado líquido, nas condições ambientes de temperatura e pressão. Os tipos de hidrocarbonetos são variados, o que inclui os e os aromáticos e os do tipo saturado (alcanos normais, isoalcanos e cicloalcanos), sendo os outros constituintes, basicamente, compostos orgânicos que contém elementos como nitrogênio, enxofre e oxigênio (ARAÚJO, 2015; THOMAS, 2001).

O óleo contém inúmeros compostos químicos, para os quais se tornaria muito difícil a separação dos mesmos em componentes puros ou misturas de composição conhecidas. Sendo possível separá-lo em poções por faixa de ebulição dos componentes. Além da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos. Suas diferenças vão influenciar, de forma decisiva, tanto nos rendimentos quanto na qualidade das frações (THOMAS, 2001). A tabela 5 mostra as frações que podem ser obtidas:

Tabela 5 – Frações típicas do petróleo bruto.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás Residual	-	C1 – C2	Gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	C3 – C4	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C5 – C10	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 – 235	C11 – C12	Iluminação, combustível de aviões a jato
Gasóleo leve	235 – 305	C13 – C17	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C18 – C25	Combustível, matéria-prima p/lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	C26 – C38	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C38 +	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: Thomas (2001).

O armazenamento do óleo sempre foi uma etapa complicada na indústria petrolífera, de barris de madeiras, nos primórdios da indústria, aos tanques de aço galvanizados e rebitados e até os atuais, de união por solda. O crescimento exponencial da produção, com o advento das tecnologias de prospecção e exploração, fez-se necessário aperfeiçoar esses tanques, surgindo assim, inúmeras normas e códigos que versam desde a fase de projeto até a desativação de tais equipamentos. Portanto, para transportar e armazenar o óleo cru, é necessário um revestimento capaz de suportar e resistir de maneira eficaz, e economicamente

viável, ao processo de corrosão sofrido por superfícies em contato com o petróleo (SOUSA, 2018).

O petróleo bruto pode variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto, dependendo das características geológicas do local, do qual é extraído. No que tange ao aspecto, há petróleos viscosos e outros leves e fluidos, de acordo com o número de átomos de carbono existentes em sua composição. Além do mais, o petróleo ainda pode ter uma ampla gama de cores, que vão do amarelo claro, parecido com a gasolina, ao verde, ou ao marrom, ou ao preto (DELGADO; GAUTO, 2021).

Nos últimos 25 anos, o Brasil teve um relevante crescimento na produção de petróleo. O petróleo extraído da região do pré-sal no Brasil apresenta condições muito peculiares, pois vem misturado com água de alta salinidade e alto teor de CO_2 em altas pressões e temperaturas. Na produção de petróleo a presença de gases como o CO_2 que causa um aumento da acidez e da corrosão. À medida que a concentração desse gás aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta. Dentre os fatores que afetam a corrosão por gás ácido está a composição das fases (água, óleo e gás) presentes no sistema. Vale a pena mencionar que, há também água (ou água salgada) e essa pode entrar em grandes quantidades na refinaria, seja como água emulsificada ou sob a forma cristalina (hidratos) dispersa no petróleo bruto em óleos brutos, e sua remoção completa é muito difícil e nessa situação, ela atua como um eletrólito causando a corrosão. Além disso, há tendência a hidrolisar outros compostos, particularmente cloretos, causando o aumento da acidez e consequente corrosão (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014; PANOSSIAN *et al.*, 2012; SOUSA, 2018).

Há presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) entre outros compostos contendo enxofre em muitos dos produtos provenientes do petróleo e dos gases tratados pelas refinarias. O H_2S é perigoso, pois estimula e acelera a corrosão que leva a perda das propriedades de plasticidade do aço e a trincas, uma vez dissolvido na água, tende a contribuir para a redução de seu pH, tornando-a mais agressiva quanto à corrosão. O sulfeto de ferro (FeS) resultante do processo corrosivo é um excelente condutor de elétrons e é catódico em relação ao aço sem proteção, formando com este um par galvânico, o que tende a acelerar a corrosão. A presença simultânea de H_2S e O_2 causa a lenta oxidação do ácido, com formação de água e

enxofre elementar, o que tende a aumentar a corrosividade do meio (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014; LASEBIKAN *et al.*, 2011).

O *American Petroleum Institute* (API) desenvolveu uma forma de classificar o petróleo denominada gravidade API, derivada da gravidade específica, também chamada escala API ou grau API, que determina a qualidade do óleo. Tal classificação é uma escala hidrométrica que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo. Quanto maior for o grau de API menor será a densidade do óleo e o mesmo será chamado de leve, mais valioso será o petróleo no mercado (GONZAGA *et al.*, 2020; NASCIMENTO, M. H. C., 2018). A determinação do grau API é obtida pela Equação 10:

$$°API = \frac{141,5}{d^{60°F/60°F}} - 131,5 \qquad \text{Equação 11}$$

Onde:

- d é a densidade 60 °F/60°F que é a massa específica do petróleo a 60°F (graus *Fahrenheit*) comparada com a da água na mesma temperatura. O valor do grau API é calculado com a densidade do petróleo a 15,6°C (graus *Celsius*) ou 60°F.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP (2020), a classificação de petróleos de acordo com o °API é demonstrado na tabela 6:

Tabela 6 – Classificações do petróleo de acordo com o °API.

Tipo do Petróleo	°API
Leves	maior ou igual 33°
Médios	entre 22° e 31°
Pesados	menor do que 22°
Extrapesados	menor do que 10°

Fonte: O Autor (2023).

Conforme mostra a tabela 7, pela classificação da *American Petroleum Institute*, com base na análise cromatográfica realizada pela Petrobrás, o petróleo bruto extraído em terra no litoral do Estado do Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil, é considerado do tipo médio (26,90 °).

Tabela 7 – Caracterização do petróleo bruto através de cromatografia realizada pela Petrobrás.

Produto Analisado	**Cromatografia**	
	Resultado	Método
Água e sedimento (% volume)	0,30	D4007
Densidade relativa	0,8852	D5002
Gás sulfídrico – fase vapor (ppm)	1750	D5705
Água (Karl Fischer) % massa	0,8392	D4377
Sal (NaCl) (mg/L)	7,4	D3230
Densidade (grau API)	26,90	D4057

Fonte: Oliveira (2013).

De forma geral, os contaminantes são mais encontrados em frações mais pesadas do petróleo. Assim, as propriedades dos óleos como cor, densidade, viscosidade, são influenciadas pela presença dos não hidrocarbonetos. As impurezas primárias tais como a água, os sais, os compostos nitrogenados, sulfurosos, oxigenados e metálicos, são fatores preocupantes no processo industrial, porque podem causar problemas como corrosão (NASCIMENTO, 2018).

2.7 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Os revestimentos cerâmicos são usados em conjunto com os revestimentos metálicos, tendendo a apresentar uma estabilidade a altas temperaturas, sendo igualmente resistente à corrosão, ao desgaste, à erosão e a oxidação, e durável. Geralmente, apresentam baixa manutenção e custo de operação menor. Para o uso destes revestimentos como proteção de equipamentos de transporte e armazenamento, alguns requisitos devem ser atendidos tais como: resistência à oxidação e a meios corrosivos, além disso, outro requisito necessário aos revestimentos cerâmicos é que sejam efetivos na preservação das propriedades mecânicas, na manutenção da resistência aos ciclos térmicos e na redução da fadiga de super compósitos à base de níquel (ALBERO, 2001; ARAÚJO, 2015).

De um modo em geral, este tipo de revestimento é conhecido como revestimento por barreira térmica, em inglês *Thermal Barrier Coatings* (TBC), os sistemas de barreiras térmicas são formados por duas camadas: uma chamada *Bond Coat*, ou revestimento de ligação; e outra, chamada *Top Coat* que é isolante e feita de material cerâmico. O *Bond Coat* é geralmente um metal e têm duas funções

muito importantes nos revestimentos: melhorar a ligação entre o substrato e o *Top Coat* e proteger o substrato da oxidação e consequentemente da corrosão (ARAÚJO, 2015; SOUSA, 2018).

Os TBCs protegem o substrato contra oxidação e ataques químicos e mecânicos (erosão e danos por objetos estranhos) e melhoram a vida útil esperada do componente subjacente (USHMAEV; NORTON; KELL, 2023).

Portanto, podemos dizer que, de maneira generalista, os requisitos básicos de um revestimento são: baixa permeabilidade, resistência química ao meio agressivo, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas adequadas às solicitações que receberá por abrasão, trafego, impacto, flexão, entre outros. Devendo ter as seguintes características: ser sem emendas, possuir remota ocorrência de trincas ou fissuras, não permitir infiltrações, ser de fácil e rápida aplicação, aceitar reparos localizados, ter equipamentos de suporte simples e baixo custo (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

3 MATERIAIS E METÓDOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e processamentos utilizados no processo de fabricação do compósito cerâmico Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3, bem como a descrição dos procedimentos e técnicas de caracterização aplicados a esta pesquisa. A caracterização dos corpos de prova cerâmicos foi realizada antes e após 120 dias de imersão total em petróleo bruto de terra.

3.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

A fim de obter as composições do trabalho, óxidos comerciais de elevada pureza (pureza analítica, PA) foram escolhidos para a produção das cerâmicas. Uma vez que, as propriedades mecânicas de compósitos cerâmicos estão intrinsecamente ligadas às características físicas e químicas dos materiais que os compõem, sendo o grau de dificuldade de obtenção dos pós de partida um fator determinístico para a factibilidade de se obter produtos finais com a qualidade desejada. Desta forma, as características dos pós escolhidos estão descritas na tabela 8:

Tabela 8 – Óxidos usados.

Óxido	Nome Comercial	Pureza (%)	Peso Molecular (g/mol)	Fabricante
Al_2O_3	Alumina Calcinada	≥ 99,5	101,96	ALCOA
TiO_2	Titanium (IV)	≥ 99	79,87	SIGMA-ALDRICH
La_2O_3	Óxido de Lantânio III	≥ 99,9	325,81	NEON

Fonte: O Autor (2023).

3.2 COMPOSIÇÕES

Os óxidos selecionados foram pesados em uma balança analítica com quatro casas decimais (MARCONI, modelo: FA2104N). As doze composições foram produzidas, cujas proporções de TiO_2 foram 5%, 10%, 15% e 20% e teor de La_2O_3 3%, 5% e 7%, adicionados em uma matriz de Al_2O_3, conforme mostrado na tabela 9.

Tabela 9 – Composição química dos compósitos produzidos (% em massa).

Composição	Al_2O_3	TiO_2	La_2O_3
C01	92,0	5,0	3,0
C02	90,0	5,0	5,0
C03	88,0	5,0	7,0
C04	87,0	10,0	3,0
C05	85,0	10,0	5,0
C06	83,0	10,0	7,0
C07	82,0	15,0	3,0
C08	80,0	15,0	5,0
C09	78,0	15,0	7,0
C10	77,0	20,0	3,0
C11	75,0	20,0	5,0
C12	73,0	20,0	7,0

Fonte: O Autor (2023).

3.3 PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS

3.3.1 Moagem em moinho de bolas

As doze composições de Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3 foram levadas, uma a uma, ao moinho de bolas, a fim de que houvesse diminuição do tamanho médio de grão, distribuição mais uniforme do tamanho das partículas e homogeneização da mistura. Tal processamento se faz necessário para que haja uma maior densificação dos corpos de prova devido ao aumento da superfície de contato, favorecendo assim, o aumento da resistência mecânica dos mesmos. A figura 20 mostra o moinho de bolas e jarro usados na pesquisa.

Figura 20 – Moinho de bolas com jarro apoiado.

Fonte: O Autor (2023).

O processo de moagem mecânica foi realizado em um equipamento da marca Marconi, modelo MA-500. Cada composição foi pesada na proporção desejada e despejada no jarro (cilindro oco e metálico) juntamente com as esferas de alumina. Em seguida, o jarro foi fechado e colocado no meio dos eixos do moinho, dessa forma o eixo motor do moinho imprime seu movimento circular ao jarro e este ao eixo movido, desse forma todo conjunto se mantém a uma rotação de 200RPM. A figura 21 mostra as dimensões uteis do jarro do moinho.

Figura 21 – Dimensões internas do jarro.

Fonte: O Autor (2023).

A quantidade de corpos moedores foi calculada utilizando-se o peso médio de uma esfera de alumina que é de 17,02 g e do volume interno do jarro do moinho,

através das equações 8, 9 e 10 (KRONEMBERGER, 2006; RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

$$volume\ do\ moinho = \pi * raio^2 * altura \qquad \text{Equação 8}$$

$$volume\ do\ moinho = 3{,}14 * 6{,}592 * 14{,}96$$

$$volume\ do\ moinho = 2040{,}01\ cm^3$$

$$massa\ total\ de\ bolas = 0{,}5 * 0{,}6 * volume\ do\ moinho \qquad \text{Equação 9}$$

$$massa\ total\ de\ bolas = 0{,}5 * 0{,}6 * 2040{,}01$$

$$massa\ total\ de\ bolas = 612{,}00\ g$$

$$Nº\ de\ bolas = \frac{massa\ total\ de\ bolas}{massa\ de\ uma\ bola} \qquad \text{Equação 10}$$

$$Nº\ de\ bolas = \frac{612{,}00}{17{,}02}$$

$$Nº\ de\ bolas \approx 36\ bolas$$

Portanto, o número ideal de bolas é aproximadamente 36 unidades, e cada uma das doze misturas foi triturada e homogeneizada no moinho de bolas por 24 horas (RÊGO, 2012; SOUSA, 2013). A figura 22 mostra os corpos moedores e a composição a ser trabalhada.

Figura 22 – Volume interno do moinho com composição de pós e bolas de alumina.

Fonte: O Autor (2023).

3.3.2 Compactação dos pós

Após a moagem, as composições cerâmicas foram colocadas em uma matriz cilíndrica de diâmetro interno de 16 mm (fabricadas em aço classe AISI D6, tratado termicamente), em seguida, compactada em uma prensa hidráulica uniaxial da marca SCHIWING SIWA, modelo ART6500089, representada na figura 23.

Figura 23 – Prensa hidráulica compactando pós em matriz cilíndrica.

Fonte: O Autor (2023).

O processo de prensagem uniaxial seguiu uma sequência de aumento progressivo e ininterrupto da carga, a fim de permitir uma estabilização do material compactado. Primeiramente, foi aplicado uma carga de 5 toneladas por 1 minuto, em seguida aumentou-se para 7 toneladas por 1 minuto e por fim atingiu-se 12 toneladas por mais 3 minutos para estabilização da carga (CONSTANTINO, 2021). Foi utilizado como desmoldante o etilenoglicol. A figura 24 mostra o aspecto do compactado verde.

Figura 24 – Compactado verde.

Fonte: O Autor (2023).

3.4 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS CONFORMADOS

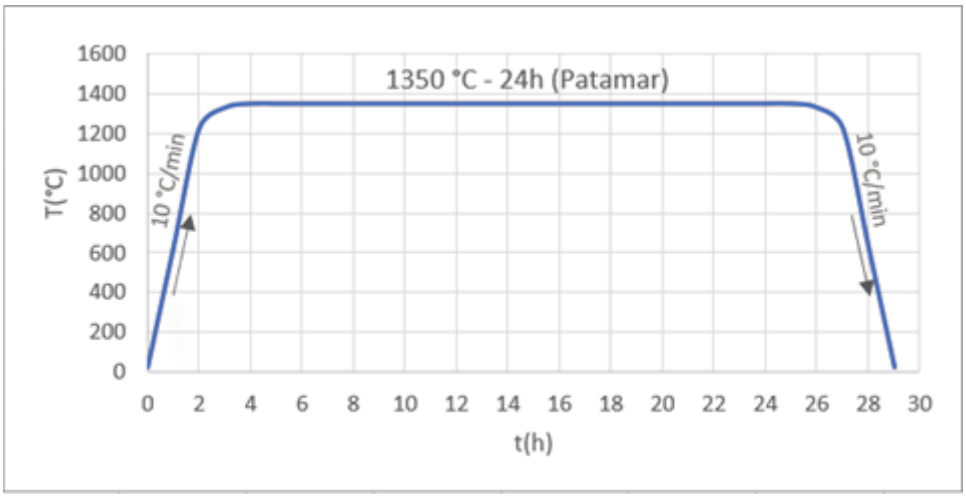
A etapa de sinterização por fase solida almejou conceder aos compactados verdes, resistência mecânica, redução de porosidade e densificação. Para tanto, os pós conformados foram submetidos a um tratamento térmico, realizado em um forno do tipo mufla da marca Jung, modelo 0614, mostrado na figura 25.

Figura 25 – Forno tipo mufla.

Fonte: O Autor (2023).

O processo de sinterização foi realizado com atmosfera ambiente, a uma temperatura de 1350 °C, durante 24h, a taxa de elevação de temperatura constante, de 10 °C/min. Uma vez iniciado o ciclo térmico, as peças só foram retiradas do forno quando o mesmo marcava 40 °C, assim, as peças atingiram o equilíbrio térmico com o ambiente, fora do forno. A figura 26 mostra o ciclo térmico utilizado.

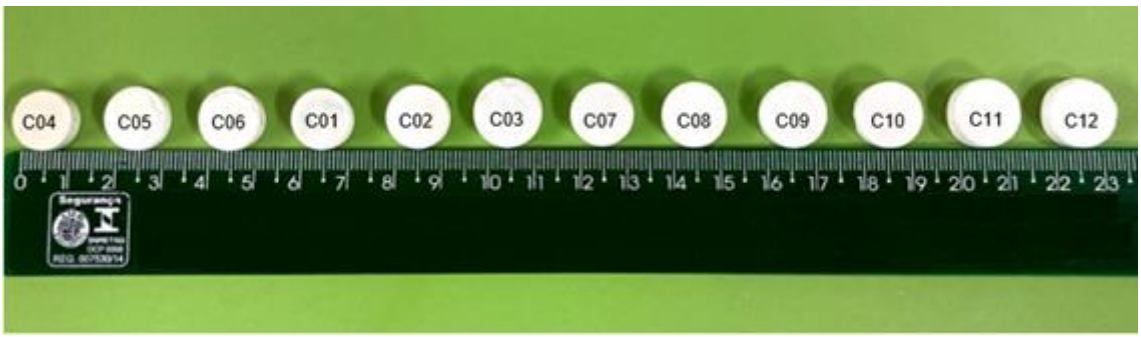
Figura 26 – Tratamento térmico de sinterização.



Fonte: O Autor (2023).

Após o tratamento térmico de sinterização as pastilhas sinterizadas foram avaliadas visualmente e em seguida foram escolhidas as que apresentavam melhor aspecto visual. A figura 27 mostra a diferença de tamanho entre as doze composições.

Figura 27 – Corpos de prova sinterizados.



Fonte: O Autor (2023).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Análise de Tamanho de Partículas

O tamanho, a forma e a distribuição de tamanhos das partículas são variáveis que exercem influência sobre o processo de densificação e formação da microestrutura do compósito cerâmico durante a sinterização, e por conseguinte, são responsáveis pelas propriedades finais da peça sinterizada (BARACHO, 2018). Portanto a determinação do tamanho de partículas é uma etapa crítica em todos os processos que em algum momento envolvam materiais particulados.

Dentre os diversos equipamentos e métodos para a análise de tamanhos de partículas, os quais têm seu modo de funcionamento, análise e exposição de resultados baseados princípios físicos diferentes, o método escolhido para esta pesquisa foi o da difração de raio laser, que mede as distribuições de tamanho das partículas pela medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra (CHRISTOFOLETTI; MORENO, 2017).

Na análise foi utilizado o equipamento, para análise de tamanho e distribuição de tamanho dos pós, Malvern Mastersizer 2000 MU, figura 28, que utiliza a teoria Mie de espalhamento da luz para calcular a distribuição de tamanho de partículas, com base no modelo esfera de volume equivalente.

Figura 28 – Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM.

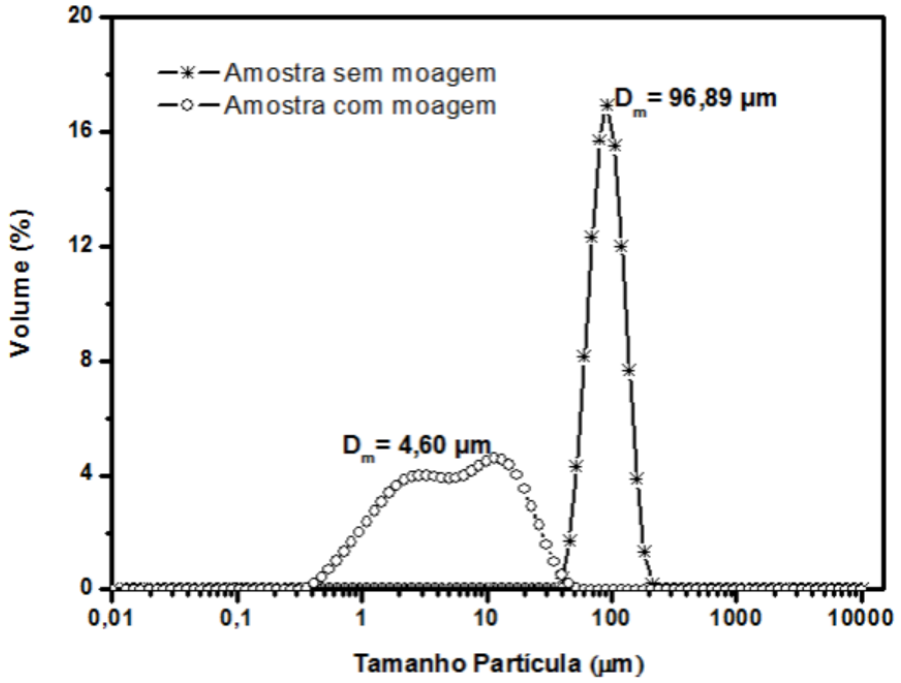
Fonte: Rêgo (2012).

Foi utilizada amostra com massa de aproximadamente 1 g. As medidas foram realizadas utilizando-se o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D50 que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (Dm).

Os resultados obtidos por Rêgo (2012) para avaliar o efeito da cominuição dos pós ocorrida durante a moagem foi realizada a análise granulométrica antes e após 24 horas de moagem para avaliar o tamanho de partículas da amostra de alumina e titânia sem adição do óxido de lantânio, foram utilizados como base para esta pesquisa, uma vez que, utilizou-se exatamente os mesmo pós já analisados na pesquisa supracitada.

As curvas de distribuição granulométrica obtidas estão demonstradas na figura 29. A partir de tais curvas foi obtido o parâmetro D_{50} que se relaciona com a mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio das partículas (D_m) (RÊGO, 2012).

Figura 29 – Distribuição granulométrica para Al_2O_3 padrão antes e depois da moagem.



Fonte: Rêgo (2012).

Da figura 29 vemos que a indicação de que o diâmetro médio de partícula (D_m ~ 5 µm) obtido após 24 horas de moagem é adequado para sinterização das

pastilhas, uma vez que, dessa maneira foi possível obter um grão menor e mais homogêneo do particulado, proveniente da moagem, gerando assim uma distribuição granulométrica bimodal, com distribuição de partículas diferentes da condição anterior a moagem melhorando a sinterização devido ao aumento da superfície de contato entre as partículas da amostra (ARAÚJO, 2015; RÊGO, 2012).

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. As curvas de variação de massa em função da temperatura, ou tempo de aquecimento, permitem obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; IONASHIRO, 2004).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que mede mudanças físicas ou químicas de uma determinada substância quando submetida a um fluxo de calor constante. A variação física ou química da amostra em função da temperatura é detectada pela medida da diferença de temperatura (ΔT) no DTA. A partir dessas técnicas é possível determinar por exemplo, temperatura de fusão, temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea, cristalização, oxidação, decomposição, entre outras (CONSTANTINO, 2021; IONASHIRO, 2004).

O instrumento básico da termogravimetria é uma termobalança de precisão, forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo, termopares, um programador de temperatura, um sistema de fluxo de gás e um computador para aquisição de dados. Os parâmetros experimentais incluem taxa de aquecimento, atmosfera (N_2 ou O_3), vazão de gás, geometria do suporte de amostras e do forno, quantidade de amostra, granulometria, forma cristalina, composição do cadinho e o calor de reação envolvido (BARACHO, 2018; FRIES; HASS; PEREIRA, 2012).

Os ensaios foram realizados no laboratório BSTR – DQF – UFPE utilizando-se um analisador térmico marca Shimadzu, modelo DTG-60, tal equipamento realiza análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (DTA) simultaneamente. Inicialmente, os cadinhos e as amostras foram pesados, cada

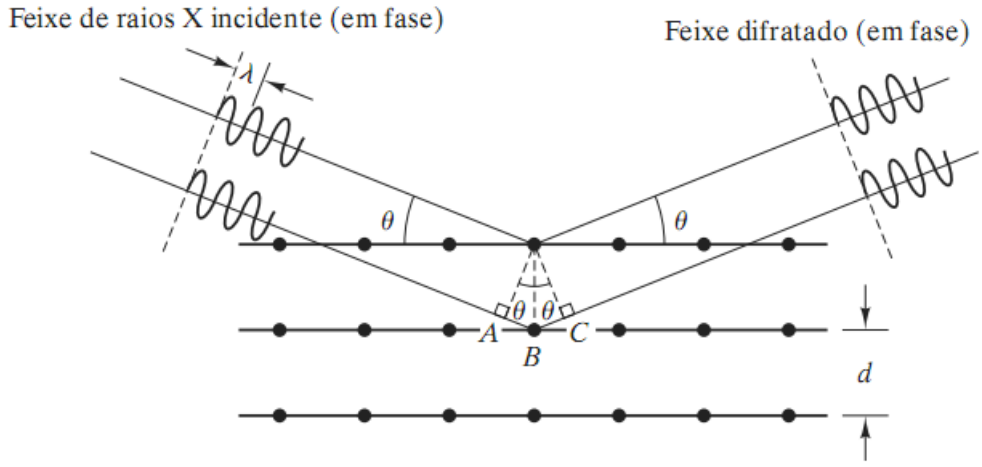
amostra com massa inicial entre 10 mg e 16 mg. Os experimentos foram conduzidos numa faixa de temperatura de 23 °C a 1000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, utilizando um cadinho de alumina e atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de 100ml/min.

3.5.3 Difração de Raios-X

O fenômeno da difração é resultante da interferência entre ondas, onde, por exemplo, um feixe de raios X interage com um cristal e dessa interação uma pequena parte do feixe incidente emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda, porém numa direção diferente (RODRIGUES, 2005).

No ensaio de difração por raios X, a radiação que incide na amostra tem o comprimento de onda da ordem do espaçamento dos átomos do reticulo cristalino, ocorre interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. Assim, para que ocorra a interferência construtiva, a distância extra percorrida por cada feixe deve ser um múltiplo inteiro de λ, isto é, satisfaça a lei de Bragg, a figura 30 demonstra essa dinâmica (PADILHA, 2000).

Figura 30 – Esquema da Lei de Bragg.



Fonte: Shackelford (2008).

Para que haja interferência construtiva:

$$\overline{ABC} = n\lambda$$ Equação 12

Onde:

- n é um número inteiro (ordem de difração);

- λ é o comprimento de onda da radiação.

Das relações demonstradas na figura 30, e se utilizando da equação 12, teremos explicita a lei de Bragg:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin\theta \qquad \text{Equação 13}$$

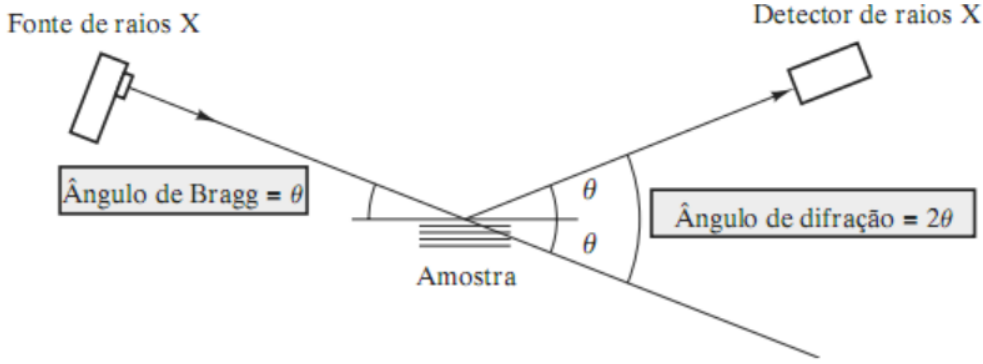
$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \text{Equação 14}$$

Onde:

- d é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes, e é uma função direta dos índices de Miller para o plano, *hkl*;

- θ é o ângulo de espalhamento de Bragg conforme definido na figura 31.

Figura 31 – Relação entre ângulo de Bragg e ângulo de difração medido experimentalmente.



Fonte: Shackelford (2008).

A estrutura cristalina e os parâmetros de rede dos óxidos utilizados nesta pesquisa foram determinados através da técnica de difratometria de raios X. A radiação que incide na amostra promove fenômenos de difração, espalhamento e fluorescência, assim a técnica utiliza apenas as radiações difratadas, e devem ser eliminadas as interferências dos demais que podem promover ruídos no difratograma, para tal são aplicadas fendas, máscaras e monocromadores (GOBBO, 2009).

A caracterização das amostras sinterizadas foi feita antes e após imersão em petróleo, e para isso foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 700, representado na figura 32, com radiação de Cu-Kα e comprimento de onda λ=1.5405 Å, num ângulo de varredura de 10 < 2θ < 80°, com velocidade de varredura de 1 °/min, realizado no INTM – UFPE.

Figura 32 – Difratometro usado na pesquisa.

Fonte: O Autor (2023).

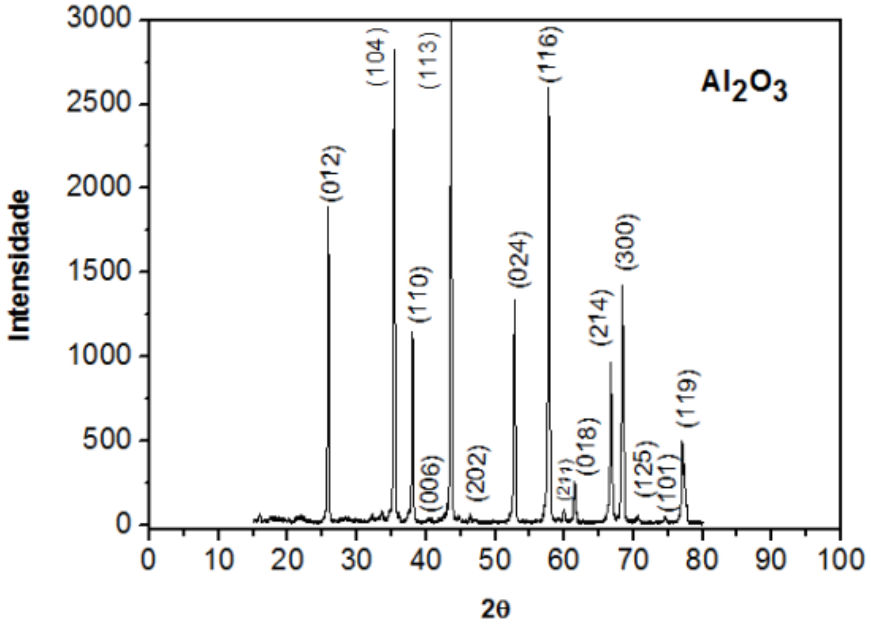
A análise das fases presentes na amostras e a análise qualitativa foram realizadas a partir de gráficos elaborados no *software OriginPro* versão 8.5.0 SR1, da *OriginLab Corporation*, comparando-se com as fichas cristalográficas dos elementos a serem investigados. A caracterização das fases presentes foi feita utilizando-se as fichas do banco de dados da *Crystallography Open Database* – COD.

O padrão de difração de raios X dos mesmos óxidos básicos foi retirado da literatura, de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, representados nas figuras 33 a 35, mostra os picos de difração característicos de cada um dos óxidos utilizados na formação dos compósitos Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3.

A figura 33 exibe o difratograma referente à amostra de alumina utilizada, no qual é possível observar as duas fases, α-Al2O3 e γ-Al2O3, nos planos em (012),

(104), (110), (113), (024) (116), (211), (300), (119) e (202), (018), (214), respectivamente. Os seus picos foram indexados conforme padrões obtidos na literatura e em trabalhos anteriores (GOMES, 2021; GRAŽULIS *et al.*, 2012).

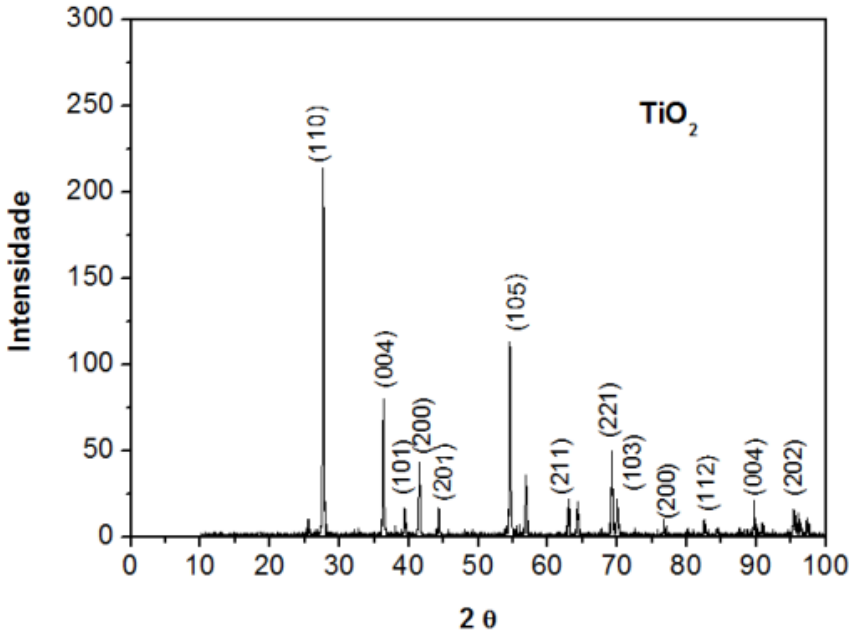
Figura 33 – Difratograma Al_2O_3.



Fonte: Gomes (2021).

Na figura 34 temos o difratograma referente à amostra de óxido e titânio utilizado, onde os picos característicos da anatase (105), (211) e (221), fase rutilo (110), (101), (200) e (112) e bruquita (004), (201) e (105) são indexados. O sinal de maior intensidade é o do rutilo, 2θ = 27,9º que corresponde ao plano (110) (GRAŽULIS *et al.*, 2012; MERKYS *et al.*, 2016; SOUSA, 2018).

