



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

RENATA OLIVEIRA DOMINGUES

**PRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS PEROVSKITAS  
COMPLEXAS INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM NIQUELATOS  
PARA FABRICAÇÃO DE ENCAPSULAMENTOS DE SENSORES DE  
TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Recife

2023

RENATA OLIVEIRA DOMINGUES

**PRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS PEROVSKITAS  
COMPLEXAS INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM NIQUELATOS  
PARA FABRICAÇÃO DE ENCAPSULAMENTOS DE SENSORES DE  
TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, no Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Recife

2023

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

D671p

Domingues, Renata Oliveira.

Produção e desenvolvimento de cerâmicas perovskitas complexas inertes ao petróleo cru baseados em niquelatos para fabricação de encapsulamentos de sensores de temperatura para poços de petróleo / Renata Oliveira Domingues. – 2023.

121 f.: il., fig., tab.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2023.

Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia mecânica. 2.  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ . 3.  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ . 4.  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ .  
5. Perovskita. 6. Estabilidade em petróleo. 7. Sensores de temperatura cerâmicos. I. Ferreira, Ricardo Artur Sanguinetti (Orientador). II. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2024-34

RENATA OLIVEIRA DOMINGUES

**PRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS PEROVSKITAS  
COMPLEXAS INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM NIQUELATOS  
PARA FABRICAÇÃO DE ENCAPSULAMENTOS DE SENSORES DE  
TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, no Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 17/08/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho (Examinador Interno)  
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

---

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

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por me proporcionar saúde e motivação para prosseguir na vida acadêmica e conseqüentemente na realização deste trabalho.

A minha mãe Cristina (in memoriam) por todo amor, dedicação e incentivo aos estudos, desde a minha vida escolar.

A minha irmã Rebeka que sempre me apoiou e, nos momentos mais difíceis dessa caminhada, foi meu porto seguro. Obrigada também por contribuir fortemente com sua experiência, me ajudando nos trabalhos desenvolvidos no laboratório.

Ao meu pai Marcos e meu irmão Marquinhos por estarem sempre presentes, oferecendo amor e força para que eu pudesse concluir cada etapa com sucesso.

Aos meus familiares, a de felicidade de vocês a cada conquista minha sempre foi um grande incentivo.

Aos meus amigos. A amizade e os momentos de descontração com vocês foram fundamentais nessa jornada.

Ao meu orientador professor Yadava por me proporcionar a oportunidade de desenvolver um trabalho de doutorado, pelo apoio durante esse período, ensinamentos e dedicação, sem medir esforços, para que o trabalho dê certo.

Ao professor Ricardo Sanguinetti por me orientar e ajudar nessa última etapa do doutorado.

Aos colegas de laboratório pelas experiências trocadas e pelas boas conversas que foram fundamentais para aliviar a tensão de alguns momentos. Em especial a Antônio Matheus, que me ajudou nos trabalhos do laboratório.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica por compartilharem seus conhecimentos durante as aulas, em especial ao professor Oscar Olímpio.

A todos os professores e servidores da UFPE que tonam possível o desenvolvimento das atividades na universidade, principalmente os técnicos de laboratório do DEMEC e INTM, pela realização dos ensaios nas minhas amostras.

Aos colegas professores da Escola Agrícola de Jundiá da UFRN e do Departamento de Matemática da UFPE pelo apoio e companheirismo durante esses anos.

Obrigada a todos.

## RESUMO

A utilização de cerâmicas como encapsulamento de dispositivos eletrônicos, utilizados em sensores de temperatura na indústria petrolífera, vêm sendo bastante investigadas nos últimos anos. Cerâmicas de estrutura perovskita se apresentam como potencial alternativa neste campo devido a suas características de alta resistência mecânica e por serem quimicamente inertes ao ambiente corrosivo de petróleo cru. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a produção e caracterização de novos compostos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa ordenada baseadas em niquelatos para utilização em encapsulamento para sensores de temperatura para poços de petróleo. Os compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  foram produzidos por reação em estado sólido. Os reagentes percussores foram tomados em quantidades estequiométricas, homogeneizados em moinho de bolas, compactados e calcinados à 1250 °C por 24 horas. A confirmação da estrutura perovskita cúbica complexa foi determinada através da técnica de difração de raios X, obtendo-se parâmetro de rede experimental de 8,3449 Å para o composto  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , 8,2215 Å para o composto  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e 8,3063 Å para o composto  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ . Os compostos cerâmicos também foram submetidos à análise de distribuição de partículas e análise térmica. Os corpos calcinados foram fragmentados, compactados e sinterizados à temperatura de 1350 °C por 24 horas. A caracterização das cerâmicas sinterizadas foi realizada através dos ensaios de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, microdureza Vickers e densidade. Amostras de cada composto cerâmico produzido foram submetidas ao ensaio de estabilidade em petróleo. A estabilidade química dos compostos cerâmicos foi verificada através da caracterização estrutural, microestrutural e mecânica dos corpos de prova após 180 dias de imersão no petróleo bruto. Os resultados mostraram que os compostos não apresentaram mudança da estrutura e não sofreram ataque químico em sua superfície, apresentando assim propriedades adequadas para utilização como encapsulamento de sensores de temperatura em poços de petróleo.

Palavras-chave:  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ;  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ ;  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ ; perovskita; estabilidade em petróleo; sensores de temperatura cerâmicos.

## ABSTRACT

The use of ceramics as encapsulation of electronic devices, used in temperature sensors in the oil industry, has been extensively investigated in recent years. Ceramics with a perovskite structure are a potential alternative in this field due to their characteristics of high mechanical strength and because they are chemically inert to the corrosive environment of crude oil. In this context, the present work aims at the production and characterization of new ceramic compounds with ordered complex cubic perovskite structure based on nickelates for use in encapsulation for temperature sensors for oil wells. The ceramic compounds  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  were produced by solid state reaction. The precursor reagents were taken in stoichiometric amounts, homogenized in a ball mill, compacted and calcined at 1250 °C for 24 hours. Confirmation of the complex cubic perovskite structure was determined using the X-ray diffraction technique, obtaining an experimental lattice parameter of 8.3449 Å for the  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  compound, 8.2215 Å for the  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  compound and 8.3063 Å for the compound  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ . The ceramic compounds were also subjected to particle distribution analysis and thermal analysis. The calcined bodies were fragmented, compacted and sintered at a temperature of 1350 °C for 24 hours. The characterization of the sintered ceramics was performed using optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Vickers microhardness and density. Samples of each ceramic compound produced were submitted to the oil stability test. The chemical stability of the ceramic compounds was verified through the structural, microstructural and mechanical characterization of the specimens after 180 days of immersion in crude oil. The results showed that the compounds did not change their structure and did not undergo chemical attack on their surface, thus presenting suitable properties for use as encapsulation of temperature sensors in oil wells.

Keywords:  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ;  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ ;  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ ; perovskite; stability in crude oil; temperature sensors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática bidimensional do $\text{Al}_2\text{O}_3$ a) cristalino e b) vítreo.....	20
Figura 2 – Classificação dos materiais pela microestrutura.....	20
Figura 3 – (a) Estrutura cristalina do mineral perovskita mostrando a posição dos íons na estrutura perovskita ideal (célula unitária) (b) Cristalito com oito células unitárias ilustrando o modo de coordenação do cálcio.....	28
Figura 4 – (a) Comparativo de algumas fases nas quais a estrutura perovskita se estabiliza. Modelo esquemático da perovskita $\text{ABO}_3$ com estrutura (b) ortorrômbica e (c) hexagonal.....	29
Figura 5 – Esquema do deslocamento iônico da transição de simetria cúbica para tetragonal.....	30
Figura 6 – Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ .....	31
Figura 7 – Fluxograma de processo de fabricação das cerâmicas avançadas.....	35
Figura 8 – Mecanismo de difusão atômica por (a) lacunas (b) interstício.....	37
Figura 9 – Esquema de um moinho de bolas em girando em torno do seu eixo.....	38
Figura 10 – Desenho esquemático do processo de prensagem: (a) uniaxial de simples ação, (b) uniaxial de dupla ação, (c) isostática a frio.....	40
Figura 11 – Desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial.....	41
Figura 12 – Esquema de empacotamento de grânulos indicando os poros intergranulares e intragranulares.....	42
Figura 13 – Etapas do processo de sinterização com fase líquida.....	45
Figura 14 – Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas.....	46
Figura 15 – Sinterização em estado sólido (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno.....	47
Figura 16 – Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final.....	48
Figura 17 – Sensor de Temperatura com encapsulamento cerâmico empregado na indústria petrolífera.....	50

Figura 18 – Comparação da resposta à temperatura entre termoresistência DTR e termopares.....	51
Figura 19 – (a) Jarra e (b) Moinho de bolas utilizado para homogeneização das sínteses.....	56
Figura 20 – Matriz metálica usada no processo de conformação.....	57
Figura 21 – Pastilhas obtidas por prensagem uniaxial.....	58
Figura 22 – Pastilhas cerâmicas $Sr_2MgNiO_6$ após calcinação.....	59
Figura 23 – Fluxograma do processamento dos materiais cerâmicos para calcinação.....	59
Figura 24 – Pastilhas obtidas após a sinterização.....	60
Figura 25 – Diagrama esquemático da difração em um cristal.....	62
Figura 26 – Representação da difração laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas.....	64
Figura 27 – (a) Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM. (b) Solução com amostra dispersa em um meio fluido.....	64
Figura 28 – Microscópio eletrônico usado na obtenção das imagens das superfícies das amostras.....	67
Figura 29 – Processo de metalização da amostra $Sr_2MgNiO_6$ .....	67
Figura 30 – Medidas das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.....	69
Figura 31 – (a) Diagrama esquemático de forças atuantes em um objeto imerso em um fluido. (b) Aparato experimental utilizado na determinação da densidade das cerâmicas sinterizadas.....	71
Figura 32 – Difratoograma de raios X do pó cerâmico $Sr_2MgNiO_6$ calcinado a $1250^\circ C$ por 24 horas.....	74
Figura 33 – Difratoograma de raios X do pó cerâmico $Sr_2ZrNiO_6$ calcinado a $1250^\circ C$ por 24 horas.....	74
Figura 34 – Difratoograma de raios X do pó cerâmico $Ba_2ZrNiO_6$ calcinado a $1250^\circ C$ por 24 horas.....	75
Figura 35 – Curva de distribuição granulométrica do pó cerâmico $Sr_2MgNiO_6$ calcinado.....	79
Figura 36 – Curva de distribuição granulométrica do pó cerâmico $Sr_2ZrNiO_6$ calcinado.....	79

Figura 37 – Curva de distribuição granulométrica do pó cerâmico Ba <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> calcinado.....	80
Figura 38 – Curva DTA e TGA da cerâmica Sr <sub>2</sub> MgNiO <sub>6</sub> .....	82
Figura 39 – Curva DTA e TGA da cerâmica Sr <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> .....	83
Figura 40 – Curva DTA e TGA da cerâmica Ba <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> .....	84
Figura 41 – Micrografias obtidas por microscopia óptica da pastilha sinterizada Sr <sub>2</sub> MgNiO <sub>6</sub> antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes,.....	85
Figura 42 – Micrografias obtidas por microscopia óptica da pastilha sinterizada Sr <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes.....	86
Figura 43 – Micrografias obtidas por microscopia óptica da pastilha sinterizada Ba <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes.....	86
Figura 44 – Micrografias Eletrônicas de Varredura cerâmica Sr <sub>2</sub> MgNiO <sub>6</sub> , sinterizada antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 5kx, (b) 10kx.....	88
Figura 45 – Micrografias Eletrônicas de Varredura cerâmica Sr <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> , sinterizada antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 5kx, (b) 10kx.....	89
Figura 46 – Micrografias Eletrônicas de Varredura cerâmica Ba <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> , sinterizada antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 5kx, (b) 10kx.....	90
Figura 47 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do composto cerâmico Sr <sub>2</sub> MgNiO <sub>6</sub> .....	91
Figura 48 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do composto cerâmico Sr <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> .....	92
Figura 49 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do composto cerâmico Ba <sub>2</sub> ZrNiO <sub>6</sub> .....	93
Figura 50 – Comparativo entre espectros de difração de raios X do composto cerâmico Sr <sub>2</sub> MgNiO <sub>6</sub> antes e após 180 dias de imersão em petróleo bruto.....	97

Figura 51 – Comparativo entre espectros de difração de raios X do composto cerâmico $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ antes e após 180 dias de imersão em petróleo bruto.....	97
Figura 52 – Comparativo entre espectros de difração de raios X do composto cerâmico $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ antes e após 180 dias de imersão em petróleo bruto.....	98
Figura 53 – Microscopia óptica da cerâmica $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ com ampliação de 500x (a) antes (b) após 180 dias de imersão no petróleo cru.....	99
Figura 54 – Microscopia óptica da cerâmica $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ com ampliação de 200x (a) antes (b) após 180 dias de imersão no petróleo cru.....	99
Figura 55 – Microscopia óptica da cerâmica $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ com ampliação de 200x (a) antes (b) após 180 dias de imersão no petróleo cru.....	100
Figura 56 – Micrografias MEV do composto cerâmico $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ após (a) 60 (b) 120 e (c) 180 dias de imersão em petróleo bruto com ampliação de 10kx.....	101
Figura 57 – Micrografias MEV do composto cerâmico $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ após (a) 60 (b) 120 e (c) 180 dias de imersão em petróleo bruto com ampliação de 10kx.....	101
Figura 58 – Micrografias MEV do composto cerâmico $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ após 180 dias de imersão em petróleo bruto com ampliação de (a) 10kx e (b) 15kx....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo entre cerâmicas tradicionais e avançadas.....	23
Tabela 2 – Porcentagem de caráter iônico das ligações interatômicas para alguns materiais cerâmicos.....	26
Tabela 3 – Propriedades dos óxidos e carbonatos utilizados para a formação da perovskita.....	34
Tabela 4 – Características dos estágios da sinterização do estado sólido.....	48
Tabela 5 – Características dos diferentes tipos de DTR.....	50
Tabela 6 – Análise elementar do cru típico (% em peso).....	53
Tabela 7 – Classificação do petróleo quanto ao °API.....	54
Tabela 8 – Parâmetros de varredura utilizados para difratometria de raios X nos compostos cerâmicos calcinados.....	61
Tabela 9 – Cromatografia do petróleo bruto.....	71
Tabela 10 – Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica $Sr_2MgNiO_6$ .....	76
Tabela 11 – Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica $Sr_2ZrNiO_6$ .....	76
Tabela 12 – Parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica $Ba_2ZrNiO_6$ .....	77
Tabela 13 – Parâmetro de rede teórico e experimental dos sistemas $Sr_2MgNiO_6$ , $Sr_2ZrNiO_6$ e $Ba_2MgNiO_6$ .....	78
Tabela 14 – Microdureza Vickers média das cerâmicas sinterizadas $Sr_2MgNiO_6$ e $Sr_2ZrNiO_6$ e $Ba_2ZrNiO_6$ antes da imersão no petróleo cru.....	94
Tabela 15 – Resultados de densidade, porosidade e absorção das cerâmicas $Sr_2MgNiO_6$ , $Sr_2ZrNiO_6$ e $Ba_2ZrNiO_6$ sinterizadas.....	95
Tabela 16 – Microdureza média dos compostos cerâmicos $Sr_2MgNiO_6$ , $Sr_2ZrNiO_6$ e $Ba_2ZrNiO_6$ após imersão no petróleo.....	103

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	16
1.2	OBJETIVO GERAL.....	16
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>18</b>
2.1	A IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS.....	18
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS.....	19
2.3	MATERIAIS CERÂMICOS.....	21
2.4	CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	23
2.5	LIGAÇÕES QUÍMICAS EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	25
2.6	ESTRUTURA ATÔMICA: PEROVSKITA.....	27
2.7	ÓXIDOS E CARBONATOS UTILIZADOS PARA A FORMAÇÃO DA PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA.....	33
2.8	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	35
<b>2.8.1</b>	<b>Reação em estado sólido.....</b>	<b>36</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Moagem.....</b>	<b>38</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Compactação.....</b>	<b>39</b>
<b>2.8.4</b>	<b>Sinterização.....</b>	<b>42</b>
2.9	SENSORES DE TEMPERATURA.....	49
2.10	PETRÓLEO.....	52
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1	SELEÇÃO E SÍNTESE DOS REAGENTES.....	55
3.2	HOMOGENEIZAÇÃO DOS PRECURSORES.....	56
3.3	PREPARAÇÃO DOS COMPACTADOS PARA CALCINAÇÃO.....	57
3.4	CALCINAÇÃO.....	59
3.5	SINTERIZAÇÃO.....	60
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS.....	61
<b>3.6.1</b>	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>61</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Análise de tamanho de partículas (ATP).....</b>	<b>63</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>65</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Microscopia óptica.....</b>	<b>65</b>
<b>3.6.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>66</b>

<b>3.6.6</b>	<b>Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).....</b>	<b>68</b>
<b>3.6.7</b>	<b>Microdureza Vickers.....</b>	<b>68</b>
<b>3.6.8</b>	<b>Ensaio de densidade, porosidade e absorção.....</b>	<b>69</b>
<b>3.6.9</b>	<b>Estudo da estabilidade em petróleo cru.....</b>	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO CALCINADO.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Análise de tamanho de partículas.....</b>	<b>78</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Análise térmica.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Microscopia óptica.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Espectroscopia de energia dispersiva.....</b>	<b>90</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Microdureza Vickers.....</b>	<b>94</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Densidade, porosidade e absorção.....</b>	<b>95</b>
<b>4.3</b>	<b>ESTABILIDADE EM PETRÓLEO.....</b>	<b>96</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>96</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Microscopia óptica.....</b>	<b>99</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>100</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Microdureza Vickers.....</b>	<b>103</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
	<b>APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma importante fonte geradora de energia no mundo. Sua exploração ganhou evidência principalmente com a primeira guerra mundial, em que pela primeira vez foram utilizados aviões e submarinos com motor a diesel. Durante muitos anos, o petróleo foi o grande propulsor da economia internacional, representando cerca de 50% do consumo de energia primária no mundo. Ainda hoje, apesar do surgimento e desenvolvimento de novas tecnologias que permitem a produção de energia a partir de fontes renováveis, de acordo com dados apresentados pela Agência Internacional de Energia, sua participação nesse consumo ainda representa cerca de 30% (SANTOS et. al., 2022).

Na produção de petróleo, diferentes tipos de sensores são utilizados para monitoramento de temperatura, pressão, vazão e outros parâmetros importantes. Estes sensores estão sujeitos a condições hostis de funcionamento, tais como altas temperaturas e ação agressiva do petróleo cru, fatores esses que podem afetar a precisão dos resultados e reduzir a vida útil destes aparelhos. Portanto, é muito importante que estes dispositivos apresentem comportamento estável e inerte nestas condições de trabalho (ROPITAL, 2010).

Os tipos de sensores de temperatura comumente utilizado na indústria petrolífera são os chamados Detectores de Temperatura por Resistência (DTR), devido à sua elevada precisão em grande faixa de temperatura. Normalmente, estes sensores são construídos com metais, tais como ouro, platina e nióbio, como elementos detectores de temperatura por resistência encapsulada em cerâmicas inertes (OLIVEIRA et al., 2014). Tais sensores são comercializados a elevados preços no mercado internacional.

Os materiais cerâmicos, apesar de se apresentarem frágeis e quebradiços devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, possuem (de forma geral) boa estabilidade química e alta dureza (CALLISTER, 2002; VAN VLACK, 2000). Essas propriedades mecânicas são favoráveis para encapsulamentos dos sensores de temperaturas em ambientes corrosivos, como o petróleo cru.

Na indústria de alta tecnologia, os materiais cerâmicos se apresentam como ferramentas de inúmeras aplicações, em especial para uso em alta temperatura,

como por exemplo, catalisadores, eletrodos para células de combustível de óxido sólido, componentes cerâmicos para a produção de sensores de gás e de temperatura em indústrias de petróleo (YANG, 2023; GUI, 2020; MUDI, 2020; JUNG, 2014, WANDERLEY, 2013). Devido a sua estabilidade térmica, nos últimos anos as cerâmicas perovskitas cúbicas complexas têm sido estudadas e consideradas como materiais apropriados para estas finalidades.

Alguns trabalhos mais antigos identificaram um grande grupo de materiais que possuem estrutura tipo perovskita simples  $ABO_3$ , ou pequena distorção desta estrutura. Essas perovskitas complexas têm, geralmente, fórmula  $A_2BB'O_6$  ou  $A_3B_2B'O_9$  que resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita primitiva (FRATELLO et al, 1996). Devido ao aumento da complexidade da célula unitária, nesses sistemas, é possível se produzir uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede. Para a fabricação desses produtos cerâmicos é necessário a utilização de cerâmicos de alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea.

As características microestruturais das cerâmicas desempenham um papel fundamental na qualidade do produto. Entretanto, o conhecimento acerca da caracterização da morfologia e estrutura dos materiais cerâmicos ainda é restrito e, por isso, é importante o estudo detalhado de investigação de comportamento desses materiais para o desenvolvimento de novos modelos (DOMINGUES, 2020; CARTER, 2013).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo produzir três diferentes compostos cerâmicos com estrutura perovskita cúbica complexa ( $Sr_2MgNiO_6$ ,  $Sr_2ZrNiO_6$  e  $Ba_2ZrNiO_6$ ) que apresentem características de alta resistência mecânica e resistência a ambiente corrosivo de petróleo cru. Também será feito o estudo do comportamento da sinterização e das características microestruturais das novas cerâmicas, a fim de analisar o seu potencial para o encapsulamento na fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

O petróleo é o principal responsável pela geração de energia elétrica em diversos países, representando 3% de toda a eletricidade gerada no mundo, de acordo com dados da Agência Internacional de Energia. O petróleo também é predominantemente utilizado como combustível para automóveis, aviões e navios, que funcionam com motores a gasolina e óleo diesel. Nos últimos anos, o Brasil aumentou consideravelmente a produção desse combustível, especialmente na última década, com a descoberta de novas jazidas de petróleo na camada do pré-sal, pela Petrobrás. Devido ao constante crescimento da indústria petrolífera, se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que aprimorem o processo de extração e armazenamento do petróleo. Os dispositivos de monitoramento, como por exemplo os sensores de temperatura DTR utilizados, necessitam de uma espécie de proteção para se manterem estáveis e inertes ao ambiente quimicamente agressivo do petróleo.

Metais como níquel, magnésio, cálcio, bário, estrôncio e seus óxidos são abundantes em nosso país. Neste contexto, os compostos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa desenvolvidos neste trabalho, propõem-se a serem utilizados para encapsulamento em fabricação de sensores de temperatura em tanques de petróleo, se apresentando como materiais de boa qualidade e mais econômicos do que os utilizados atualmente.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Produzir novos compostos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa do tipo  $A_2BB'O_6$  ( $A = Sr, Ba$ ;  $B = Mg, Zr$ ;  $B' = Ni$ ), baseados em niquelatos, que apresentem característica de alta resistência mecânica e sejam inertes ao petróleo cru para utilização como encapsulamento de sensores de temperatura na indústria petrolífera.

### 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Produzir os novos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  de estrutura perovskita cúbica complexa por processo termomecânico;
2. Caracterizar as cerâmicas calcinadas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  por meio de técnicas de difração de raios X, TGA e ATD;
3. Sinterizar os compostos cerâmicos na temperatura de 1350 °C através de processos de sinterização em fase sólida;
4. Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos produtos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ ;
5. Estudar a estabilidade das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  em petróleo bruto.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo refere-se à fundamentação teórica deste trabalho, no qual será abordado a importância e classificação dos materiais, as características dos materiais cerâmicos, em especial de estrutura perovskita, e o seu processamento.

### 2.1 A IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS

Os materiais estão presentes na vida e no cotidiano da sociedade de uma forma bastante intensa, porém tão natural que muitas vezes não percebemos a sua grande importância. Com o avanço tecnológico, a utilização de materiais se expandiu em diversas áreas, tais como na indústria automobilística (criação do vidro e borracha), na indústria aeroespacial (revestimento de foguetes e satélites), em telecomunicações (fibra ótica), na construção civil (aço), entre tantas outras. No entanto, isso não é algo recente. Historicamente, o desenvolvimento e avanço das sociedades estiveram diretamente ligados às habilidades dos seus membros em produzir e manipular materiais para satisfazer as suas necessidades (CALLISTER, 2002).

Novos materiais vêm surgindo nas áreas de cerâmicas avançadas, polímeros, compósitos e nanotecnologia, contribuindo para os grandes avanços observados na indústria automobilística, com a criação do aço a baixo custo, e na eletrônica, com desenvolvimento de chips para computadores e dispositivos sofisticados feitos a partir de semicondutores. Nas últimas décadas os cientistas também começaram a compreender as relações entre os elementos estruturais dos materiais e suas propriedades, dando-lhes condições de moldar as suas características (OLIVEIRA, 2013).

De modo geral, a ciência dos materiais investiga as relações entre a microestrutura e as propriedades dos materiais. Já a engenharia dos materiais estuda a síntese e o emprego dos conhecimentos científicos e empíricos, para produzir um material que apresente um conjunto predeterminado de propriedades. Os cientistas e engenheiros de materiais são especialistas que estão empenhados na investigação e no projeto de materiais. A escolha do material correto, dentre

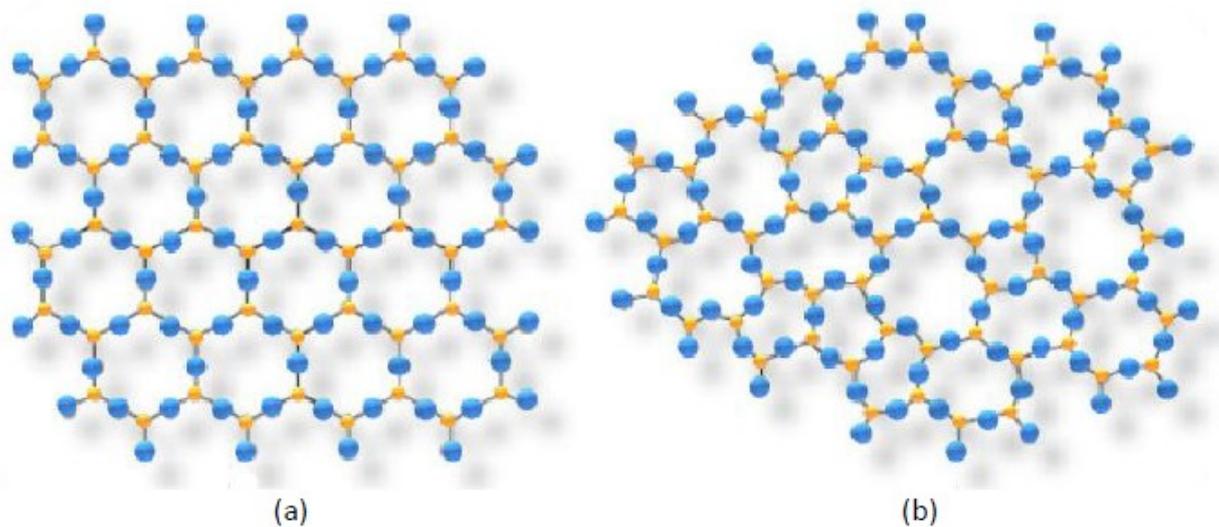
inúmeros outros disponíveis, baseia-se no estudo desenvolvido por esses profissionais. Existem vários critérios no qual a decisão final está normalmente baseada: as condições de serviço, condições de deterioração do material durante a operação em serviço e o custo para produzi-lo. A busca pela combinação ideal desses fatores impulsiona cada vez mais o estudo dos materiais, na intenção de se obter um produto com as melhores características e o menor custo (CALLISTER, 2002).

Na ciência e engenharia dos materiais, as etapas de fabricação do material são responsáveis por definir suas características microestruturais. Através desse conceito, é possível estudar a interrelação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas dos materiais, possibilitando a aplicação de melhorias nos processos de fabricação e nas suas propriedades (PIO et al, 2022). Como exemplo dessa interrelação, a presença de poros em geral é prejudicial às propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, pois são locais potenciais para a iniciação de trincas. Além disso, o módulo de elasticidade e a resistência diminuem com o aumento da porosidade. Os poros são também responsáveis para o comportamento frágil sob tração das cerâmicas (ASKELAND, 2019). Dessa forma, pode-se dizer que a busca pela compreensão das características microestruturais dos materiais é muito importante para a determinação de suas propriedades mecânicas, físicas e químicas.

## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

Em geral, a classificação tradicional dos materiais é baseada de acordo com a sua estrutura atômica e química. Em relação à composição química, os materiais podem ser classificados como metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos, já em relação à microestrutura, subdividem-se em cristalinos e amorfos. Os cristalinos apresentam ordenamento atômico a longo alcance, enquanto os amorfos têm uma rede desordenada e ausência de simetria e periodicidade a longo alcance. A Figura 1 traz uma representação esquemática bidimensional do arranjo dos átomos do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalino e vítreo.

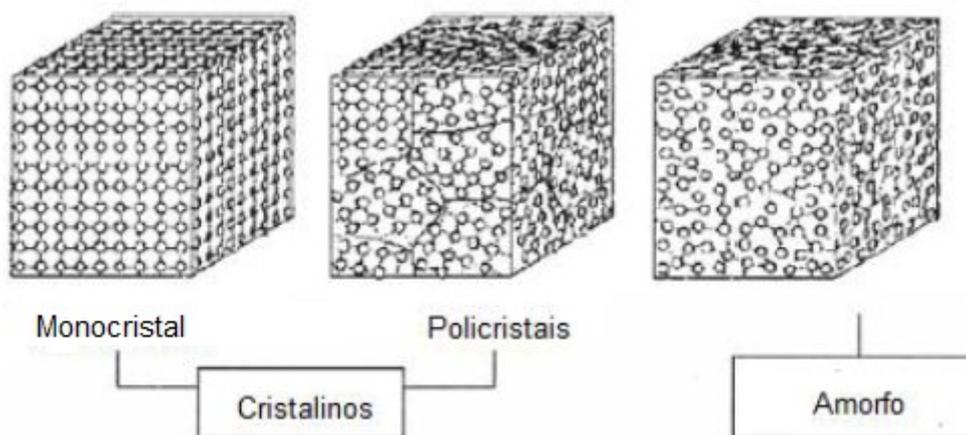
Figura 1 – representação esquemática bidimensional do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) cristalino e b) vítreo.



Fonte: Teiga, 2009

Por sua vez, os materiais cristalinos podem ser monocristalinos, quando formados por um único cristal, ou policristalinos, quando formados por vários cristais. A Figura 2 apresenta uma representação tridimensional de um material monocristalino, policristalino e amorfo.

Figura 2 – classificação dos materiais pela microestrutura



Fonte: adaptada de Imanaka, 2012

Os materiais metálicos, ou simplesmente metais, são compostos pela combinação de elementos metálicos, que possuem um grande número de elétrons livres. Dentre suas características principais, apresentam átomos organizados numa estrutura repetitiva regular (cristal), alta tenacidade, são relativamente resistentes e excelentes condutores de calor e eletricidade.

Os materiais cerâmicos são compostos por elementos metálicos e não metálicos, geralmente são óxidos, nitretos e carbetos. Eles podem ser cristalinos ou não cristalinos, são resistentes a altas temperaturas e a ambientes abrasivos, apresentam alta resistência mecânica, mas, ao contrário dos metais, são frágeis e em geral são isolantes a passagem de calor e eletricidade.

Os polímeros consistem em cadeias moleculares orgânicas muito longas formadas basicamente por carbonos e hidrogênios. Estruturalmente, a maioria desses materiais não é cristalino, além disso são geralmente isolantes elétricos, apresentam baixa densidade e temperatura de decomposição, alta flexibilidade e baixa resistência mecânica.

Os compósitos são formados pela combinação de mais de um tipo de material insolúveis entre si. As características dos compósitos dependem dos materiais utilizados no projeto, eles são desenvolvidos com o objetivo de obter características específicas e propriedades desejadas para um produto final. (CALLISTER, 2002; ISAIA, 2017).