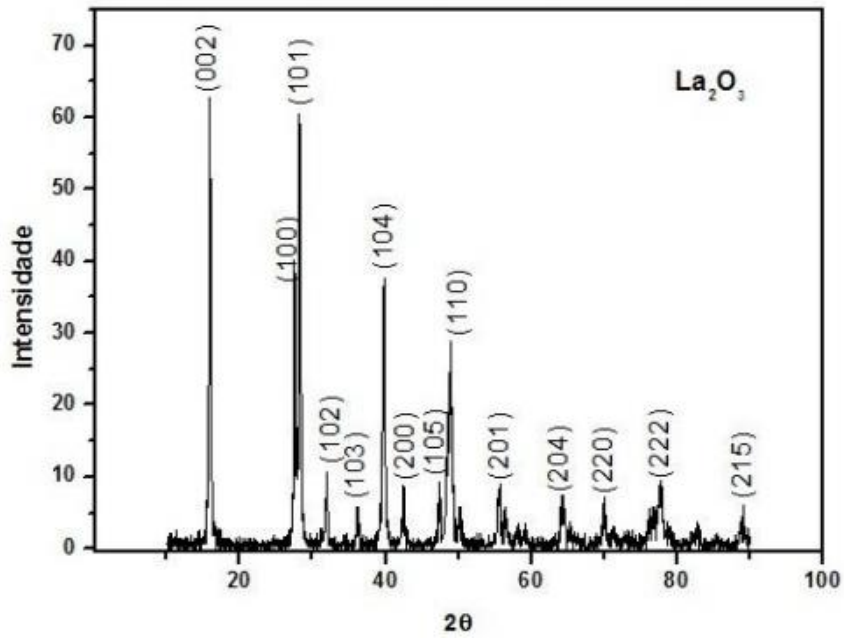
Figura 34 – Difratograma TiO_2.



Fonte: Sousa (2018).

Já a figura 35, mostra os picos característicos da lantânia, 2θ = 16°, 27°, 28°, 30°, 39°, 47°, 49°, 52°, 55°, 63°, 72° e 76° comparando-se com as cartas cristalográficas já difundidas desses materiais (GOMES, 2021; GRAŽULIS *et al.*, 2012; RÊGO, 2012).

Figura 35 – Difratograma La_2O_3.



Fonte: Rêgo (2012).

3.5.4 Densidade Relativa

As propriedades físicas de uma substancia podem ser intensivas ou extensivas. A saber, as propriedades intensivas não dependem da quantidade da amostra, já as extensivas dependem da quantidade de material. A densidade de uma substância é dita como uma propriedade intensiva, que é obtida pela razão entre duas propriedades extensivas (SAMPAIO; SILVA, 2007).

Uma das técnicas utilizadas para medir a densidade de sólidos é o método do picnômetro. Com essa técnica foi possível encontrar a densidade aparente dos corpos de prova. Densidade aparente considera o volume total da amostra, inclusive o espaço vazio entre os grãos que a compõem. Um picnômetro consiste, basicamente, em um balão de vidro com fundo chato, de volume invariável, equipado com uma rolha também de vidro muito bem esmerilhada, através da qual passa um canal capilar, conforme ilustrado na figura 36.

Figura 36 – Picnômetro Hubbard-Carmick 25 ml.

Fonte: O Autor (2023).

Para a determinação da densidade dos corpos sinterizados, utilizou-se um picnômetro de 25 ml com água destilada e uma balança analítica (MARCONI, modelo FA2014N) com precisão de quatro casas decimais.

As amostras sinterizadas foram colocadas em uma estufa de secagem (QUIMIS, modelo MTCROPR), por 24 horas, para retirada da umidade e ou ar

presos nos poros, e após isso, é deixada em um dessecador de sílica para resfriar até a temperatura ambiente. Na sequência, as amostras foram imersas em água destilada durante 24 horas, em seguida deixadas por mais 30 minutos em água fervente para o preenchimento dos poros e depois deixadas em água destilada à temperatura ambiente até atingir o equilíbrio térmico (DNER, 1994).

A densidade foi obtida de acordo com a equação 15, utilizando o método do picnômetro:

$$D_t = \frac{P_2 - P_1}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)}$$ Equação 15

Onde:

- P_1 é o peso do picnômetro vazio e seco, em gramas;

- P_2 é o peso do picnômetro mais amostra, em gramas;

- P_3 é o peso do picnômetro mais amostra, mais água destilada, em gramas;

- P_4 é o peso do picnômetro mais água destilada, em gramas.

O valor da densidade real deverá ser referido à água à temperatura de 20 °C, calculado do valor referido à água à temperatura, conforme a equação 16:

$$D_{20} = k_{20} D_t$$ Equação 16

Onde:

- D_{20} é a densidade real a 20 °C, em g/cm³;

- D_t é a densidade real na temperatura do ensaio, que foi 25 °C, em g/cm³.

- k_{20}, razão entre a densidade relativa da água à temperatura do ensaio (25 °C) e a densidade relativa da água a 20 °C, o valor do fator de correção k_{20} será tomado como 0,9989. (DNER, 1994).

3.5.5 Microdureza Vickers (MHV)

A figura 37 mostra a máquina usada para a realização do ensaio de dureza e microdureza Vickers. Neste ensaio, é utilizado um penetrador de diamante de base piramidal, com ângulo de 136° entre as faces opostas, e pode ser conduzido como

um teste de macro ou microdureza. Os testes de microdureza são adequados para materiais que podem ter uma superfície com dureza maior que o resto do volume, materiais em que diferentes áreas apresentam diferentes níveis de dureza ou amostras que não são planas macroscopicamente (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011).

Figura 37 – Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº0021.

Fonte: O Autor (2023).

No ensaio de dureza Vickers o penetrador é comprimido contra a peça a ser ensaiada, por uma força pré-determinada. A compressão ocorre com uma carga e tempo de aplicação da força programados previamente. Após a remoção da força, medem-se as diagonais da impressão e o número de dureza Vickers é calculado conforme equação 17 (TOURINHO, 2013).

$$HV = \frac{1{,}8544\ F}{\bar{d}^2} \qquad \text{Equação 17}$$

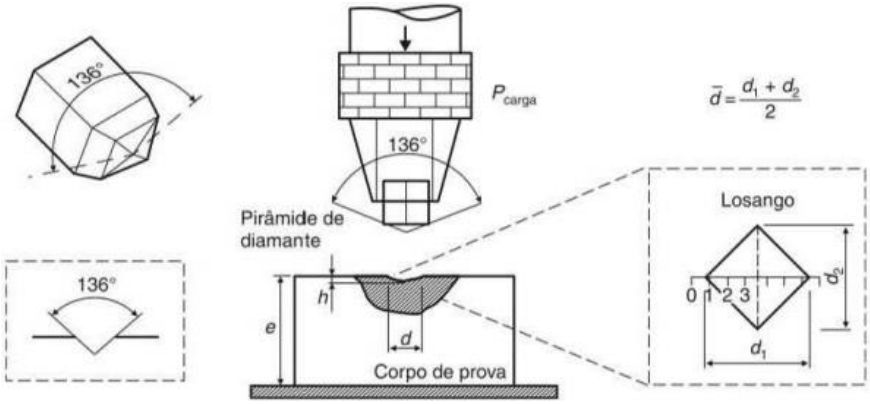
Onde:

- HV é a dureza Vickers, em N/mm² ou Kgf/mm²;

- F é a carga utilizada, N ou Kgf;

- $\bar{d}$ é média das diagonais do losango da impressão, figura 38, em mm (SOUZA, 1982).

Figura 38 – Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers, penetrador, processo e endentação na peça.



Fonte: Garcia; Alvares Spim (2000).

A microdureza Vickers das amostras sinterizadas foi realizada utilizando um Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021, com carga de 1 kg, durante 10 segundos, com lente de 10x de aumento. Foram feitas doze endentações, descartando-se as duas mais discrepantes. A microdureza foi obtida pela média das dez medições restantes.

3.5.6 Microscopia Ótica

Para a visualização da superfície é necessário a preparação prévia da mesma, por isso deve-se proceder com o lixamento e polimento até que se atinja um acabamento espelhado e liso da superfície a ser estudada.

As pastilhas cerâmicas, após sinterização, foram lixadas a seco, realizado com o auxílio de uma politriz (Arotec, modelo APL4) e com lixas de granulometria #220, #360, #400, #500, #600 e #1000, onde a cada mudança de lixa rotacionava-se a peça em 90° com relação à posição da lixa anterior, desse modo preparou-se a amostra para a análise no microscópio óptico. A obtenção de imagens pela

microscopia óptica foi obtida através de um microscópio óptico Olympus, modelo BX51M, mostrado na figura 39, pertencente ao INTM-UFPE.

Figura 39 – Microscópio ótico usado na pesquisa.

Fonte: O Autor (2023).

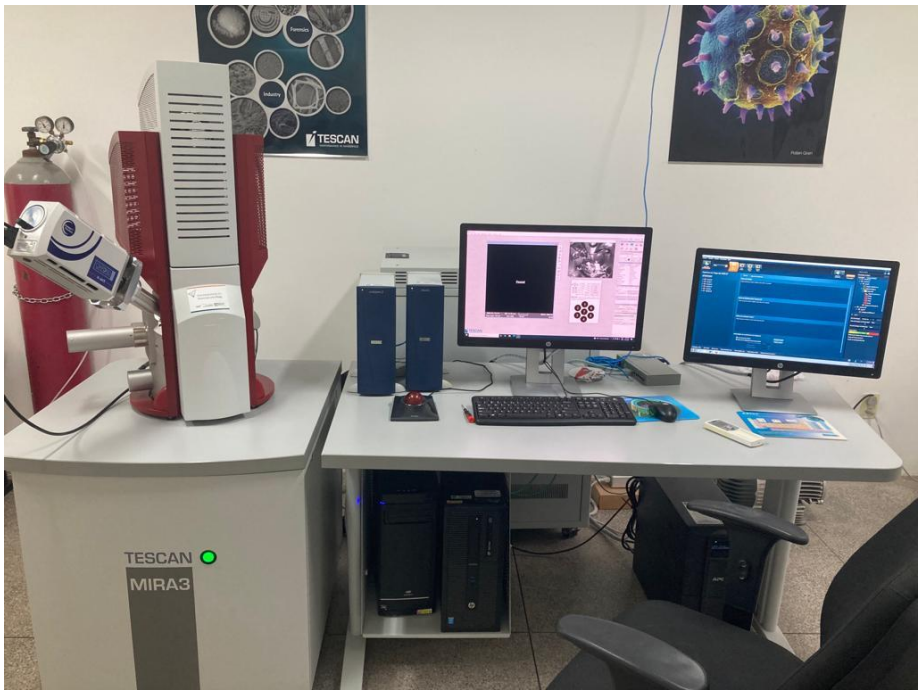
As imagens de MO foram obtidas em dois campos para cada amostra, cada campo com aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x. Com a microscopia óptica pode-se verificar particularidades da superfície dos corpos de provas, como corrosão, fissuras, defeitos, dentre outras indicações.

3.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura, alguns sinais captados se mostram mais interessantes para a formação da imagem, são eles: os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, 2005).

A figura 40 mostra o MEV, onde os corpos de prova sinterizados foram observados em um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Mira 3, no Laboratório de Microscopia Eletrônica – INTM – UFPE. Os parâmetros usados foram: detector de BSE, tensão de 15 kV e distância focal de aproximadamente 15 mm. As magnificações foram de 3.000 e 40.000 vezes.

Figura 40 – Microscópio eletrônico de varredura TESCAN Mira3.



Fonte: O Autor (2023).

Por se tratar de amostras não condutoras, as mesmas precisaram ser metalizadas, recobertas, com uma fina camada de material condutor, no caso em questão, com ouro e paládio. As amostras foram metalizadas em um evaporador da marca Quorum, modelo SC7620, do INTM, figura 41.

Figura 41 – Unidade de recobrimento.

Fonte: O Autor (2023).

3.5.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O análise de EDS é realizada por um dispositivo de estado sólido, durante o processo do MEV, que é capaz de detectar e converter a energia dos raios-X em cargas elétrica. Tais cargas quando processadas identificam a energia dos raios-X e consequentemente seus elementos (MALISKA, 2005). Desta forma, a análise por EDS fornece uma investigação qualitativa e semiquantitativa a respeito da distribuição dos elementos químicos na superfície analisada da amostra, uma vez que, possibilita determinar a composição química via emissão de raios-x característicos (SOUSA, 2018).

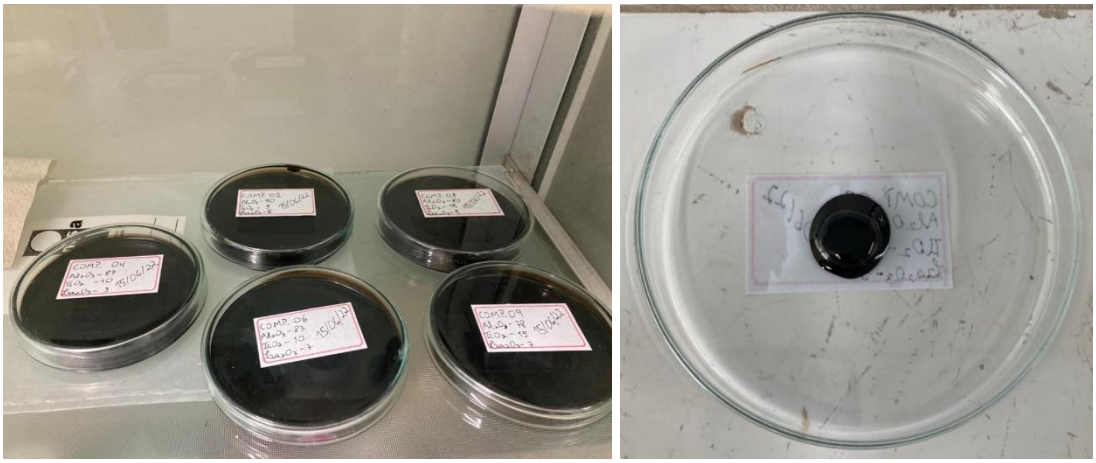
Esta análise foi realizada com EDS acoplado ao mesmo microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Mira 3, utilizado para estudar as microestruturas das cerâmicas sinterizadas.

3.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU

As pastilhas escolhidas dentre as sinterizadas, foram as que mantiveram sua integridade nas etapas de lixamento e polimento e, ainda, obtiveram uma dureza considerada satisfatória, isto é, não foram muito duras (possivelmente menos tenazes) e nem as com as menores durezas (menor densificação). A não escolha das pastilhas com menores durezas foi corroborada através do ensaio de densidade, uma vez que as menos duras, foram também as menos densas e mais porosas, não sendo indicadas para o uso como revestimento cerâmico, já que a camada de revestimento deve ter baixa permeabilidade, propriedades físicas adequadas às solicitações, ser sem emendas, possuir remota ocorrência de trincas ou fissuras e não permitir infiltrações (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

As composições escolhidas foram submergidas, totalmente, em petróleo cru, vindo de pontos de exploração terrestre no estado do Rio Grande do Norte. A caracterização física e química do óleo usado na pesquisa foi apresentada na tabela 7. Na figura 42 vemos as amostras selecionadas em placas de Petri preenchidas com petróleo cru de terra do Rio Grande do Norte, e acondicionadas em armário vitrine pelo período de 120 dias.

Figura 42 – (a) Amostras selecionadas imersas em petróleo cru de terra; (b) Exemplo de amostra quando foi retirada da imersão após 120 dias.



(a) (b)

Fonte: O Autor (2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

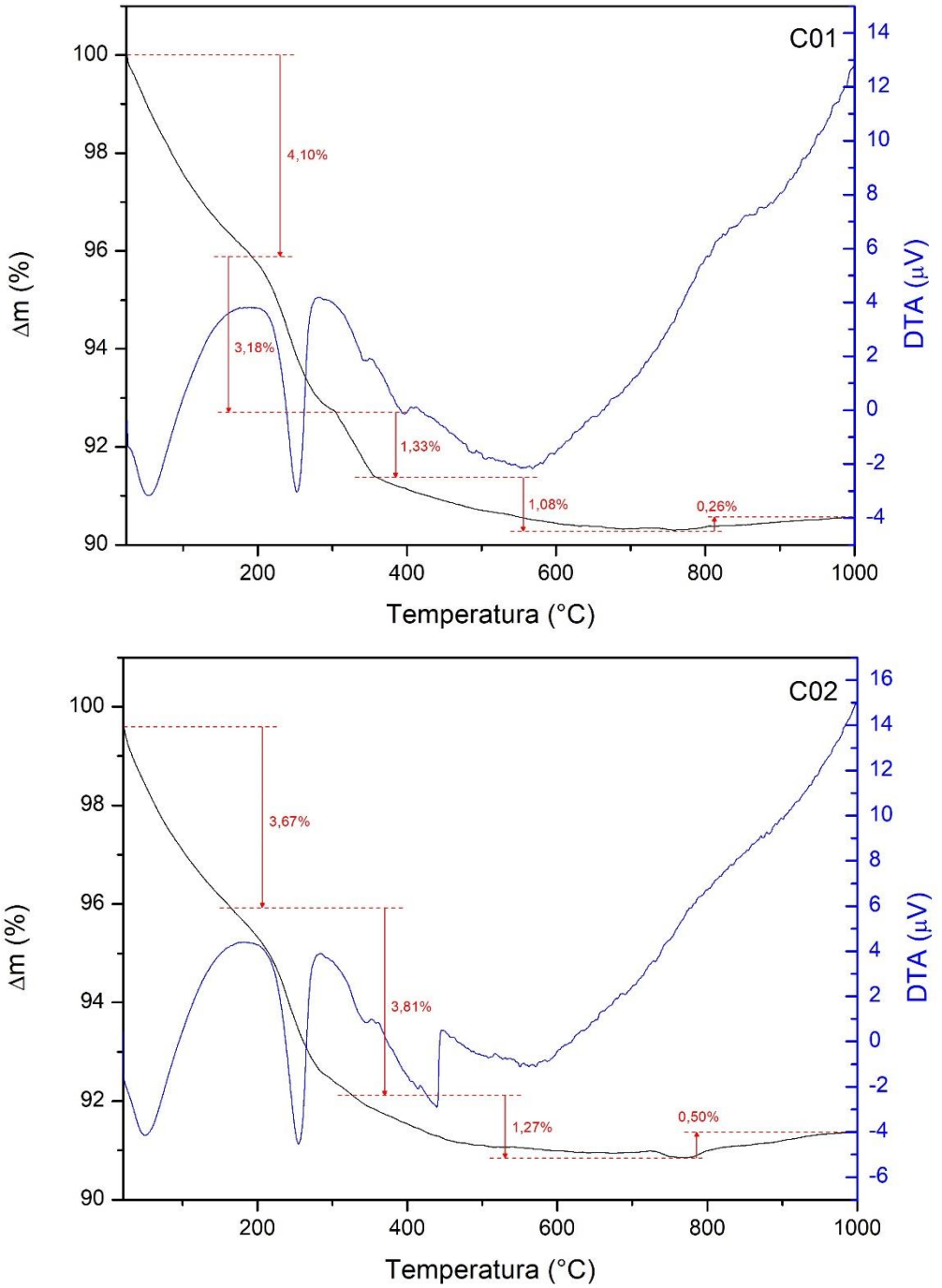
4.1 ANÁLISE TÉRMICA DOS PÓS CERÂMICOS

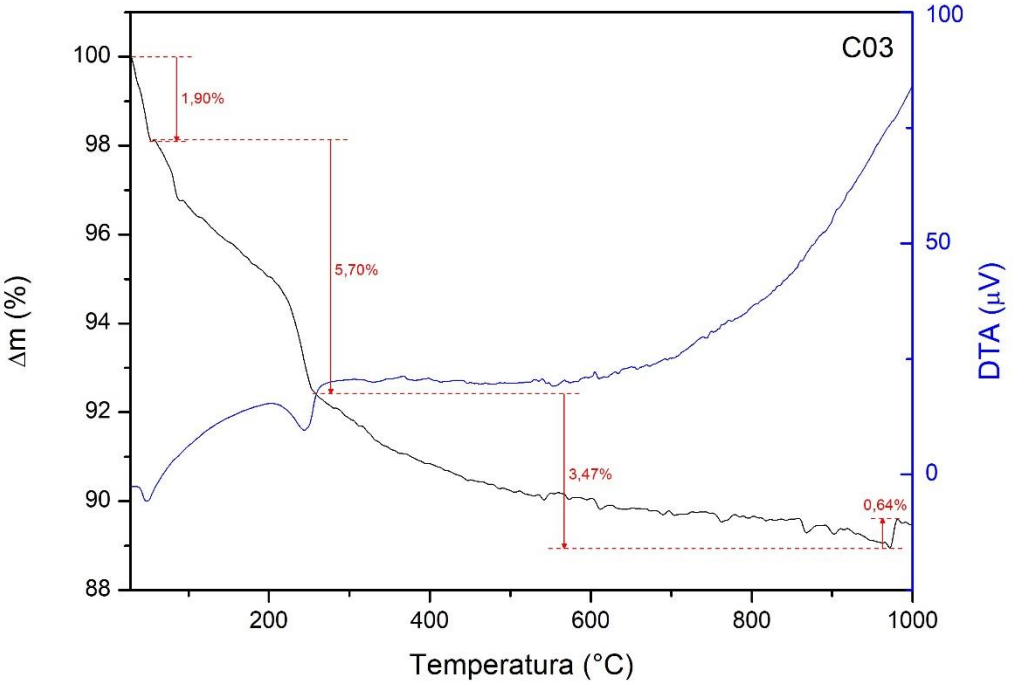
A análise termogravimétrica foi realizada no pós moídos e homogeneizados antes da compactação e sinterização. Com o intuito de observar o comportamento dos pós quando submetidas ao processo de sinterização, bem como o efeito da temperatura na variação de massa dos compósitos cerâmicos.

Na figura 43, para as amostras C01 e C02, observam-se picos três picos endotérmicos, de 50 °C a 450 °C, onde se tem uma perda de massa acumulada de 8,61% e 7,48%, os dois primeiros picos estão associados a processos físicos de perda de água livre ou adsorvida na superfície das partículas, já o último pico está relacionado à evaporação e degradação térmica de solventes orgânicos, como os usados para limpeza das ferramentas e recipientes. Para temperaturas acima dos 800°C tem-se um aumento muito pequeno de massa devido a reação da superfície da amostra com os gases da atmosfera do forno, podendo-se considerar que há estabilidade térmica das composições.

Continuando na figura 43, a amostra C03 apresentou uma padrão de análise térmica diferente das demais do grupo que contém teor de 5% de TiO_2, apresentando um pico endotérmico, pequeno, abaixo dos 50 °C e outro próximo aos 250 °C, apresentando uma perda de massa acumulada até os 900 °C de 11,07% sem que houvesse mudanças significativas na curva DTA.

Figura 43 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3; C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3; C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3.

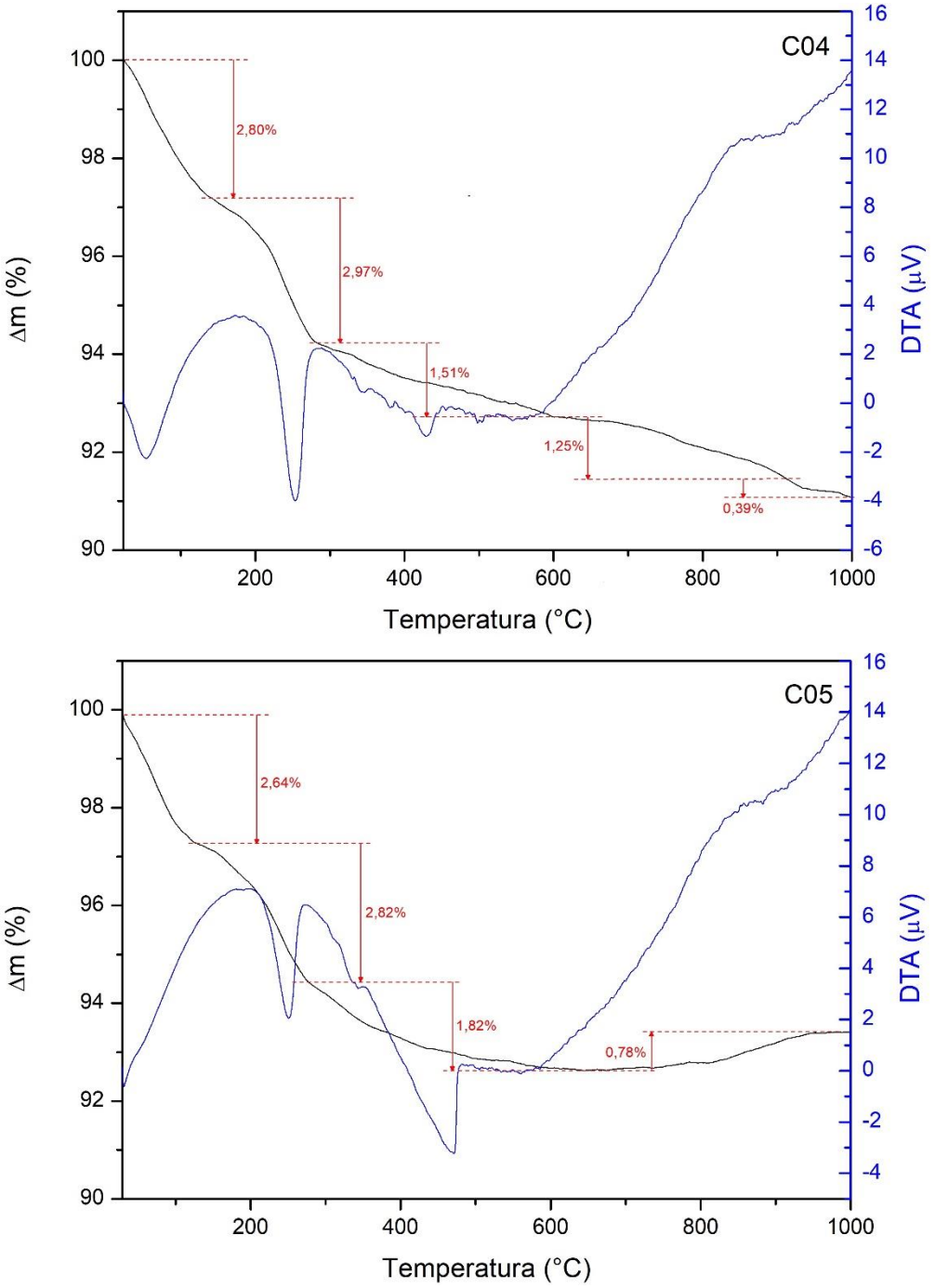


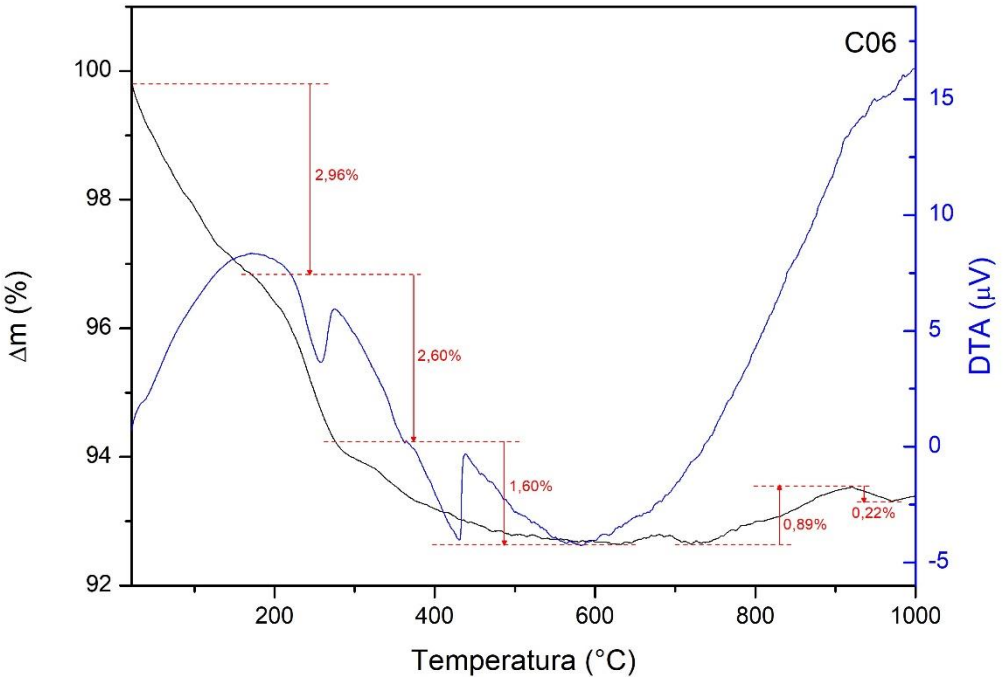


Fonte: O Autor (2023).

Para a amostra C04, figura 44, observam-se três picos endotérmicos, de 50 °C a 450 °C, apresentando uma perda de massa acumulada de 7,28%, os dois primeiro picos estão associados a processos físicos de perda de água livre ou adsorvida na superfície das partículas, já o último pico está relacionado à evaporação e degradação térmica de solventes orgânicos, como os usados para limpeza das ferramentas e recipientes. Para temperaturas acima de 700 °C tem-se uma perda de massa, de 1,64%, pode-se atribuir isto a perdas de oxigênios e rearranjos nas estruturas dos materiais para a obtenção dos óxidos mistos (LOPES, 2022). Ainda na figura 44, para as amostras C05 e C06, observam-se picos dois picos endotérmicos, de 200 °C a 460 °C, apresentando uma perda de massa acumulada de, 7,28% e 7,16%, o primeiro pico está associado a processos físicos de perda de água livre ou adsorvida na superfície das partículas, já o segundo pico está relacionado à evaporação e degradação térmica de solventes orgânicos, como os usados para limpeza das ferramentas e recipientes. Para temperaturas acima dos 600°C tem-se um pequeno aumento de massa devido a reação da superfície da amostra com os gases da atmosfera do forno.

Figura 44 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3; C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3; C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3.

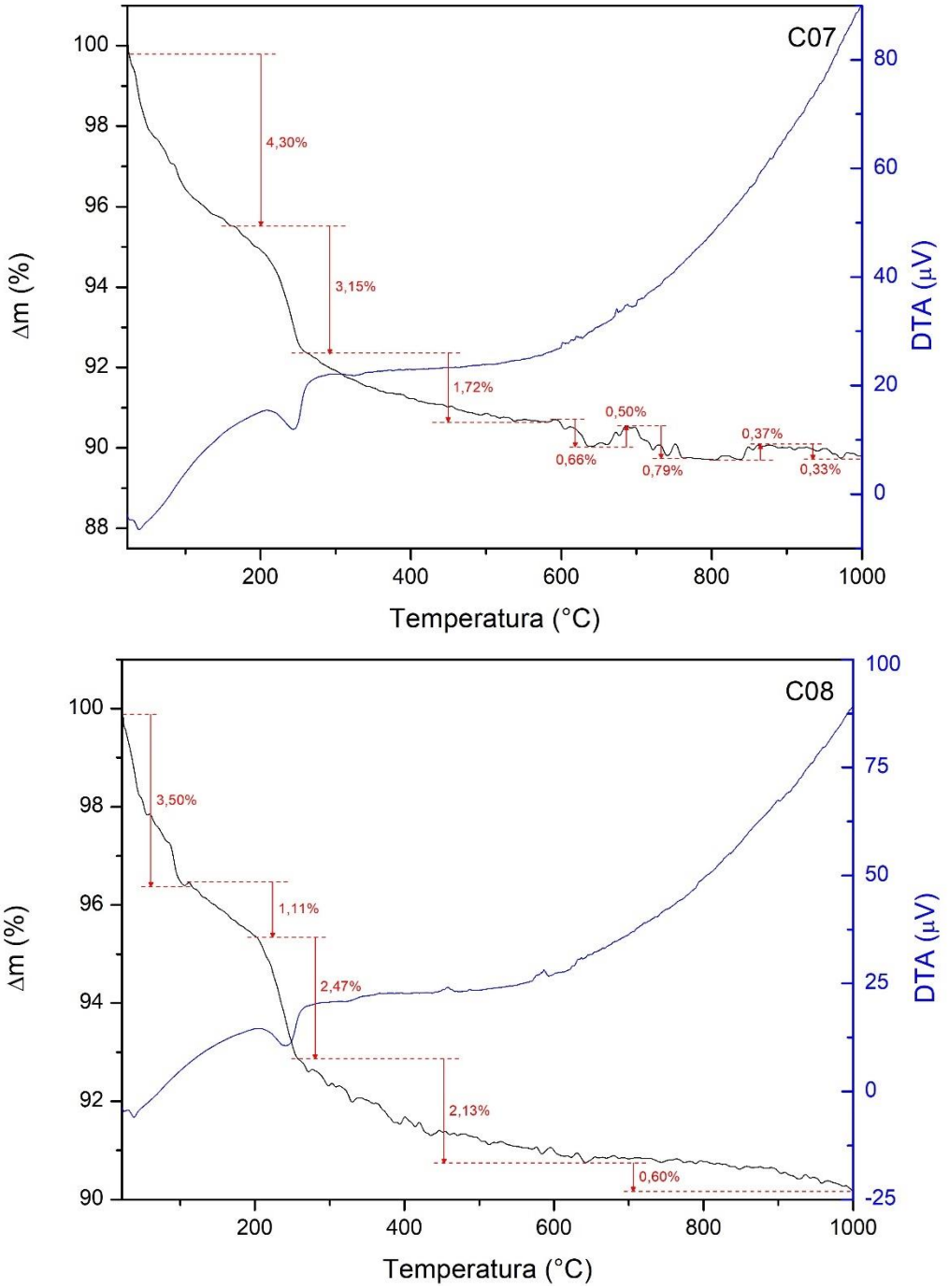


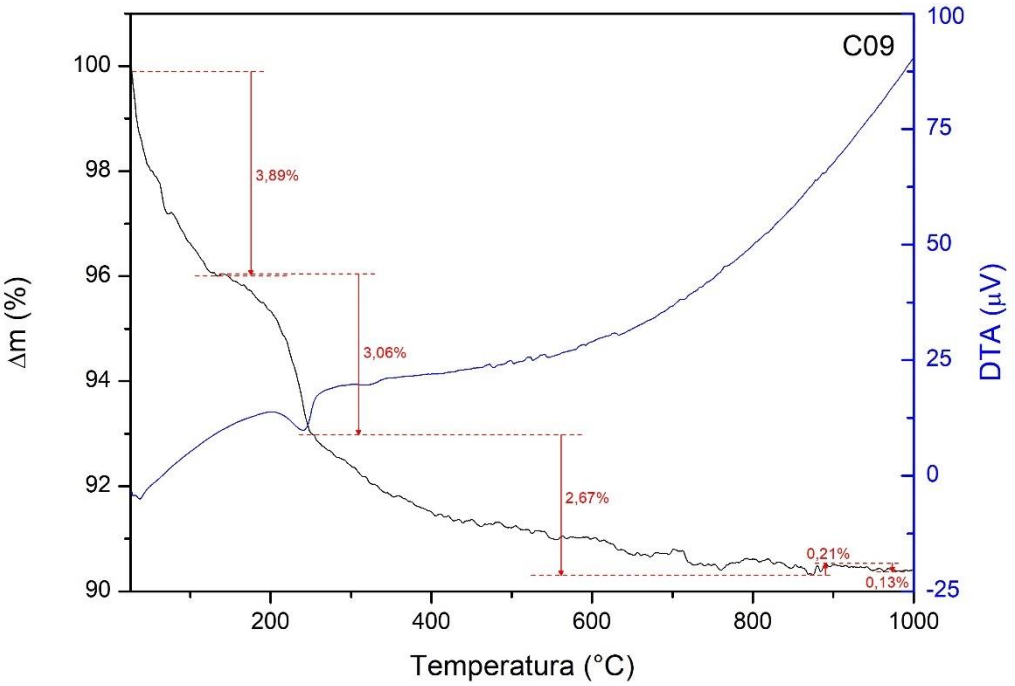


Fonte: O Autor (2023).

As figuras 45 e 46 representam os pós com teores de 15% e 20% de TiO_2, respectivamente, as amostras apresentaram um padrão de análise térmica semelhante entre si, onde se tem um pico endotérmico, pequeno, abaixo dos 50 °C e outro próximo aos 260 °C sem mudanças significativas na curva DTA, demonstrando uma tendência de estabilização da curva TGA. Salienta-se também que, na faixa de temperatura dos 600 °C aos 900 °C tem-se uma perda de massa e a qual, pode ser atribuída a perdas de oxigênios e rearranjos nas estruturas dos materiais para a obtenção dos óxidos mistos, conforme se observa nos difratogramas dos compósitos cerâmicos (LOPES, 2022).

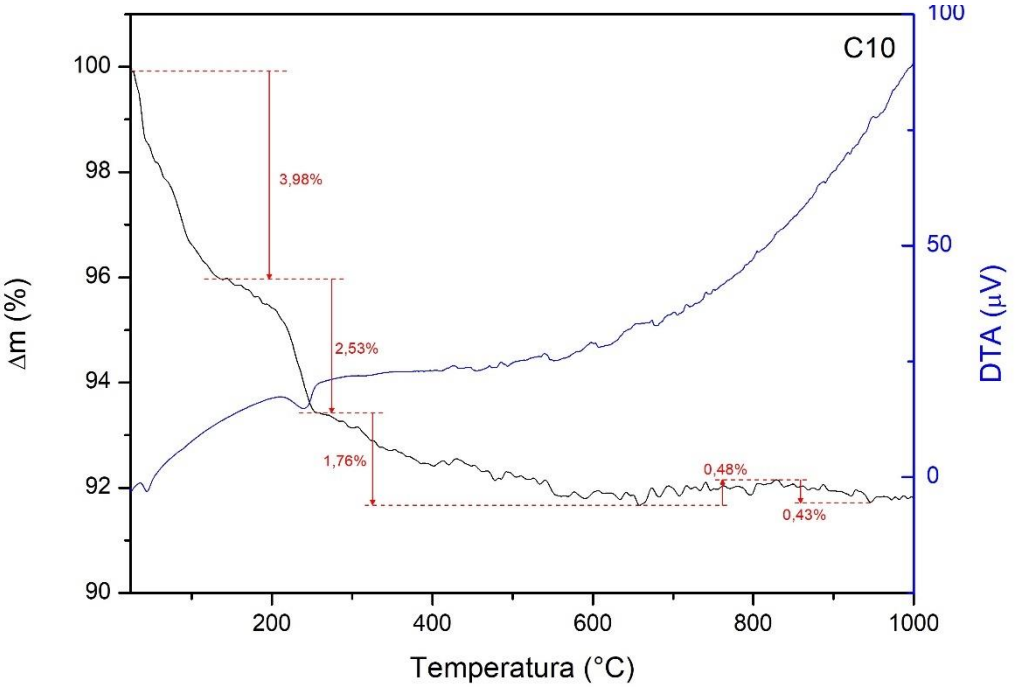
Figura 45 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3; C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3; C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3.

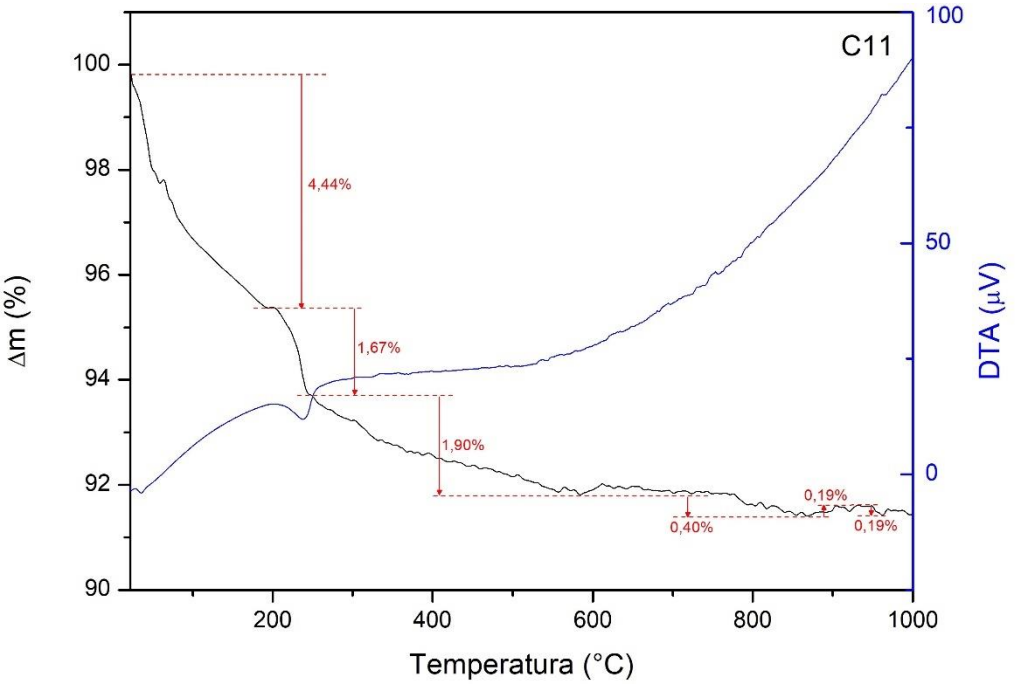


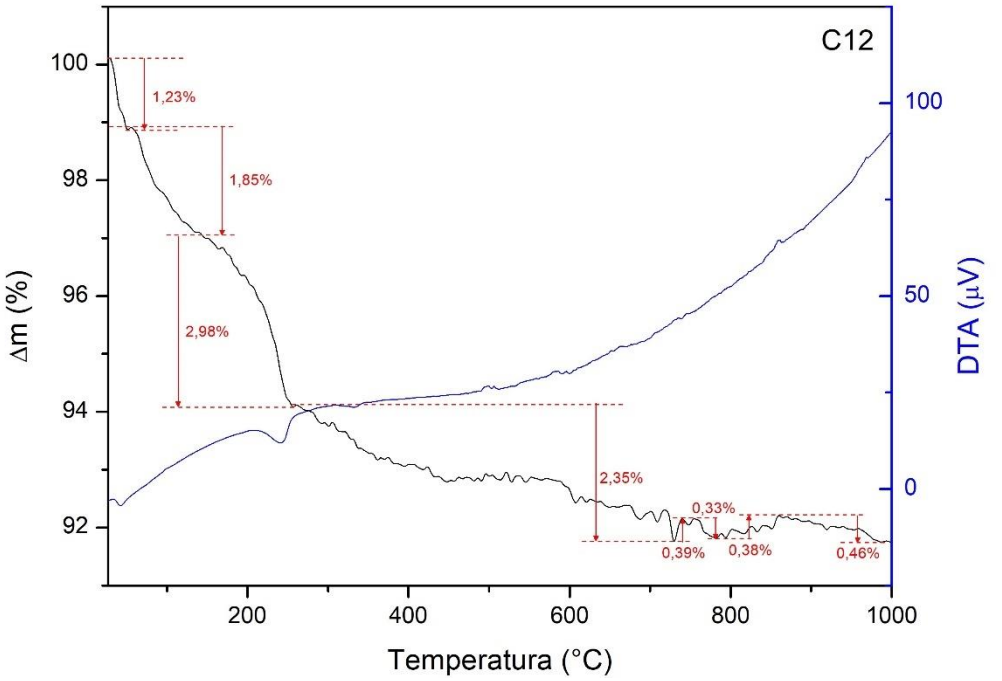


Fonte: O Autor (2023).

Figura 46 – Análises termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) dos pós moídos e homogeneizados, composições: C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3; C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3; C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3.







Fonte: O Autor (2023).

Na análise térmica temos que, para uma mesma faixa de temperatura, os diferentes tipos de composição variam não só com o teor dos óxidos precursores, mas também dependem de condições experimentais do processo. Uma vez que, as cinéticas e temperaturas de decomposição são diferentes na presença de água, gases atmosféricos, ou até mesmo do gás nitrogênio usado no ensaio. Como, por exemplo, segundo Da Costa (2005), uma ascensão endotérmica acima 1100 °C até

1400 °C está associada com a formação da fase $LaAlO_3$, fase esta que será visa, através do ensaio de DRX, algumas composições. Portanto, para a faixa de temperatura utilizada no ensaio, não se poderia afirmar a existência de um padrão de comportamento com relação ao teor de TiO_2 e La_2O_3.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS APÓS SINTERIZAÇÃO

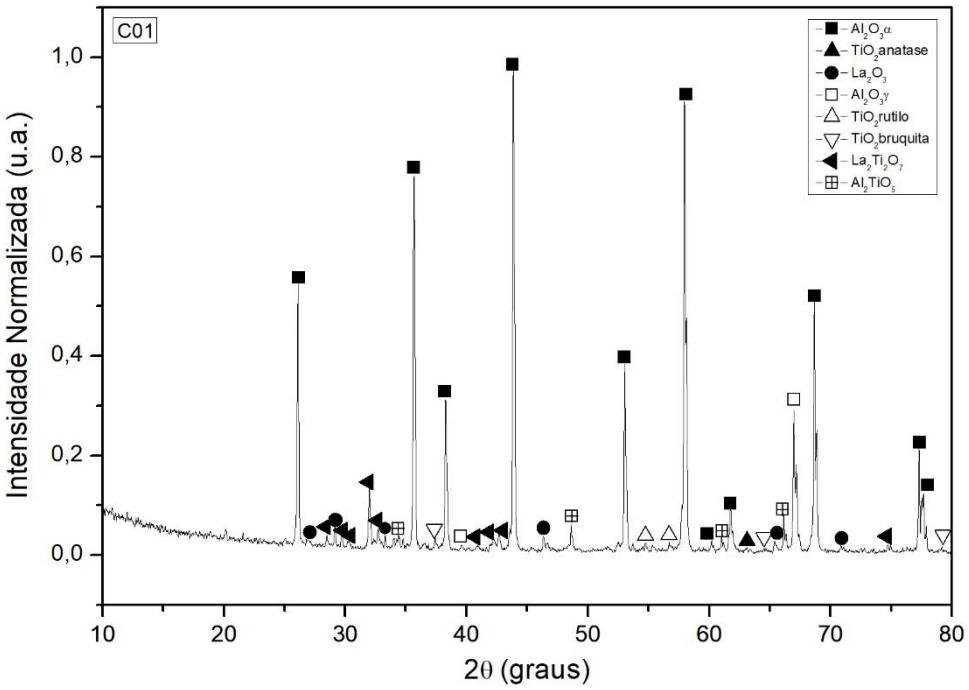
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As variações de porcentagens das cerâmicas Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3, após conformação e sinterização, foram analisadas por difração de raio-X para identificação das fases presentes. No diagrama mostrado abaixo, foram evidenciados campos de estabilidade de fases com mais uma fase coexistindo (SKAPIN; SUVOROV, 2002).

As figuras 47 a 58 apresentam os resultados de DRX para as amostras conformadas e sinterizadas a 1350 °C durante 24h. As fases dos óxidos precursores identificadas tiveram seus difratogramas comparados com os do banco de dados *Crystallography Open Database* (COD) e identificados.

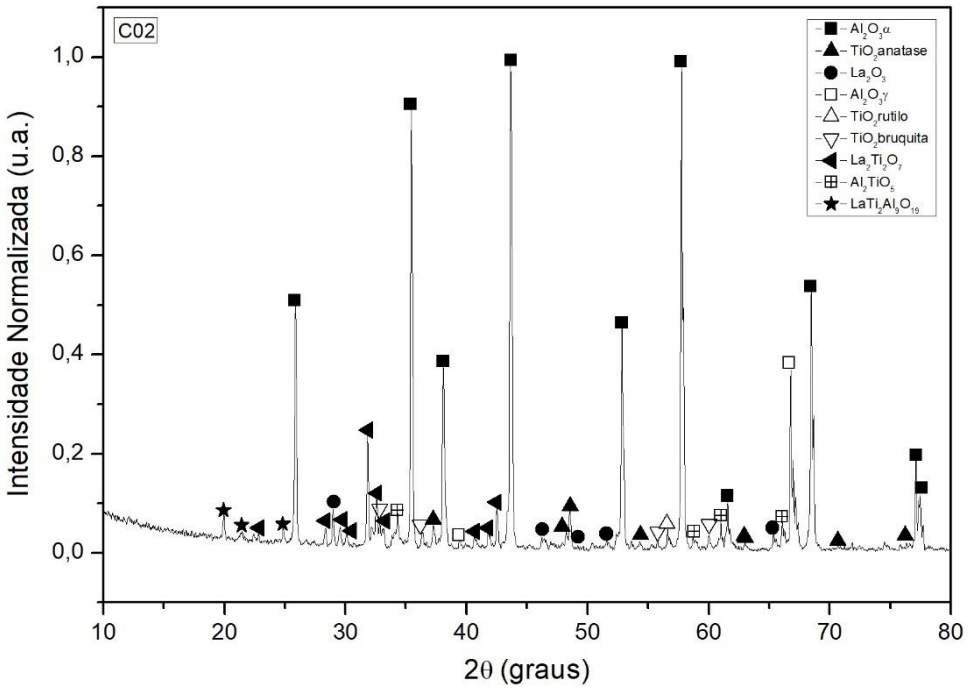
Conforme dito por Silva Aragão (2021), a titânia tem sido adicionada à alumina, resultando que, a adição de titânia, acima de uma concentração de 4% em peso, resulta na formação de tialita (Al_2TiO_5, titanato de alumínio), assim, uma das fases indexadas no difratograma foi o titanato de alumínio. As outras fases identificadas foram $LaAlO_3$, já citado no tópico de análises térmicas; do diagrama de fases, figura 19, e corroborado pela pesquisa de Bahanurddin (2020), o $LaAl_{11}O_{18}$ aparece quando o teor de La_2O_3 está entre 1% e 10%; outras fases indexadas foram $La_2Ti_2O_7$ (FREITAS, 2022) e $LaTi_2Al_9O_{19}$ (KASUNIČ *et al.*, 2011).

Figura 47 – Análise de DRX da amostra 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3.



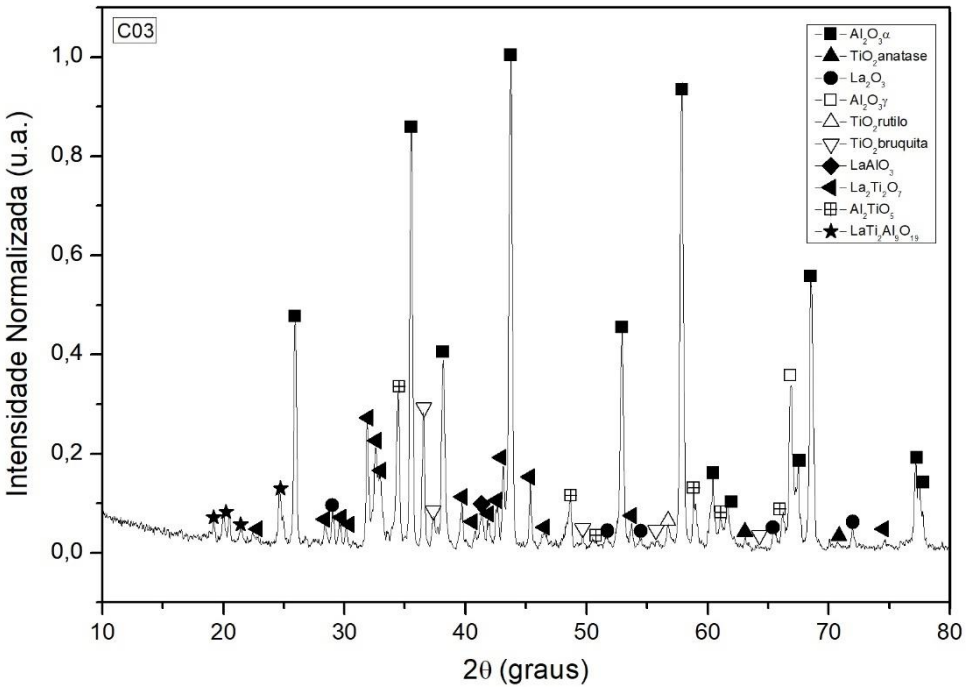
Fonte: O Autor (2023).

Figura 48 – Análise de DRX da amostra 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3.



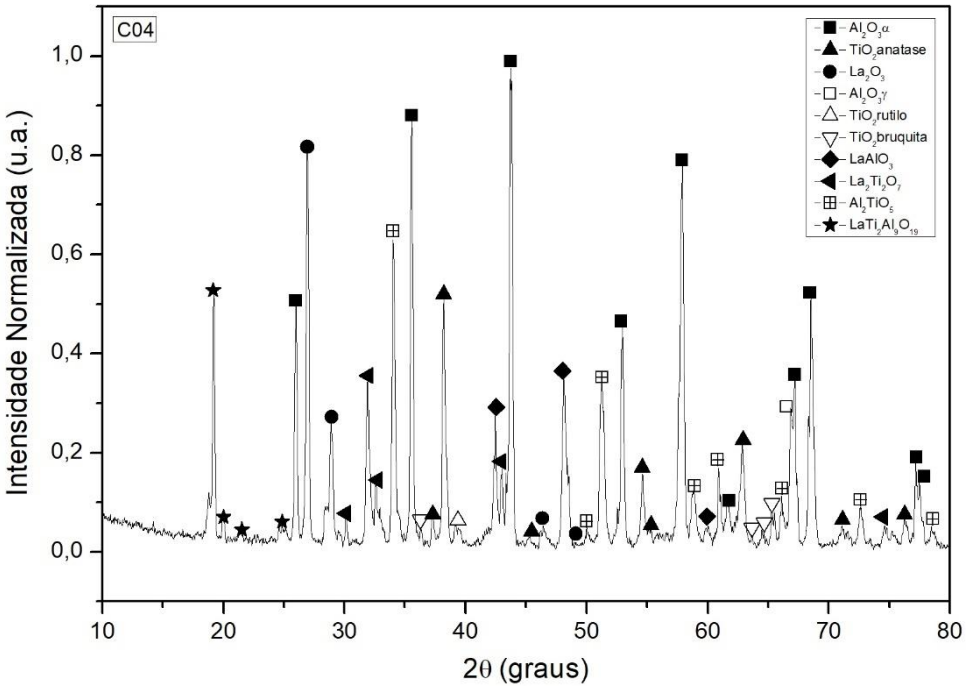
Fonte: O Autor (2023).

Figura 49 – Análise de DRX da amostra 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3.



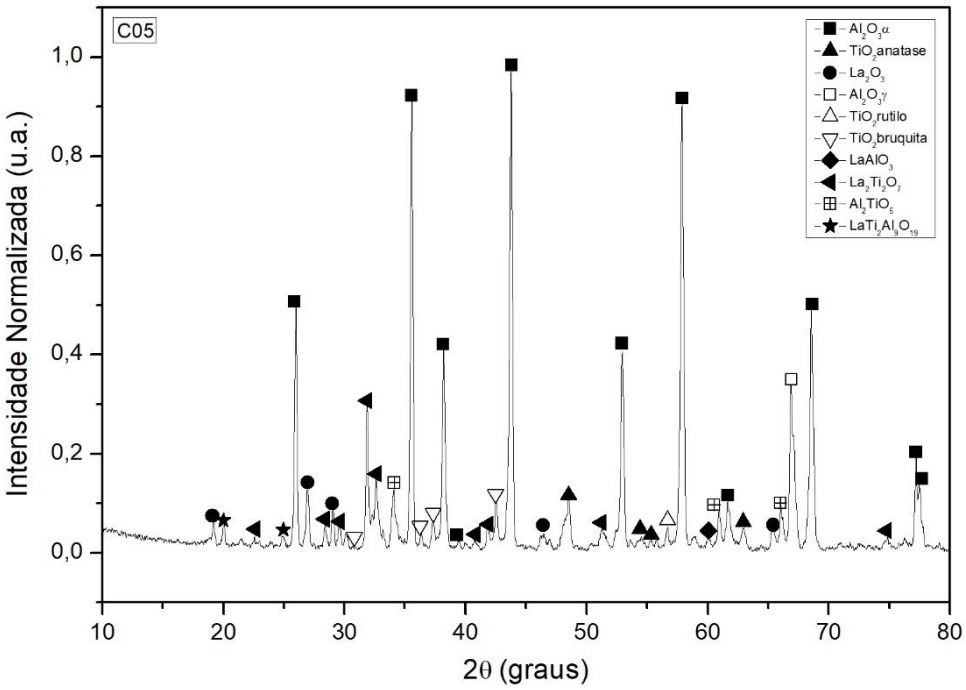
Fonte: O Autor (2023).

Figura 50 – Análise de DRX da amostra 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3.



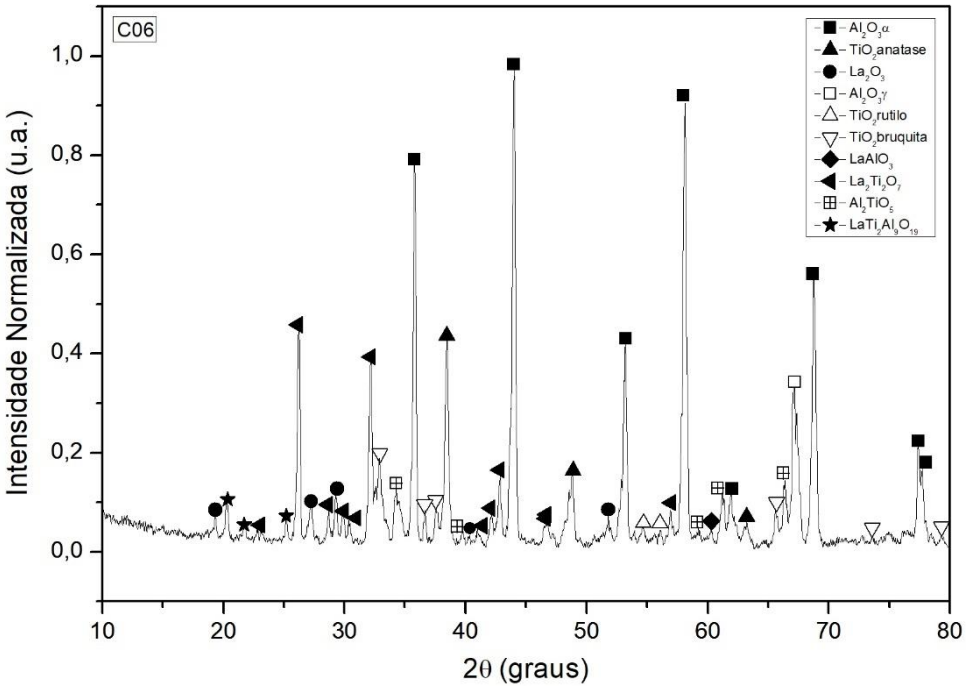
Fonte: O Autor (2023).

Figura 51 – Análise de DRX da amostra 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3.



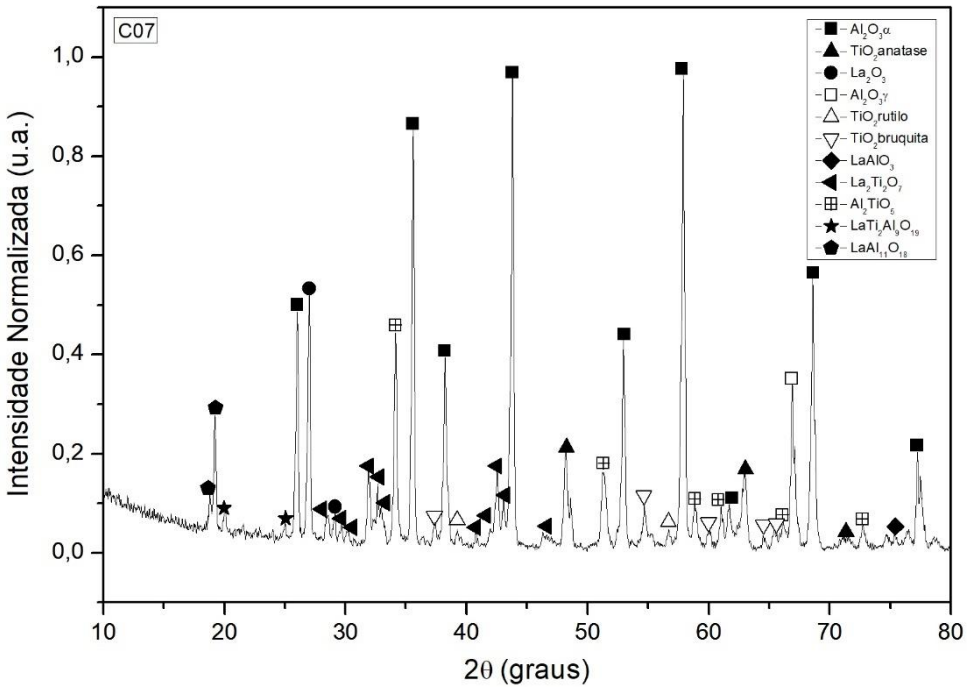
Fonte: O Autor (2023).

Figura 52 – Análise de DRX da amostra 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3.



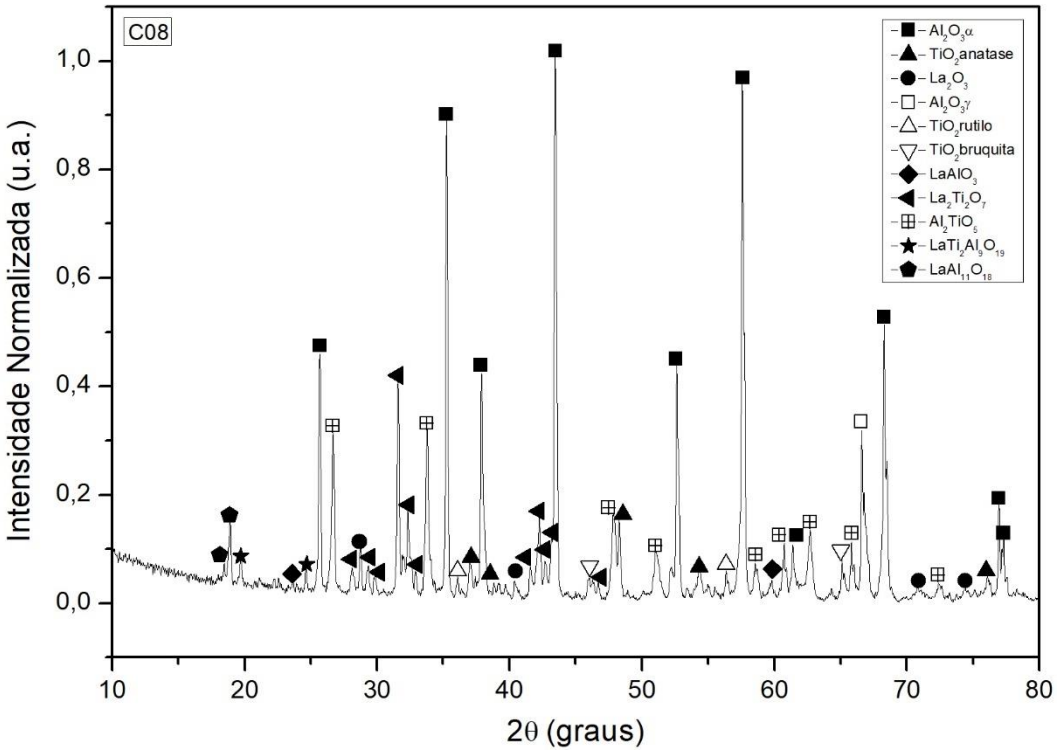
Fonte: O Autor (2023).

Figura 53 – Análise de DRX da amostra 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 54 – Análise de DRX da amostra 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3.

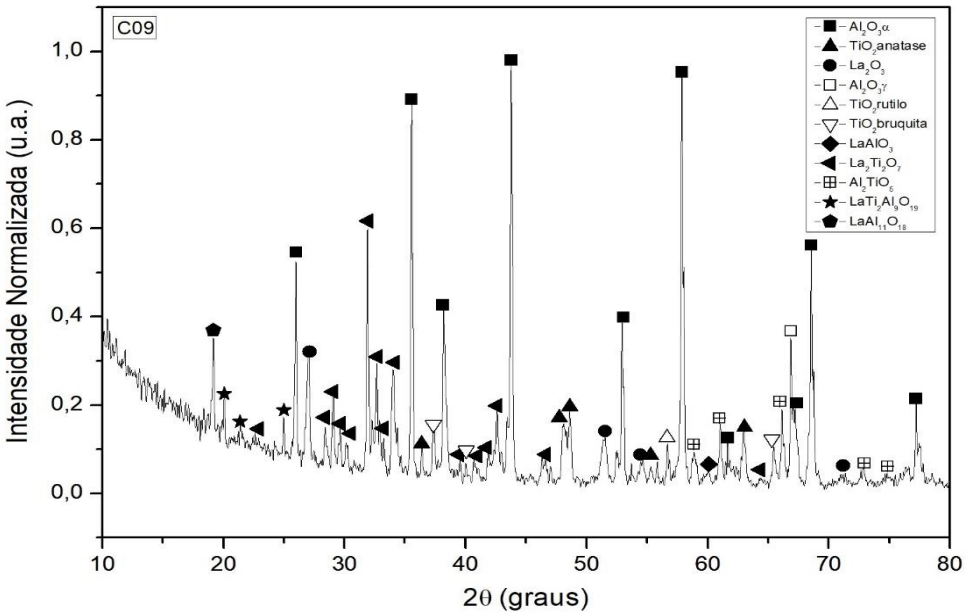


Fonte: O Autor (2023).

Nos difratogramas apresentados na figura 55 a 58, a causa da elevação da linha de base foram fatores instrumentais e não fatores característicos da amostra.

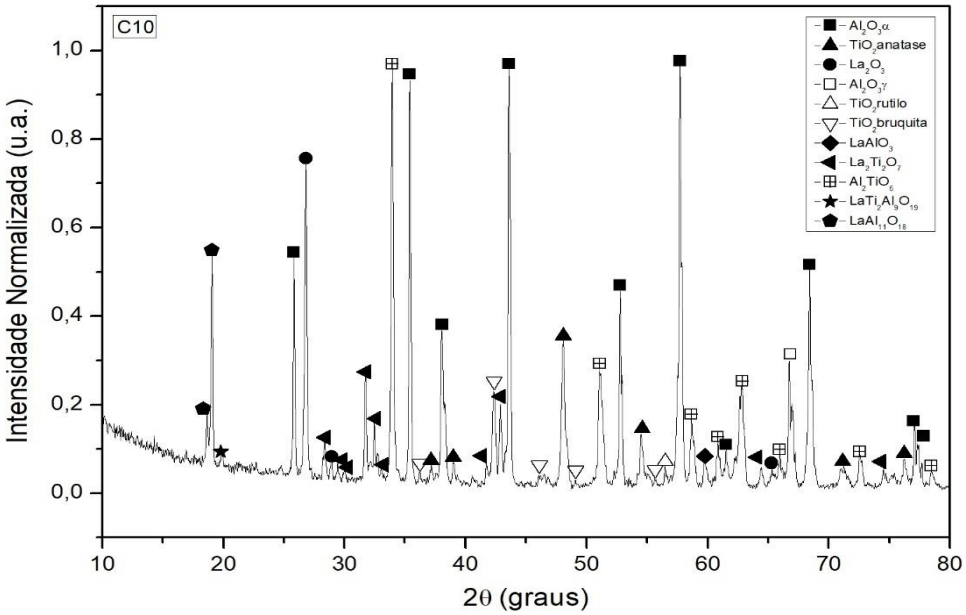
Uma vez que, segundo a pesquisa de Gobbo (2009), para ângulos menores, mesmo usando fendas divergentes, uma parte do feixe de raios-X que incide no objeto pode ir diretamente ao detetor, acarretando que o início do background tenha uma maior intensidade, podendo-se, assim, evitar tal alteração com a utilização de um anteparo que impeça o feixe de raios-X ir diretamente ao detetor.

Figura 55 – Análise de DRX da amostra 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3.



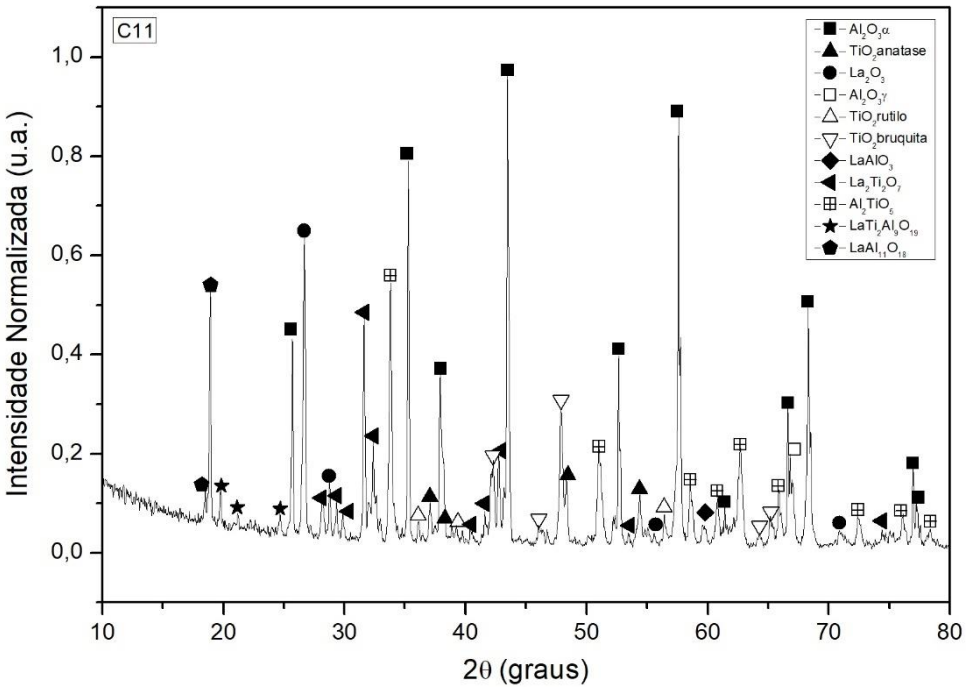
Fonte: O Autor (2023).

Figura 56 – Análise de DRX da amostra 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3.



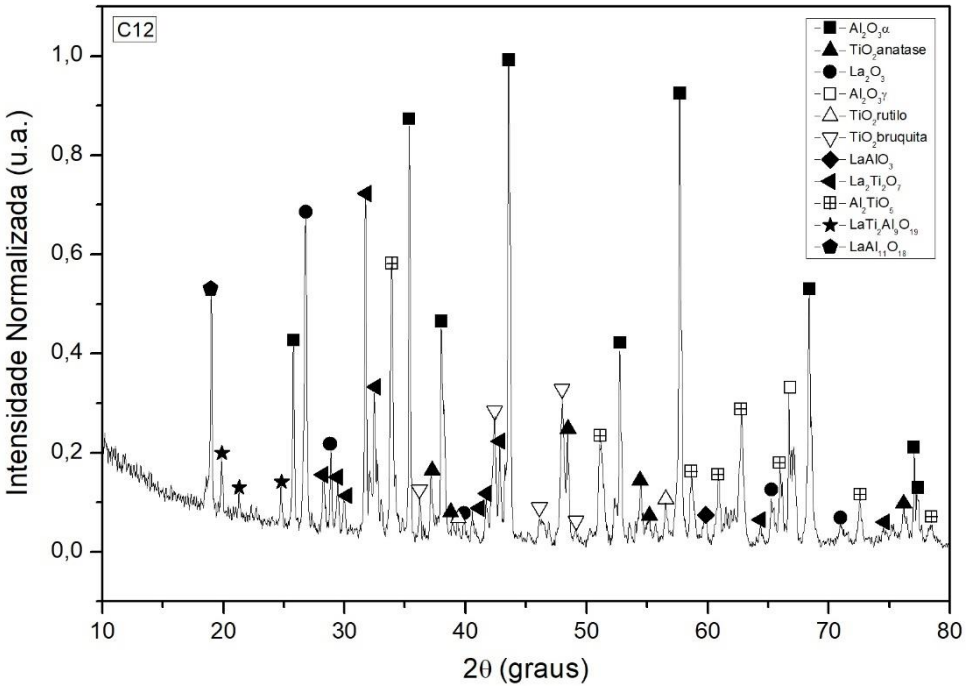
Fonte: O Autor (2023).