## 2.3 MATERIAIS CERÂMICOS

O termo cerâmica é bastante utilizado para se designar objetos de arte. Entretanto, na engenharia, os materiais cerâmicos abrangem uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas tais como vidro, tijolos, abrasivos, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não metálicos, refratários para altas temperaturas e muitas outras. A característica que todos esses materiais têm em comum é que são constituídos por metais e não metais (VLACK, 2000).

A palavra cerâmica vem do grego “*keramikos*”, que significa “material queimado”, indicando que a sua obtenção se dá através de um tratamento térmico para adequar suas propriedades às suas utilizações. Segundo a Associação

Brasileira de Cerâmica, a definição para materiais cerâmicos é a de materiais constituídos por produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que são obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. A este tratamento damos o nome de queima (ABCERAM, 2015). De modo geral, as cerâmicas podem ser classificadas como cerâmicas tradicionais ou avançadas. Essa classificação leva em conta, basicamente, fatores de processamento, a matéria-prima utilizada e a área de aplicação (CARTER et al, 2013).

As cerâmicas tradicionais estão baseadas, em grande parte, em matérias-primas naturais como argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafita e zirconita (HEIMANN, 2010). Alguns exemplos práticos de utilização desses materiais são as cerâmicas vermelhas empregadas na construção civil (tijolos e telhas), cerâmicas de revestimento (azulejos), cerâmica branca (louças), materiais refratários (cadinhos), abrasivos (lixas), vidros, cimento e cal. O processamento desse tipo de cerâmica envolve altas temperaturas, porém um controle menos rigoroso das matérias-primas e parâmetros processuais.

As cerâmicas avançadas começaram a ser produzidas no último século devido à necessidade de desenvolvimento de novos materiais para alimentar a tecnologia de ponta. A produção desses materiais envolve processamentos rigorosamente controlados e matérias-primas sintéticas de alta pureza, obtendo-se produtos de controladas propriedades (CALLISTER, 2002). Essas cerâmicas são largamente empregadas na indústria com alta tecnologia, como a nuclear, aeroespacial e eletrônica. Geralmente são utilizados óxidos, nitretos, carbonatos e boratos na forma de pó como precursores, sendo que estes óxidos são obtidos por via sintética, de modo a assegurar a pureza, a morfologia e o tamanho de partículas (OHRING, 1992).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre algumas características das cerâmicas tradicionais e das cerâmicas avançadas.

Tabela 1 – comparativo entre cerâmicas tradicionais e avançadas.

<b>Características</b>	<b>Avançadas</b>	<b>Tradicionais</b>
Matéria Prima	Sintética	Natural
Partículas	1,0 micrômetro	0,5 – 1000 micrômetros
Processamento	Altamente controlado	Pouco controlado
Sinterização	Sem fase vítrea	Alguma fase vítrea

Fonte: A Autora (2023).

## 2.4 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos apresentam características que os tornam interessantes para diversas aplicações, entre as principais podemos citar a elevada capacidade térmica, resistência à corrosão, estabilidade química, o fato de poderem ser isolantes, condutoras ou supercondutoras, apresentarem propriedades magnéticas ou ausência de magnetismo e de serem duras e resistentes, porém frágeis. Essas propriedades estão relacionadas ao tipo de ligações interatômicas existentes no material que são, em geral, iônicas ou em alguns casos podem apresentar algum caráter covalente. (LAPA, 2004).

Nos compostos cerâmicos formados por elementos metálicos com elementos não metálicos, as ligações são do tipo iônicas e se caracterizam por apresentarem um caráter não direcional, ou seja, a magnitude da ligação é igual ao redor de um íon. Neste tipo de ligação os átomos arranjam-se de forma que todos os íons positivos têm como vizinhos mais próximos íons negativos, sendo as forças atrativas iguais em todas as direções. Por esse motivo, essas ligações proporcionam às cerâmicas uma alta estabilidade. Como esses materiais apresentam elevado módulo de elasticidade ( $10^7$  a  $6 \cdot 10^7$  psi) e as energias de ligação desses materiais são consideravelmente altas, variam na faixa entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo), as cerâmicas apresentam elevadas temperaturas de fusão (VLACK, 1984; HOSFORD, 2010; OHRING, 1992).

A natureza frágil dos materiais cerâmicos resulta de suas ligações iônicas e/ou covalentes, as quais fornecem um limitado número de sistemas de

deslizamento independentes, necessários para se atingir uma deformação plástica comumente observada nos materiais metálicos (NIEZ, 1983). Em consequência da ausência de mecanismos de deformação plástica, a principal responsável pelo processo de ruptura de um material frágil é a ponta de uma trinca. Nas cerâmicas cristalinas, o crescimento das trincas pode ser transgranular, ocorrendo ao longo dos grãos, ou intergranular, ocorrendo através dos contornos de grãos.

Outra característica importante é a ausência de elétrons livres nos cerâmicos, o que os torna bons isolantes térmicos e elétricos. Suas temperaturas de fusão bastante elevadas e grande estabilidade química lhes confere também uma boa resistência à corrosão (VLACK, 1984). Como consequências das configurações eletrônicas e da natureza da ligação iônica, as cerâmicas são duras, mas muito frágeis, além disso, possuem elevada dureza a elevadas temperaturas, sendo muito utilizadas como materiais refratários como, por exemplo, revestimento interior de fornos e também como ferramentas de alta velocidade na usinagem de metais (HOSFORD, 2010).

Devido a essas propriedades, os materiais cerâmicos são utilizados para diversas aplicações. Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos na criação de novas cerâmicas com processamentos rigorosamente controlados. No campo da óptica, cerâmicas dopadas com elementos terra raras demonstram ser promissores elementos ativos utilizados em laser (BALLABANOV et al, 2017; BONNET et al, 2015). Compósitos cerâmicos também têm sido utilizados como uma alternativa para revestimentos em turbinas aeroespaciais (GOMES, 2020). Existe um crescente interesse pelos materiais cerâmicos na área da saúde, por exemplo, biocerâmicas e sistemas de administração de medicamentos baseados em nanocerâmicas (ORERA et al, 2015; GHAEMI, 2017). Além disso, várias cerâmicas especiais elétricas e magnéticas são importantes para o desenvolvimento de dispositivos de controle eletrônico, computadores e de outros aparelhos (RANI et al, 2018; BRZEZINSKA et al, 2018, bem como para aplicações em células solares (ZHANG et. al., 2023; NAJAR et. al, 2021).

## 2.5 LIGAÇÕES QUÍMICAS EM MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais são formados por uma combinação de átomos. Observando uma tabela periódica percebe-se que o número de átomos é bastante reduzido quando comparado à lista dos materiais existentes, denotando que existem diversas possibilidades de ligações e tipos de estruturas que poderão ser formadas. Um exemplo claro deste fato é o caso da naftalina ( $C_{10}H_8$ ), do benzeno ( $C_6H_6$ ) e do acetileno ( $C_2H_2$ ), diferentes materiais que são formados apenas com os átomos de hidrogênio e carbono. Isto evidencia que as propriedades dos materiais dependem não apenas dos tipos de átomos que os compõem, mas também das ligações químicas e das suas estruturas atômicas (OLIVEIRA, 2013). As ligações interatômicas dividem-se em dois tipos: primárias e secundárias. Por sua vez, as ligações primárias (ou químicas) se subdividem em iônica, covalente e metálica.

A ligação iônica ocorre entre os elementos metálicos e não metálicos. Os átomos de um elemento metálico possuem baixa eletronegatividade e perdem seus elétrons de valência para os não-metálicos, que possuem elevada eletronegatividade. Com isso todos os átomos adquirem configuração estável, se tornando íons. Esta ligação é considerada não direcional, ou seja, a magnitude da ligação é igual em todas as direções. Já na ligação covalente, os elementos apresentam eletronegatividades semelhantes, dessa forma as configurações eletrônicas se tornam estáveis devido ao compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. Essa ligação é do tipo direcional, ou seja, ocorre entre átomos específicos e pode existir somente na direção entre um átomo e outro que participa do compartilhamento de elétrons.

Nas cerâmicas avançadas, as ligações são iônicas e covalentes, em geral, coexistem num mesmo composto. As características finais do material cerâmico dependem do mecanismo de ligação dominante, que podem ser determinados através da determinação do percentual do caráter iônico do composto. Considerando dois íons, o percentual das ligações iônicas pode ser calculado por meio da equação de Pauling (Equação 1), conhecendo-se a eletronegatividade de seus elementos (KAKANI, 2004).

$$\text{Caráter iônico (\%)} = \left[ 1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2} \right] \cdot 100 \%$$

(1)

Em que  $e$  é a base dos logaritmos naturais  $e = 2,71828\dots$  e  $X_A$  e  $X_B$  são as eletronegatividades metal e não metal, respectivamente. A Tabela 2 apresenta a porcentagem de caráter iônico das ligações interatômicas para alguns materiais cerâmicos, determinados a partir da equação de Pauling.

Tabela 2 – porcentagem de caráter iônico das ligações interatômicas para alguns materiais cerâmicos.

<b>Composto</b>	<b>Eletronegatividade do metal</b>	<b>Eletronegatividade do não metal</b>	<b>Caráter iônico (%)</b>
MgO	Mg = 1,2	O = 3,5	73
NiO	Ni = 1,9	O = 3,5	47
ZrO <sub>2</sub>	Zr = 1,3	O = 3,5	70
SrO	Sr = 0,95	O = 3,5	80
BaO	Ba = 0,89	O = 3,5	82

Fonte: A Autora (2023).

Os óxidos apresentados na tabela serão utilizados para a fabricação das cerâmicas deste trabalho. Como pode ser observado na Tabela 2, o óxido de magnésio (MgO) apresenta um caráter iônico maior quando comparado ao óxido de níquel (NiO), isso se deve ao fato da diferença de eletronegatividade entre o níquel e oxigênio ser menor do que a diferença entre o magnésio e o oxigênio. Como as características de um material estão relacionadas ao tipo de ligação dominante, o caráter forte e direcional das ligações requer elevadas temperaturas para o rompimento, dificultando o deslocamento relativo entre os átomos vizinhos, reduzindo drasticamente a sua capacidade de deformação plástica. Dessa forma, as cerâmicas apresentam alta dureza e sua fratura tem caráter frágil (LAPA, 2004).

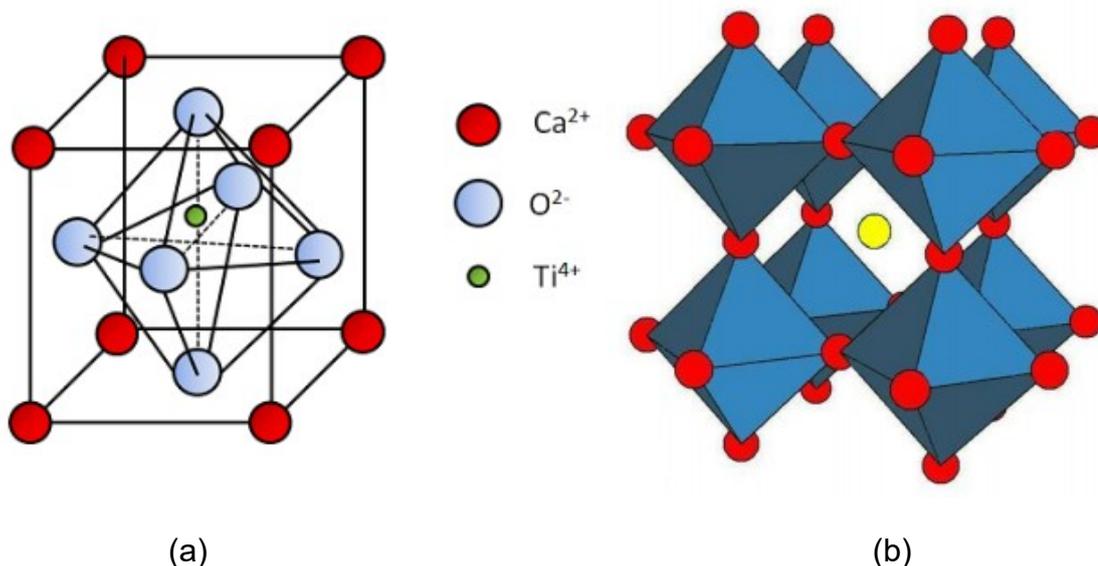
## 2.6 ESTRUTURA ATÔMICA: PEROVSKITA

O mineral Perovskita, descoberto em 1839 pelo geólogo Gustav Rose, é o nome dado ao titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Na área tecnológica, o interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades ópticas, magnéticas e elétricas e sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisador automotivo na conversão de hidrocarbonetos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , através da oxidação catalítica (WANDERLEY et. al, 2013).

A estrutura perovskita é descrita pela estequiometria  $\text{ABO}_3$ , no qual os íons A e B são cátions ordenados dodecaedricamente e octaedricamente com átomos de oxigênio dentro da estrutura. Os íons A e B são cátions metálicos e possuem tamanhos consideravelmente diferentes, sendo que A possui o maior raio iônico da estrutura, enquanto B tem um pequeno raio iônico quando comparado ao cátion A. Na forma mais simples, o sítio A pode ser ocupado por cátions com número de coordenação 12, em geral do grupo dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos ou por terras raras, e é responsável pela estabilidade térmica. Já o sítio B é ocupado por cátions com número de coordenação 6, em sua maioria por metais de transição, e é responsável pelo desempenho catalítico (SANCHES, 2018).

A estrutura atômica da perovskita pode ser encontrada na natureza ou produzida pelo homem. Chama-se mineral perovskita quando o material tem estrutura idêntica ao titanato de cálcio que é obtido de forma natural, já a cerâmica perovskita é considerada a estrutura produzida através de intervenção humana. Além do  $\text{CaTiO}_3$ , também são exemplos de perovskita simples  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{SrSnO}_3$ . A Figura 3 mostra a estrutura cristalina do mineral perovskita  $\text{CaTiO}_3$  onde os íons de cálcio localizam-se nos vértices do cubo, o íon de titânio localiza-se no centro do cubo e os ânions de oxigênio são encontrados nos centros das faces do cubo.

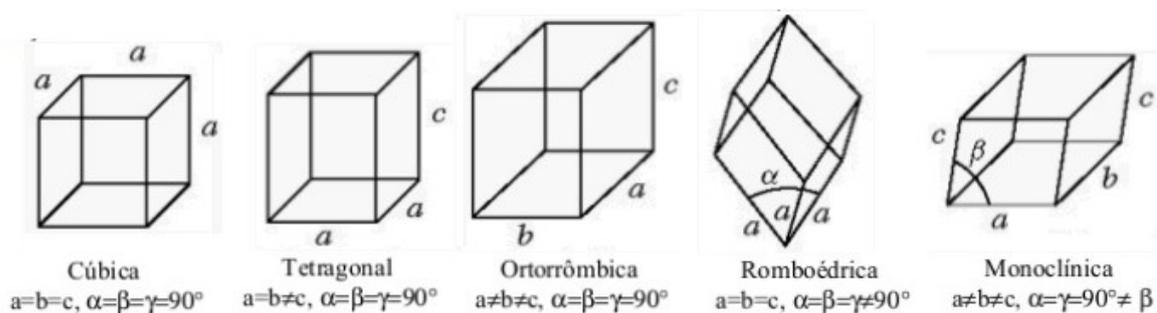
Figura 3 – (a) estrutura cristalina do mineral perovskita mostrando a posição dos íons na estrutura perovskita ideal (célula unitária) (b) Cristalito com oito células unitárias ilustrando o modo de coordenação do cálcio.



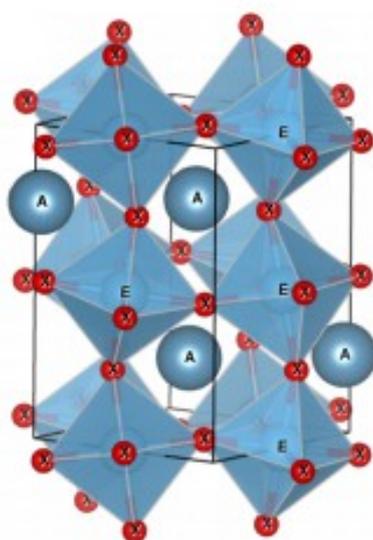
Fonte: adaptada de Oliveira, 2013

A estrutura do tipo perovskita apresenta alguns pré-requisitos para garantir sua estabilidade: os cátions do sítio B devem possuir preferência pela coordenação octaédrica e o cátion do sítio A possuir tamanho adequado, sendo o maior raio iônico da estrutura. Para isto, o raio iônico do cátion A deve ser maior que  $0,9 \text{ \AA}$  e o do cátion B maior que  $0,51 \text{ \AA}$ , para que os metais sejam estáveis neste arranjo. Tal estrutura pode ser encontrada com algumas simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, hexagonal ou monoclinica (Figura 4a), sendo que a estrutura cúbica é a maneira mais simples de acomodar em uma célula unitária cátions de tamanhos tão diferentes. Isso se deve ao fato de que nesta estrutura quase nenhum tipo de tensão existe entre os átomos que possam perturbar suas ligações. Nas figuras 4b e 4c é possível observar o modelo esquemático da perovskita  $\text{ABO}_3$  com estrutura ortorrômbica e hexagonal, respectivamente.

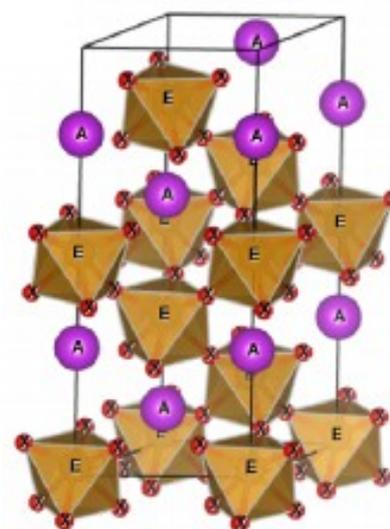
Figura 4 – (a) comparativo de algumas fases nas quais a estrutura perovskita se estabiliza. Modelo esquemático da perovskita  $ABO_3$  com estrutura (b) ortorrômbica e (c) hexagonal.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Domingues, 2020; Angeles, 2016

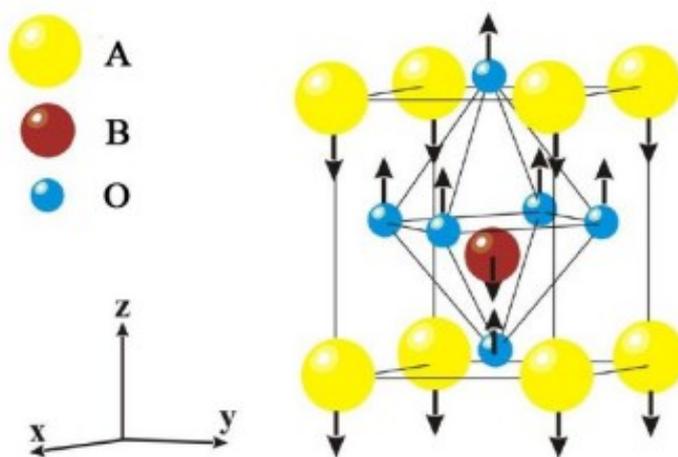
Para se acomodar em estados de menor energia, as estruturas perovskita podem sofrer vários tipos de distorções envolvendo os átomos que as compõem, já que o tamanho dos íons exerce influência na estrutura da rede cristalina. Dessa forma, a formação da perovskita está vinculada ao fator de tolerância de Goldschmidt que exprime o nível de tensão contido na estrutura perovskita, dado pela Equação 2:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2)$$

no qual  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos dos cátions A, B e do oxigênio, respectivamente. O fator de tolerância para as perovskitas estáveis geralmente encontra-se no intervalo  $0,8 < t < 1$ . A estrutura cúbica ideal ocorre quando  $t = 1$ , não sendo muito comum. O valor  $t < 1$  indica que o cátion A é pequeno demais e o ângulo da ligação B – O – B diminui, levando a uma mudança no grupo espacial, de cúbica para romboédrica ou ortorrômbica. Esta mudança ocorre devido à rotação ou inclinação dos octaedros. Para valores ainda menores do fator de tolerância ( $t < 0,7$ ), estruturas diferentes das perovskitas são preferenciais, porém ainda pode ocorrer em um grupo espacial de mais baixa simetria, como a monoclínica (ATTFIELD, 2002).

A Figura 5 mostra a transição da perovskita da fase cúbica para a tetragonal, no qual os íons sofrem pequenas translações, formando um novo arranjo estrutural com uma configuração de menor energia. Nesse tipo de transição, os cátions dos sítios A e B fazem um movimento no sentido contrário aos ânions de oxigênio.

Figura 5 – esquema do deslocamento iônico da transição de simetria cúbica para tetragonal.

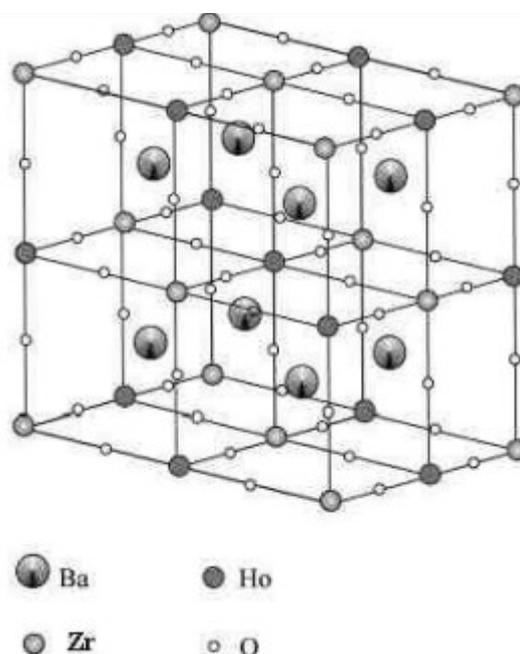


Fonte: Volpi, 2018

Nem todos os compostos de tipo  $ABO_3$  apresentam uma estrutura perovskita. Existem poucos óxidos de perovskita com estrutura cúbica simples na temperatura ambiente, porém muitas apresentam esta estrutura pós serem submetidas a elevadas temperaturas (GALASSO, 1969).

Os compostos perovskitas apresentam uma ampla diversidade de suas propriedades. Isso se deve ao fato de grande parte dos elementos metálicos naturais da tabela periódica serem estáveis nesta estrutura. Além disso, existe a possibilidade de preparação de compostos multicomponentes através da substituição parcial dos cátions nas posições A e B, resultando na formação de novos compostos com a fórmula geral  $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ , chamados de perovskita complexa, com propriedades catalíticas diferentes do óxido misto original. Quando estes compostos são submetidos a um tratamento térmico adequado, geram superestruturas na forma de planos ímpares e se caracterizam por um reordenamento dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples, melhorando a estabilidade estrutural da perovskita e introduzindo defeitos estruturais e eletrônicos (ALVES, 2011). A Figura 6 ilustra a estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa.

Figura 6 – diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada  $A_2BB'O_6$ .



Fonte: Barros, 2003

Quando há substituição dos cátions na perovskita simples, particularmente no sítio B, novos compostos múltiplos dessa unidade são formados. Eles possuem células unitárias maiores, por exemplo  $A_2BB'O_6$  e  $A_3B_2B'O_9$ . Devido ao aumento da

complexidade da célula unitária, nesses sistemas, é possível se produzir uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede e diferentes propriedades.

Devido à diversidade de suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, materiais com estrutura perovskita têm sido intensamente investigados. Eles apresentam uma interessante variação estrutural, capaz de originar uma grande família de sólidos e que possuem diferentes propriedades físicas de acordo com tipo de estequiometria utilizada. Dentre estas características estão ferroeletricidade, que tornam esses materiais propícios na produção de capacitores, atenuadores e camada ativa de células solares (RAPHAEL et.al.,2018), a condutividade iônica e eletrônica, no qual as perovskitas são usadas como catodos em células de combustíveis (KAUR, 2020) e a capacidade catalítica, funcionando como catalisadores de gás de escape em automóveis (MUDI et.al, 2020).

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas utilizando-se diferentes compostos com estrutura perovskita para diferentes aplicações. Os óxidos  $BaTiO_3$  e  $PbTiO_3$  apresentam ferroeletricidade, podendo ser utilizados na produção de capacitores e atenuadores (SILVA, 2016; DIMOS, 1998). As perovskitas  $Ba(Pb,Bi)O_3$  se destacam pela supercondutividade, característica na qual com a diminuição da temperatura o material conduz corrente elétrica sem resistência (KHOBNYA, 2020). O  $LaCoO_3$  e o  $LaMnO_3$  se apresentam com boa condutividade eletrônica e são usados como catodos em células de combustíveis (ATTA, 2016). Já o  $CaSnO_3$  um é semicondutor e exibe um alto potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores e filtros (NEIVA et al, 2017).

Pela sua característica de ser um material multiferróico, nas últimas décadas as perovskitas têm sido largamente utilizadas em áreas de telecomunicações, na região de micro-ondas, satélite e células solares. Esses materiais vêm chamando cada vez mais a atenção de pesquisadores da área fotovoltaica. Suas variadas propriedades e sua diversificação quanto aos inúmeros elementos que podem fazer parte da sua estrutura permitem com que sejam utilizadas em diversos dispositivos. O desenvolvimento de perovskitas ferroelétricas capazes de absorver a luz visível, tem encorajado a aplicação desses materiais na camada ativa de células solares (BRETAS et al, 2019; RAPHAEL et al, 2018; LIANG, 2018, IVANOVA, 2017).

Além das características já citadas, devido às suas propriedades redox e por apresentarem alta estabilidade térmica, óxidos com estrutura perovskita têm se mostrado uma opção atrativa como catalisadores. Elas agem como modelos de sítios ativos, capazes de produzir numerosas vacâncias de oxigênio. Em aplicação direta desta propriedade, elas podem ser utilizadas como catalisadoras de gás de escape em automóveis (GUI, 2020; MUDI, 2020; JUNG, 2014, WANDERLEY, 2013).

Hoje em dia, existe uma demanda crescente por materiais e sistemas sustentáveis para operar em ambientes hostis, como alta temperatura ou ambientes quimicamente agressivos da indústria de extração de petróleo. As cerâmicas perovskitas aparecem como alternativa para encapsulamentos inertes de sensores sujeitos a essas condições, tal como o sensor de temperatura presente em poços de petróleo (LIMA, 2018; DOMINGUES, 2015).

## 2.7 ÓXIDOS E CARBONATOS UTILIZADOS PARA A FORMAÇÃO DA PEROVSKITA CÚBICA COMPLEXA

Neste trabalho, para a produção de cerâmicas perovskitas foram utilizados carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), dióxido de Zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ).

O carbonato de estrôncio é um sal que tem a aparência de um pó branco ou cinza e pode ser obtido através do mineral celestina, conhecido como sulfato de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ), ou pelos sais solúveis de estrôncio por reação em solução com um carbonato solúvel (geralmente carbonatos de sódio ou amônio). Ele possui massa molar 142,63 g/mol e um alto ponto de fusão, 1500 °C (DOMINGUES, 2020). É usado em uma ampla variedade de aplicações nos setores de eletrônicos, metalurgia, produtos químicos e vidros.

O carbonato de bário tem aparência de cristais brancos e possui massa molar de 197,31 g/mol. Apesar de ser classificado como composto iônico, apresenta uma baixa solubilidade em água 0.0024 g/100 mL (20 °C). É usado na manufatura de cerâmicas e alguns tipos de vidro.

O óxido de magnésio é fabricado a partir da calcinação do carbonato de magnésio, um mineral de constituição inorgânica e quimicamente inerte. Sua massa

molar é de 40,31 g/mol, possui elevada temperatura de fusão, em torno de 2800°C, devido às fortes ligações de natureza iônica entre magnésio e oxigênio (SANTOS, 2015). O MgO é utilizado como ativador e acelerador de reações, agente vulcanizante para borrachas, sequestrante de água, empregado na fabricação de lama de perfuração, em materiais de fricção, entre outros.

O dióxido de Zircônio, também conhecido como zircônia, possui massa molar igual a 123,22 g/mol e elevado ponto de fusão, cerca de 2700°C. Tem característica a resistência ao desgaste e inércia química. A zircônia encontra largas aplicações nas indústrias cerâmica e química, onde são utilizadas como cerâmica refratária, nas indústrias eletroquímicas e nos materiais resistentes à corrosão (BARROS, 2003).

Óxido de níquel é um composto inorgânico em forma de pó com coloração preta ou castanho escuro e massa molar é de 74,69 g/mol e temperatura de fusão 1955 °C. São utilizados como filmes finos e algumas das principais aplicações se referem a dispositivos eletrônicos transparentes: diodos e transistores (LIU et al., 2017), sensores de gás (KARADUMAN et al., 2017) e detectores e LEDs no UV (NAKAI et al., 2017). A Tabela 3 apresenta um comparativo entre algumas características dos compostos utilizados para a formação da cerâmica perovskita neste trabalho.

Tabela 3 – propriedades dos óxidos e carbonatos utilizados para a formação da perovskita.

<b>Composto</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Solubilidade (g/100ml de água)</b>
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	3,5	0,00001
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	4,3	0.00024
<b>MgO</b>	3,6	0,00062
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	5,7	insolúvel
<b>NiO</b>	6,67	Insolúvel

Fonte: Domingues, 2020.

## 2.8 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

O estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo constantemente, principalmente nas pesquisas relacionadas às cerâmicas avançadas. Isso se deve ao fato de, por possuírem diferentes propriedades físicas, elas podem ser utilizadas em diversas aplicações. As características finais de um material cerâmico estão diretamente relacionadas com as matérias-primas utilizadas e com o seu processamento. Dessa forma, a produção dessas cerâmicas exige cuidadoso controle em cada uma das etapas de fabricação. A Figura 7 apresenta um fluxograma genérico do processamento das cerâmicas avançadas.

Figura 7 – fluxograma de processo de fabricação das cerâmicas avançadas.



Fonte: A Autora (2023).

Para se definir o processo de conformação e sinterização da cerâmica é importante conhecer as características do pó de origem, tais como a distribuição de tamanhos de partículas, composição química e de fases cristalinas. Para obtenção de uma cerâmica densa, por exemplo, os pós percussores devem ter uma distribuição de tamanhos de partículas adequada para uma boa compactação, sendo necessário que o número de contatos entre as partículas seja maior, tendo em vista a importância desses contatos na sinterização via estado sólido (CHIANG et al, 1997).

As propriedades do produto não dependem apenas da composição química total, mas também da cristalinidade, das fases cristalinas e do tamanho das partículas individuais das matérias primas. Assim, o estudo dos fatores que influenciam na velocidade das reações é fundamental para entendimento da estrutura e propriedades dos produtos cerâmicos.

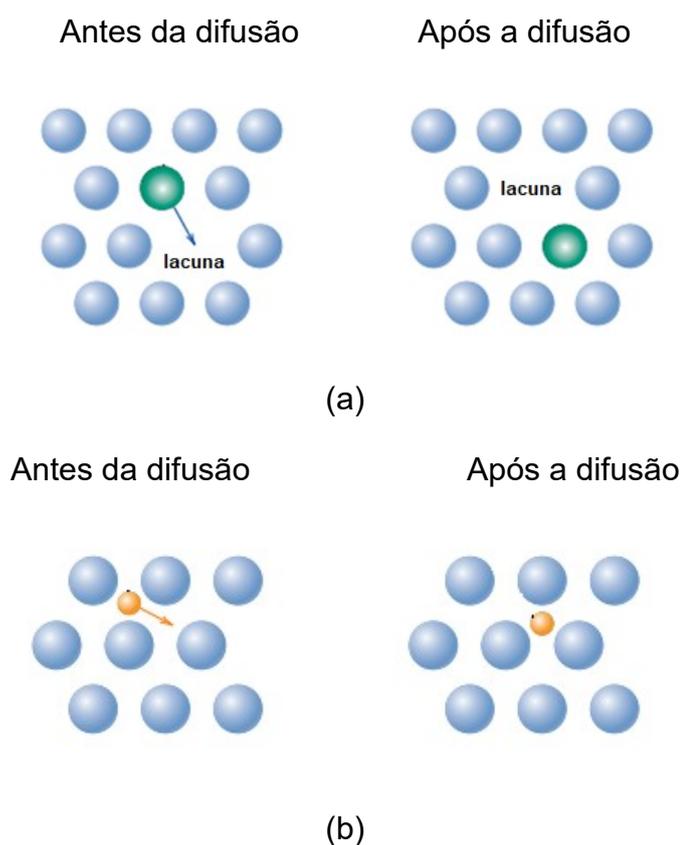
### **2.8.1 Reação em estado sólido**

A reação em estado sólido consiste na reação entre reagentes precursores durante o processo de moagem, mistura e tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, porém abaixo da temperatura de fusão dos componentes. Nesta técnica, os materiais precisam que as partículas estejam em contato efetivo e que a distribuição dos reagentes seja homogênea para um produto quimicamente homogêneo. Além disso, para formar uma solução sólida, os cristais devem ter geometria semelhante e possuir raios iônicos próximos, isto é, a diferença não deve ser maior que 15%. Quanto mais próximos forem os raios iônicos, mais completa será a faixa de solução sólida.