Figura 57 – Análise de DRX da amostra 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 58 – Análise de DRX da amostra 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

As fichas catalográficas utilizadas para a identificação das fases foram COD nº 9009677 para α-Al_2O_3, COD nº 9015131 para γ-Al_2O_3, COD nº 1526931 para TiO_2 anatase, COD nº 9015662 para TiO_2 rutilo, COD nº 9009087 para TiO_2 bruquita,

COD nº 1537842 para La_2O_3. Para os óxidos mistos as fichas foram: COD n°5910090 para $LaAlO_3$, COD n°2108044 para $La_2Ti_2O_7$, COD n°1546943 para Al_2TiO_5, COD n° para $LaTi_2Al_9O_{19}$ e COD n°1001259 para $LaAl_{11}O_{18}$.

4.2.2 Densidade Relativa

Conforme observado na tabela 10, a composição C01 é a que apresenta a maior densidade relativa, d_{rel} = 3,5529 g/cm³. Tendo em consideração que a matriz é de alumina ($d_{Al_2O_3}$ = 3,9900 g/cm³) e a densidade teórica do compósito, calculada pela regra da mistura (d_{comp} = 4,0499 g/cm³), a densificação do corpo de prova C01 foi de cerca de 89,27% em relação à teórica.

$$\frac{1}{\rho_{comp}} = \sum_{i}^{t} \frac{X_i}{\rho_i} \qquad \text{Equação 17}$$

Onde:

- X_i é o percentual em peso da fase i;

- ρ_i é a densidade da fase i, em g/cm³;

- ρ_{comp} é a densidade do compósito, em g/cm³ (CABRAL *et al.*, 2010).

Por outro lado, a amostra C03 (d_{rel} = 2,4841 g/cm³) apresentou o pior percentual de densificação, 62,42%, indicando que, para o compósito com 5% de óxido de titânio o aumento de óxido de lantânio foi deletério para a sinterização do corpo de prova. Na amostra C03, o aumento do percentual de lantânia (7%) acima do de titânia, não só piorou a densidade da amostra como reduziu drasticamente o valor da microdureza Vickers, sendo esse, o mais baixo entre as amostras, como será discutido adiante.

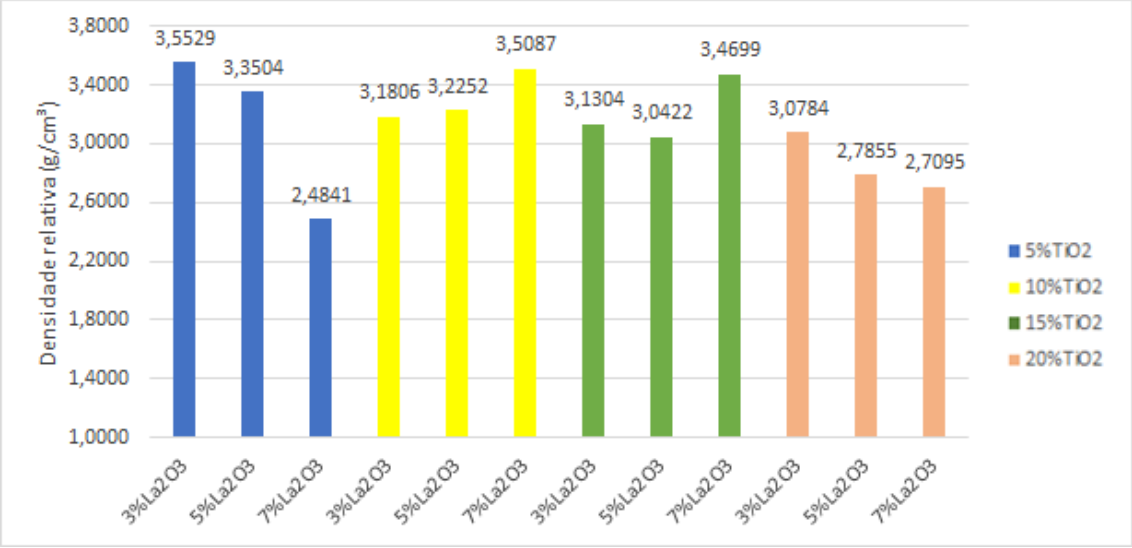
Tabela 10 – Densidade obtida por picnometria e densidade teórica do compósito.

	Composição	Densidade [g/cm³]	Densidade Teórica [g/cm³]	Densificação [%]
C01	92%Al_2O_3-05%TiO_2-3%La_2O_3	3,5529	4,0499	89,27%
C02	90%Al_2O_3-05%TiO_2-5%La_2O_3	3,3504	4,0819	84,18%
C03	88%Al_2O_3-05%TiO_2-7%La_2O_3	2,4841	4,1145	62,42%
C04	87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3	3,1351	4,0629	78,77%
C05	85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3	3,2252	4,0952	81,03%
C06	83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3	3,5087	4,1280	88,16%
C07	82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3	3,0857	4,0761	77,53%
C08	80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3	3,0422	4,1086	76,44%
C09	78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3	3,4699	4,1416	87,18%
C10	77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3	2,9553	4,0893	74,25%
C11	75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3	2,7855	4,1220	69,99%
C12	73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3	2,7095	4,1553	68,08%

Fonte: O Autor (2023).

Na figura 59 podemos observar que para as composições com 15% em massa de titânia, o aumento gradual do percentual de lantânia na amostra melhorou a densidade do grupo, tendo C07 (d_{rel} = 3,0857 g/cm³) a mais baixa densidade e C09 (d_{rel} = 3,4699 g/cm³) a mais alta.

Figura 59 – Densidade relativa comparada por variação de La_2O_3.



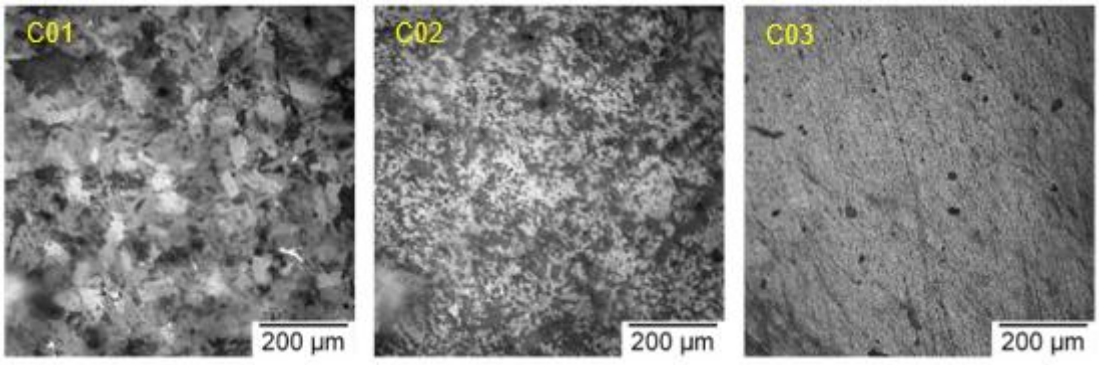
Fonte: O Autor (2023).

4.2.3 Microscopia Ótica (MO)

Nas figuras 60 a 63 são mostradas imagens de microscopia ótica das amostras cerâmicas após conformação e sinterização, com o intuito de examinar sua microestrutura. Para a obtenção das imagens foi usado um aumento de 100x.

Na figura 60 é possível verificar que a composição C03, apresenta alguns riscos, que provavelmente são marcas deixadas pelo processo de lixamento e manuseio da mesma. Ainda que a superfície se apresente homogênea e sem trincas, não é possível afirmar que houve uma melhor densificação da peça, comparando-se com as outras que possuem a mesma porcentagem de óxido de titânio, pois o *pellet* C03 possui a menor microdureza e densidade das três composições.

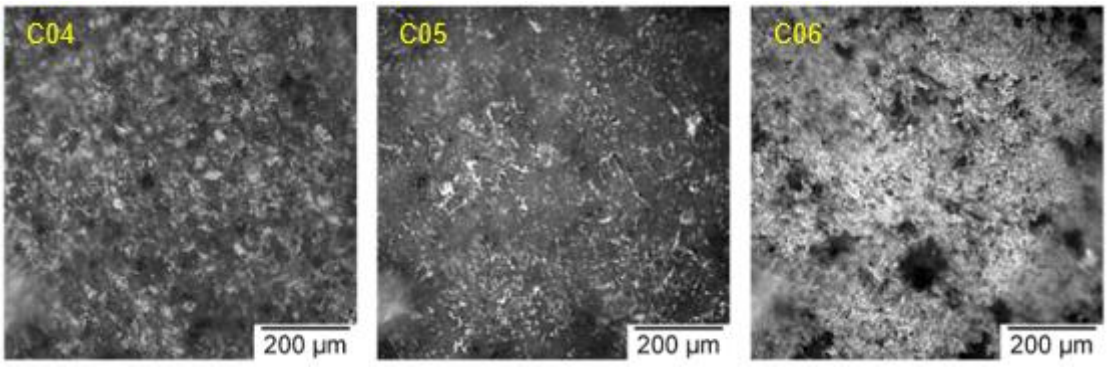
Figura 60 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3; C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3; C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

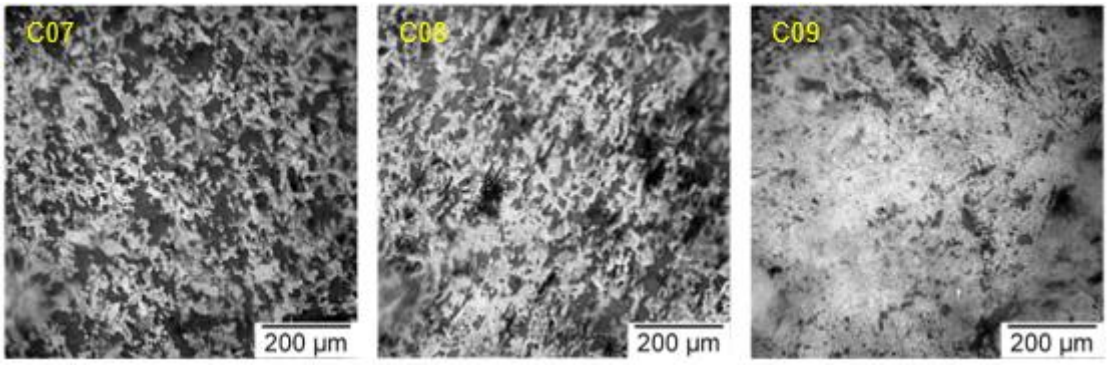
As figuras 61 e 62 podemos ver que os corpos de prova conformados e sinterizados possuem superfícies homogêneas e sem trincas, indicando que houve a densificação das amostras através da sinterização em fase sólida, mostrando superfícies com algumas regiões mais clara e outra mais escuras, característica das fases presentes, ainda que com a presença de alguns defeitos inerentes à classe dos materiais cerâmicos, como exemplo, poros (GOMES, 2021).

Figura 61 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3; C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5% La_2O_3; C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

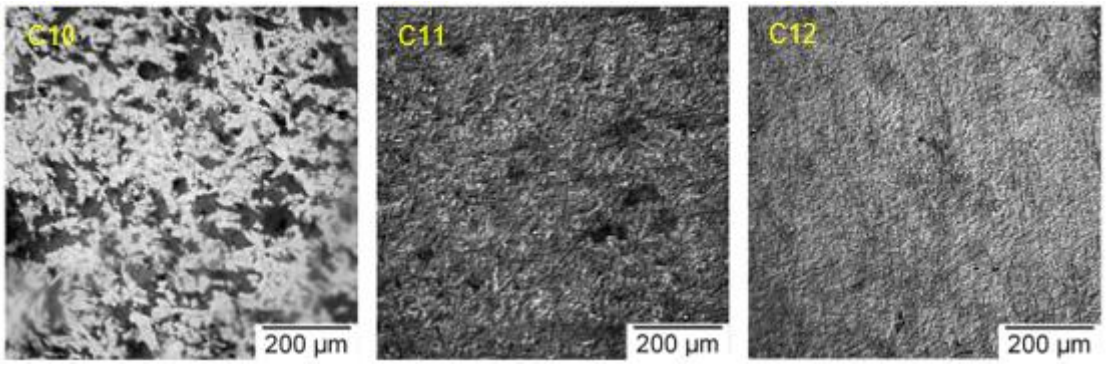
Figura 62 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3; C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5% La_2O_3; C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

Na figura 63, para a composição C12, foi observado o mesmo padrão descrito para a C03, onde a despeito da melhor aparência vista na micrografia, apresentando um melhor acabamento e aparente homogeneidade, as suas propriedades físicas e mecânicas foram não só inferiores as das outras do grupo com 20% de titânia, mas sim, só não foram piores que as da C03.

Figura 63 – Micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 100x: C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3; C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3; C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3.



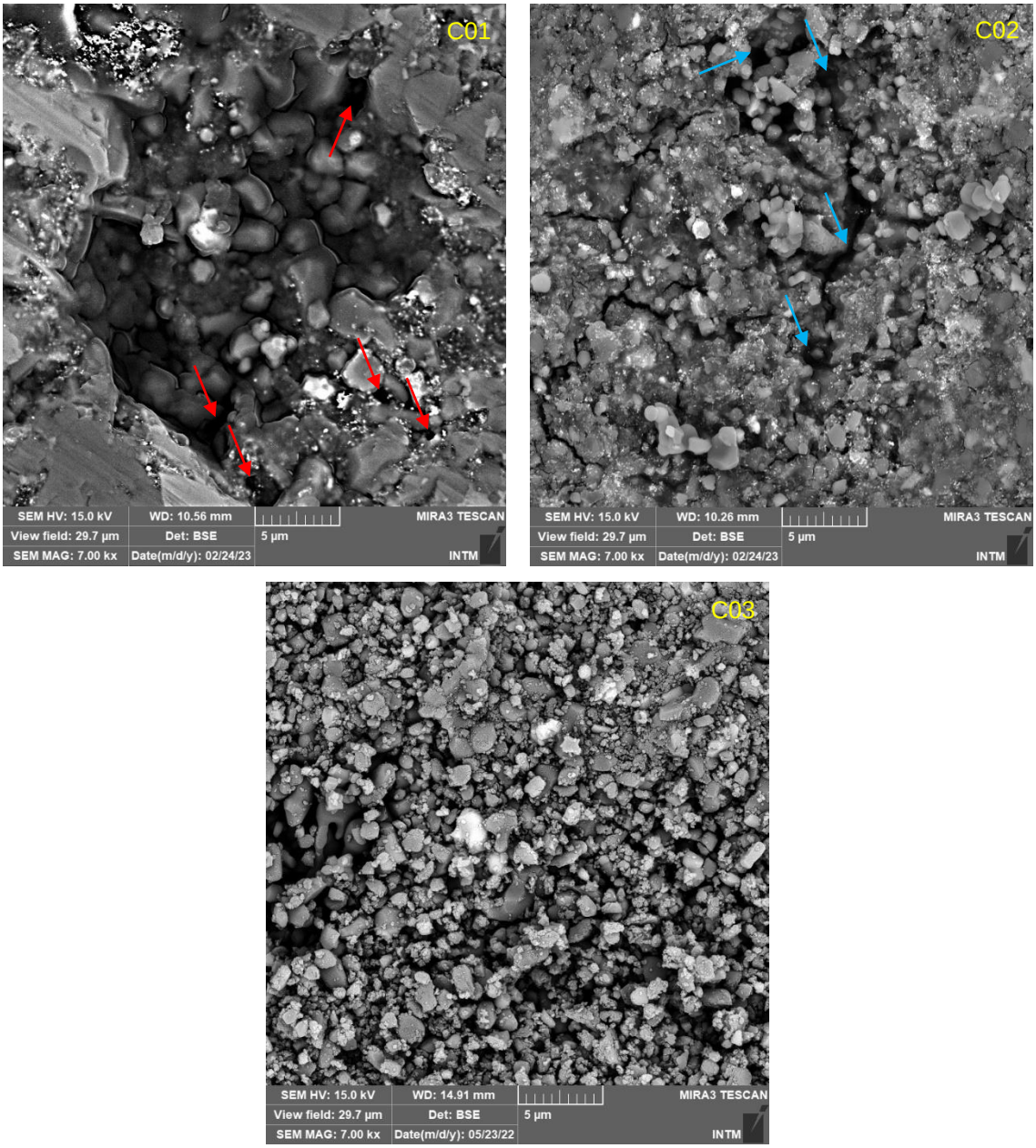
Fonte: O Autor (2023).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural prossegue com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, onde os parâmetros utilizados para o ensaio das composições foram detector de elétrons retroespalhados (BSE), 15kV e magnificação de 7000x.

As figuras 64 a 67 mostram os resultados de MEV para os quatro grupos diferentes de composições de TiO_2, nos quais, para cada grupo havia três percentuais distintos de La_2O_3, totalizando doze composições, conforme mostrado na tabela 9.

Figura 64 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3; C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3; C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

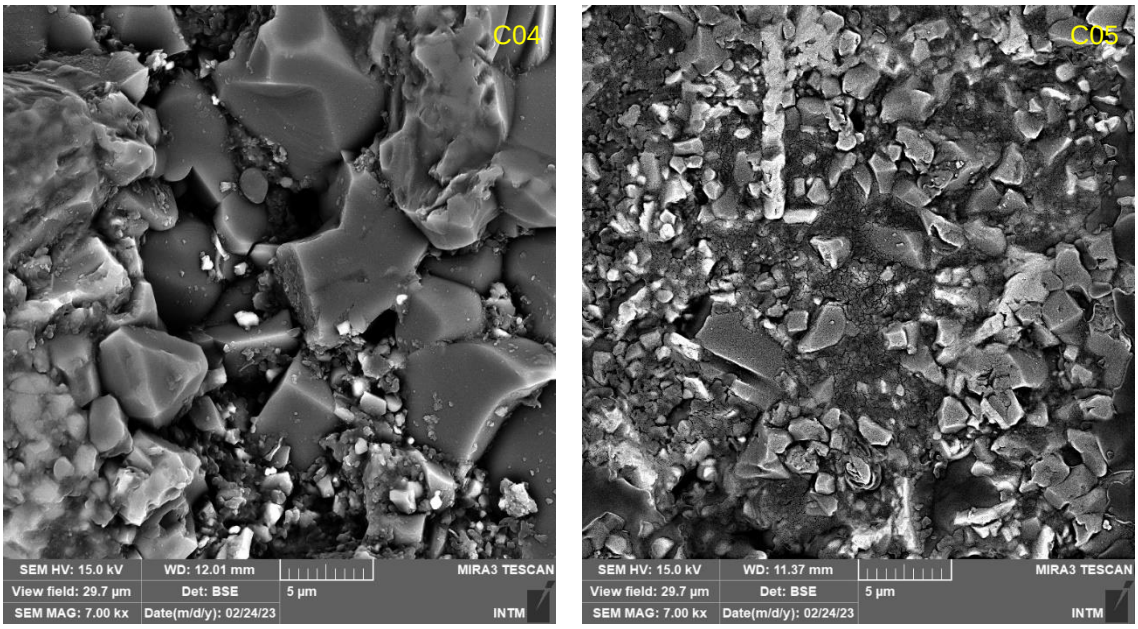
Na figura 64 podemos observar que para compósitos com teores de titânia na faixa de 5% em massa, o aumento do percentual de La_2O_3 têm um efeito danoso sobre a sinterização. Uma vez que, para a composição C01 podemos ver que houve uma sinterização mais eficiente, com baixa incidência de poros isolados (seta vermelha), percebemos que os grãos estão mais interconectados que nas amostras C02 e C03, denotando que houve coalescência dos grãos em maior parte da

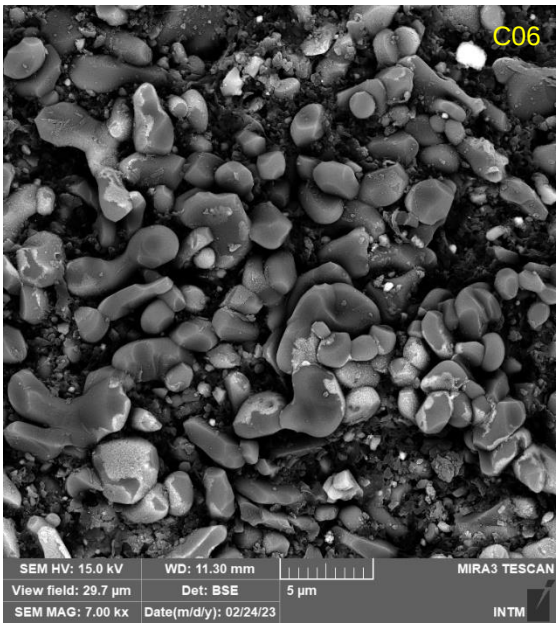
superfície analisada, assim o compósito C01 apresentou a maior microdureza média entre todos as doze composições e maior densificação.

Ainda na figura 64, percebe-se que com o aumento gradual do teor de lantânia de 3% (C01) para 5% (C02) e desse para 7% (C03) ocorre uma menor densidade de interligações entre os grãos na composição C02 com a presença de poros interconectados (setas azuis) – provavelmente formados na etapa intermediaria de sinterização – em comparação com a C01. Portanto, a presença de poros interconectados e grãos soltos, aparentam que o processo de sinterização por fase sólida não foi eficiente, corroborado pelo fato de que a C03 possui o menor percentual de densificação e a menor microdureza média entre todas as amostras pesquisadas.

Na figura 65 são exibidas as micrografias das amostras com 10% de TiO_2 e as variações de La_2O_3 (3%, 5% e 7%). Para esse grupo de análise, o aumento do percentual de lantânia atua como elemento de melhora da sinterização. Já que é possível ver que a amostra C06 possui melhor homogeneidade e distribuição de tamanhão de grãos do que as outras do grupo em questão.

Figura 65 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3; C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3; C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3.

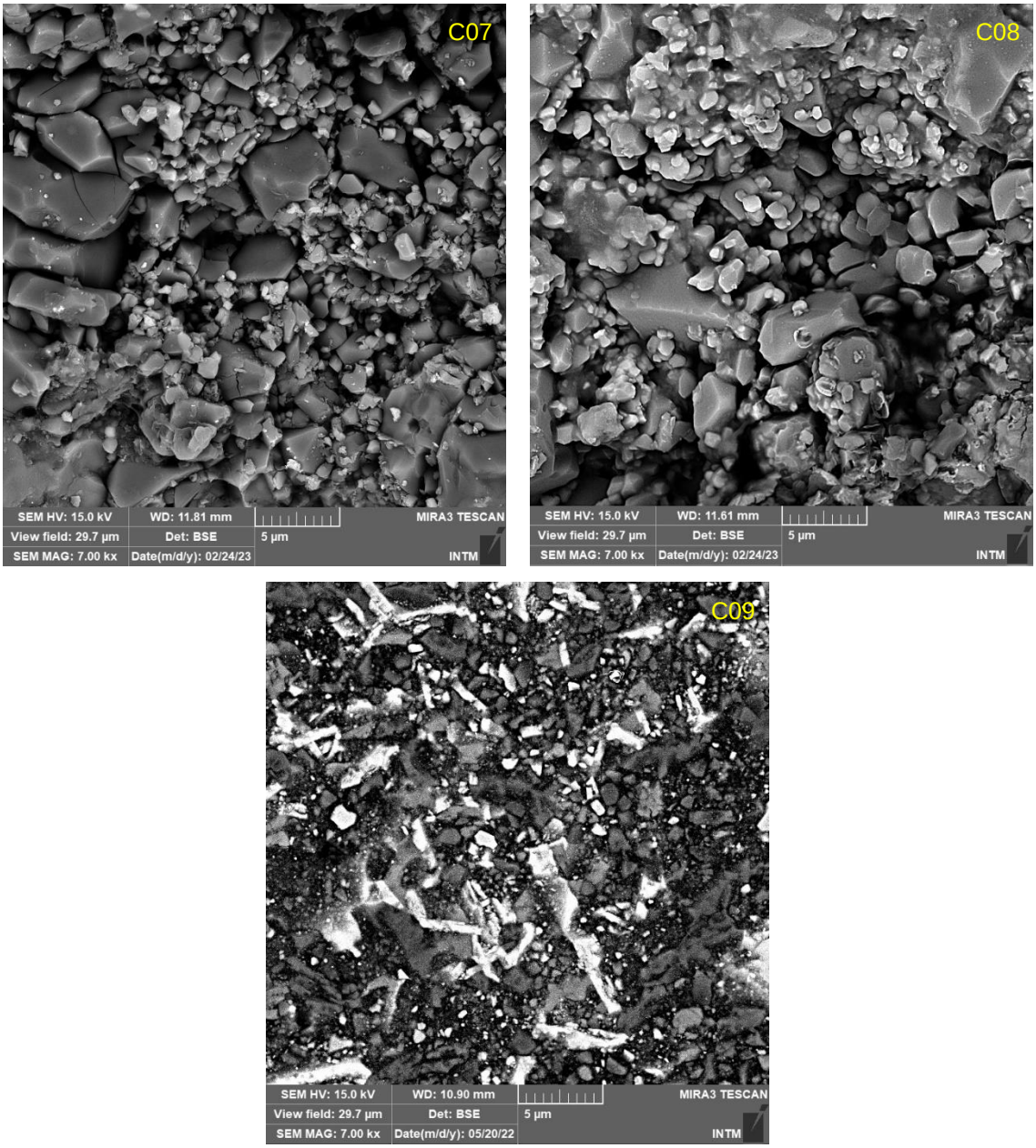




Fonte: O Autor (2023).

Na figura 66, os teores de La_2O_3 de 3% e 5% mostram uma superfície com boa homogeneidade e distribuição de tamanhão de grãos, porém com a presença de poros isolados e alguns interconectados, o que explica que ambas tenham menores durezas e densidades que a composição C09. Já para o teor de 7% de óxido de lantânio, percebe-se grãos menores, mais bem distribuídos e com menor presença de poros.

Figura 66 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3; C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3; C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3.

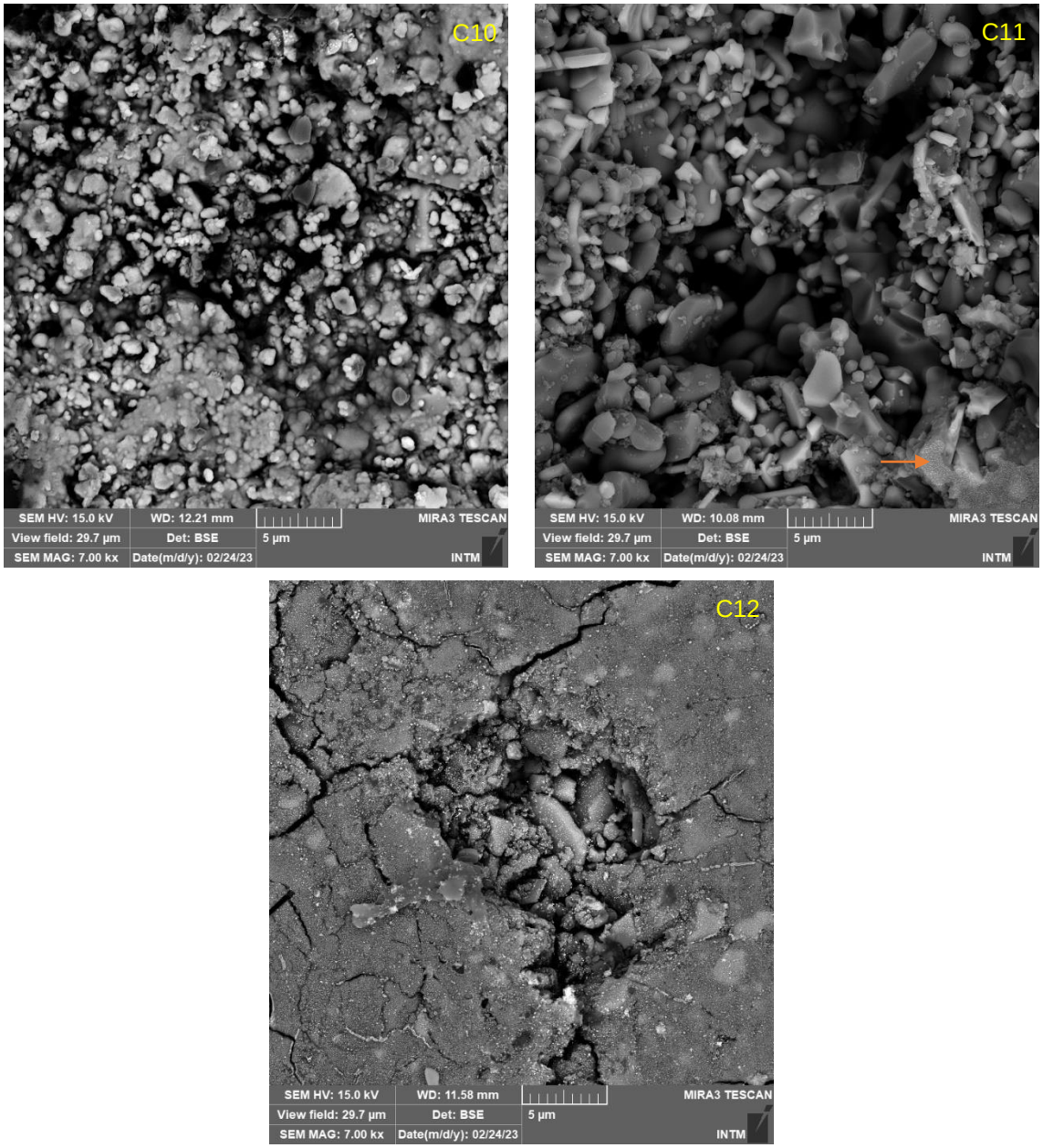


Fonte: O Autor (2023).

Dos três compósitos da figura 67, dois, C11 e C12, apresentam microestrutura com uma distribuição irregular de contornos de grãos e de fases dispersas (seta laranja na amostra C11) na matriz e com microtrincas. Assim, para a composição C10 vemos que ela possui grãos mais refinados e mais uniformemente distribuídos, porém com a presença de poros soltos e arredondados e também de poros interconectados, formados provavelmente no estágio final da sinterização.

Desta maneira, verificamos que o grupo com maior percentual de titânia, principalmente as amostras C11 e C12, é o que possui a microestrutura menos desejada para a pesquisa, independentemente do percentual de óxido de lantânio outros grupos apresentaram amostras com características superiores à do grupo em questão. Vale à pena ressaltar que, para o grupo com 5% de TiO_2, o aumento do percentual de La_2O_3 na composição das amostras também tem um papel deletério nas propriedades físicas e mecânicas das mesmas, do mesmo modo que para as amostras com 20% de TiO_2.

Figura 67 – Micrografias obtidas por MEV das amostras cerâmicas sinterizadas. Aumento de 15000x, BSE: C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3; C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3; C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

A microanálise química das amostras cerâmicas sinterizadas foi realizada por EDS.

Conforme visto nas pesquisas de Rêgo (2012) e Silva (2014), o aumento da porcentagem de titânia na composição da amostra, leva a um pequeno aumento no tamanho e uma melhor distribuição dos grãos, ainda que com presença de aglomerados nos compósitos analisados. Portanto, depois observadas as

micrografias do MEV, podemos dizer que existem proporções entre os teores de TiO_2 e La_2O_3, nas quais o reforço utilizado, o óxido de terra rara, atua como agente de refinamento de grãos inibindo o crescimento proporcionado pela percentagem de óxido de titânio.

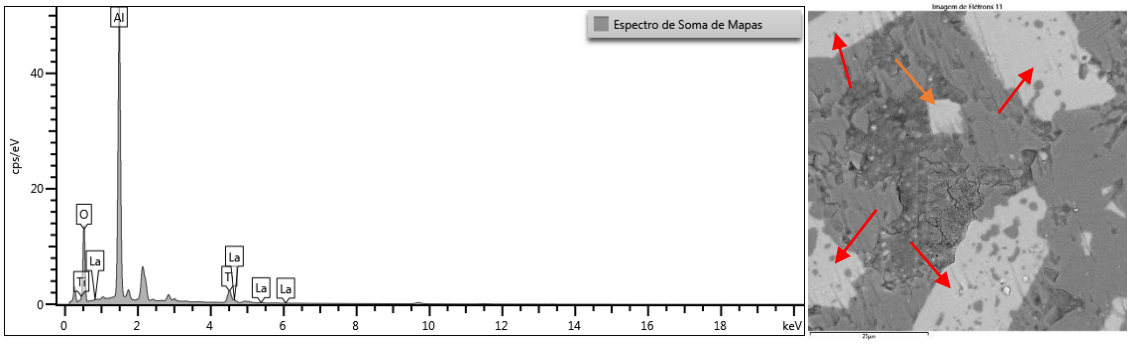
4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microanálise química das amostras cerâmicas sinterizadas foi realizada por EDS acoplado ao MEV.

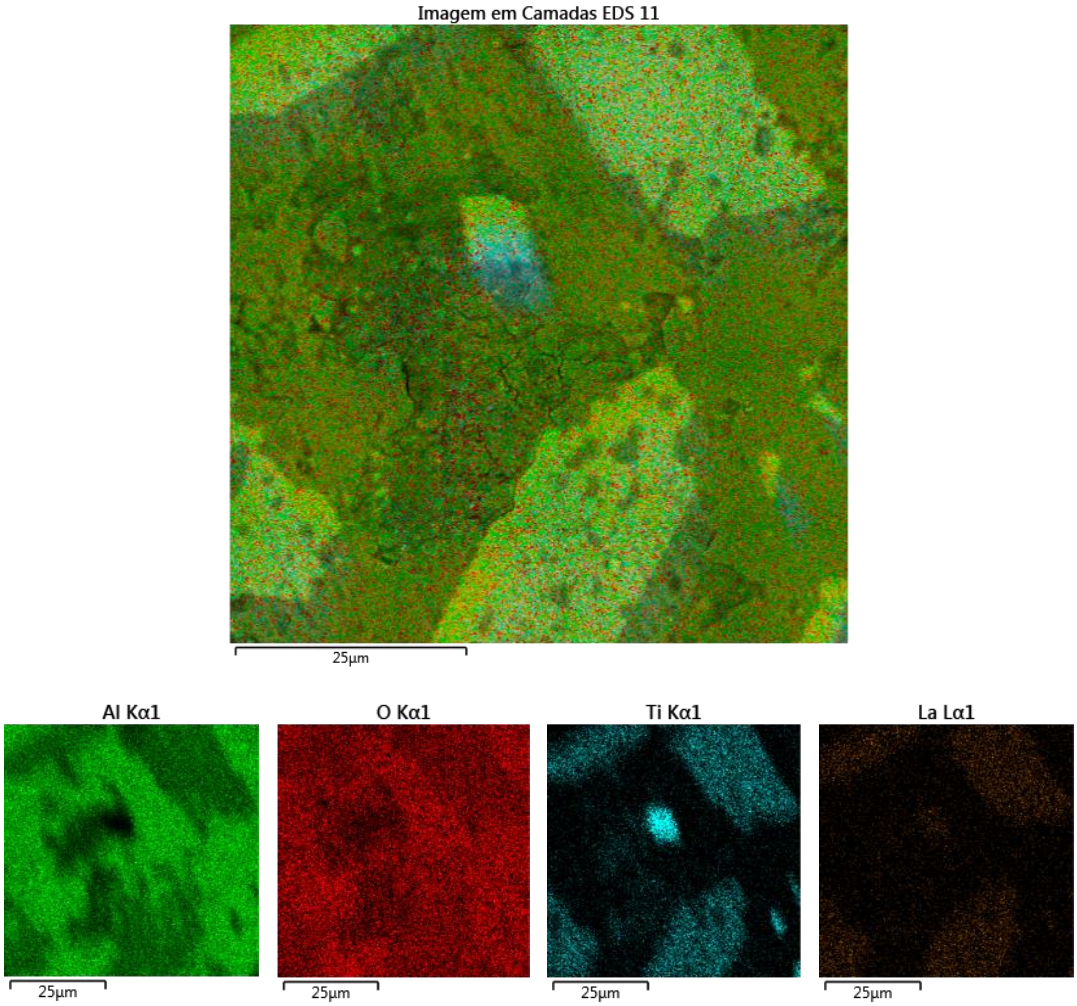
Da figura 68 a 4.37 temos os espectros de EDS de cada uma das doze composições, mostrando que os compósitos possuem a mesma base de elementos iniciais: alumínio (Al), titânio (Ti), lantânio (La) e oxigênio (O), indicando que não houve contaminação considerável de outros elementos durante o processamento. Tal característica foi observada durante a análise de cada uma das composições.

A figura 68, composição C01, mostra que as partes claras indicadas com setas vermelhas são áreas ricas em titânio, e por ventura, oxigênio formando a titânia, contando ainda com a presença de lantania; a seta laranja representa o ponto com concentração quase que exclusiva do óxido de titânio. Ao passo que as áreas mais escuras representam a matriz de óxido de alumínio.

Figura 68 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C01: 92%Al_2O_3-5%TiO_2-3%La_2O_3.



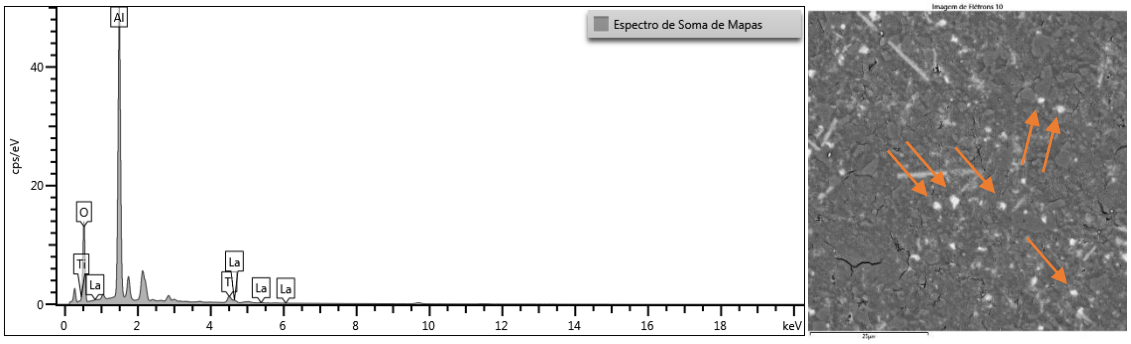
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	19,18	0,06455	37,92	0,16	SiO2	Sim
Al	Série K	23,04	0,16546	49,44	0,16	Al2O3	Sim
Ti	Série K	2,9	0,02902	7,81	0,1	Ti	Sim
La	Série L	1,68	0,01507	4,83	0,19	LaB6	Sim
Total:				100			



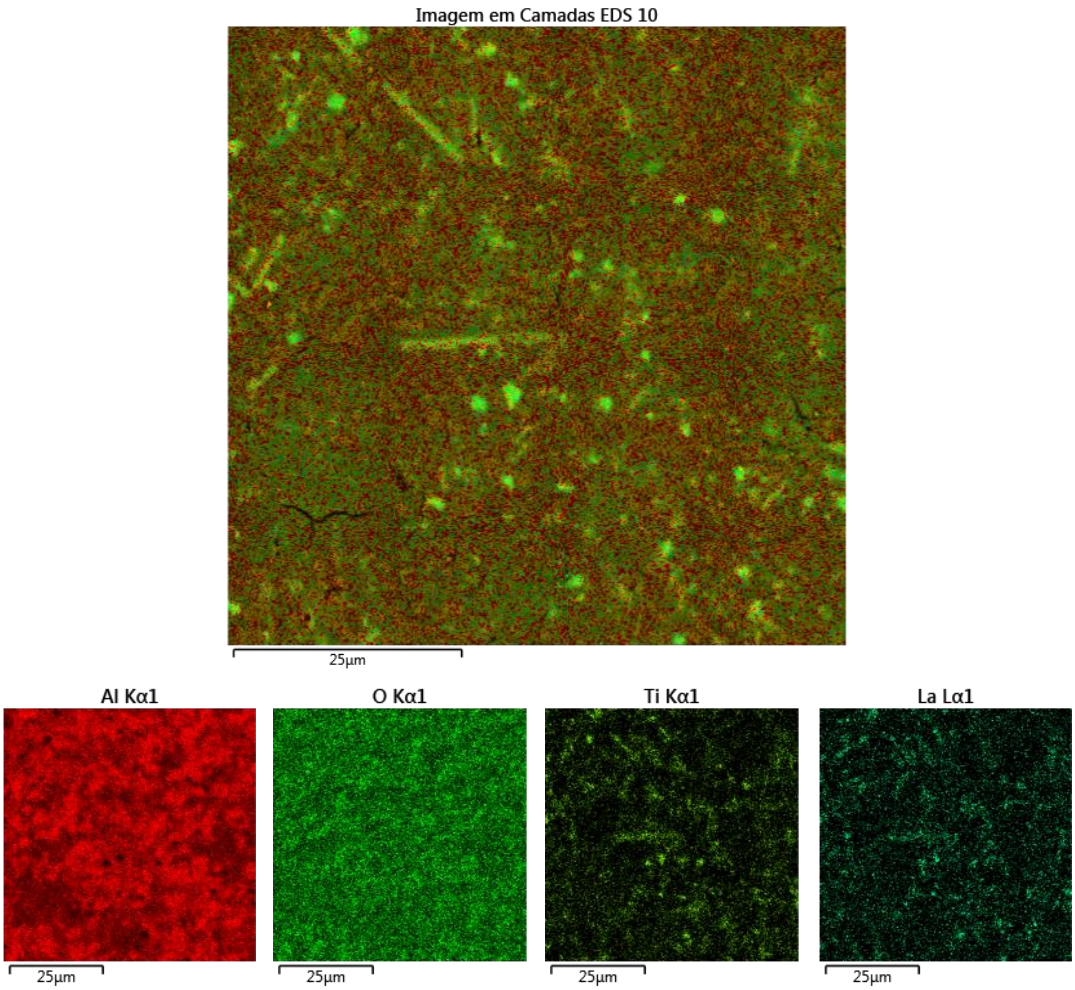
Fonte: O Autor (2023).

A figura 69, composição C02, mostra a fase da matriz, mais escura e bem uniformemente distribuída, com as partes mais claras formadas por TiO_2 e La_2O_3. Os pontos indicados pelas setas laranjas representam pontos com alta concentração do óxido de titânio.

Figura 69 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3.



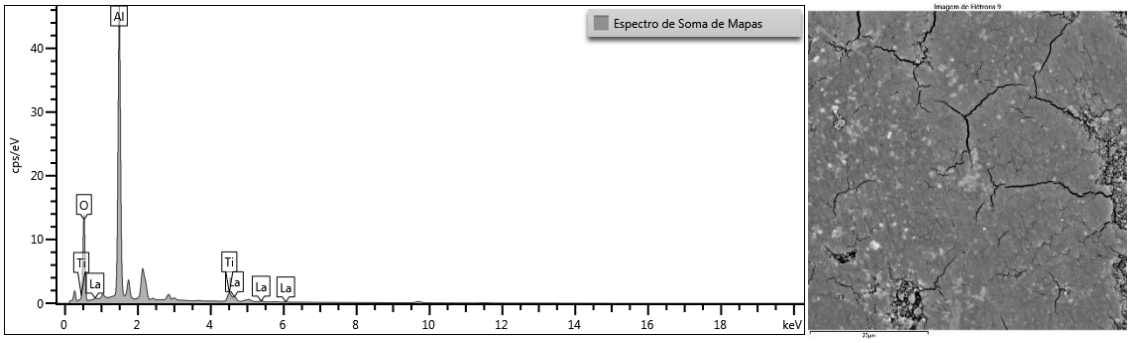
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	20,35	0,06849	38,02	0,14	SiO2	Sim
Al	Série K	23,61	0,16956	52,37	0,15	Al2O3	Sim
Ti	Série K	1,53	0,01527	4,31	0,08	Ti	Sim
La	Série L	1,76	0,01581	5,3	0,17	LaB6	Sim
Total:				100			



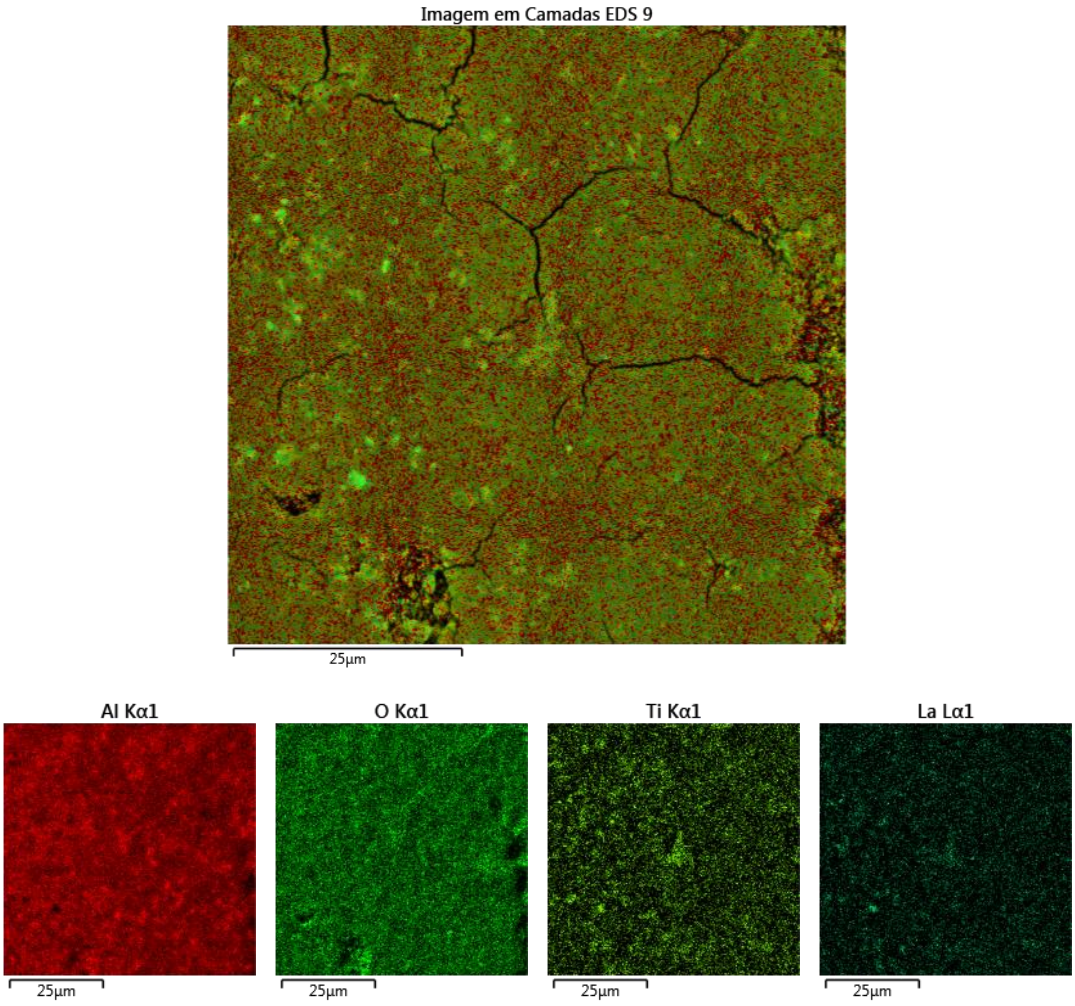
Fonte: O Autor (2023).

A composição C03, apresentada na figura 70, analisando-se o mapa de cores, percebe-se que a os óxidos precursores do compósito estão mais bem distribuídos na área selecionada.

Figura 70 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C03: 88%Al_2O_3-5%TiO_2-7%La_2O_3.



Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	21,04	0,0708	37	0,14	SiO2	Sim
Al	Série K	22,75	0,16342	48,72	0,15	Al2O3	Sim
Ti	Série K	2,09	0,02085	5,41	0,08	Ti	Sim
La	Série L	3,20	0,02873	8,87	0,18	LaB6	Sim
Total:				100			

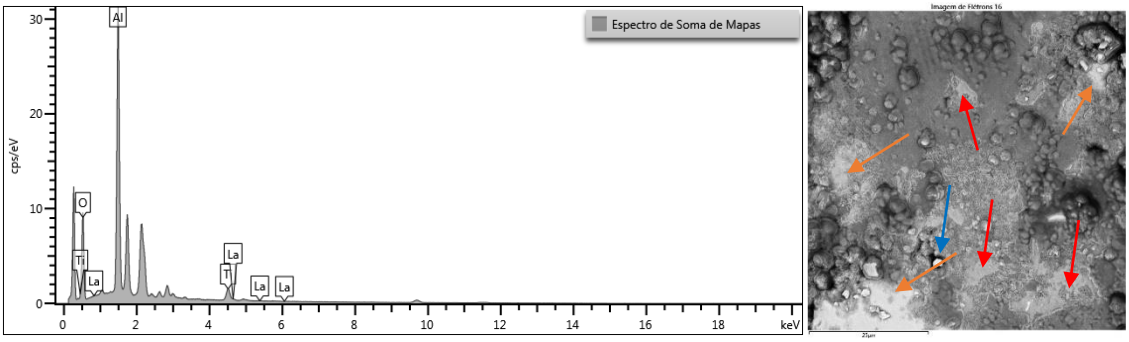


Fonte: O Autor (2023).

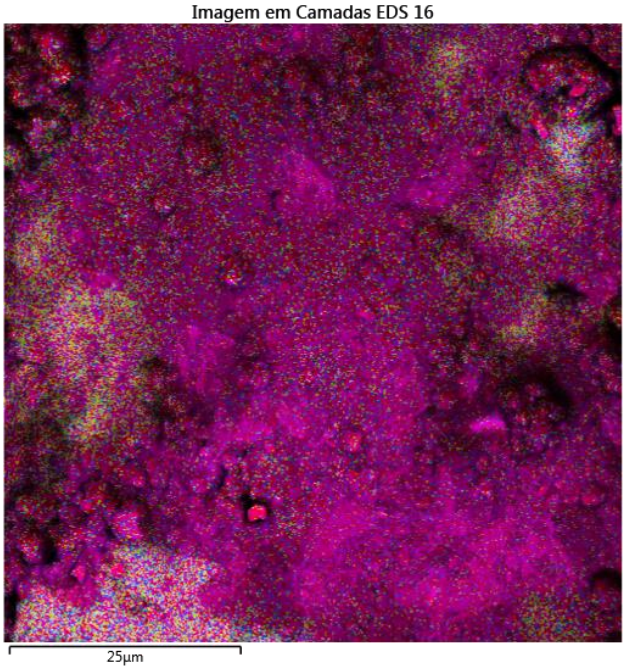
A figura 71, composição C04, mostra que as áreas claras indicadas com setas laranjas são áreas ricas em titânio, e por ventura, oxigênio formando a titânia,

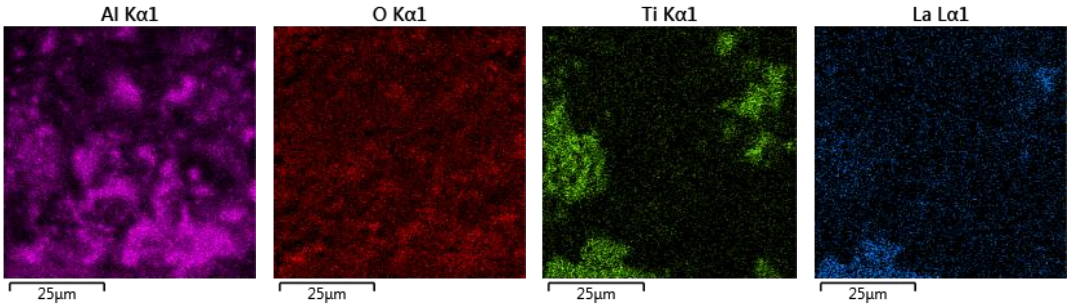
contando ainda com a presença de lantania; a seta vermelha representa o ponto com concentração quase que exclusiva de alumínio. Ao passo que as áreas mais escuras representam a matriz de óxido de alumínio, com ênfase para a seta azul que mostra um coágulo de óxido de alumínio.

Figura 71 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3.



Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	13,7	0,04611	41,15	0,22	SiO2	Sim
Al	Série K	14,69	0,10552	48,4	0,22	Al2O3	Sim
Ti	Série K	1,81	0,01813	7,59	0,13	Ti	Sim
La	Série L	0,64	0,00573	2,85	0,28	LaB6	Sim
Total:				100			

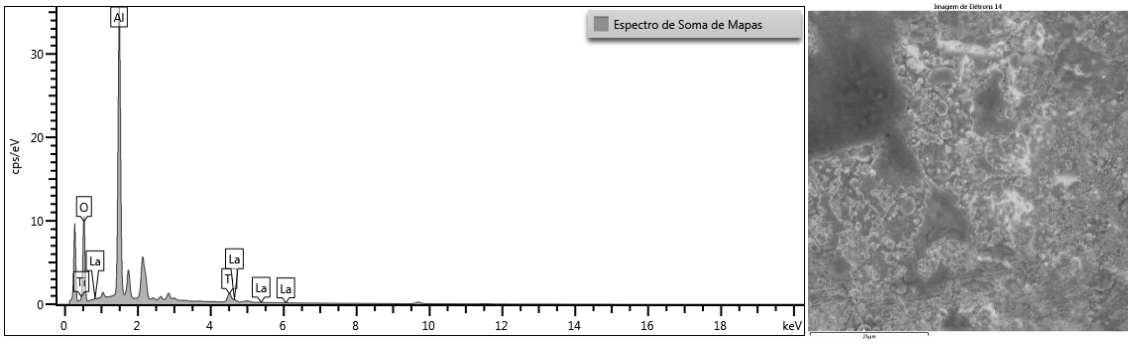




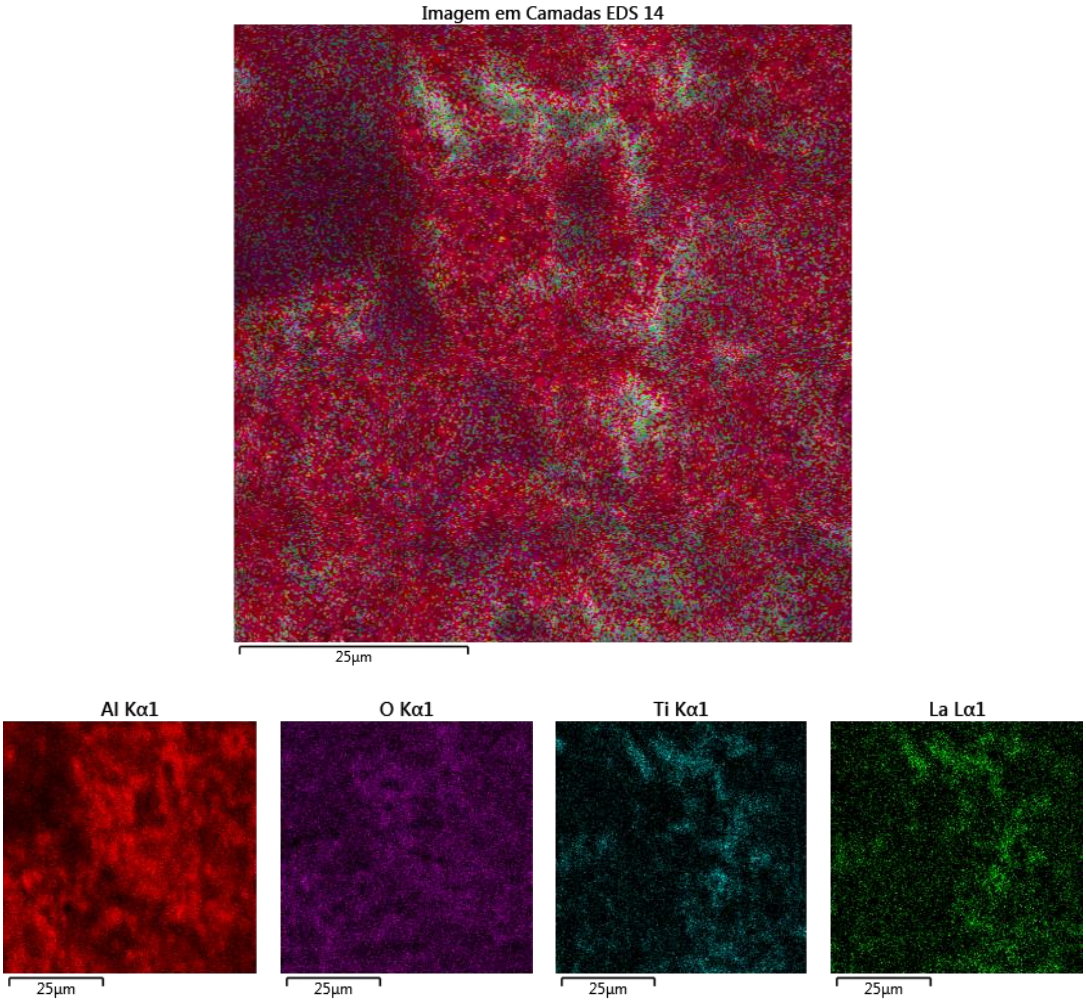
Fonte: O Autor (2023).

Na figura 72, a superfície da amostra C05 indica que a matriz de alumina está bem distribuída, porém ainda possuindo pontos mais claros que têm uma maior concentração de titânia e lantania.

Figura 72 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C05: 85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3.



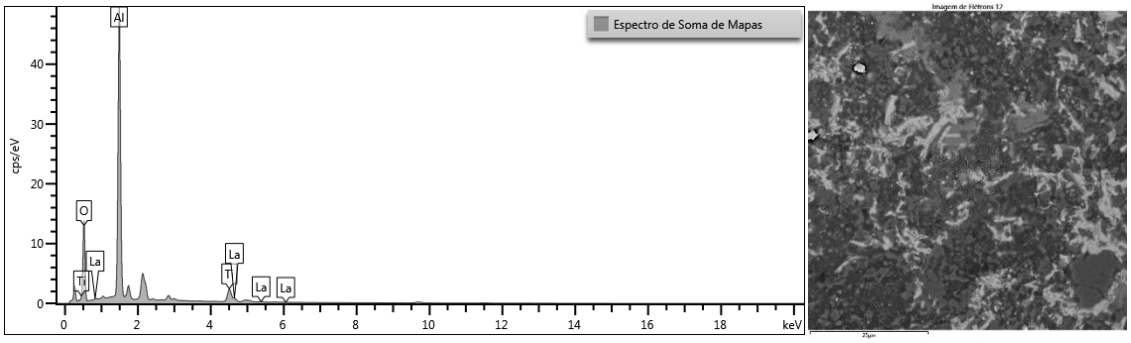
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	17,5	0,05888	39,44	0,16	SiO2	Sim
Al	Série K	19,07	0,13698	49,89	0,17	Al2O3	Sim
Ti	Série K	1,75	0,01753	5,78	0,1	Ti	Sim
La	Série L	1,39	0,01248	4,89	0,2	LaB6	Sim
Total:				100			



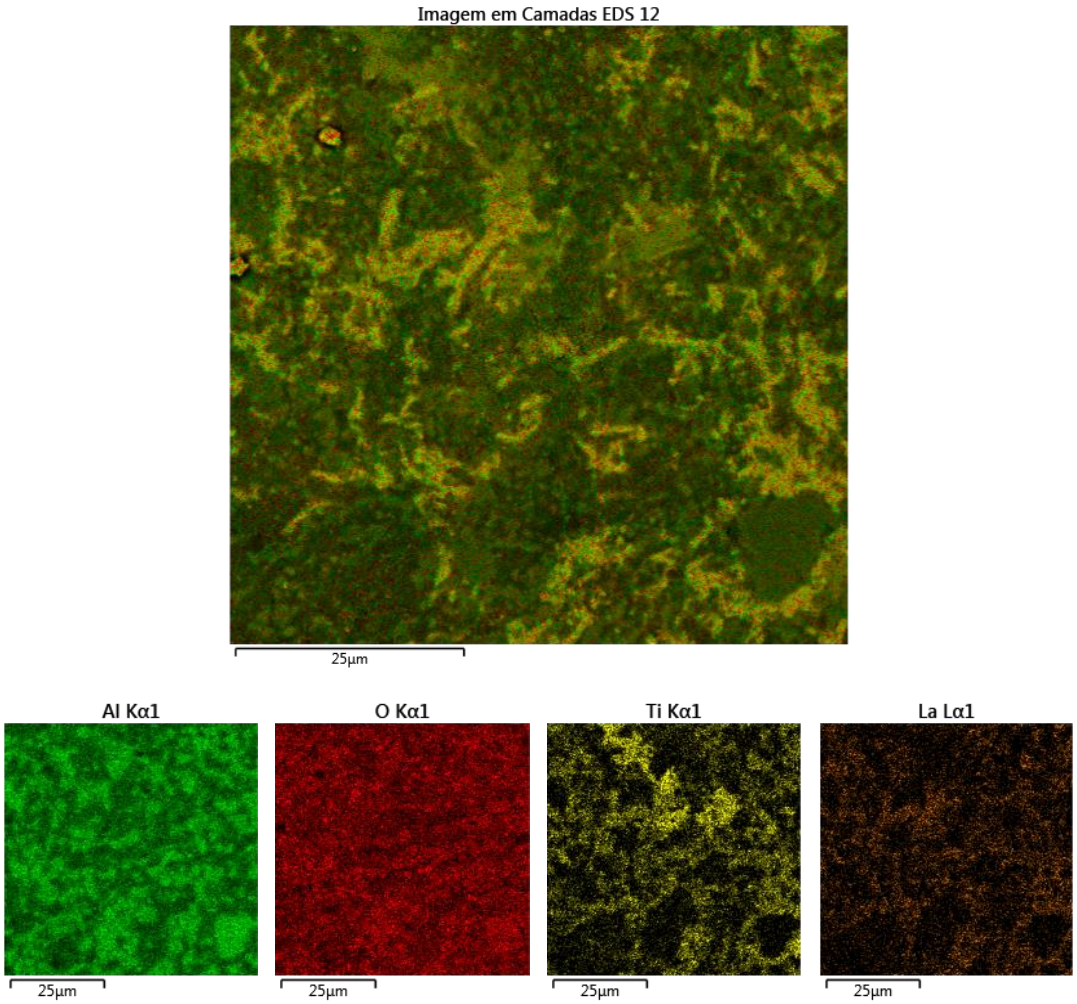
Fonte: O Autor (2023).

Nas figuras 73, 76 e 79, representando as amostra C06, C09 e C12 respectivamente, todas com teor de 7% de La_2O_3, percebe-se que a os óxidos precursores dos compósitos estão mais bem distribuídos na área selecionada.

Figura 73 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3.



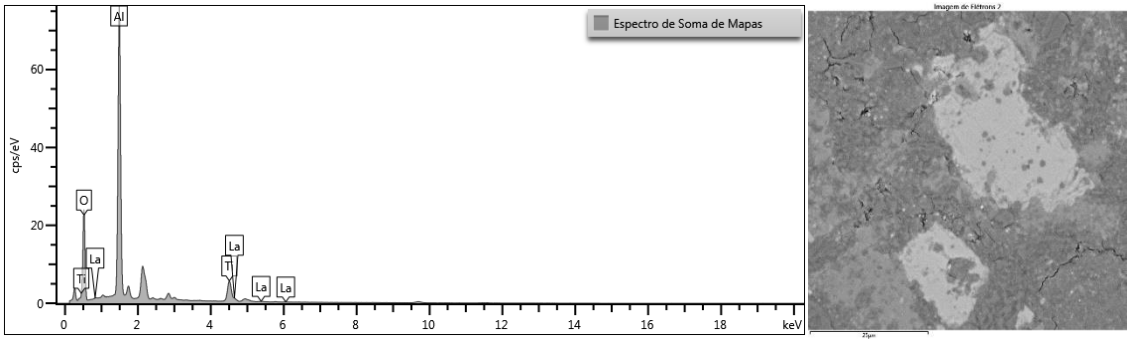
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	20,56	0,0692	37,46	0,14	SiO2	Sim
Al	Série K	23,77	0,17075	48,03	0,14	Al2O3	Sim
Ti	Série K	3,21	0,03214	7,98	0,09	Ti	Sim
La	Série L	2,46	0,02211	6,53	0,17	LaB6	Sim
Total:				100			



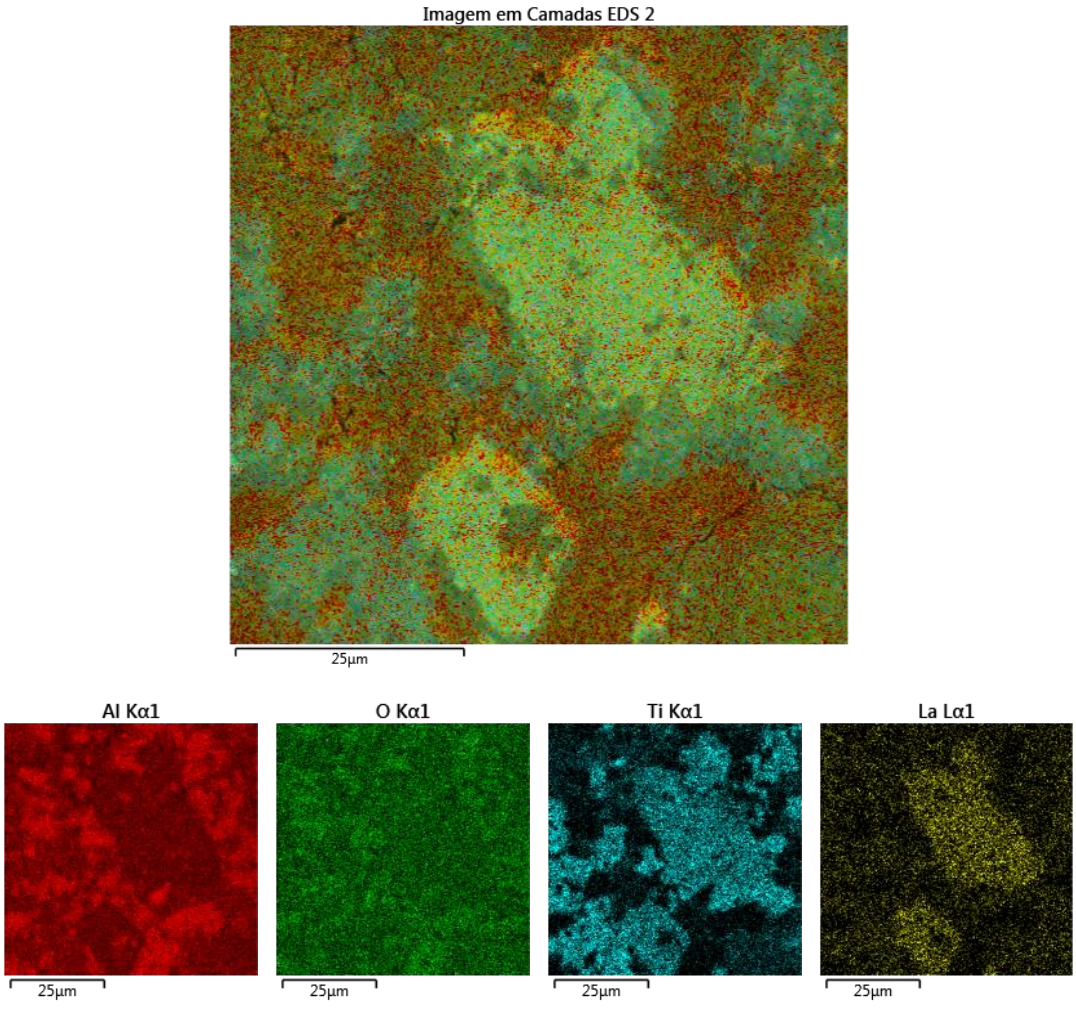
Fonte: O Autor (2023).

Nas figuras 74, 75, 77 e 78, a superfície das amostra indicam a matriz de alumina está mais escura e os pontos mais claros que têm uma maior concentração de titânia e lantania.

Figura 74 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C07: 82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3.