A reação em estado sólido ocorre através do mecanismo de difusão atômica, em geral à elevadas temperaturas. A difusão atômica é um fenômeno de transporte de material que se dá através do movimento dos átomos e desempenha um papel de grande importância na fabricação de materiais cerâmicos por sinterização em estado sólido. O mecanismo da difusão acontece quando os átomos que estão em constante movimento vibracional em torno de sua posição de equilíbrio aumentam sua energia de vibração devido ao aumento da temperatura, favorecendo o

rompimento das ligações atômicas. Neste processo, o movimento dos átomos pode ocorrer por vacâncias, em que os átomos se movimentam pelos sítios vazios adjacentes da rede, ou por interstícios, no qual os átomos se deslocam de uma posição intersticial para outra vizinha que esteja vazia. Na difusão por lacuna o movimento difusivo é favorecido quando o número de lacunas é elevado, sendo que a concentração de lacunas (ou vacâncias) aumenta com a temperatura. Já na difusão por interstícios o favorecimento se dá quando se tem átomos de raios menores (OLIVEIRA, 2013). Geralmente, a difusão intersticial é muito mais rápida que a difusão por lacunas. A figura 8 é uma representação esquemática dos mecanismos de difusão citados anteriormente.

Figura 8 – mecanismo de difusão atômica por (a) lacunas (b) interstício.



Fonte: adaptada de Callister, 2002

Na Figura 8a um átomo se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago ou lacuna. Dessa forma, a movimentação dos átomos ocorre em uma direção e a das lacunas ocorre na direção contrária. Na Figura 8b átomos

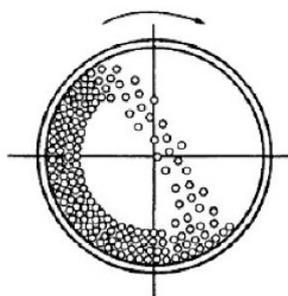
intersticiais (de menor raio atômico) migram para posições intersticiais adjacentes não ocupadas do reticulado.

### 2.8.2 Moagem

A moagem é uma etapa do processamento das cerâmicas na qual os pós de partida são misturados com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas e obter um produto homogêneo. Esse processo pode ser realizado por um moinho, que atua aplicando forças trativas, compressivas, cisalhantes e forças de impacto (DOMINGUES, 2020). Esta técnica permite obter pós com granulometria menor, característica interessante para as cerâmicas, principalmente na etapa da sinterização, visto que pós com granulometria pequena são mais reativos e necessitam de uma temperatura de sinterização mais baixa, resultando numa melhora da microestrutura. O tamanho de partícula, a área de superfície específica, o tamanho cristalino e a densidade dos pós também são fatores de influência na sinterização.

O moinho de bolas é um dos mais utilizados para este processamento. Ele é um dispositivo que, por meio de rotação, promove a sucessiva colisão de esferas, responsáveis pela quebra progressiva de um determinado material. A Figura 9 mostra um esquema de um moinho de bolas girando em torno do seu eixo.

Figura 9 – esquema de um moinho de bolas em girando em torno do seu eixo.



Fonte: Domingues, 2020

O moinho consiste basicamente em um recipiente cilíndrico, chamado de jarra ou tambor, que geralmente são fabricados em chapas de aço calandrado. Em

geral, são revestidos internamente com placas de aço ou borracha, contendo em seu interior corpos moedores, que ocupam de 30 a 50% do volume da jarra e se movem livremente promovendo a quebra do material processado. Os corpos moedores são comumente esferas de um material resistente como por exemplo alumina e porcelana. A quantidade de bolas presentes no jarro é predefinida pela Equação 3:

$$P = V \times d_b \times p \times 0,6 \quad (3)$$

Em que P é a quantidade de bolas (kg), V é o volume da câmara de moagem (L),  $d_b$  é o peso específico das bolas (kg/L) e p é a taxa de ocupação aparente das bolas (0,5 - 0,55 da capacidade total da câmara) (RÊGO, 2012).

Durante o processo de moagem, enquanto o cilindro realiza um movimento rotatório constante, as esferas de alumina se chocam umas contra as outras e contra as paredes do cilindro, provocando a diminuição do tamanho das partículas. A grande vantagem na utilização do moinho de bolas se dá por eles serem capazes de trabalhar por muito tempo sem provocar contaminação da mistura.

### 2.8.3 Compactação

Uma importante etapa no processamento das cerâmicas é a conformação, pois uma má compactação dos aglomerados pode acarretar vários defeitos nas peças cerâmicas. É nesta etapa que o material cerâmico toma a forma desejada através de um corpo verde com tamanho e forma pré-definidos. O principal objetivo dessa operação é diminuir a porosidade inicial da peça, aproximando ao máximo as partículas. Existem diversos processos para dar forma às peças cerâmicas e a escolha de um deles depende de alguns fatores, tais como fatores econômicos, a geometria e as características do produto final. Os métodos mais utilizados são colagem, extrusão e prensagem.

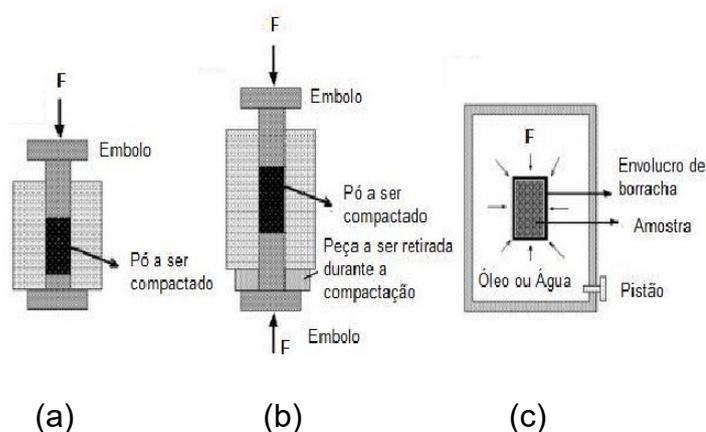
A colagem é um processo que utiliza a suspensão coloidal. Na suspensão (barbotina) a água é retirada por meio de um molde poroso. Após a formação de uma camada com a espessura desejada, a barbotina restante é drenada e a água é

retirada da camada pelo molde, que é removido resultando na peça crua. A vantagem deste tipo de compactação é a obtenção de peças com formatos complexos (VLACK, 1984).

Na extrusão, a massa plástica é colocada numa extrusora, onde é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal através do bocal com formato determinado. Como resultado, obtém-se uma coluna extrudada, com seção transversal no formato e dimensões desejadas. Em seguida, essa coluna é cortada, obtendo-se desse modo peças como tijolos vazados, blocos, tubos e outros produtos de formato regular.

O processo de conformação por prensagem é um dos mais utilizados na indústria cerâmica devido ao seu baixo custo e alta produtividade. É baseado na compactação de um pó granulado contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, onde as partículas das matérias-primas (aglomerados) são comprimidas até um menor volume possível, por meio de uma pressão exercida, obtendo-se um empacotamento e agregação destas partículas. Este processo se divide em três etapas: preenchimento da cavidade do molde, compactação da massa e extração da peça. Existem três métodos diferentes para prensagem dos pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio e prensagem isostática a quente (Figura 10).

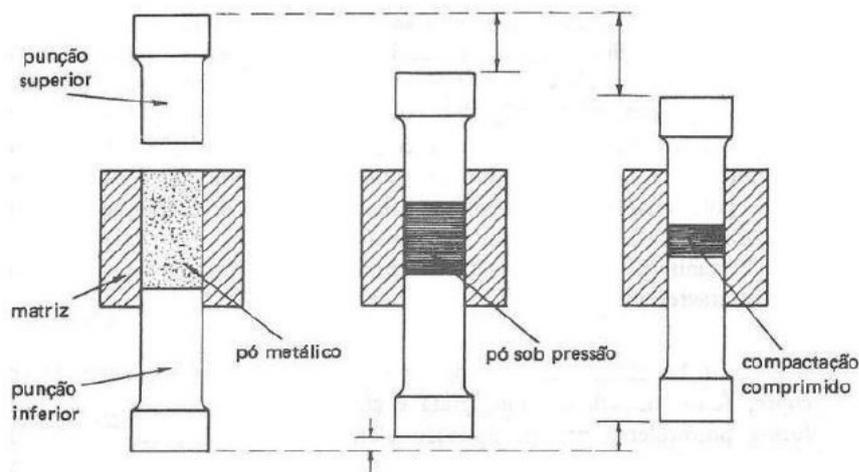
Figura 10 – desenho esquemático do processo de prensagem: (a) uniaxial de simples ação, (b) uniaxial de dupla ação, (c) isostática a frio.



Fonte: Silva, 2014

A prensagem uniaxial consiste em submeter o pó a uma pressão em uma única direção. Pode ser classificada com prensagem uniaxial de simples ação ou de dupla ação. Na de simples ação, o pó é depositado em uma matriz metálica e o punção superior é introduzido na cavidade que contém o pó, enquanto a matriz e punção inferior permanecem imóveis. Já na de dupla ação, a aplicação de forças se dá em dois sentidos, sendo comumente utilizada para peças de elevada espessura. Nos dois casos, após a compactação, o punção superior é retirado e o deslocamento do punção inferior permite a retirada da peça do molde (BRISTOT et al., 2014). A Figura 11 apresenta o desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial.

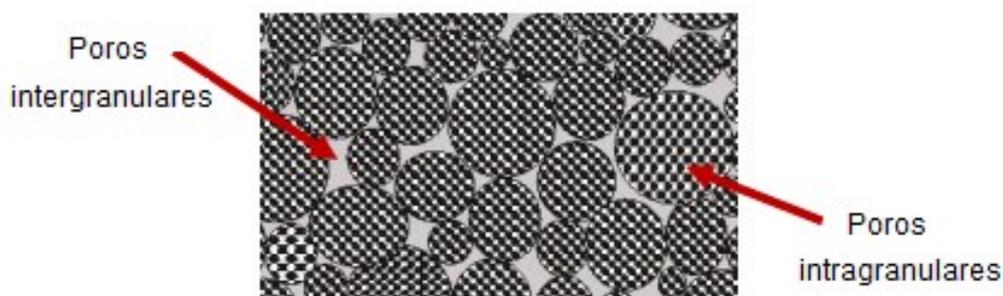
Figura 11 – desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial.



Fonte: Silva, 2000

O processo de compactação pode ser dividido em três etapas. Na primeira ocorre a redução dos poros intergranulares através do empacotamento e rearranjo dos grânulos. Na segunda etapa ocorre a deformação elástica ou fratura dos grânulos, resultando na redução quase completa dos poros intergranulares. É nesta fase que acontece a maior parte da compactação dos pós. Na última etapa há um pequeno aumento da densificação, atribuído à eliminação da porosidade intragranular, pelo deslizamento, rearranjo e possível fratura das partículas (SANTOS, 2011). A Figura 12 apresenta o esquema de empacotamento de grânulos.

Figura 12 – esquema de empacotamento de grânulos indicando os poros intergranulares e intragranulares.



Fonte: Santos, 2011

O corpo compactado tem uma densidade muito maior do que o pó inicialmente inserido na cavidade do molde. Isso acontece porque o volume do corpo compactado é muito menor, já que o volume equivalente ao ar é removido durante a prensagem. É importante também que o processo de prensagem seja controlado, com a pressão de compactação aumentando por etapas, pois se não for dado tempo e um mecanismo de fuga necessário, o ar pode ficar preso e causar defeitos físicos, como por exemplo, laminagens.

Na prensagem isostática, o pó é colocado em um compartimento flexível, geralmente de borracha, inserido em um vaso contendo um fluido hidráulico, e então submetido a uma determinada pressão após o fechamento do vaso. A superfície externa do compartimento é comprimida pela ação do fluido pressurizado, gerando o compactado verde. A pressão é aplicada uniformemente em todas as direções. Já na prensagem a quente, o processo combina compactação de pós e sinterização numa única operação. Além de ser uma técnica cara, requer mais tempo, já que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo (GOMES, 2016).

#### 2.8.4 Sinterização

Uma importante etapa na fabricação dos produtos cerâmicos é a sinterização. Esta etapa pode ser definida como o processo de tratamento térmico a elevadas temperaturas em que um corpo poroso sofre modificações em sua

microestrutura. O principal objetivo da sinterização é aglomerar as partículas formando uma massa coerente, causando uma redução da área específica total e no volume aparente total e, conseqüentemente, a diminuição da porosidade e aumento na resistência mecânica do produto cerâmico (VLACK, 1984). Sua força motriz é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, em virtude da diminuição da superfície total do sistema, eliminando assim os espaços vazios existentes entre as partículas e resultando em um corpo rígido denso.

A definição da sinterização é apresentada de diferentes formas por alguns autores. Segundo Shaw (1989), a sinterização é descrita como um processo no qual os pós que estejam compactados, cristalinos ou não, são tratados termicamente de modo a formar um sólido único coerente. Para German (1994) a sinterização é o processo em que o corpo reduz a energia de superfície pela remoção das superfícies livres, com a eliminação secundária das áreas de contornos de grão via crescimento de grão. Para Kang (2005), a sinterização é uma técnica de processamento usada para produzir materiais e componentes com densidade controlada a partir de pós de metal e/ou cerâmico por aplicação da energia térmica. Enquanto isso, para Rêgo (2012) a sinterização é o processo de transporte de matéria, termicamente ativado, em um compactado poroso, que resulta na diminuição da superfície específica livre devido ao crescimento de contatos entre as partículas, redução de volume e alteração geométrica dos poros.

Durante a sinterização, o pó compactado é aquecido até uma temperatura em torno de 50% a 80% de seu ponto de fusão. A elevação da temperatura provoca um aumento das vibrações dos átomos, dando início ao processo de difusão, mecanismo pelo qual ocorre transporte atômico através da matéria. As partículas do pó se ligam e formam pequenos pescoços que crescem, reduzindo a área de superfície e provocando a densificação do pó. (ASHBY & JONES, 2007).

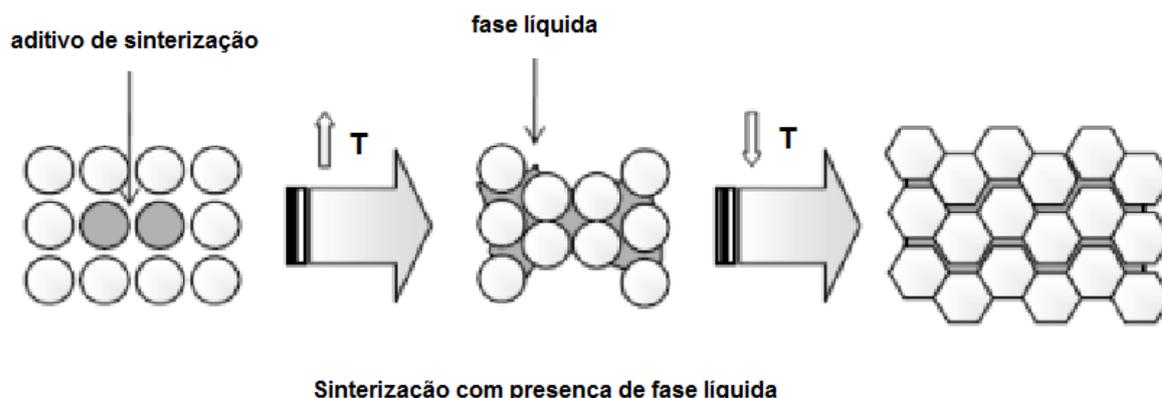
Diversos outros fatores também podem influenciar no processo de sinterização, como por exemplo, a composição química do material de partida, a densidade do compactado verde, o tamanho e distribuição de partícula, aditivos, pressão de compactação, atmosfera de sinterização, tempo e taxa de aquecimento (ROCHA, 2011).

De forma geral, pode-se classificar a sinterização em dois tipos: sinterização em fase líquida e a sinterização em fase sólida. O principal aspecto que as diferencia é a cinética da reação, ou seja, a forma com a qual o material é transportado para o fechamento dos poros. Na sinterização em fase líquida, o transporte de material se dá através do líquido formado na estrutura, enquanto na reação em fase sólida a temperatura de queima não leva à formação de líquido e então a densificação é atingida por mecanismos de difusão.

A presença de uma fase líquida durante a sinterização torna o processamento mais rápido, pois a existência de uma segunda fase pode acelerar o transporte de massa, visto que é possível transportar mais material em um tempo menor. O líquido presente neste tipo de sinterização é resultante da fusão de um dos componentes do sistema ou do resultado de uma reação entre pelo menos dois componentes desse sistema.

Neste caso, o processo de densificação ocorre em três etapas: rearranjo de partículas, solução-precipitação e coalescência. Na primeira, o líquido molha a fase sólida e penetra nos contatos entre as partículas rearranjando-as. Aqui a densificação pode já ser completa caso o volume de líquido seja suficiente para preencher os poros. Na segunda etapa, ocorre a dissolução da fase sólida, ou seja, pequenas partículas sólidas ficam mergulhadas no líquido, seguida de uma precipitação em contornos de grão, o que resulta no crescimento e acomodação da forma do grão, conduzindo a uma maior densificação. A coalescência é a última etapa, onde ocorre uma diminuição na taxa de densificação e, simultaneamente, recristalização e crescimento de grão até o fim do processo. Quando o corpo esfria, a fase líquida solidifica como fase vítrea que une o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada (CONSTANTINO, 2017; SILVA & JÚNIOR, 1998). A Figura 13 ilustra o processo de sinterização com fase líquida.

Figura 13 – etapas do processo de sinterização com fase líquida.



Fonte: Rocha, 2011

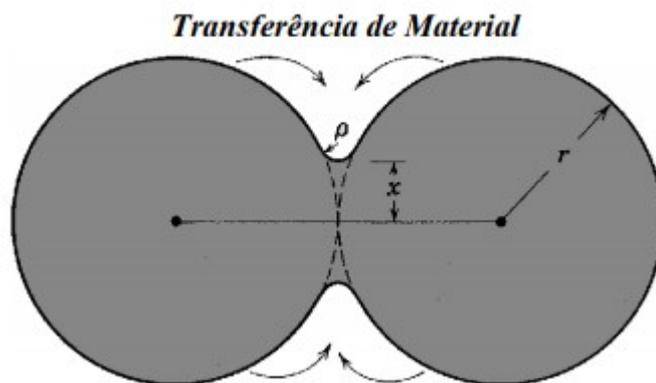
Este tipo de sinterização é praticado há milhares de anos, sendo muito comum na produção de cerâmicas tradicionais, tais como porcelanas, ferramentas de corte com carbetos de silício, peças automotivas e peças cerâmicas refratárias. Dentre suas vantagens: é um processo mais rápido e que resulta em uma uniformidade microestrutural maior do que a obtida na sinterização por fase sólida (RAHAMAN, 1995).

Na sinterização em estado sólido, a temperatura utilizada é inferior ao ponto de fusão dos componentes, sendo assim, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Os poros do compactado são preenchidos com o transporte de matéria em escala atômica, ou seja, a densificação ocorre através de mecanismos de difusão.

Um átomo ou molécula localizado na superfície de um sólido possui energia potencial chamada de energia livre e a energia livre de um sólido está associada à sua área superficial. Pode-se dizer que a força motriz para a sinterização resulta da redução da energia total do sistema de partículas a partir da diminuição da área superficial total, ocasionada pelo aumento do tamanho de grão e a eliminação da interface sólido/vapor, que se manifesta localmente com as diferenças de curvatura. Dessa forma, a força motriz para a sinterização será maior quando o pó do compactado verde for mais fino, pois maior será a energia de superfície a ser reduzida (ARAÚJO, 2015).

Durante a sinterização, as variações locais de curvatura das partículas geram gradientes de pressão que conduzem a transferência de material de áreas de curvatura convexa (superfície de energia mais elevada), para áreas de superfície côncava (superfície de energia mais baixa). Isto acontece porque a pressão da fase vapor, em equilíbrio com uma superfície côncava é menor que com uma superfície convexa (SILVA, 2000). Além disso, a diferença de curvatura provoca variações na concentração de lacunas que é maior sobre uma superfície côncava, induzindo a migração de átomos da superfície convexa para a côncava. Esse processo de difusão dá início à criação de pescoços entre as partículas e consequentemente a eliminação da porosidade. A Figura 14 ilustra o mecanismo de transporte de massa causando o empescoçamento entre as partículas.

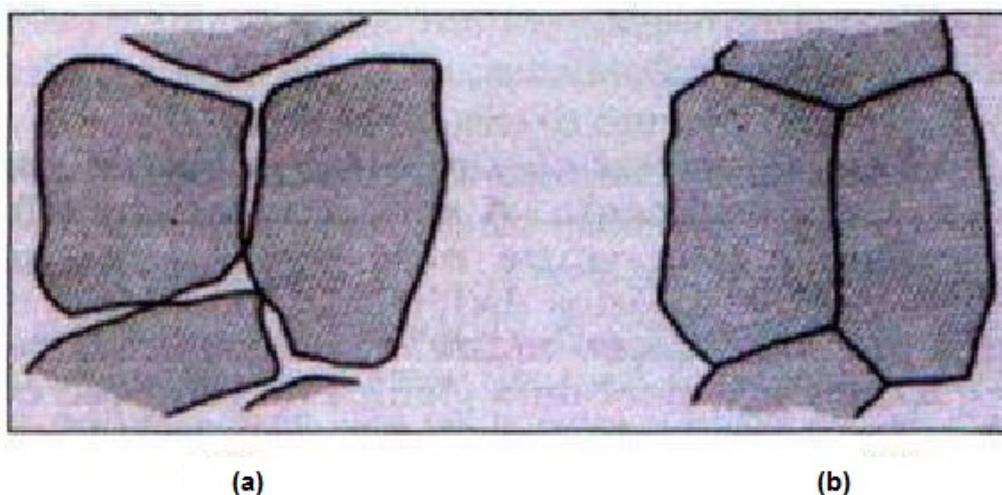
Figura 14 – representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas.



Fonte: Reed, 1995

A criação destes pescoços nos contatos entre as partículas torna a estrutura interconectada e mais rígida e a tendência é que toda a superfície interna da peça desapareça e ela se torne completamente densa. Isto acontece se as temperaturas forem elevadas e se o tempo de permanência nesta temperatura for suficientemente longo. A Figura 15 ilustra o mecanismo de sinterização em fase sólida, no qual primeiramente há dois particulados com superfícies de contornos de alta energia e posteriormente a união deles em contorno de menor energia.

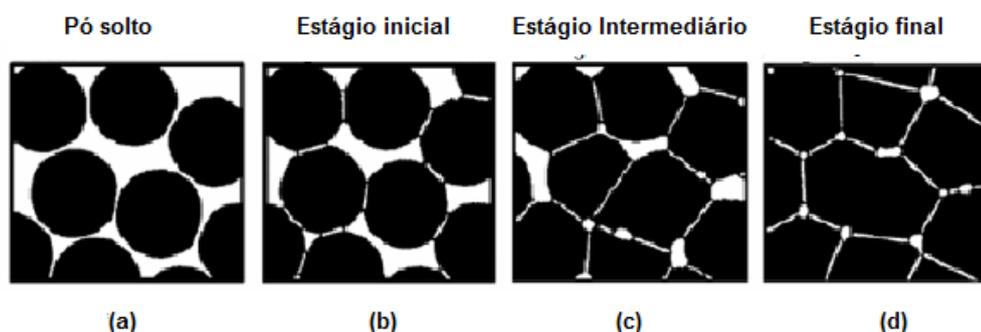
Figura 15 – sinterização em estado sólido (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno.



Fonte: Lapa, 2004

Tradicionalmente, o processo de sinterização em fase sólida possui três estágios: inicial, intermediário e o final. O estágio inicial é caracterizado pela formação de contatos entre as partículas, seguida de ativação dos mecanismos de transporte de massa, promovendo a formação e crescimento dos pescoços. Consequentemente, ocorre a diminuição da porosidade aberta e da área superficial, porém não há um crescimento visível das partículas e a retração macroscópica é praticamente imperceptível. O estágio intermediário é caracterizado pela densificação do compactado e crescimento de grãos do material, formando uma rede de poros interconectados. Há um alargamento dos pescoços, canais de poros são fechados e os poros se tornam esféricos. E o estágio final é caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais, pequena densificação e evidente crescimento de grão. A porosidade total é inferior a 10%, a velocidade de sinterização diminui e o aumento da retração da peça cerâmica é muito menor do que na etapa anterior, sendo difícil determinar o término do processo de sinterização (KINGERY, 1976; REED, 1995). A evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente durante a sinterização é ilustrada na Figura 16 e as principais características de cada estágio estão sintetizadas na Tabela 4.

Figura 16 – estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final.



Fonte: adaptada de SOUSA, 2018

Tabela 4 – características dos estágios da sinterização do estado sólido.

<b>Estágio</b>	<b>Microscopia</b>	<b>Densidade relativa</b>	<b>Crescimento de grãos</b>
<b>Inicial</b>	Surgimento dos pescoços	até ~ 65%	Mínimo
<b>Intermediário</b>	Densificação, arredondamento de poros.	~ 65% a 90%	Aumento no tamanho de grãos e poros
<b>Final</b>	Fechamento de poros e final da densificação	> 90%	Crescimento de grãos e poros.

Fonte: adaptada de Domingues, 2020.

O processo de sinterização em estado sólido é comum para fabricação de cerâmicas avançadas. Dentre as suas principais vantagens estão: as peças podem ser produzidas no tamanho final ou próxima dela, eliminando-se ou reduzindo-se a usinagem, o percentual de porosidade das peças pode adequar-se a sua aplicação, é possível produzir peças com formas geométricas mais complexas e as perdas de matéria-prima são mínimas, porém os equipamentos utilizados para fazer a sinterização exigem altos investimentos de capital (DEGARMO et al., 2011).

## 2.9 SENSORES DE TEMPERATURA

O sensor é um dispositivo que tem a função de detectar e responder com eficiência algum estímulo. Existem vários tipos de sensores que medem estímulos diferentes como temperatura, pressão, luz entre outros. Sua função é emitir um sinal e converter em um sinal elétrico que pode ser interpretado por um instrumento eletrônico. Os sensores são largamente usados em vários setores, como por exemplo, na indústria, agricultura, medicina, segurança e robótica. Os aspectos como o controle de qualidade, a segurança e o meio ambiente são os mais beneficiados com o emprego dos sensores (DOMINGUES, 2020).

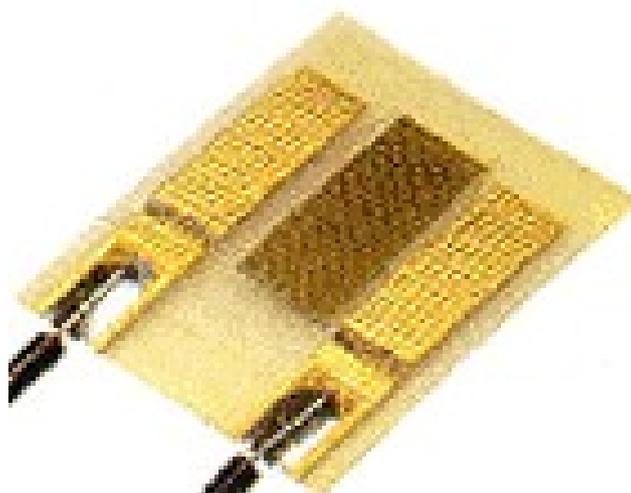
Os tipos mais comuns de sensores de temperatura são os termopares, os termistores e os resistivos (DTR). A escolha de um sensor de temperatura para uma aplicação envolve a consideração de diversos fatores, visto que cada um deles possui características diferentes e, se mal avaliados, podem levar a resultados inesperados e até mesmo desastrosos num projeto. Sendo assim, é necessária uma análise detalhada de alguns parâmetros como precisão, tempo de resposta e durabilidade para definir o tipo de sensor a ser utilizado em cada caso (BAKER, 1998; SHIGUE, 2006).

O termopar é constituído de dois metais distintos unidos em uma das extremidades e seu funcionamento é baseado no efeito Seebeck. A diferença de temperatura entre as extremidades que estão unidas e as extremidades livres dos metais gera uma diferença de potencial, que pode ser medida e assim a temperatura pode ser estimada. Sua utilização abrange uma vasta área e são comuns de serem encontrados em motores a combustão e sistemas em alta temperatura. Os termistores são dispositivos fabricados a partir de materiais cerâmicos semicondutores cuja resistência depende da temperatura e são utilizados em aparelhos eletrônicos em geral.

Os DTRs são dispositivos que se baseiam na variação da resistividade de um material com a mudança da temperatura. Ou seja, os DTRs são feitos de materiais em que a resistência à passagem de corrente elétrica é sensível à temperatura, o que torna possível mensurar a temperatura em que se encontram. O elemento sensor consiste em uma resistência em forma de fio metálico, que costuma ser formado por metais como cobre, níquel e platina, revestidos em bulbo

de vidro ou cerâmico, como ilustrado na Figura 17. Os tipos principais, de maior qualidade, usam a platina como material sensor, a qual apresenta as medidas mais estáveis para temperaturas até 500° C e maior durabilidade do sensor, em compensação possui elevado custo. Os tipos mais baratos usando níquel ou ligas de níquel também podem ser encontrados no mercado, mas não são tão estáveis como os tipos de platina (BAKER, 1998; DOMINGUES, 2020; LIMA, 2018). A Tabela 5 apresenta algumas características dos DTRs de platina, níquel e cobre a 0 °C.

Figura 17 – sensor de Temperatura com encapsulamento cerâmico empregado na indústria petrolífera.



Fonte: Tayco Engineering Inc., 2023

Tabela 5 – características dos diferentes tipos de DTR.

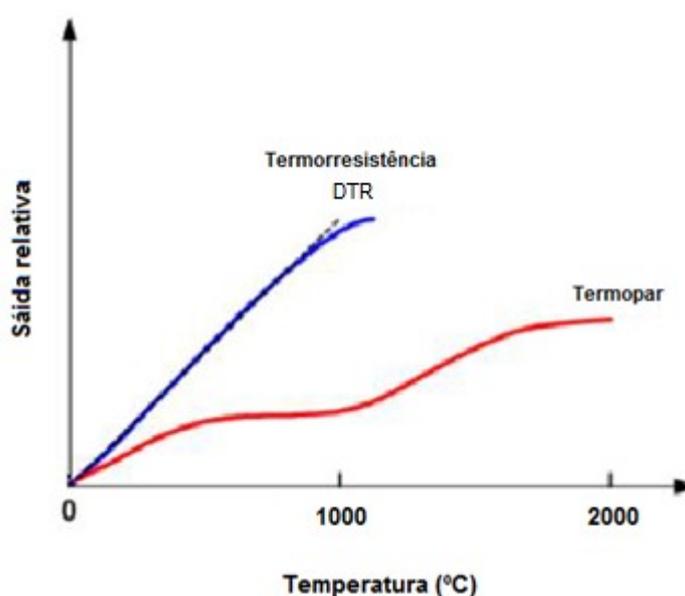
<b>Material do DTR</b>	<b>Coefficiente térmico</b>	<b>Resistividade do material</b>
<b>Platina</b>	0,00385 (/°C	8,81 x 10 <sup>-6</sup> Ωcm
<b>Níquel</b>	0,00672 Ω/°C	5,91 x 10 <sup>-6</sup> Ωcm
<b>Cobre</b>	0,00427 Ω/°C	1,53 x 10 <sup>-6</sup> Ωcm

Fonte: Silva, 2006.