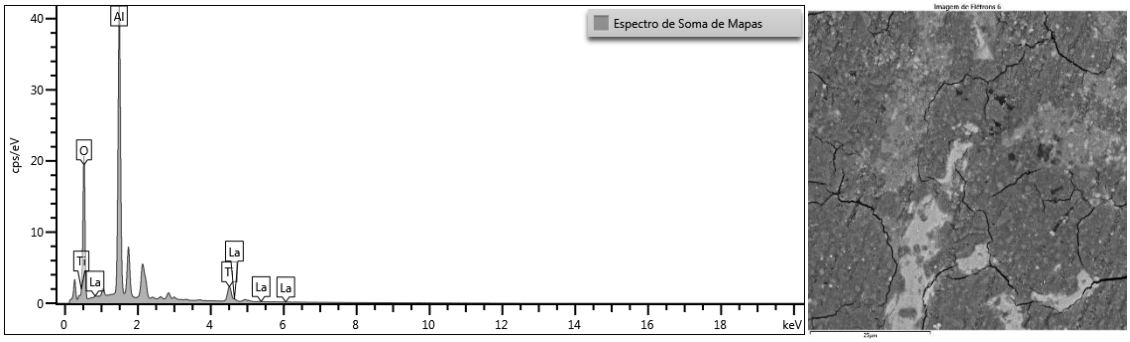


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	21,71	0,07307	40,46	0,14	SiO2	Sim
Al	Série K	22,21	0,15951	43,1	0,13	Al2O3	Sim
Ti	Série K	4,86	0,04857	11,45	0,09	Ti	Sim
La	Série L	1,98	0,01778	4,99	0,16	LaB6	Sim
Total:				100			

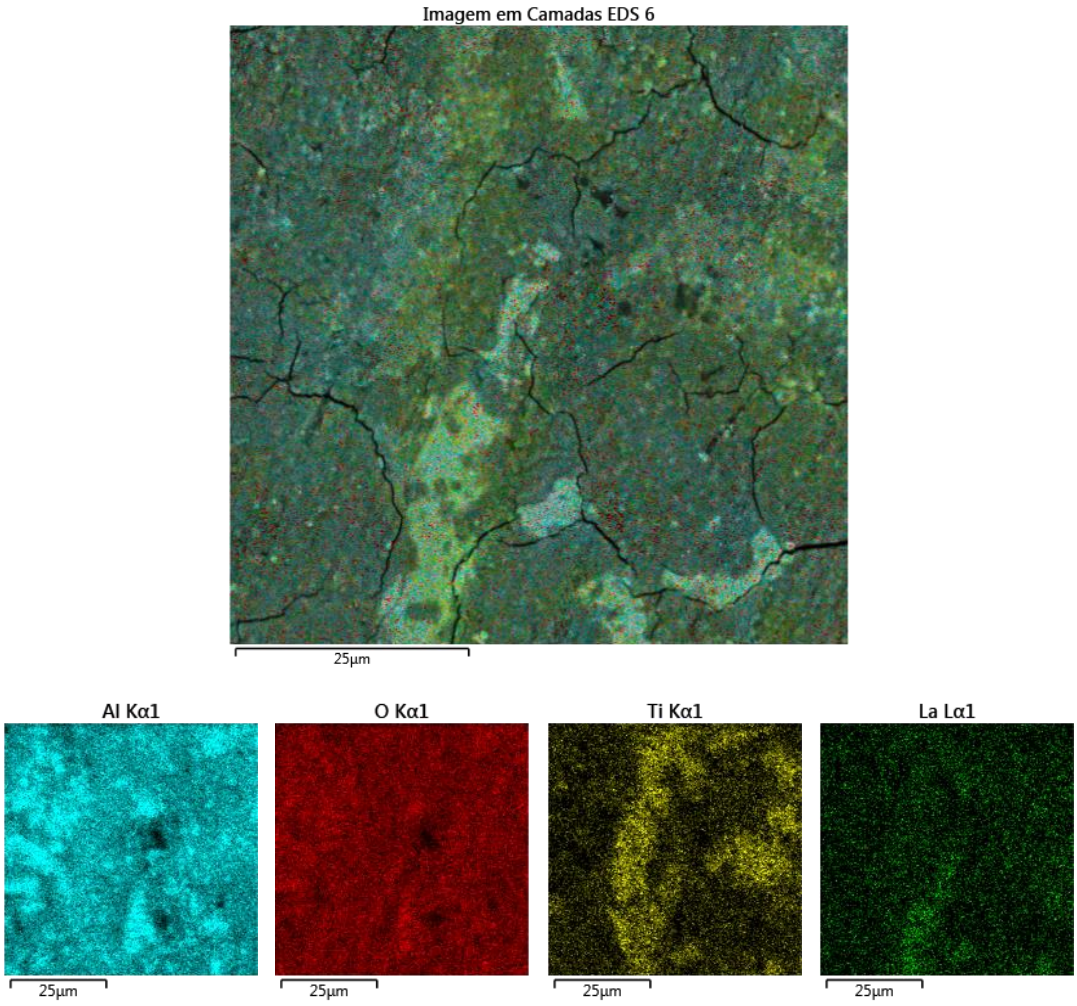


Fonte: O Autor (2023).

Figura 75 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3.

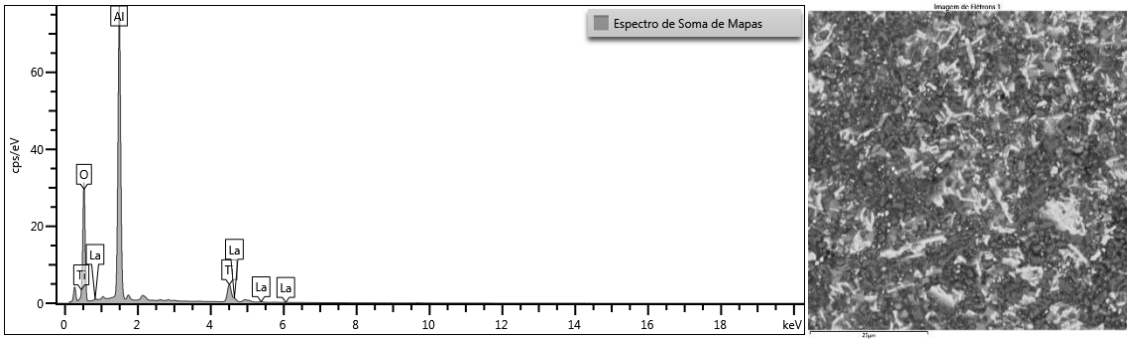


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	29,32	0,09868	49,31	0,13	SiO2	Sim
Al	Série K	19,19	0,13784	39,76	0,11	Al2O3	Sim
Ti	Série K	3,02	0,03016	7,65	0,08	Ti	Sim
La	Série L	1,21	0,01085	3,28	0,14	LaB6	Sim
Total:				100			

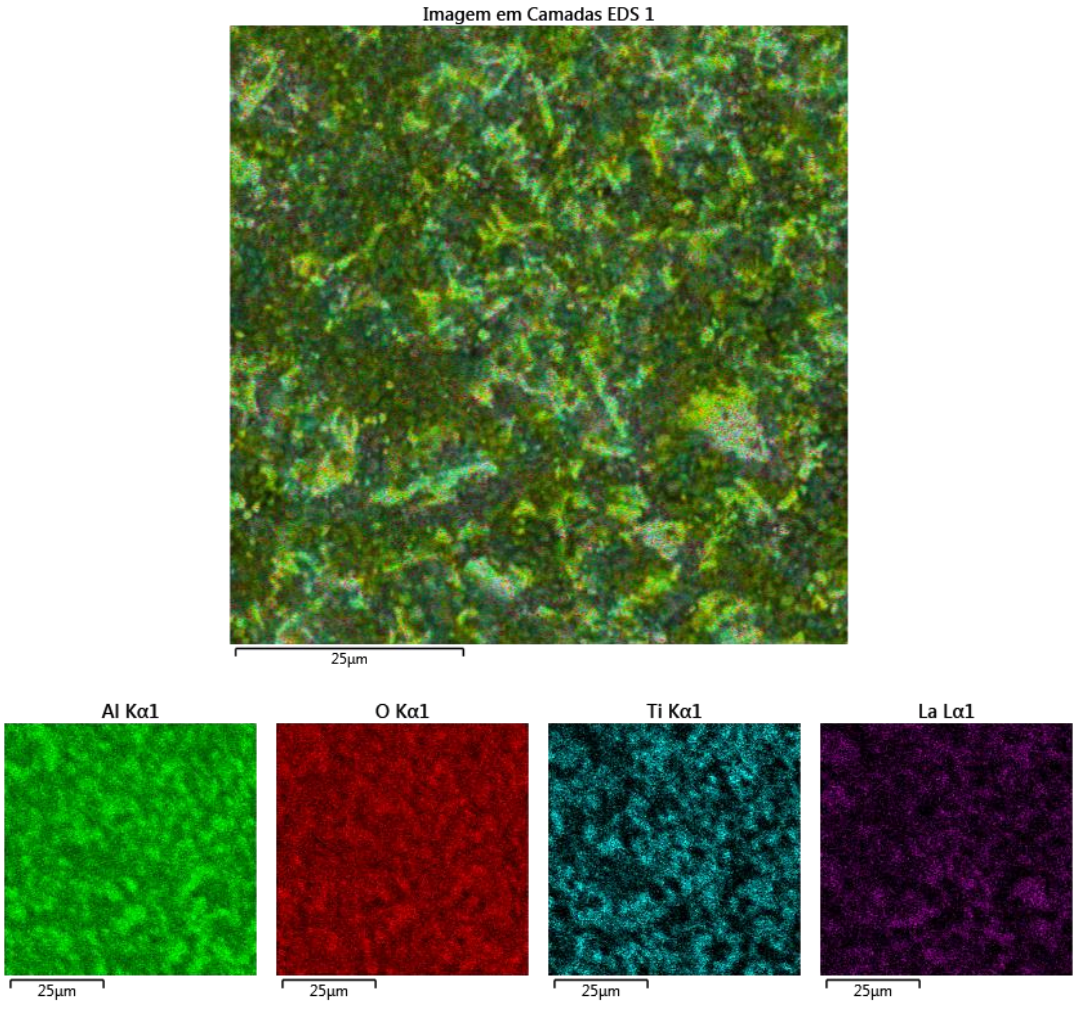


Fonte: O Autor (2023).

Figura 76 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3.

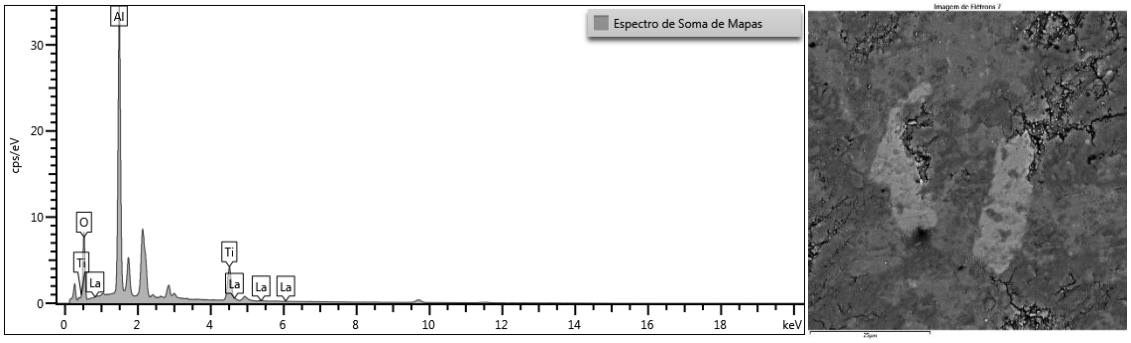


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	34,3	0,11541	44,78	0,1	SiO2	Sim
Al	Série K	26,83	0,1927	41,01	0,09	Al2O3	Sim
Ti	Série K	4,82	0,04815	8,88	0,06	Ti	Sim
La	Série L	2,71	0,02433	5,34	0,11	LaB6	Sim
Total:				100			

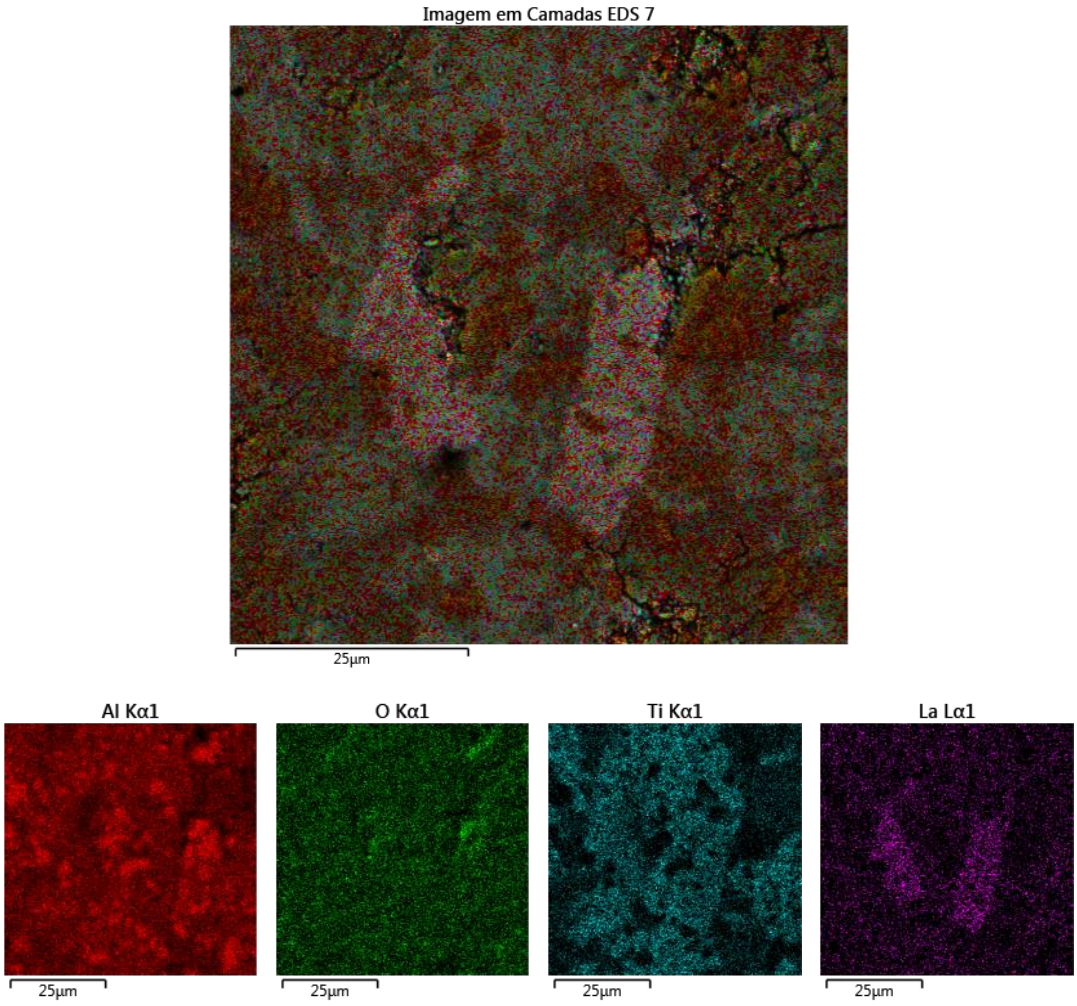


Fonte: O Autor (2023).

Figura 77 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C10: 77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3.

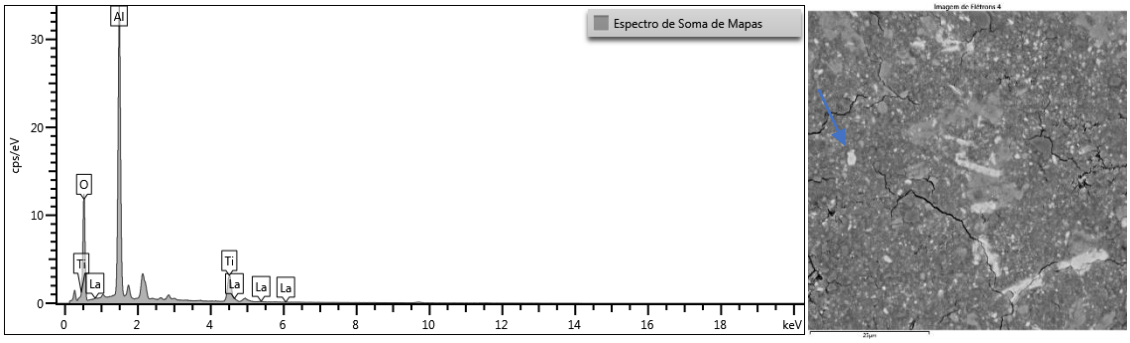


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	12,13	0,04081	35,84	0,23	SiO2	Sim
Al	Série K	16,64	0,11951	42,07	0,2	Al2O3	Sim
Ti	Série K	5,92	0,05922	18,06	0,16	Ti	Sim
La	Série L	1,24	0,01111	4,03	0,28	LaB6	Sim
Total:				100			

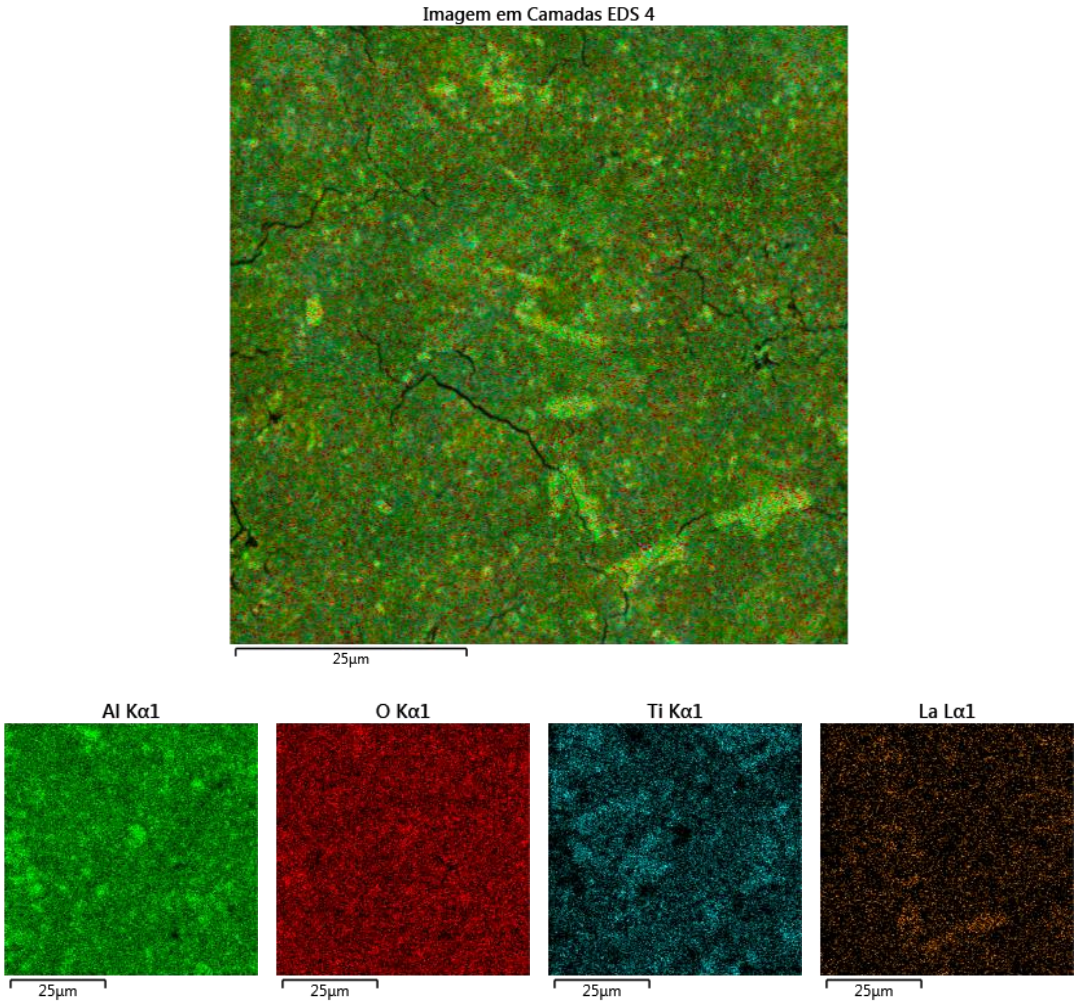


Fonte: O Autor (2023).

Figura 78 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C11: 75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3.

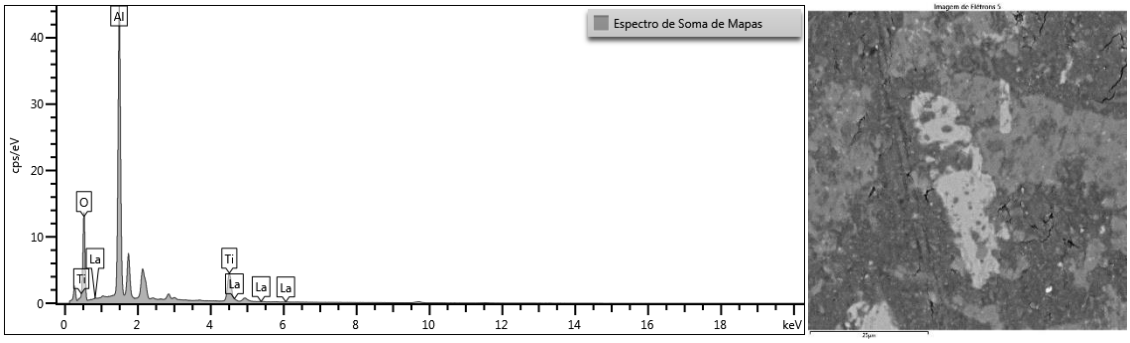


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	24,49	0,08243	43,61	0,18	SiO2	Sim
Al	Série K	21,52	0,15457	39,2	0,15	Al2O3	Sim
Ti	Série K	6,06	0,06061	13,29	0,11	Ti	Sim
La	Série L	1,67	0,01499	3,91	0,2	LaB6	Sim
Total:				100			

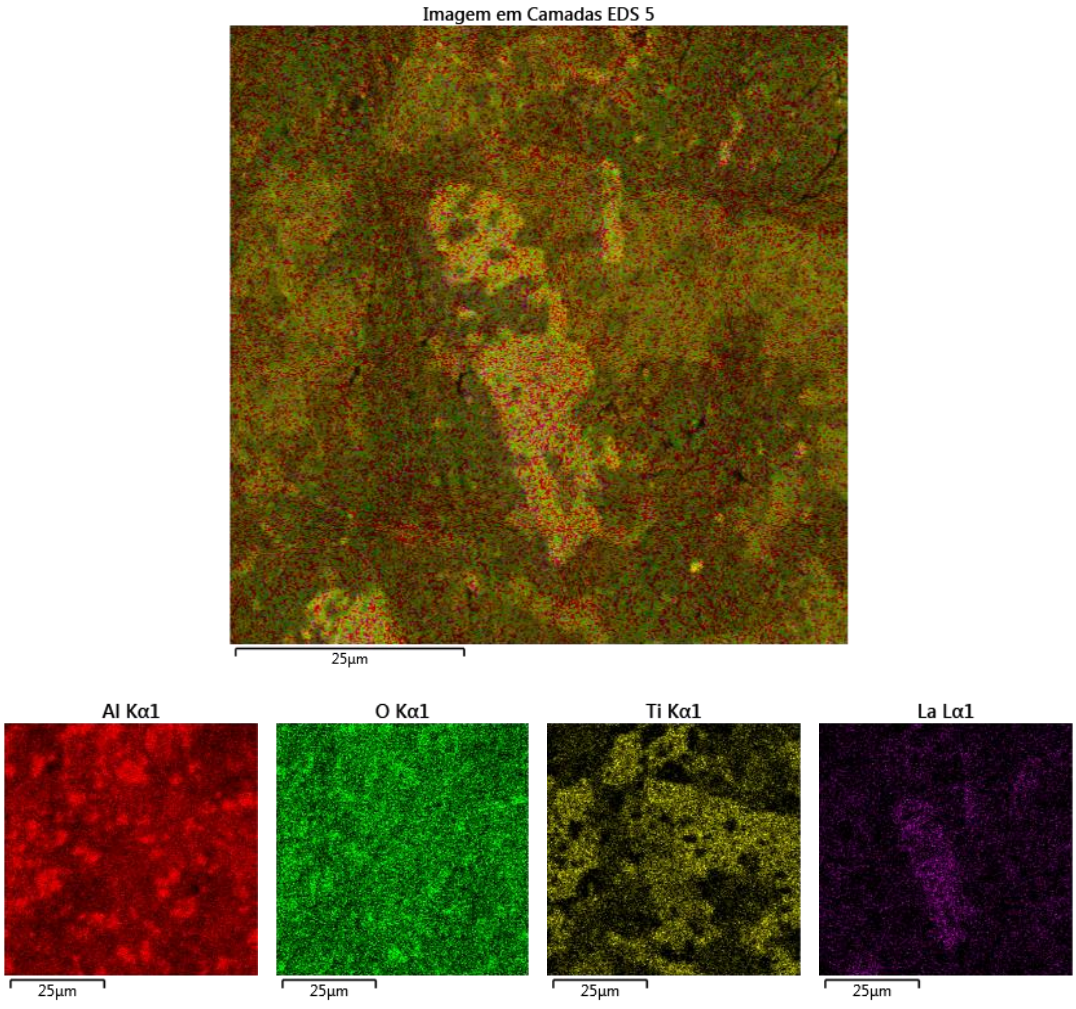


Fonte: O Autor (2023).

Figura 79 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C12: 73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3.



Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	19,71	0,06632	40,77	0,16	SiO2	Sim
Al	Série K	20,9	0,15013	41,02	0,14	Al2O3	Sim
Ti	Série K	6,24	0,06235	14,87	0,11	Ti	Sim
La	Série L	1,31	0,01177	3,34	0,18	LaB6	Sim
Total:				100			



Fonte: O Autor (2023).

Os espectros de EDS obtidos nas regiões observadas nas figuras indicam grande quantidade de Al, seguido de uma quantidade razoável de Ti e O, bem como,

em menor quantidade, de La com exceção das figuras 69, que representa a composição C02 (5%TiO_2-5%La_2O_3) com concentração aparente de Ti de 1,53 e a de La com 1,76, e da figura 70, representando a composição C03 (5%TiO_2-7%La_2O_3) com concentração aparente de Ti de 2,09 e de La de 3,20. Portanto, os mesmos também confirmam: o Al_2O_3 como fase matricial, o TiO_2 e o La_2O_3 como fase dispersa.

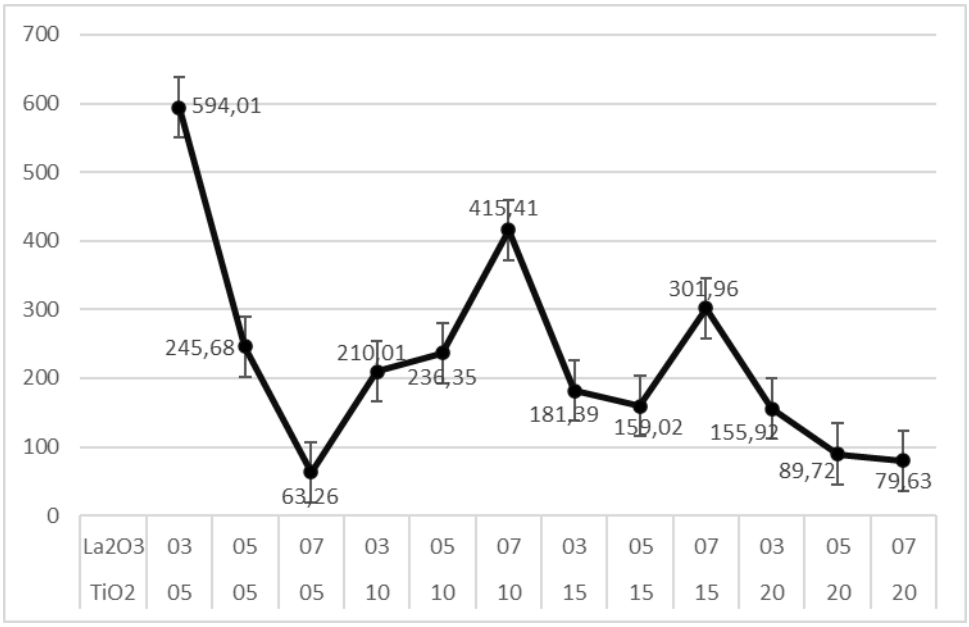
Os mapas químicos obtidos com o sistema de análise de EDS trazem picos referentes aos elementos constituintes, mas também trazem picos referentes aos elementos ouro (Au) e paládio (Pd), relacionados ao processo de metalização das amostras, que não foram explicitados no gráfico de Espectro de Soma de Mapas.

4.2.6 Microdureza Vickers

Após preparação metalográfica, lixamento e polimento, ambos com elementos abrasivos, as peças foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers. O teste de microdureza foi feito com objetivo de analisar as propriedades mecânicas dos novos compósitos, de maneira mais especifica, avaliar a influência da variação do teor de TiO_2 e La_2O_3 no perfil de microdureza da matriz de alumina.

Foram realizadas doze medições de microdureza Vickers em cada amostra, para as quais, os dois valores mais destoantes dos demais foram descartados e os dez valores restantes formaram a média aritmética da microdureza de cada amostra. A figura 80 ilustra o gráfico de microdureza média das composições.

Figura 80 – Microdureza Vickers Média, carga 1Kgf com tempo de aplicação de carga de 10s.



Fonte: O Autor (2023).

Da analise do gráfico da figura 80, podemos ver que quando aumentamos o teor de óxido de titânio de 5% até 20%, para cada teor de óxido de lantânio, por exemplo, partindo do ponto 5%TiO_2-3%La_2O_3 (594,01 HV) e seguindo o contorno do gráfico para o ponto 10%TiO_2-3%La_2O_3 (210,01 HV) e assim sucessivamente até 20%TiO_2-3%La_2O_3 (79,63 HV), percebemos que o aumento do teor de TiO_2 na amostra resulta em uma diminuição da microdureza média. Tal comportamento é repetido nos demais teores de La_2O_3, valendo a pena pontuar que, para o compósito C03 (5%TiO_2-7%La_2O_3), o óxido terra rara não agiu como óxido de reforço como nos demais compósitos, uma vez que sua proporção foi maior que a do TiO_2, pois o óxido de titânio foi quem serviu de óxido de reforço para o compósito em questão.

Ainda na figura 80, vemos que no grupo com 5% em massa de óxido de titânio, a amostra com 3% de óxido de lantânio obteve o melhor resultado de microdureza, 594,01 HV, e a microdureza decaiu com o aumento de lantânia. Já para o percentual de titânia de 10%, o aumento de lantânia de 3% para 7% levou ao segundo maior valor de microdureza, 415,41 HV. Progredindo com o aumento de óxido de titânio, nos compósitos com 15%TiO_2, a microdureza diminuiu seu valor com o aumento de óxido de lantânio de 3% para 5%, e cresceu novamente quando se aumentou a porcentagem de La_2O_3 para 7%, o que correspondeu ao terceiro maior valor de dureza, 301,96 HV. Por fim, quando o teor de TiO_2 subiu para 20%, a

dureza caiu consideravelmente, tendo o valor de 155,92 HV com 3% La_2O_3 e diminuindo progressivamente com o aumento de lantânia, atingindo 79,63 HV com 7% La_2O_3.

Dessa maneira, igualmente como encontrado por Rêgo (2012) em sua pesquisa, o incremento de óxido de titânio no compósito Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3 não favoreceu a microdureza do material, havendo, portanto, um decréscimo nos valores obtidos, uma vez que na pesquisa citada o compósito com 10% de TiO_2 apresentou melhor resultado que os compósitos com 15 e 20% do óxido em questão.

Na tabela 11 vemos a média de todas as microdurezas seguidas dos respectivos desvios padrão médio.

Tabela 11 – Microdureza Vickers Média e Desvio Padrão Médio.

	Composição	Microdureza Média [HV]	Desvio Padrão Médio
C01	92%Al_2O_3-05%TiO_2-3%La_2O_3	594,01	38,24
C02	90%Al_2O_3-05%TiO_2-5%La_2O_3	245,68	25,96
C03	88%Al_2O_3-05%TiO_2-7%La_2O_3	63,26	5,44
C04	87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3	210,01	21,48
C05	85%Al_2O_3-10%TiO_2-5%La_2O_3	236,35	42,52
C06	83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3	415,41	33,34
C07	82%Al_2O_3-15%TiO_2-3%La_2O_3	181,39	19,12
C08	80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3	159,02	17,71
C09	78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3	301,96	26,44
C10	77%Al_2O_3-20%TiO_2-3%La_2O_3	155,92	26,77
C11	75%Al_2O_3-20%TiO_2-5%La_2O_3	89,72	8,00
C12	73%Al_2O_3-20%TiO_2-7%La_2O_3	79,63	8,27

Fonte: O Autor (2023).

De acordo com a tabela 11 percebemos que as três composições que possuem as menores microdureza média (C06, C11 e C12) são as que possuem menor desvio padrão, demonstrando que existe uma maior uniformidade desta propriedade ao longo da área superficial da peça ensaiada.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU

4.3.1 Seleção das amostras para imersão em petróleo cru.

De acordo com as análises de microdureza, objetivando o uso como revestimento de matrizes metálicas, as composições escolhidas para serem imergidas em petróleo bruto por 120 dias, ininterruptos, foram as composições apresentadas na tabela 12. Assim foram escolhidas as amostra que apresentavam durezas médias.

Uma vez que, as amostras mais duras se configuraram como as mais rígidas e que tenderiam a ser as menos tenazes, dessa maneira a função de servir como material para revestimento de peças metálicas poderia não ser o mais adequado. Por outro lado, as amostras menos duras, também foram as com menores densificações e com mais particulados, em que pese, não são interessantes para uma esquema de revestimento de matrizes metálicas para armazenamento de substancias corrosivas.

Tabela 12 – Composições escolhidas, com suas respectivas microdurezas e densidades relativas, para imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.

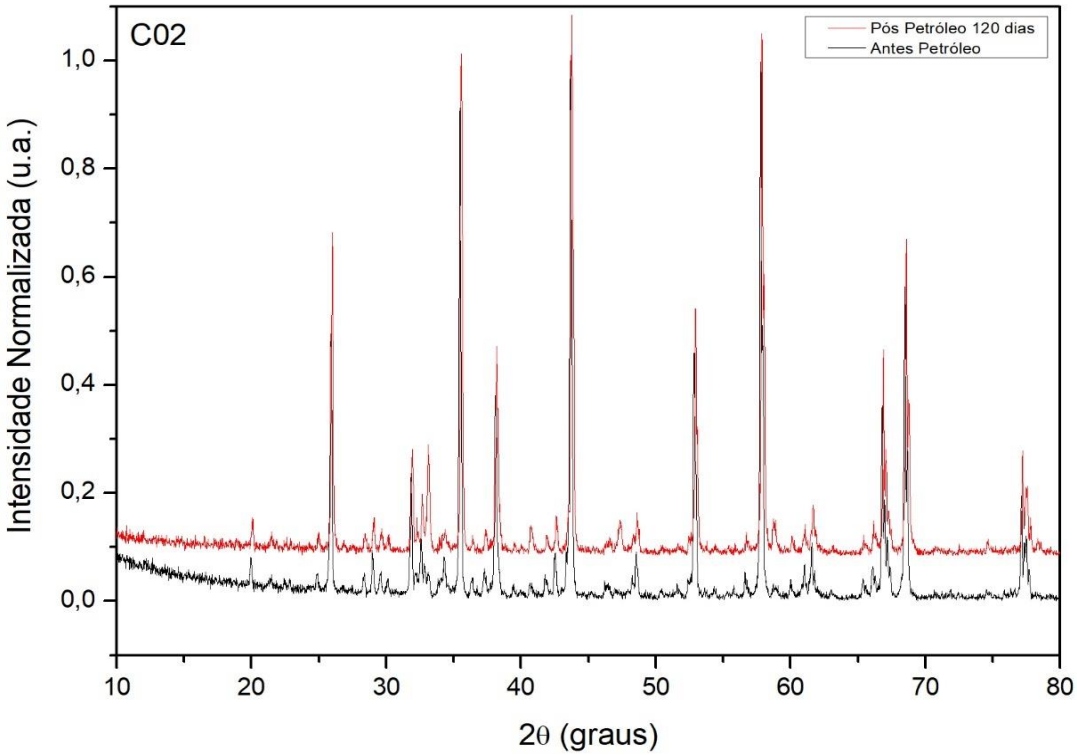
	Composição	**Microdureza Média [HV]**	**Densidade Relativa [g/cm³]**
C02	90%Al_2O_3-05%TiO_2-5%La_2O_3	245,68	3,3504
C04	87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3	210,01	3,1806
C06	83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3	415,41	3,5087
C08	80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3	159,02	3,0422
C09	78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3	301,96	3,4699

Fonte: O Autor (2023).