Os DTRs e os termopares apresentam excelente desempenho onde a faixa de medição de temperatura é de 200°C a 400°C. Os termopares podem ter

aplicações em medições de temperaturas superiores a 3000°C, mas com elevadas incertezas, pois a precisão da medição diminui à medida que a temperatura mensurada aumenta. Em comparação, os termopares destacam-se por apresentarem uma banda de leitura de temperatura mais extensa que as termo resistências. Em contrapartida, os sensores DTRs são mais lineares, porém de aplicação limitada a temperaturas abaixo de 1000°C (MEZZADRI, 2012). A Figura 18 ilustra o sinal de saída referente aos sensores de temperatura industriais em função da temperatura.

Figura 18 – comparação da resposta à temperatura entre termoresistência DTR e termopares.



Fonte: adaptada de Mezzadri, 2012

Na indústria de petróleo e gás, a temperatura é tipicamente medida com um detector de temperatura de resistência (DTR). O DTR é emparelhado com um transmissor sem fio e monitora as temperaturas do processo, incluindo fluidos e gases, produtos químicos, motores, compressores e pilhas de flare (LIMA, 2018).

Muitos são os benefícios do monitoramento de temperatura em processos industriais. A instalação de sensores de temperatura em toda a extensão da tubulação e utilização de softwares de monitoramento em tempo real otimiza o processo, resultando na melhoria da eficiência na produção e diminuição do tempo de parada para manutenção. O monitoramento constante da temperatura também

pode evitar fatores de risco como superaquecimentos e possíveis incêndios e explosões, garantindo assim uma maior segurança aos trabalhadores e mitigação dos impactos ambientais causados pelos acidentes. Além disso, a identificação precoce de problemas e manutenção preventiva reduz custos, gerando economia com reparos emergenciais (CUTRIN, 2013; MOREIRA, 2017).

Especificamente na indústria do petróleo de gás, o monitoramento contínuo da temperatura em tubulações e poços são fundamentais na detecção de vazamentos, identificação de pontos quentes e frios em dos poços de petróleo. Ou seja, a utilização de sensores na indústria petrolífera é de extrema importância, porque além de reduzir riscos de acidentes, ajudam a otimizar seus processos, contribuindo para a eficiência da produção.

## 2.10 PETRÓLEO

O petróleo é um óleo de origem fóssil que leva milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, em áreas marítimas e terrestres. O petróleo é inflamável e formado por uma mistura complexa de diversos compostos orgânicos, constituído predominantemente por hidrocarbonetos que podem se juntar a átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de íons metálicos, como níquel e vanádio.

A formação do petróleo é caracterizada pelo acúmulo de material orgânico proveniente da decomposição de animais e plantas submetidos a condições específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sofrendo transformações ao longo dos anos. O petróleo pode ser extraído tanto em terra quanto no mar. A exploração em terra é mais simples, sendo feita com a utilização de bombas mecânicas, enquanto no mar empregam-se plataformas que exigem altos investimentos dadas as maiores dificuldades técnicas e os riscos de poluição marinha (SILVA, 2013).

Como o petróleo não é uma substância pura, mas sim uma mistura de várias substâncias, ele não possui uma fórmula química bem definida. Sua composição pode sofrer variações de acordo com sua origem, portanto, cada reservatório de petróleo possui características como cor, densidade, teor de enxofre e acidez

distintos. Contudo eles apresentam análises elementares semelhantes às apresentadas na Tabela 6 (DOMINGUES, 2020).

Tabela 6 – análise elementar do cru típico (% em peso)

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
<b>Hidrogênio</b>	11 – 14
<b>Carbono</b>	83 – 87
<b>Enxofre</b>	0,06 – 8
<b>Nitrogênio</b>	0,11 – 1,7
<b>Oxigênio</b>	0,1 – 1,7
<b>Metais</b>	< 0,3

Fonte: Domingues, 2020.

Os contaminantes encontrados no petróleo derivam do enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais, além de impurezas inorgânicas importantes como a água, sais, argila, areia e sedimentos. Estes contaminantes trazem uma série de inconvenientes tanto durante o seu processamento quanto na utilização final de derivados. O oxigênio afeta a acidez do óleo, enquanto o enxofre e o nitrogênio causam corrosão dos materiais, contaminam os catalisadores e conferem cor e odor aos produtos finais. Além disso, esses elementos quando combinados na forma NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO<sub>x</sub> são grandes poluentes. O petróleo pode ainda ser caracterizado pelo grau de densidade API, do American Petroleum Institute, definida pela Equação 4, no qual Δ é a densidade do petróleo em relação à água, ambos a 60 °F (aproximadamente 14°C).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\Delta} - 131,5 \quad (4)$$

Quanto maior o valor de °API, mais leve é o composto. Dessa forma, uma amostra de petróleo pode ser classificada segundo o grau de densidade API, como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – classificação do petróleo quanto ao °API

<b>API</b>	<b>Classificação do petróleo</b>
<b>&gt; 30</b>	Leve
<b>21 – 30</b>	Médio
<b>&lt; 21</b>	Pesado

Fonte: Silva, 2013.

Segundo o teor de enxofre, o petróleo é classificado como doce ou azedo. Quando apresenta um teor de enxofre inferior a 0,5% é chamado de petróleo doce enquanto se o teor de enxofre é superior a 1,1% é chamado de petróleo azedo (DOMINGUES, 2020). Faixas intermediárias poderão ser classificadas como semidoços ou semiazedos.

O petróleo é uma matéria prima de extrema importância econômica, cuja exploração foi iniciada no século XIX. Hoje em dia é utilizado como componente básico de mais de 6000 produtos, dentre eles a gasolina, óleo diesel, querosene de aviação (QAV), gás de cozinha, solventes, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos e até mesmo energia elétrica, sendo responsável por cerca de 1/3 da energia utilizada no Brasil.

O transporte e armazenamento do petróleo é uma tarefa difícil, visto que os tubos e tanques pelos quais ele passa sofrem desgastes ocasionados pelo processo de corrosão característico dos elementos contaminantes presentes em sua composição. Desse modo, para transportar e armazenar o petróleo, é necessário um revestimento poderoso que suporte e diminua o processo de corrosão e que esteja coerente com a American Petroleum Institute – API 652 de 1997 (SOUSA, 2018). Tendo em vista o processo corrosivo, isolar os equipamentos do meio agressivo através do uso de revestimentos ou cápsulas de proteção de equipamentos inertes ao petróleo é de grande interesse para evitar falhas que comprometam sua produção (DOMINGUES, 2020).

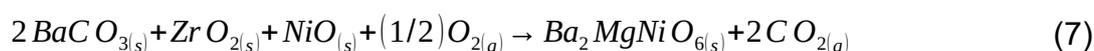
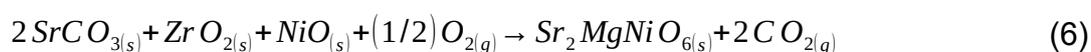
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo refere-se à descrição do procedimento experimental usado na produção dos compostos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa  $Sr_2MgNiO_6$  e  $Sr_2ZrNiO_6$  e  $Ba_2ZrNiO_6$ , assim como das técnicas utilizadas na caracterização dessas novas cerâmicas.

#### 3.1 SELEÇÃO E SÍNTESE DOS REAGENTES

Para a produção das cerâmicas de estrutura perovskita complexa  $A_2BB'O_6$ , a primeira etapa foi a seleção dos reagentes de partida. Os produtos selecionados foram os óxidos e carbonatos de elevada pureza  $SrCO_3$  (99%, Sigma-Aldrich),  $BaCO_3$  (99%, Vetec),  $MgO$  (95%, Vetec),  $ZrO_2$  (99%, Sigma-Aldrich) e  $NiO$  (99,99%, Sigma-Aldrich).

As cerâmicas foram produzidas pela técnica de reação em estado sólido e, a partir de cálculos estequiométricos, determinou-se a quantidade necessária de cada reagente precursor utilizado na produção de cada composto. As sínteses estudadas e os materiais cerâmicos esperados com estrutura perovskita complexa estão representadas pelas Equações 5, 6 e 7.



A massa dos reagentes foi medida com o uso de uma balança analítica digital da Marconi, modelo FA2014N, com precisão de 0,0001 g, localizada no Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. As quantidades estequiométricas de cada reagente foram calculadas de modo a obter 30 gramas de cada composto.

### 3.2 HOMOGENEIZAÇÃO DOS PRECURSORES

As sínteses dos reagentes foram homogeneizadas em um moinho de bolas da Marconi, modelo MA-500, regulado para atuar com agitação de 200 rpm por um período de 24h, a fim de promover a diminuição do tamanho de partículas, aumentar a velocidade de reação dos pós utilizados e assegurar a homogeneidade da mistura (OLIVEIRA et al, 2015; LIMA et al, 2018). Os pós foram colocados dentro de uma jarra de aço inoxidável de dimensões internas 13,2 cm x 15,0 cm, contendo 31 bolas de alumina de densidade teórica de 3,96 g/cm<sup>3</sup> e massa aproximada de 19,39 g.

Para determinar a quantidade necessária de bolas a serem utilizadas para moagem dos reagentes, normalmente usa-se entre 50% e 55% da capacidade líquida do moinho. Contudo, devido aos espaços vazios existentes entres as bolas, a ocupação do volume não é efetiva, dessa forma, deve-se considerar 60% desse volume como volume real ocupado. Admitindo que uma taxa de ocupação ideal é cerca de 20% a 25% do volume útil do moinho (SOUSA, 2018), foi possível determinar, através da equação 8, a quantidade de bolas necessárias na moagem.

$$N = \frac{P}{m} \quad (8)$$

Em que N é o número de bolas, P é quantidade em massa de bolas (determinada pela Equação 3) e m é a massa da bola a ser utilizada na jarra. A Figura 19 apresenta imagens do moinho de bolas e da jarra utilizada neste trabalho.

Figura 19 – (a) jarra e (b) moinho de bolas utilizado para homogeneização das sínteses.



Fonte: Lima, 2018

Após a homogeneização no moinho, o material foi retirado da jarra para a posterior etapa: a compactação.

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPACTADOS PARA CALCINAÇÃO

Após a moagem, a mistura obtida da homogeneização foi depositada em uma matriz cilíndrica fabricada em aço resistente à abrasão (AISI D6) de diâmetro 15 milímetros (Figura 20). Para a compactação, o pó depositado na matriz foi comprimido pelo método de prensagem uniaxial, utilizando-se uma prensa hidráulica da SCHIWING SIWA, modelo ART6500089, por um período de 5 minutos e uma carga de 4 ton/cm<sup>2</sup>, obtendo-se assim um compactado verde que foi destinado a calcinação (DOMINGUES, 2020).

Figura 20 – matriz metálica usada no processo de conformação.



Fonte: A Autora (2023).

Foram feitas pastilhas (compactados verdes) de cada composto e a cada compactação as peças da matriz metálica foram higienizadas com álcool etílico absoluto 99,5% P.A. O etileno glicol foi utilizado como desmoldante, a fim de evitar a quebra das pastilhas e adesão do pó às paredes do molde. Após a prensagem, foram obtidas pastilhas em formato de discos circulares com diâmetro de 15 mm e espessura de aproximadamente 5 milímetros, representadas na Figura 21, que foram destinadas à calcinação.

Figura 21 – pastilhas obtidas por prensagem uniaxial.



Fonte: A Autora (2023).

### 3.4 CALCINAÇÃO

As pastilhas obtidas a partir da prensagem foram submetidas a um tratamento térmico em forno de alta temperatura tipo mufla da marca Jung, modelo 0614, para o processo de calcinação. O objetivo desta etapa foi produzir, por reação de estado sólido, as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  com estrutura perovskita cúbica complexa.

A calcinação das pastilhas cerâmicas ocorreu em atmosfera ambiente, à temperatura de 1250 °C por um período de 24 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O processo de resfriamento das amostras ocorreu dentro do forno sem controle de temperatura. A Figura 22 mostra as pastilhas cerâmicas de uma das composições produzidas,  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , após a calcinação.

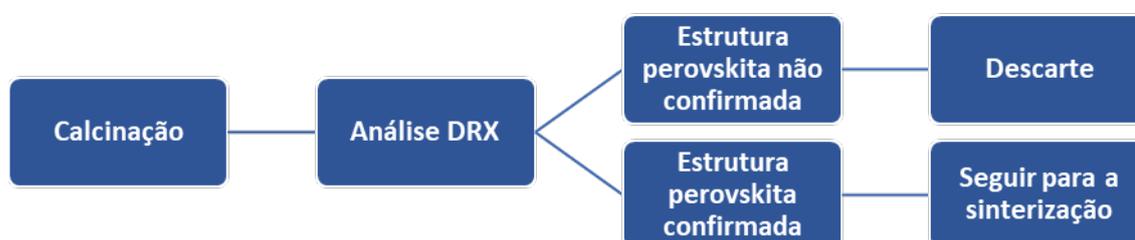
Figura 22 – pastilhas cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  após calcinação.



Fonte: A Autora (2023).

As pastilhas calcinadas foram submetidas à análise de difração de raios X, com o objetivo de verificar a formação da estrutura perovskita cúbica complexa. Os resultados dessa etapa são de fundamental importância para o desenvolvimento do trabalho, visto que as pastilhas utilizadas na etapa da sinterização, devem ter a estrutura perovskita complexa confirmada. A Figura 23 apresenta um fluxograma que exemplificando as etapas de escolha das amostras que seguirão para a sinterização após a calcinação.

Figura 23 – fluxograma do processamento dos materiais cerâmicos para calcinação.



Fonte: A Autora (2023).

### 3.5 SINTERIZAÇÃO

Depois de verificada a formação da estrutura perovskita complexa nas cerâmicas calcinadas, as pastilhas foram fragmentadas e submetidas ao processo de moagem em almofariz de porcelana por 20 minutos, obtendo-se um material na forma de um pó fino que seguiu para compactação e sinterização.

Os pós das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  obtidos a partir da moagem dos calcinados, foram compactados em uma matriz cilíndrica de 15 mm de diâmetro por prensagem uniaxial. Com a finalidade de diminuir a porosidade dos compactados e melhorar as condições para a sinterização, a carga utilizada nesta etapa foi superior à carga utilizada na compactação dos pós para a calcinação (SILVA et al, 2015; LIMA et al, 2018). Primeiramente foi aplicada uma pressão de 5 ton/cm<sup>2</sup> por 1 minuto, logo após 7 ton/cm<sup>2</sup> por 1 minuto e por fim 10 ton/cm<sup>3</sup> por 3 minutos.

Em seguida, as cerâmicas calcinadas foram submetidas a um novo tratamento térmico (sinterização) como o objetivo de promover a densificação das pastilhas cerâmicas. A sinterização ocorreu em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza, utilizando-se o mesmo forno utilizado na calcinação.

Os corpos de prova foram submetidos a um ciclo térmico com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, atingindo 1350 °C, na qual permaneceram por 24 horas. O resfriamento das pastilhas ocorreu dentro do forno, sem ventilação forçada. A Figura 24 apresenta as pastilhas obtidas após a sinterização.

Figura 24 – pastilhas obtidas após a sinterização.



Fonte: A Autora (2023).

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

As propriedades e microestrutura das cerâmicas obtidas foram analisadas através de diversas técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX), análise de tamanho de partículas (ATP), análise termogravimétrica (TGA), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza vickers e ensaio de densidade. Após essas análises as amostras foram imersas em petróleo cru, ficando pelo período de 6 meses. Durante esse período, a cada dois meses as propriedades estruturais, microestruturais e mecânicas foram novamente analisadas com o objetivo de estudar a estabilidade dos novos compostos cerâmicos em relação ao petróleo.