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

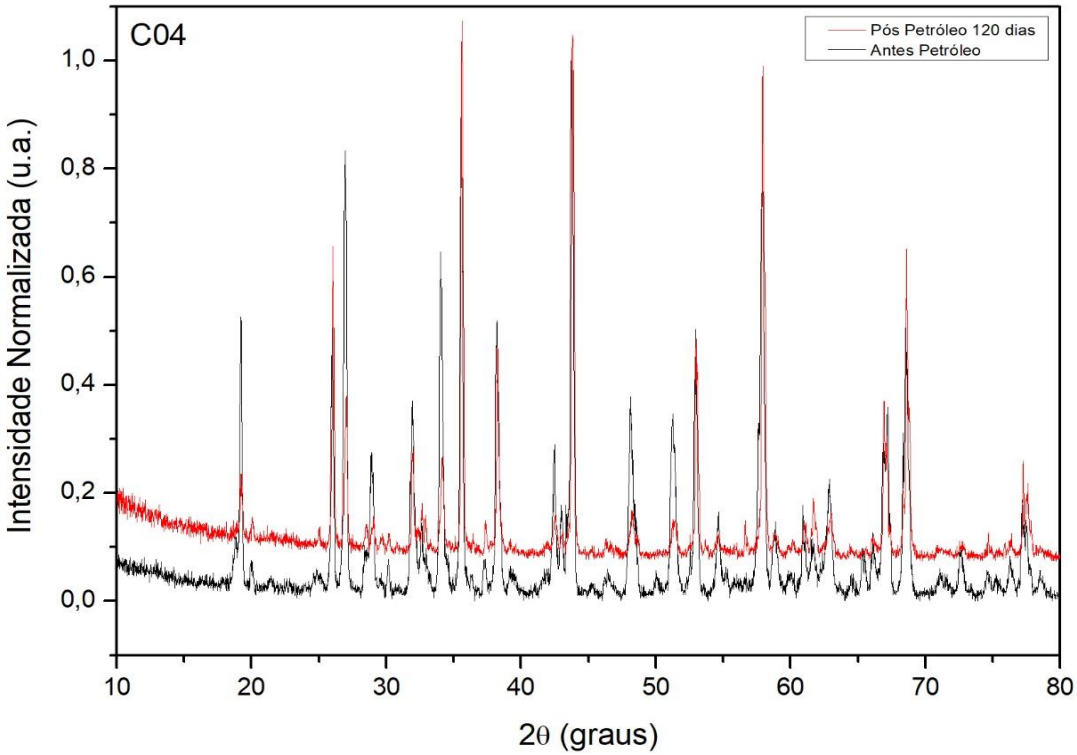
Os resultados do DRX, apresentados nas figuras 81 a 85, demostram que mesmo após a imersão em petróleo cru, não houve mudanças na estrutura cristalina dos compósitos, ainda que havendo diminuição na intensidade de alguns picos, os mesmos mantiveram a mesma posição, não sendo notadas novas fases.

Figura 81 – Difratograma do compósito C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



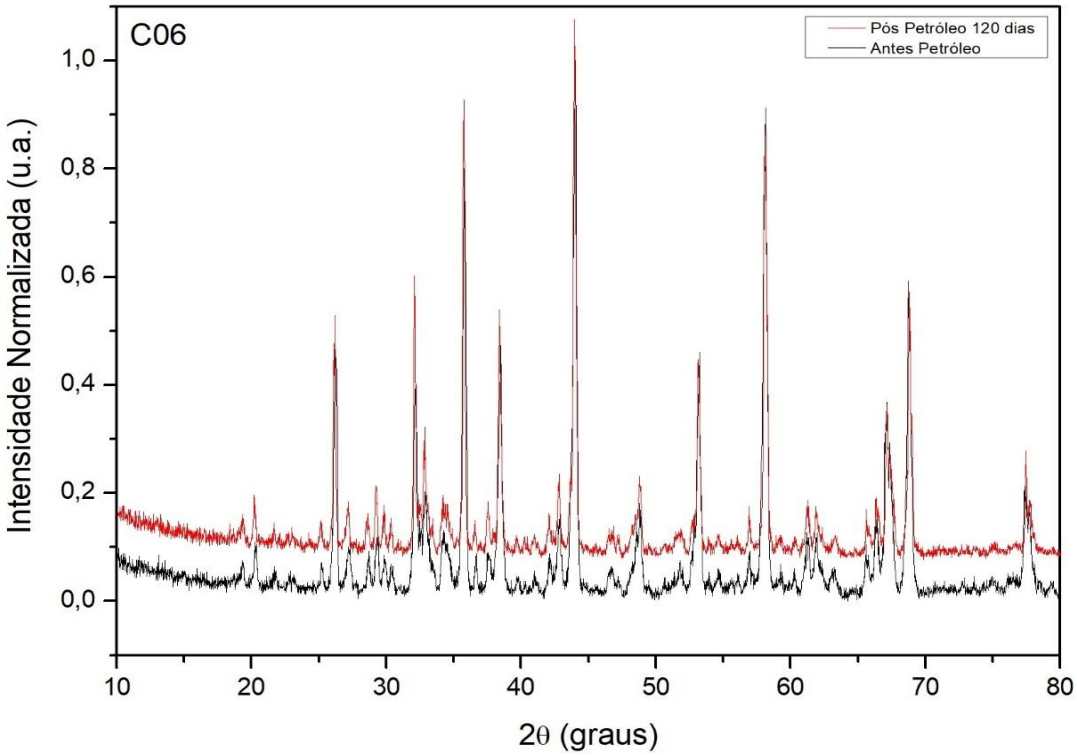
Fonte: O Autor (2023).

Figura 82 – Difratograma do compósito C04: 87Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



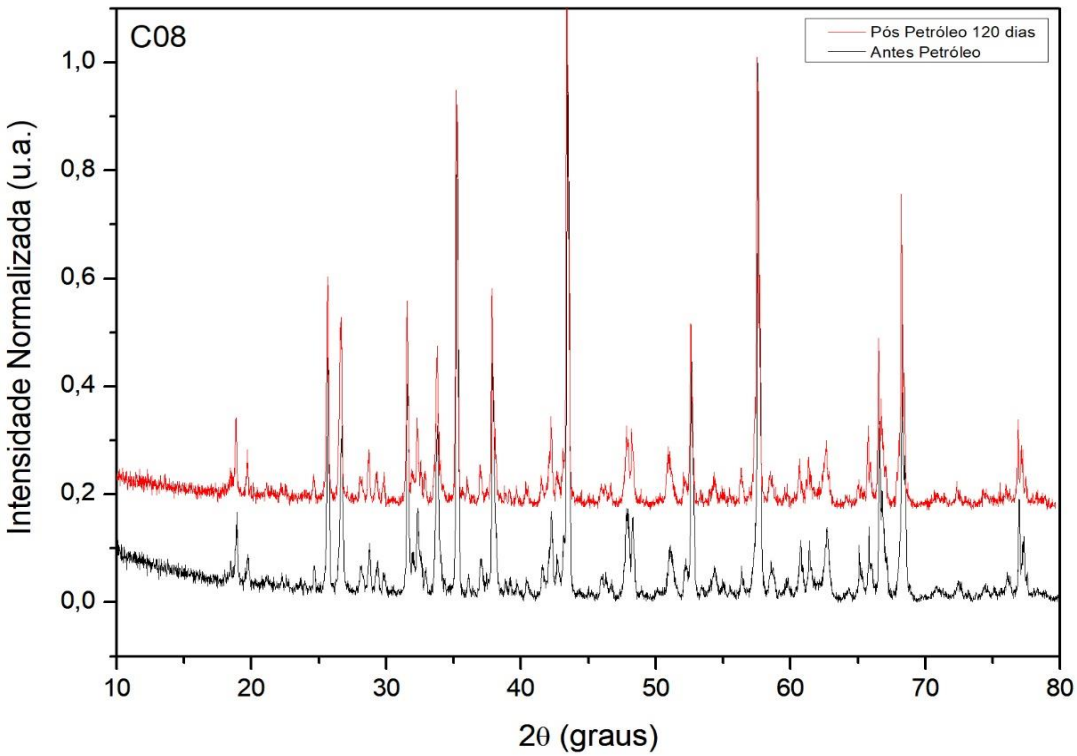
Fonte: O Autor (2023).

Figura 83 – Difratograma do compósito C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



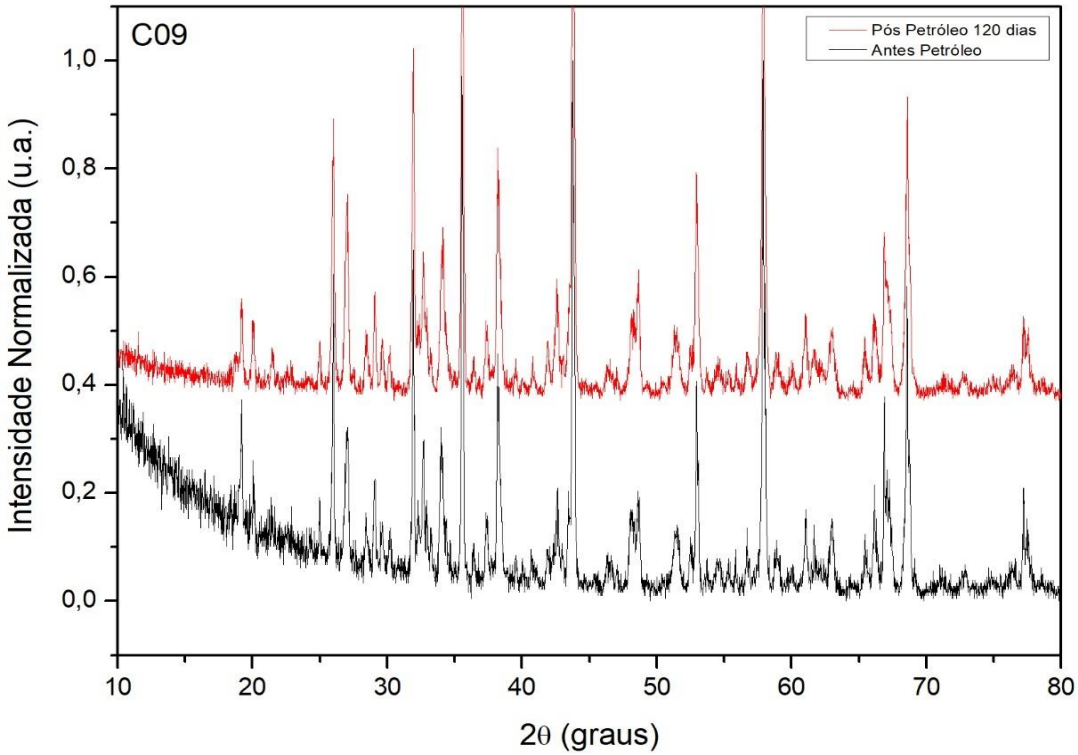
Fonte: O Autor (2023).

Figura 84 – Difratograma do compósito C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 85 – Difratograma do compósito C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 após a imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



Fonte: O Autor (2023).

4.3.3 Microdureza Vickers após imersão

Da análise da tabela 13 vemos que todas as amostras escolhidas tiveram suas microdurezas diminuídas após exposição ao petróleo cru, onde a maior redução se deu para a amostra C08, com uma queda de 49,50% e com o menor desvio padrão médio e a menor foi para a amostra C04 que foi de apenas 6,58%, porém com o maior desvio padrão médio.

Tabela 13 – Microdureza Vickers e Desvio Padrão Médio após 120 dias de imersão em petróleo cru de terra.

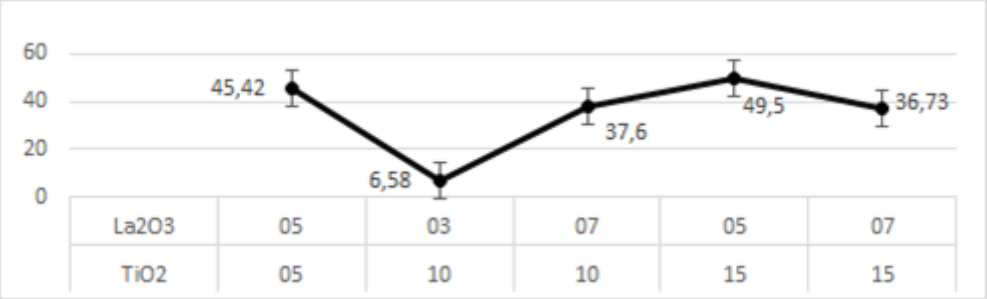
	Composição	Microdureza Média [HV]	Desvio Padrão Médio	Diferença (Antes-Após)	Redução Após Imersão [%]
C02	05%TiO_2-5%La_2O_3	134,10	15,42	111,58	45,42
C04	10%TiO_2-3%La_2O_3	196,19	35,96	13,82	6,58
C06	10%TiO_2-7%La_2O_3	259,20	20,13	156,21	37,60
C08	15%TiO_2-5%La_2O_3	80,31	4,88	78,71	49,50
C09	15%TiO_2-7%La_2O_3	191,06	13,05	110,90	36,73

Fonte: O Autor (2023).

A redução percebida na propriedade mecânica estudada pode ser devido à impregnação do petróleo cru de terra, pois tal petróleo é considerado um óleo pesado, com alto teor de enxofre, com viscosidade e densidade altas (SOUSA, 2018). E conforme observado por Araújo (2015) *apud* De Campos et al (2002) a microdureza é medida na superfície da amostra, e esta, estava em contato com os elementos químicos contidos no petróleo cru, e tal interação pode ter causado o desgaste dessa camada, removendo-a e expondo assim as camadas mais internas e de menor dureza.

Da figura 86, observarmos que, entre os dois compósitos com o mesmo teor de 10% de TiO_2, o aumento do teor de La_2O_3 de 3% para 7% pode ter contribuído para que o percentual de redução da microdureza na amostra C06 fosse quase cinco vezes maior do que na amostra C04. Contudo, na amostra com 15% de TiO_2, o aumento do percentual de La_2O_3 de 5% para 7% representou uma leve melhoria na manutenção da propriedade mecânica.

Figura 86 – Diminuição percentual da Microdureza Vickers Média após 120 dias de imersão em petróleo cru de terra.



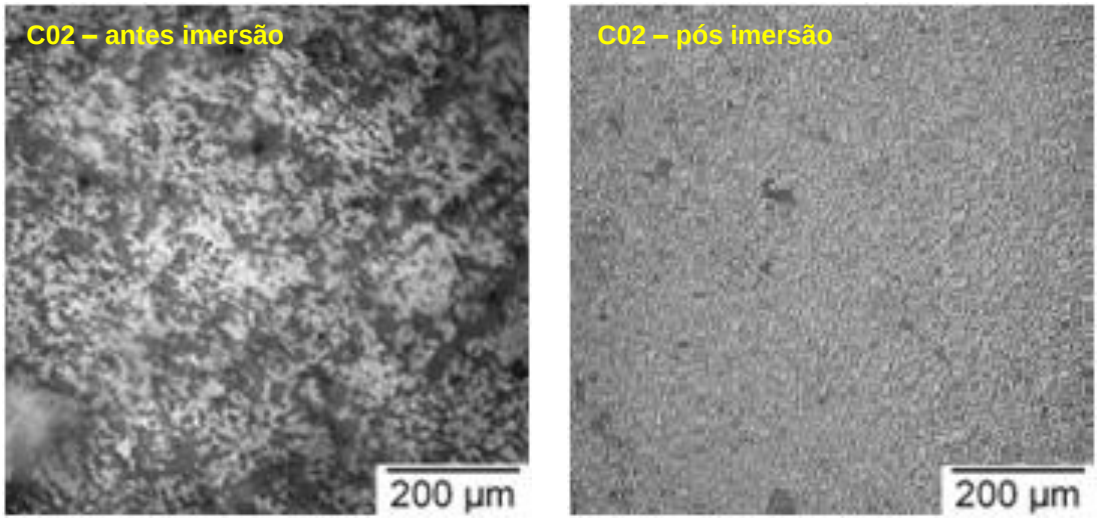
Fonte: O Autor (2023).

Portanto, para o tempo de exposição considerado, a amostra que manteve a melhor média de microdureza foi a C04, no entanto, esse intervalo de tempo não é determinístico para afirmar se as propriedades mecânicas poderão piorar ou melhorar com o aumento do tempo de imersão, visto que, as cinéticas das reações químicas têm inúmeras variáveis que as influenciam.

4.3.4 Microscopia Ótica (MO)

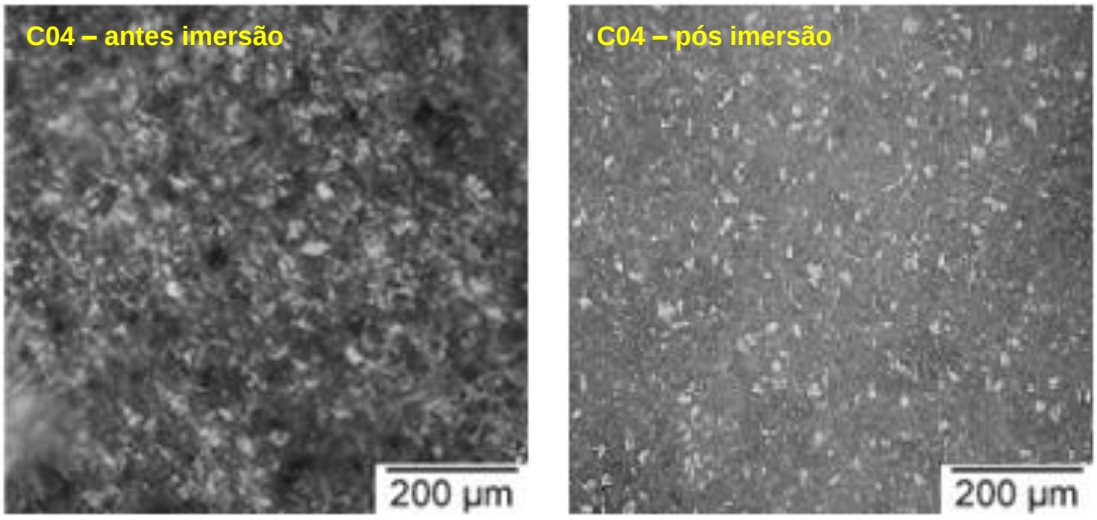
As pastilhas cerâmicas escolhidas foram imersas em petróleo cru, de origem terrestre, com a finalidade de analisar a estabilidade química e física das mesmas. As figura 87 a 91 demonstram que não houve a aparição de trincas, fissuras ou outros sinais visíveis de degradação devido o contato com o ambiente notoriamente agressivo de petróleo cru.

Figura 87 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3.



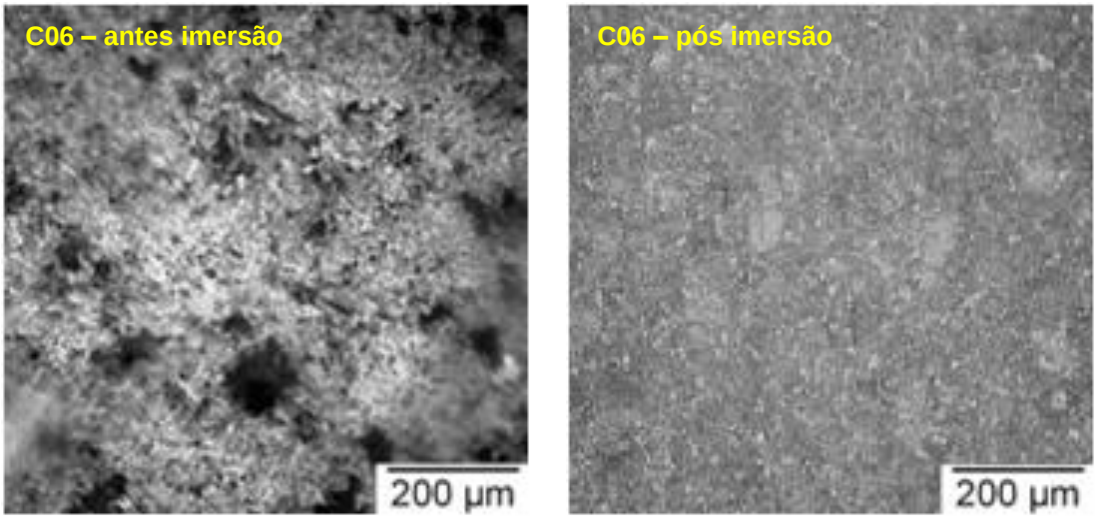
Fonte: O Autor (2023).

Figura 88 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C04: 87%Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3.



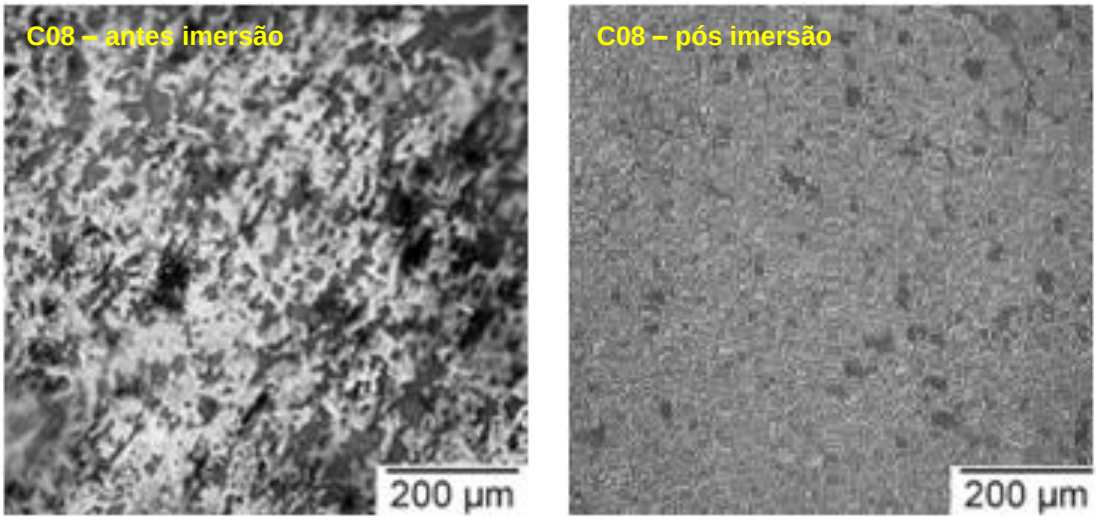
Fonte: O Autor (2023).

Figura 89 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3.



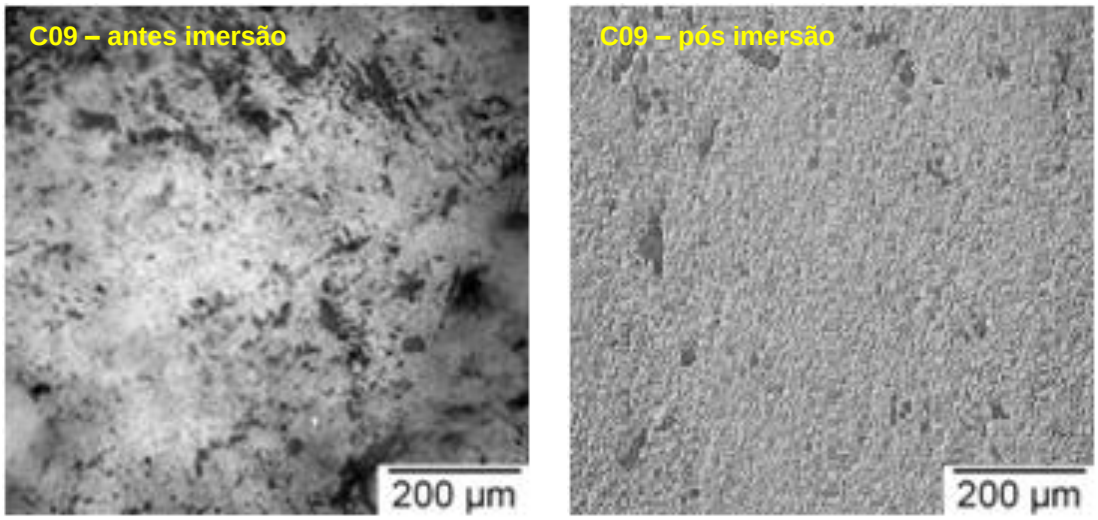
Fonte: O Autor (2023).

Figura 90 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 91 – Comparação das micrografias obtidas por MO das amostras cerâmicas antes e após imersão em petróleo cru por 120 dias. Aumento de 100x: C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3.

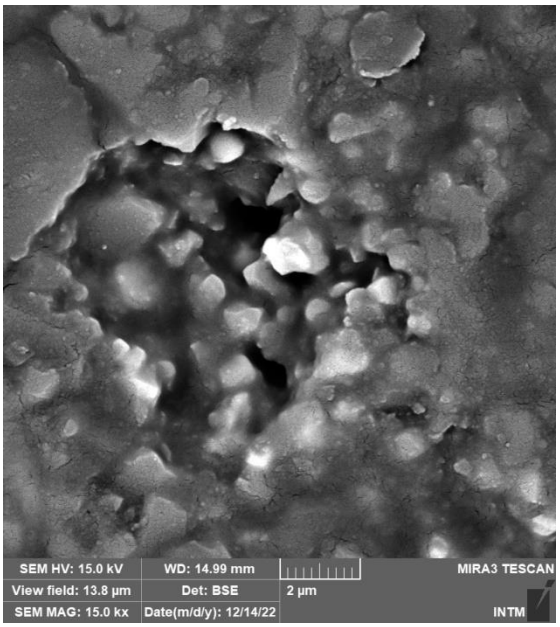


Fonte: O Autor (2023).

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

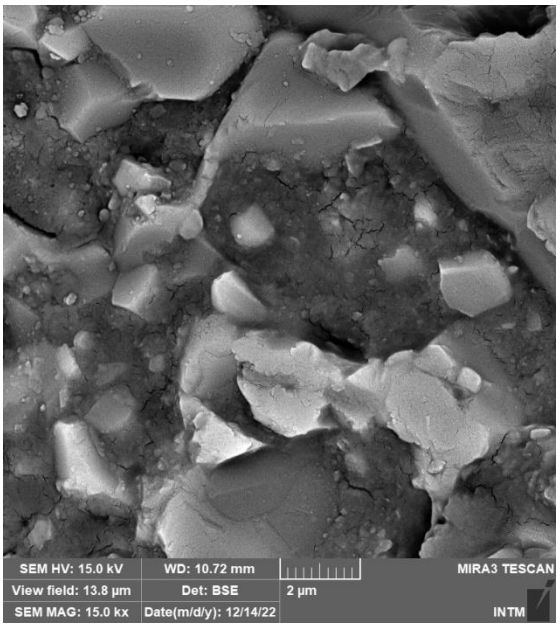
As micrografias mostradas nas figuras 92 a 96 mostram que não houve mudanças superficiais significativas mudanças nas microestruturas superficiais, distribuição e tamanho de partículas nas amostras expostas ao ambiente de petróleo cru, ainda que haja resquício de petróleo nas superfícies dos compósitos C02, C04, C06 e C08. A amostra C09, pelo menos no ponto micrografado, não apresenta resquício de petróleo impregnado.

Figura 92 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C02: 90%Al_2O_3-05%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



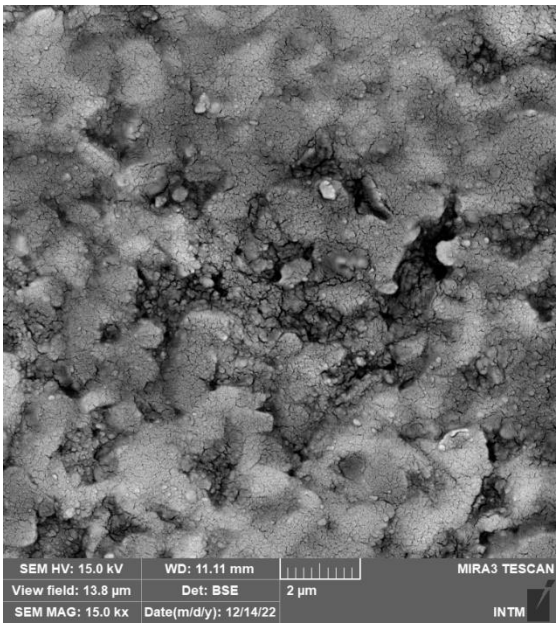
Fonte: O Autor (2023).

Figura 93 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C04: 87Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



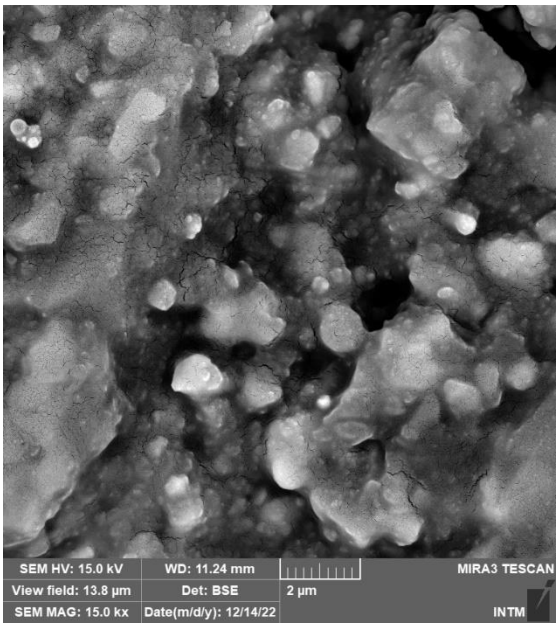
Fonte: O Autor (2023).

Figura 94 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



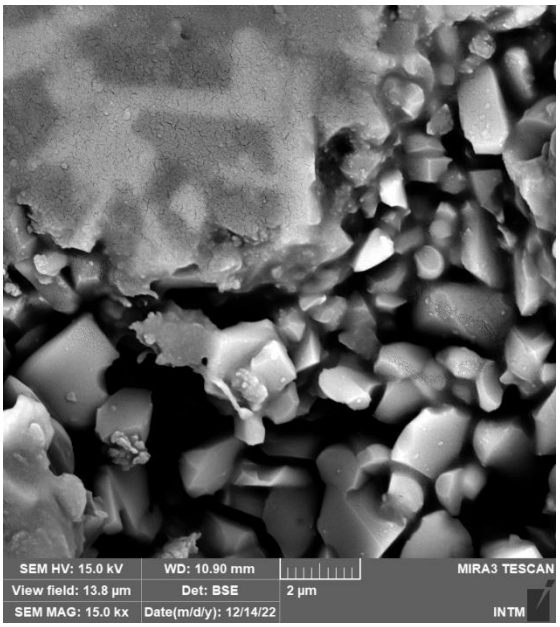
Fonte: O Autor (2023).

Figura 95 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 96 – Micrografia gerada a partir de MEV do compósito C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão em petróleo cru de terra por 120 dias.

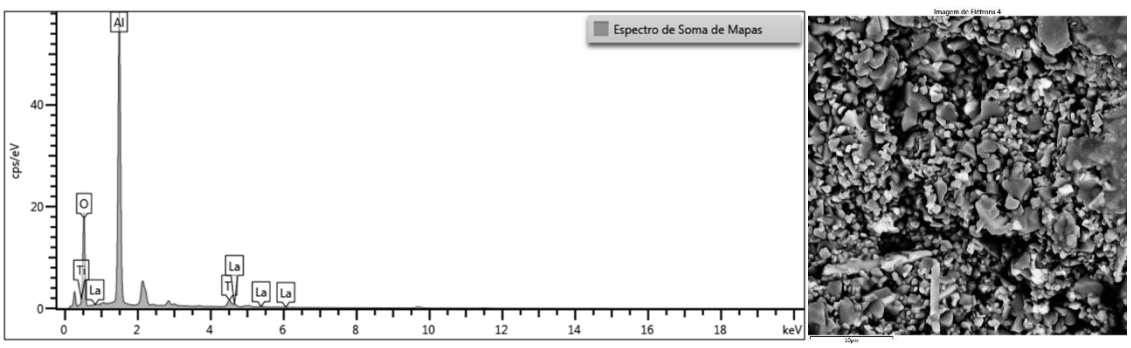


Fonte: O Autor (2023).

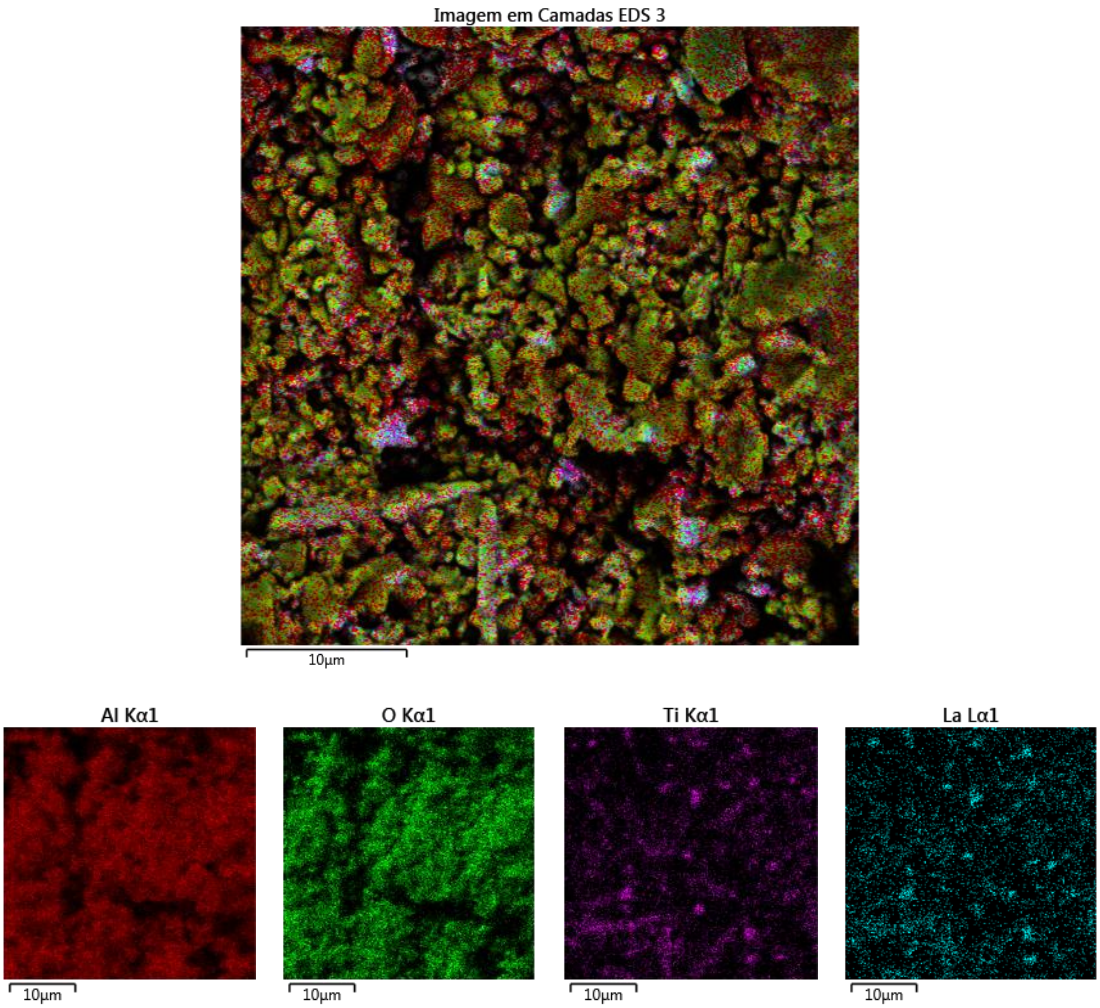
4.3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para confirmar a que os elementos de formação do compósito foram mantidos foi realizada a análise de EDS após a imersão por 120 dias em óleo bruto. As figuras 97 a 101 mostram os resultados do ensaio, demonstrando que não houve perda dos elementos percussores para o meio, reafirmando assim que, as composições se mantiveram inertes para o período de estudo.

Figura 97 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C02: 90%Al_2O_3-5%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru.

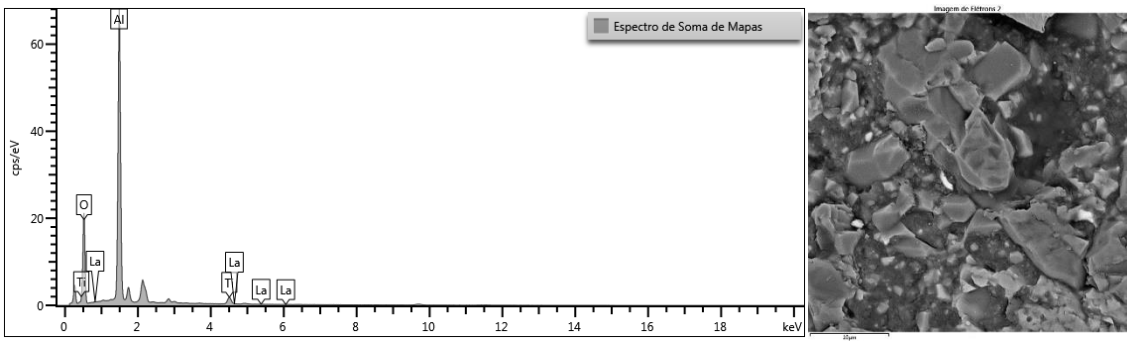


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	25,21	0,08482	40,73	0,18	SiO2	Sim
Al	Série K	24,95	0,1792	49,67	0,18	Al2O3	Sim
Ti	Série K	1,72	0,01716	4,3	0,1	Ti	Sim
La	Série L	1,98	0,0178	5,3	0,22	LaB6	Sim
Total:				100			

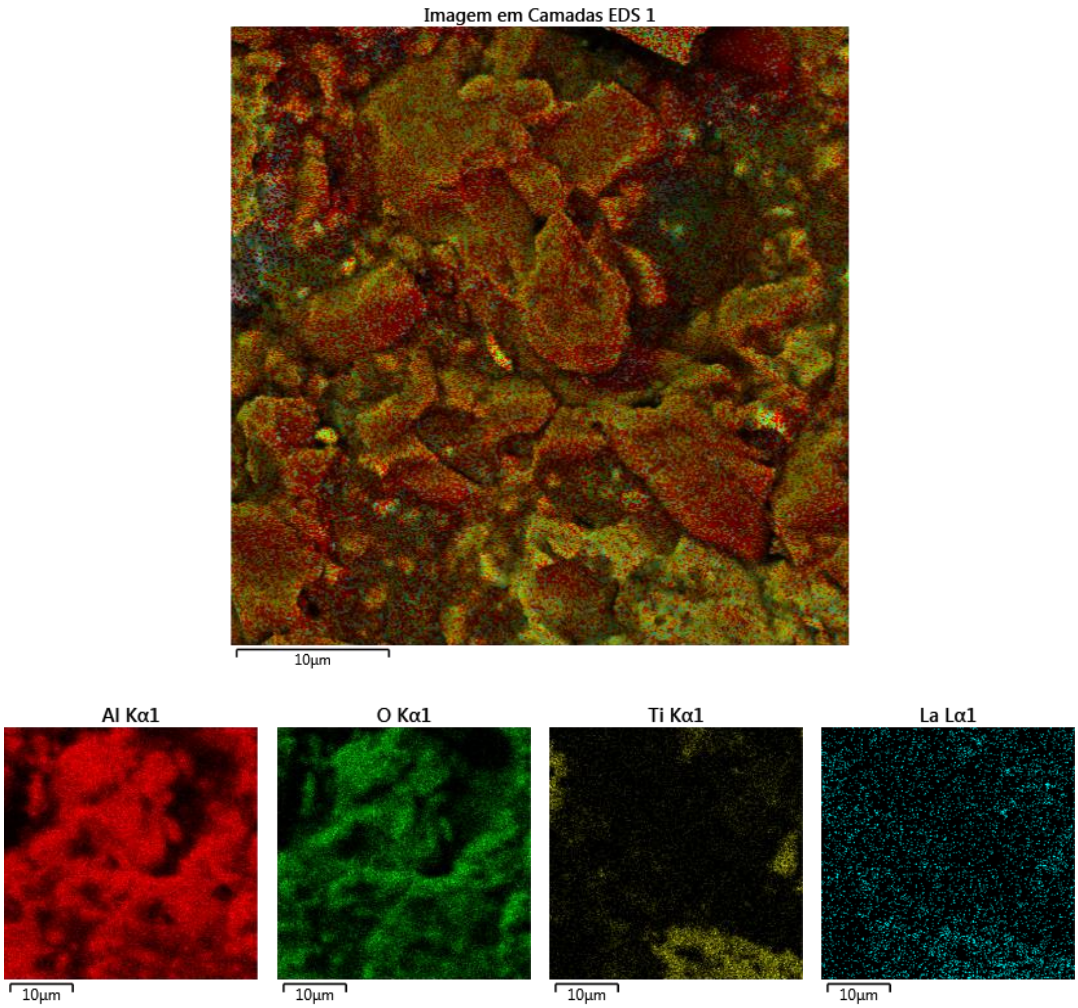


Fonte: O Autor (2023).

Figura 98 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C04: 87Al_2O_3-10%TiO_2-3%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru.

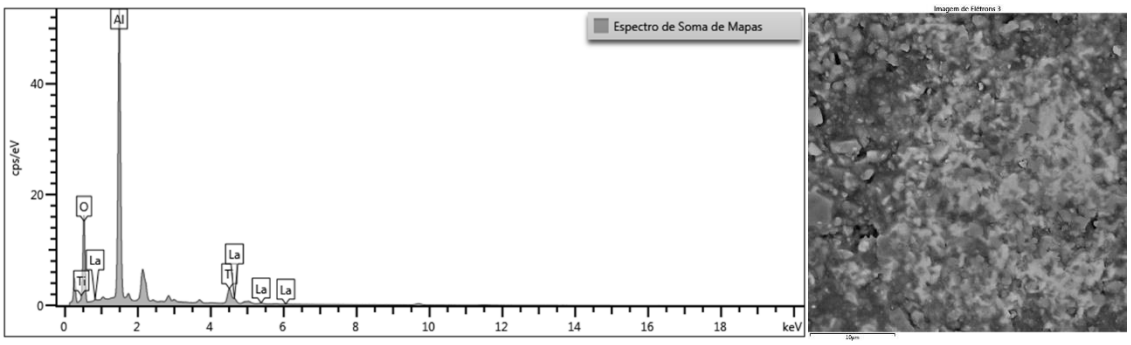


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	24,9	0,08379	42,9	0,15	SiO2	Sim
Al	Série K	26,14	0,18772	51,64	0,15	Al2O3	Sim
Ti	Série K	1,86	0,01859	4,85	0,08	Ti	Sim
La	Série L	0,22	0,00194	0,6	0,16	LaB6	Sim
Total:				100			

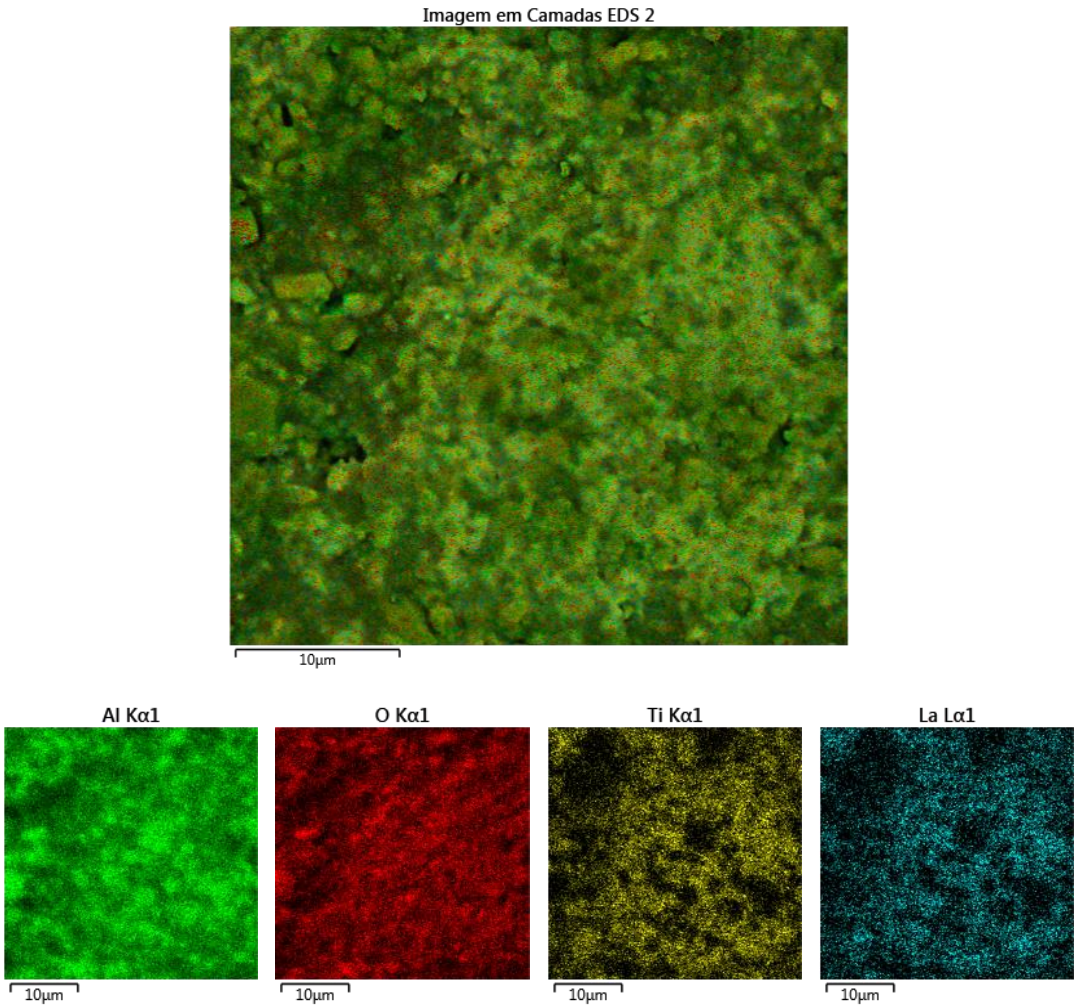


Fonte: O Autor (2023).

Figura 99 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C06: 83%Al_2O_3-10%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru.

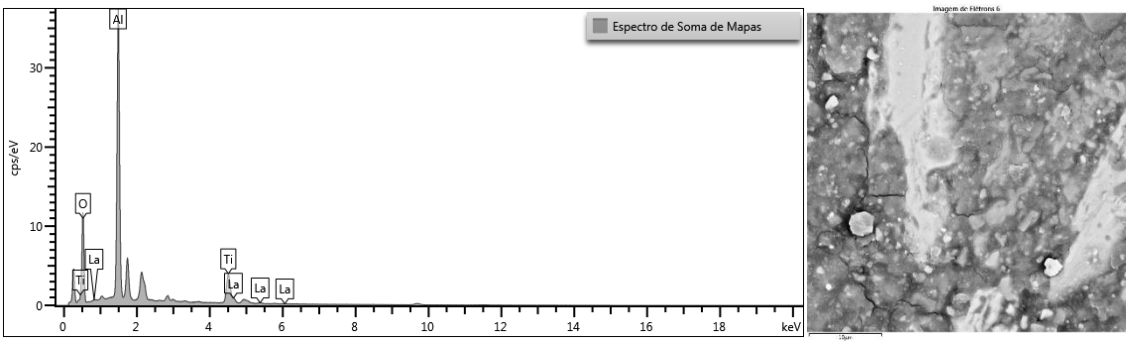


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	20,44	0,0688	37,82	0,14	SiO2	Sim
Al	Série K	21,59	0,15507	45,29	0,13	Al2O3	Sim
Ti	Série K	3,43	0,03431	8,61	0,08	Ti	Sim
La	Série L	3,1	0,0278	8,29	0,16	LaB6	Sim
Total:				100			

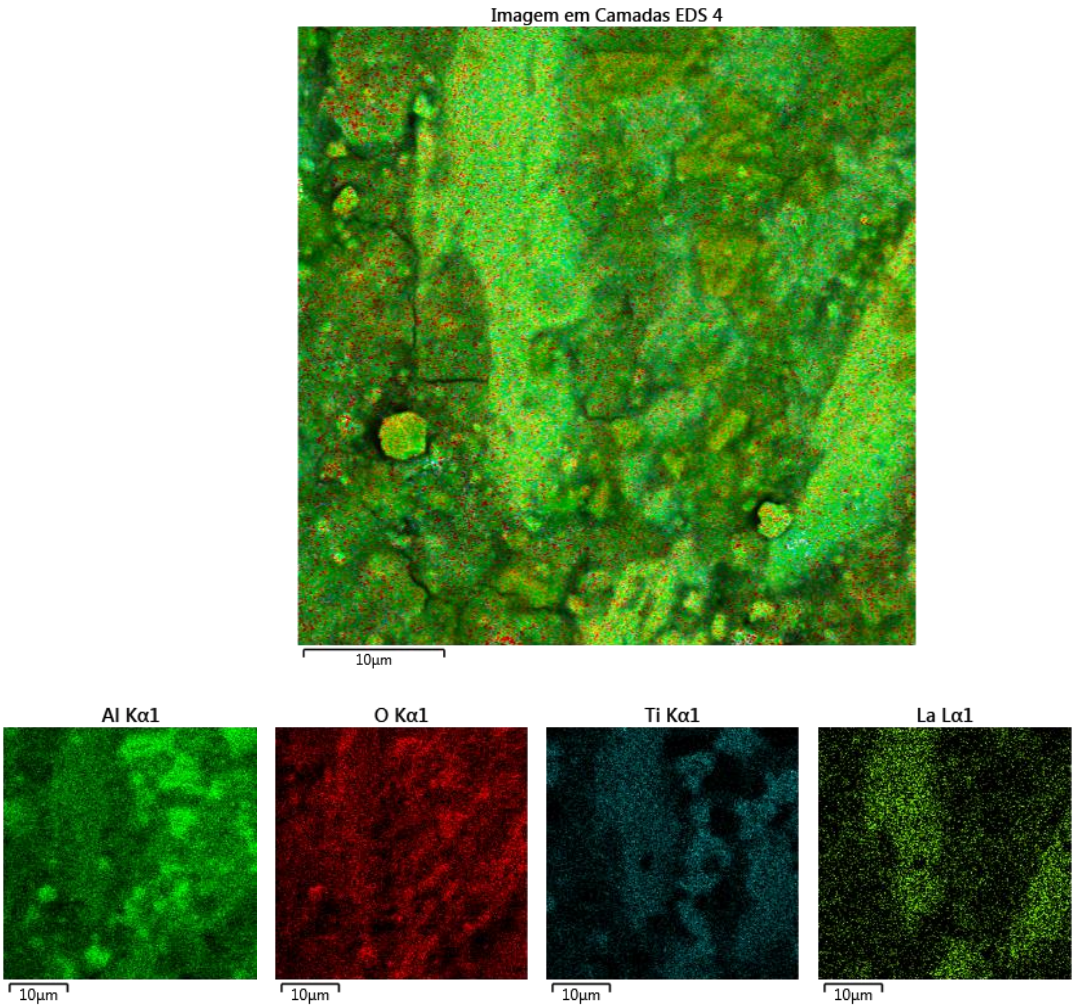


Fonte: O Autor (2023).

Figura 100 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C08: 80%Al_2O_3-15%TiO_2-5%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru.

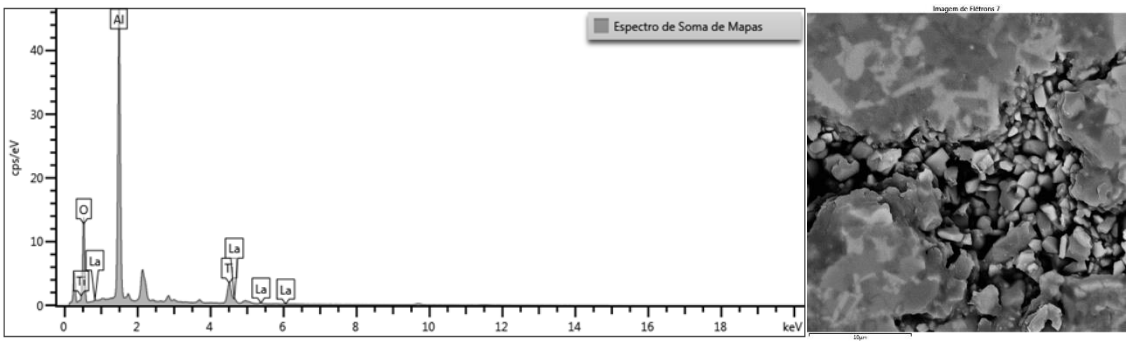


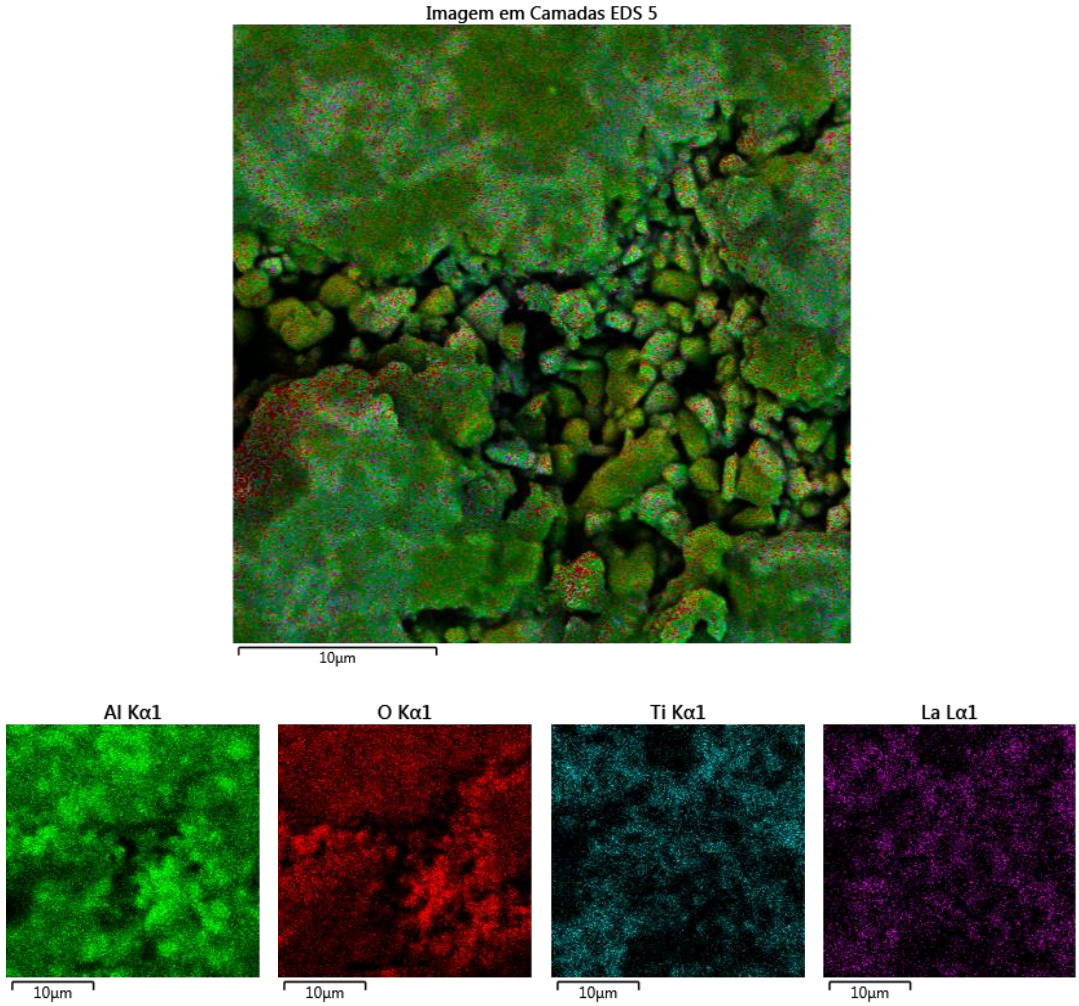
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	18,5	0,06224	38,32	0,2	SiO2	Sim
Al	Série K	19,33	0,13882	39,86	0,17	Al2O3	Sim
Ti	Série K	6,01	0,06009	14,5	0,13	Ti	Sim
La	Série L	2,84	0,02551	7,32	0,23	LaB6	Sim
Total:				100			



Fonte: O Autor (2023).

Figura 101 – Espectroscopia por energia dispersiva da composição C09: 78%Al_2O_3-15%TiO_2-7%La_2O_3 após imersão de 120 dias em petróleo cru.





Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão	Padrão de Fábrica
O	Série K	19,5	0,06562	38,18	0,21	SiO2	Sim
Al	Série K	20,94	0,1504	43,11	0,19	Al2O3	Sim
Ti	Série K	4,69	0,04693	11,52	0,13	Ti	Sim
La	Série L	2,75	0,02463	7,19	0,25	LaB6	Sim
Total:				100			

Fonte: O Autor (2023).

5 CONCLUSÕES

- A análise térmica dos pós após moagem e homogeneização demonstrou que houve perda de massa em todas as composições. Para os primeiros 400°C existiu uma perda de massa mais acentuada do que no restante do ensaio, provavelmente ligada à perda de água e contaminantes de baixo ponto de ebulição que tenham se inserido no processamento em alguma etapa secundária.
- Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3 por processo termomecânico. Após a sinterização, a estrutura cristalina dos compósitos foi caracterizada por difração de raios X mostrando a formação das fases correspondentes aos óxidos precursores e também a formação de picos distintos correspondentes a óxidos mistos.
- A microscopia óptica dos compósitos, C01, C02, C04, C05, C06, C07, C08, C09 e C10, revelou uma microestrutura com contornos de grão bem definidos, uma superfície com boa homogeneidade e poucos poros, indicando que ocorreu a densificação após a sinterização em fase sólida, nas quais não foram vistas grandes imperfeições e nem trincas.
- Os resultados do MEV mostram que para compósitos com teores de titânia na faixa de 5% em massa, o aumento do percentual de La_2O_3 têm um efeito danoso sobre a sinterização, mas já para o grupo com 10% de TiO_2, o aumento do percentual de lantânia atua como elemento que melhora a densificação do compósito.
- Nas micrografias do MEV também foi possível observar que para teores de 20% de titânia, a microestrutura apresentou-se não homogênea, com uma distribuição irregular de contornos de grãos e com microtrincas.
- Na análise de espectroscopia de energia dispersiva EDS de cada uma das doze composições possuem a mesma base de elementos percussores indicando que não houve contaminação considerável com outros elementos durante o processamento.
- No ensaio de densidade relativa, o compósito C03 apresentou o pior resultado de densificação, sendo essa amostra a com a mais baixa microdureza média.

- O ensaio de microdureza após imersão em petróleo cru de terra, demonstrou que, para o período de 120 dias, todas os compósitos tiveram redução dessa propriedade mecânica, sendo a amostra C04 a que teve a menor redução percentual (6,58%) e uma microdureza final de 196,19 HV com desvio padrão médio σ = 35,96.
- Através dos estudos de estabilidade química e física realizada por DRX, MO, MEV e MV, pode-se concluir que estes materiais são inertes e estáveis em ambiente de petróleo cru e podem ser usados como uma alternativa para revestimento de estruturas metálicas na indústria petrolífera e que sejam inertes ao petróleo cru.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar outros tipos de ensaios de picnometria de hélio.
- Realizar ensaio de flexão em três ou quatro pontos ou tenacidade a fratura.
- Realizar simulação matemática-computacional para extrapolar e predizer a estabilidade química das amostras expostas ao petróleo cru, bem como ser possível acrescentar outras variáveis que possam alterar a cinética das reações do petróleo com o compósito, como por exemplo, variações de velocidade do fluxo de petróleo cru na superfície da amostra.
- Aplicar o revestimento cerâmico como *top coat* em substrato metálico usados na fabricação sistemas de armazenamento e transporte de petróleo cru, utilizando técnica de revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica, tipo *High velocity Oxygen Fuel* (HVOF).

REFERÊNCIAS

ALBERO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: descrição da etapa de prensagem. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 26–32, 2001.

ANDRADE, R. H. P. De. Sumário Mineral - 2015 — Português (Brasil). 2015. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view>. Acesso em: 30 out. 2022.

ARAÚJO, Juliana Carvalho da Silva. **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. 126 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The science and engineering of materials**. 6th ed ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2011.

ASSIS, João Marcos Kruszynski de. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2007. 113 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – INPE, São José dos Campos, 2007.

ASSUNÇÃO, F. C. R.; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (BRAZIL) (Org.). **Usos e aplicações de terras raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília, DF: CGEE, 2013.

BARACHO, Larissa Tavares de Albuquerque. **Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em alumina-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial**. 2018. 80 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

BARCIA, F. L. *et al.* Revestimento com Polimero Cerâmico de alto desempenho na proteção interna de tanques e vasos para hidrocarbonetos. *Em*: INTERCORR. . Salvador: 2012. Disponível em: <https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2012/INTERCORR2012_385.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2023.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. Rev. ed. ed. Bristol Philadelphia: Institute of physics publ, 2003.

BERALDO, J. L. **Moagem de minerios em moinhos tubulares**. São Paulo: Edgard Blucher, 1987.

BOCH, P. (Org.). **Ceramic materials: processes, properties and applications**. Newport Beach, CA: ISTE USA, 2007.

CABRAL, R. F. *et al.* Processamento e caracterização morfológica do compósito Al_2O_3-YAG aditivado com nióbia. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 129–134, 2010.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.

CAO, J. *et al.* Controllable syntheses of hexagonal and lamellar mesostructured lanthanum oxide. **Materials Letters**, v. 59, n. 4, p. 408–411, 2005.

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

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**. New York, NY: Springer New York, 2013.

CASTRO, R.; VAN BENTHEM, K. **Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes**. Davis: Springer Science & Business Media, v. 35, 2012.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da Formação Corumbataí-SP. **Cerâmica**, 2017. v. 63, p. 303–310.

CONSTANTINO, Bruna de Souza. **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. 100 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

CONSTANTINO, Bruna de Souza. **Desenvolvimento e produção de revestimento cerâmico baseado em ZrO_2 estabilizada com MgO e incorporação de TiO_2 utilizado como barreira térmica para proteção de peças de seções quentes de turbinas a gás**. 2021. 111 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

COSTA, Franciné Alves da. **Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu**. 2004. 185 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 2004.

D'ALESIO, Hugo Alejandro. **Síntese de óxido de titânio nanoestruturado**. 2013. 87 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis. 2013.

DANNINGER, H.; ORO CALDERON, R. DE; GIERL-MAYER, C. Powder Metallurgy and Sintered Materials. *Em*: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Org.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, p. 1–57.

CAMPOS, S. D. DE.; ESPÍNDOLA, C.; SILVEIRA, C. B. DA.; CAMPOS, É. A. DE.. Resistência química de vitro-cerâmicos pertencentes a sistemas Li_2O-ZrO_2-BaO-

SiO_2 frente ao tratamento com soluções ácidas e básicas. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 186–190, 2002.

DELGADO, F.; GAUTO, M. A. **Petróleo: qualidade físico-químicas, preços e mercados: o caso das correntes nacionais**. Rio de Janeiro: FGV, 2021.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, 2012. p. 40.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. (Série Tecnologia Mineral, 91).

FORTUNA, J. *et al.* Processo Bayer de obtenção de alumina como ferramenta para o ensino de conceitos de estequiometria. **XVI ENEQ/X EDUQUI**, 2012. Disponível em: <https://periodicos.ufba.br/index.php/anaiseneq2012/article/view/7702>. Acesso em: 23 out. 2022.

FRAUCHES-SANTOS, C. *et al.* A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista virtual de química**, 2014. v. 6, n. 2, p. 293–309.

FREITAS, Daniel Barros de. **Investigação das Propriedades Elétricas e Térmicas dos Titanos, $La_2Ti_2O_7$ e $BiCu_3Ti_3FeO_{12}$, para Aplicações em Engenharia de Micro-ondas.** 2022. 122 f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

FRIES, A. T.; HASS, L. M.; PEREIRA, D. C. Métodos termoanalíticos aplicados em análise farmacêutica industrial. **Salão do Conhecimento**, 2012.

GARCIA, A.; ALVARES SPIM, J. **Ensaios dos materiais (2a. ed.)**. Rio de Janeiro: Grupo Gen - LTC, 2000.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. 247 f. Tese. (Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) – Universidade São Paulo, São Paulo, 2009.

GOMES, Natasha Lopes. **Desenvolvimento e produção de compósitos cerâmicos zircônia-alumina reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial**. 2021. 116 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

GONZAGA, G. B. M. *et al.* Análise das propriedades físico-químicas do petróleo dos campos de Pilar/AL e Carmópolis/SE. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS**, v. 6, n. 1, p. 53–53, 2020.

GRAŽULIS, S. *et al.* Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. **Nucleic Acids Research**, v. 40, n. D1, p. D420–D427, 2012.

HARPER, C. A. **Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds**. Lutherville: McGraw-Hill, 2001.

HWANG, Miriam Kasumi. **Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras**. 2006. 124 f. Tese. (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – INPE, São José dos Campos, 2006.

IONASHIRO, M; GIOLITO. **Princípios Básicos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz Editorial e Livraria Ltda - EPP, 2005.

KASUNIČ, M. *et al.* Structure of $LaTi_2Al_9O_{19}$ and reanalysis of the crystal structure of $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 67, n. 6, p. 455–460, 2011.

KAW, A. K. **Mechanics of composite materials**. 2nd ed ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006.

KRONEMBERGER, Vladmir. **Otimização de carga moedora utilizando ferramentas de modelamento matemático e simulação de moagem**. 2006. 86 f. Dissertação. (Mestrado em Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

LASEBIKAN, B. A. *et al.* The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4014–4025, 2011.

LIBERATI, J. F. **Compactacao isostatica a quente do po de aco rapido AISI M2**. 2001. 72 f. Dissertação. (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – IPEN, São Paulo, 2001.

LIMA, Simone Pereira de. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio**. 2007. 117 f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

LOPES, Larissa Bessa. **Catalisadores do tipo perovskita $La_2Ti_2O_7$ substituídos com Sr, Ce e Mg aplicados na reação de acoplamento oxidativo do metano**: 2021. 170 f. Tese. (Doutorado em Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios,** CETEM/MCT, 2010.

MAIA, L. J.; BOZANO, D. F. Propriedades Termomecânicas da Cerâmica Mulita Dopada com Óxido de Lantânio ou Óxido de Cério. **Anais do**, 2000. v. 14.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. **Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina**, 2005.

MARTINS, S. S. Da S. *et al.* Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **Holos**, v. 6, 2015, p. 54–76.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, 2005, p. 111–117.

MAZZINGHY, D. B. Modelagem e simulação de circuito de moagem através da determinação dos parâmetros de quebra e da energia específica de fragmentação. 2009.

MEINHOLD, G. Rutile and its applications in earth sciences. **Earth-Science Reviews**, v. 102, n. 1–2, p. 1–28, 2010.

MERKYS, A. *et al. COD::CIF::Parser* : an error-correcting CIF parser for the Perl language. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, n. 1, p. 292–301, 2006.

MIGUEL, Sofia de Almeida. **Estudo da influência de variáveis no processo de moagem em moinho de esferas de ingredientes ativos para agroquímicos.** 2014. 55 f. Monografia. (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

MONTEIRO, Anderson Dias. O**btenção do compósito Nb-Cu via metalurgia do pó**. 2016. 71 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

MORAES, L. C. De; SEER, H. J. Terras raras – Recursos Minerais de Minas Gerais. 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/terras-raras/>. Acesso em: 29 out. 2022.

NASCIMENTO, Márcia Helena Cassago. **Determinação do ponto de fulgor e pressão de vapor Reid em petróleo por HTGC e DHA associados à Quimiometria**. 2018. 122 f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

OLIVEIRA, José Carlos da Silva. **Desenvolvimento e produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstatos para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera**. 2013. 96 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutra e propriedades**. São Paulo (SP): HEMUS, 2000.

PANOSSIAN, Z. *et al.* Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. **Corrosion Science**, v. 58, 2012, p. 1–11.

PAULA, L. F. De *et al.* Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. **Química Nova**, v. 37, 2014, p. 736–739.

PEREIRA, Caio César de Souza. **Estudo da microestrutura e microdureza do compósito de magnésio e óxido de nióbio produzido através da metalurgia do pó**. 2017. 119 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2017.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

RÊGO, Sheila Alves Bezerra da Costa. **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. 89 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

RIBEIRO, M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7–11, 2001.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Chemical engineering: particle technology and separation processes**. 5th ed ed. Oxford (GB): Butterworth-Heinemann, 2002.

RODRIGUES, J. De A. **RAIOS X: DIFRAÇÃO E ESPECTROSCOPIA**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G. Determinação das densidades de sólidos e de polpa. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007.

SEBBOWA, Theresa Mirembe. **Surface Modification of a Titanium Alloy via Electrospraying for Biomedical Engineering Applications**. 2013. 265 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – University College London, Londres, 2013. Disponível em: <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/1409531/>. Acesso em: 25 out. 2022.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SILVA, A. G. P. Da; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, 1998, p. 171–176.

SILVA ARAGAO, V. T. DA *et al.* Analyzing coarsening versus densification phenomenon present in partial sintering of Al_2O_3/TiO_2 composites. **journal of materials research and technology**, v. 15, 2021, p. 2711–2724. Doi: 10.1016/j.jmrt.2021.09.112. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421011017. Acesso em: 12 nov. 2022.

SILVA, Noelle D'Emery Gomes. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de hólmio para fabricação de revestimentos inertes em tanques metálicos da indústria petrolífera**. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

SKAPIN, S.; SUVOROV, D. Phase relations in the La_2O_3-TiO_2-Al_2O_3 system. **Science of Sintering**, v. 34, n. 1, p. 57–61, 2002.

SOUSA, Andrea Gonçalves de. **Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em Alumina-Titânia reforçada com óxido de lantânio**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SOUSA, Andrea Gonçalves de. **Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zircônia-titânia-ítria para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru**. 2018. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SOUSA, Denis Barbosa. **Microusinagem a verde de cerâmica avançada**. 2019. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26941>. Acesso em: 9 nov. 2022.

SOUZA, S. A. De. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Editora Blucher, 1982.

SURENDRANATHAN, A. O. **An introduction to ceramics and refractories**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2015.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TOURINHO. Ensaio mecânico: Dureza. **Infosolda**, 25 fev. 2013. Disponível em: <https://infosolda.com.br/212-ensaio-mecanico-dureza/>. Acesso em: 24 nov. 2022.

USHMAEV, D.; NORTON, A.; KELL, J. Thermally sprayed coatings resistant to environmental degradation: Columnar-like coatings through laser ablation and surface melting approach. **Surface and Coatings Technology**, 2023. p. 129394.

WELLS, A. F. **Structural inorganic chemistry**. 4th ed ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.