### 3.6.1 Difração de raios X

As cerâmicas calcinadas foram submetidas à análise de difração de raios X, a fim de confirmar a formação do composto cerâmico de estrutura perovskita complexa. O ensaio foi realizado no COMPOLAB, situado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) da UFPE, utilizando-se o difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD-7000, com os parâmetros descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – parâmetros de varredura utilizados para difratometria de raios X nos compostos cerâmicos calcinados.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Configuração	$\theta - 2\theta$
Radiação	CuK $\alpha$
K-Alpha1 [Å]	1,5406
K-Alpha2 [Å]	1,54439
K-Beta[Å]	1,39222
Energia no tubo	40 mA, 40 kV
Faixa angular ( $^{\circ}2\theta$ )	$10^{\circ}$ a $90^{\circ}$
Tempo de varredura [min]	18,733

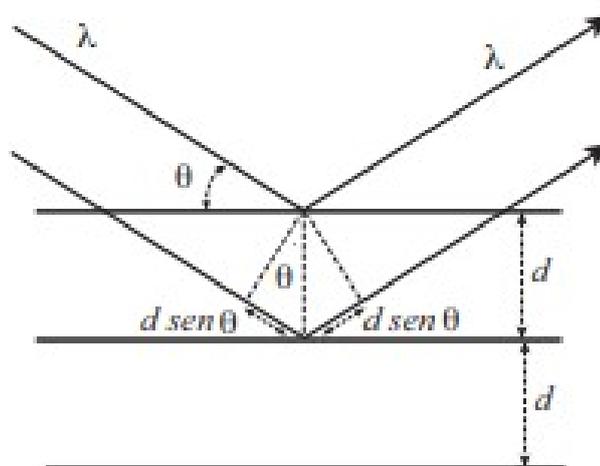
Fonte: Domingues, 2020

A difração de raios X é um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Quando um feixe de raios X

incide sobre um cristal, os planos de átomos deste cristal se comportam como uma grade de difração, difratando o feixe. Isso acontece porque o espaçamento entre os planos atômicos do cristal é da ordem do comprimento de onda do raio X (KITTEL, 2006; Ashcroft e Mermin, 2010).

Por outro lado, se dois raios incidem em planos diferentes do cristal, eles percorrerão caminhos diferentes, sendo assim, o caminho percorrido por um deles será maior, caracterizando uma diferença de fase entre os raios difratados. Se a diferença de fase entre as duas ondas for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, suas amplitudes são somadas e ocorre o que é chamado de interferência construtiva (KITTEL, 2006; Ashcroft e Mermin, 2010). A Figura 25 apresenta um diagrama esquemático da difração em um cristal.

Figura 25 – diagrama esquemático da difração em um cristal.



Fonte: adaptada de Sousa, 2018

A lei de Bragg diz que uma onda plana será refletida pela família de planos separados por uma distância **d**, uns dos outros, se a diferença de percurso entre dois raios paralelos for um múltiplo do comprimento de onda. Dessa forma Lei de Bragg é descrita matematicamente através da Equação 9.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Em que,  $n$  é um número inteiro também chamado de ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

A técnica de difratometria de raios X consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe. Os raios difratados são detectados e transformados em sinais, que são identificados e traduzidos em um gráfico da intensidade do sinal versus ângulo de varredura (CONSTANTINO, 2017).

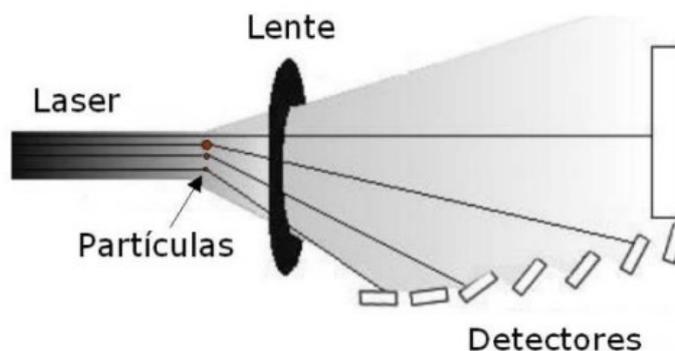
Os planos de difração, suas distâncias interplanares e densidades de átomos são características únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão de difração gerado por ela. Sendo assim, cada substância apresenta padrões difratométricos próprios, que podem ser consultados na lista de fichas cristalográficas dos bancos do International Center for Diffraction Data - ICDD (CALLISTER, 2002). A identificação das fases das cerâmicas estudadas neste trabalho foi feita por comparação com as fichas disponíveis dos bancos ICDD.

### **3.6.2 Análise de tamanho de partículas (ATP)**

O pó cerâmico de cada composto também foi estudado por análise de tamanho de partículas. Esta análise tem como objetivo estudar a distribuição granulométrica do material agregado e suas características físicas.

O princípio de funcionamento desta técnica é a difração de raios laser. No equipamento, radiação eletromagnética na região do visível e com comprimento de onda fixo (laser) é incidida sobre um fluxo contínuo de amostra dispersa em um meio fluido. A radiação difratada é detectada por detectores espalhados em posições estratégicas dentro da câmara de amostra, emitindo mensagens para um computador que calcula e apresenta os resultados. Neste método, o tamanho da partícula é inversamente proporcional ao ângulo de difração, ou seja, as partículas maiores espalham o raio a baixos ângulos e as partículas menores espalham os raios a ângulos maiores, como representando na Figura 26 (FRANÇA, 2007).

Figura 26 – representação da difração laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas.



Fonte: França, 2007

Neste trabalho, o equipamento utilizado para realizar o ensaio de ATP foi o analisador de tamanho de partícula modelo Mastersizer 2000, da Malvern Instruments, utilizando o acessório via úmida Hydro 2000MU e água como meio fluido. A Figura 27 mostra o aparelho utilizado para fazer as análises por distribuição de tamanhos de grãos, localizado no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE.

Figura 27 – (a) analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 UM. (b) Solução com amostra dispersa em um meio fluido.



(a)

(b)

Fonte: A Autora (2023).

Este equipamento possui um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz

de Mie. O tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente.

### **3.6.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. Esta técnica de caracterização pode ser utilizada para diferentes tipos de amostras, desde as orgânicas como produtos alimentícios, solos, madeira, plásticos e carvão, até amostras inorgânicas como as cerâmicas.

O equipamento utilizado para a análise termogravimétrica é composto basicamente de uma termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra à medida que a temperatura do forno segue a programação estipulada (DENARI, 2002). Nesta análise, sempre é utilizada uma amostra de referência que segue o mesmo ciclo térmico que a amostra a ser analisada. Neste trabalho, a amostra de referência utilizada foi a alumina calcinada.

As cerâmicas produzidas neste trabalho foram estudadas por análise termogravimétrica, com o objetivo de verificar a perda de massa em consequência dos tratamentos térmicos. Para isto, foi utilizado o equipamento Shimadzu DTH 60, com taxa de aquecimento fixada em 15°C/min, temperatura máxima de 1000°C e atmosfera de Nitrogênio (N<sub>2</sub>), localizado no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE.

### **3.6.4 Microscopia óptica**

Após a sinterização, as pastilhas cerâmicas foram submetidas ao ensaio de microscopia óptica, com o objetivo de analisar a superfície das amostras. Para isto, as cerâmicas foram previamente polidas com lixas de diferentes granulometrias até que se obtivesse uma superfície espelhada. O lixamento a seco foi realizado com o auxílio de uma politriz (Arotec, modelo APL4) empregando-se sucessivamente lixas d'água de granulométrica variando de #200 até #1000.

A microscopia óptica é uma técnica de caracterização microestrutural no qual pode-se obter imagens de ampliação que variam de algumas dezenas até 2000 vezes o tamanho original. O microscópio óptico utilizado para realizar a análise das cerâmicas foi da marca Olympus, modelo BX51M, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica do CTG/UFPE.

### **3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica utilizada na análise da microestrutura de materiais sólidos. Esta análise permite a obtenção de imagens com alta resolução e aparência tridimensional da amostra, sendo possível devido à elevada profundidade de foco em complemento a informação dada pela imagem óptica (DOMINGUES, 2020; GOMES, 2016).

Os microscópios eletrônicos proporcionam imagens com aumentos muito maiores que os obtidos em microscópios ópticos, podendo ser superior a 100 mil vezes. Ao invés da luz, nesses aparelhos são utilizados feixes de elétrons que são desviados por campos magnéticos. Além disso, a imagem formada por esses microscópios não é observada de forma direta, mas sim obtendo-se fotografia das mesmas (RAMALHO, 2007). Neste tipo de microscopia, um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material.

A formação das imagens no MEV pode ser dada por duas diferentes formas: elétrons secundários (baixa energia) ou elétrons retroespalhados (alta energia). Neste trabalho, as imagens foram geradas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan, modelo Mira 3, representado na Figura 28, utilizando atmosfera de argônio para formação do vácuo, tensão de 20 kV, distância focal de 15 mm e com detector retroespalhado (BSE). O equipamento está localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica no INTM/UFPE.

Figura 28 – microscópio eletrônico usado na obtenção das imagens das superfícies das amostras.



Fonte: A Autora (2023).

Imediatamente antes da análise, as amostras foram preparadas e metalizadas, sendo cobertas com uma fina camada de ouro (9 nm) em unidade de recobrimento Cressington (modelo 108carbon/A), como mostrado na Figura 29.

Figura 29 – processo de metalização da amostra  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ .



Fonte: A Autora (2023).

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

A microanálise por energia dispersiva é uma técnica não destrutiva e tem como objetivo analisar a composição química da amostra. Esta análise foi realizada nas cerâmicas sinterizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, mostrado a Figura 30, que possui um detector específico acoplado capaz de captar raios-X e identificar os espectros dos elementos constituintes em um ponto específico da amostra.

### 3.6.7 Microdureza Vickers

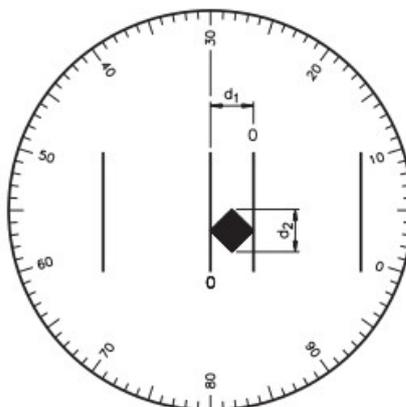
A dureza é uma medida da resistência do material à deformação plástica localizada. O ensaio de microdureza Vickers consiste em aplicar uma carga sobre a superfície de um corpo de prova através de um penetrador de diamante com formato de pirâmide de dimensões conhecidas. Este ensaio analisa a resistência que o material oferece a um penetrador padrão, uma pirâmide de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga aplicada (SOUZA, 1982; YOKOYAMA 2008).

O valor da dureza de um material é obtido através da correlação entre a carga aplicada e a área da impressão resultante (Equação 10). Esta correlação é baseada na tensão necessária para que o penetrador vença a resistência da superfície do material, portanto quanto mais duro o material for, menor será a penetração resultante para uma mesma força e conseqüentemente menor será a área da impressão.

$$HV = \frac{F}{A} \quad (10)$$

O durômetro é o equipamento utilizado para realizar este ensaio. Por meio de um microscópio acoplado, ele permite obter as medidas das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide após a indentação e, com isso, a microdureza pode ser calculada. A Figura 30 mostra como são feitas as medidas das diagonais da figura impressa na amostra após a indentação.

Figura 30 – medidas das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.



Fonte: Domingues, 2014

Neste trabalho, os ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando-se o microdurômetro modelo HVS-5 nº 0021, localizado no Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. Para esta análise, foram utilizadas as pastilhas cerâmicas sinterizadas, previamente polidas, que apresentavam superfícies espelhadas. As amostras foram submetidas a uma carga de 1000 gramas por 10 segundos e para cada amostra foram feitas 10 leituras. O valor da microdureza foi obtido através da média aritmética entre esses valores, descartando-se os dois valores mais discrepantes.

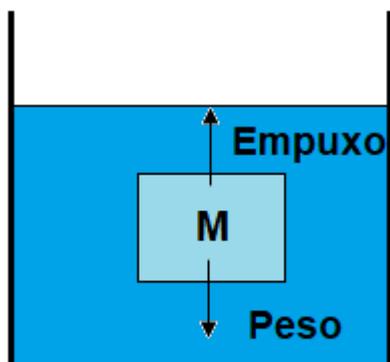
### 3.6.8 Ensaio de densidade, porosidade e absorção

O ensaio de densidade, porosidade e absorção realizado nas cerâmicas sinterizadas foi realizado utilizando-se a norma ABNT NBR 15845:2010, que se baseia no Princípio de Arquimedes. Neste método, para a determinação da densidade, é necessário apenas medidas de massa da amostra em situações específicas e por isso as informações de densidade e porosidade podem ser determinadas de maneira simples e precisa, utilizando-se uma balança analítica.

O princípio de Arquimedes diz que um corpo imerso em um fluido sofre um empuxo de mesma intensidade, mesma direção, mas sentido oposto ao peso de fluido deslocado pelo corpo. Sendo assim, pode-se dizer que, se um objeto estiver imerso em um fluido em equilíbrio sob ação da gravidade, o seu peso aparente será

dados pela diferença entre o seu peso e o empuxo. A Figura 31 apresenta um diagrama esquemático das forças empuxo e peso atuando em um corpo submerso em um fluido e o aparato utilizado neste trabalho para o cálculo da densidade das cerâmicas sinterizadas.

Figura 31 – (a) diagrama esquemático de forças atuantes em um objeto imerso em um fluido. (b) Aparato experimental utilizado na determinação da densidade das cerâmicas sinterizadas.



(a)



(b)

Fonte: A Autora (2023).

Para a realização desta análise, as cerâmicas sinterizadas foram imersas em água destilada até ficarem totalmente submersas, permanecendo assim por um período de 48 horas. Após este período, as amostras foram pesadas para a determinação da massa saturada. Em seguida, as amostras foram colocadas em

uma estufa aquecida a 120 °C por 24 horas e novamente pesadas em uma balança analítica para determinação da massa seca. A partir das informações de massa saturada e massa seca de cada amostra, os valores foram colocados em uma planilha e assim obteve-se os resultados de densidade, porosidade e absorção de cada cerâmica. A equação 11 foi utilizada no cálculo da densidade das amostras.

$$\rho = \frac{M_{seca}}{M_{sat} - M_{seca}} \quad (11)$$

No qual  $\rho$  é a densidade da amostra em g/cm<sup>3</sup>,  $M_{sat}$  é a massa da amostra após 48 horas submersa na água e  $M_{seca}$  é a massa da amostra após 24 horas na estufa.

### 3.6.9 Estudo da estabilidade em petróleo cru

O estudo da estabilidade das cerâmicas Sr<sub>2</sub>MgNiO<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> em relação ao petróleo bruto foi realizado após a caracterização estrutural, microestrutural e mecânica dos compostos sinterizados. Pastilhas cerâmicas das diferentes composições foram imersas no petróleo, a temperatura ambiente, oriundo do Estado de Sergipe, no Brasil. O petróleo utilizado neste trabalho foi caracterizado no laboratório RNEST, na Refinaria Abreu e Lima, e a Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização.

Tabela 9 – cromatografia do petróleo bruto

Ensaio	Resultado	Unidade
VISC. CIN. 50 GC	364,9	mm <sup>2</sup> /s
NÚMERO ACIDEZ TOTAL	0,09	Mg KOH/g
ENXOFRE TOTAL	4368	mg/kg
ÁGUA E SEDIMENTOS	0,05	% volume
SAL COMO NaCl	37,8	mg/kg
DENS. 20/4 GC	0,9237	g/cm <sup>3</sup>
°API	21,09	

Fonte: Domingues, 2020

As informações contidas na tabela indicam que o petróleo utilizado é considerado pesado, devido ao seu °API, a acidez total é baixa e o teor de enxofre é considerado alto. Essas conclusões baseiam-se na classificação do American Petroleum Institute e na Portaria ANP nº 42.

As amostras permaneceram imersas no petróleo bruto pelo período de 180 dias, sendo retiradas a cada 60 dias para verificação de possível degradação na microestrutura em consequência do contato com o petróleo. Ao final desse período, foram repetidos os ensaios de difração de raios X para verificar se houve mudança na estrutura cristalina dos compostos cerâmicos. A microestrutura das cerâmicas também foi reavaliada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica a fim de analisar a superfície da amostra. O comportamento mecânico foi avaliado pelo ensaio de microdureza Vickers.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos a partir da análise das cerâmicas produzidas, serão apresentados e discutidos no presente capítulo.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO CALCINADO**

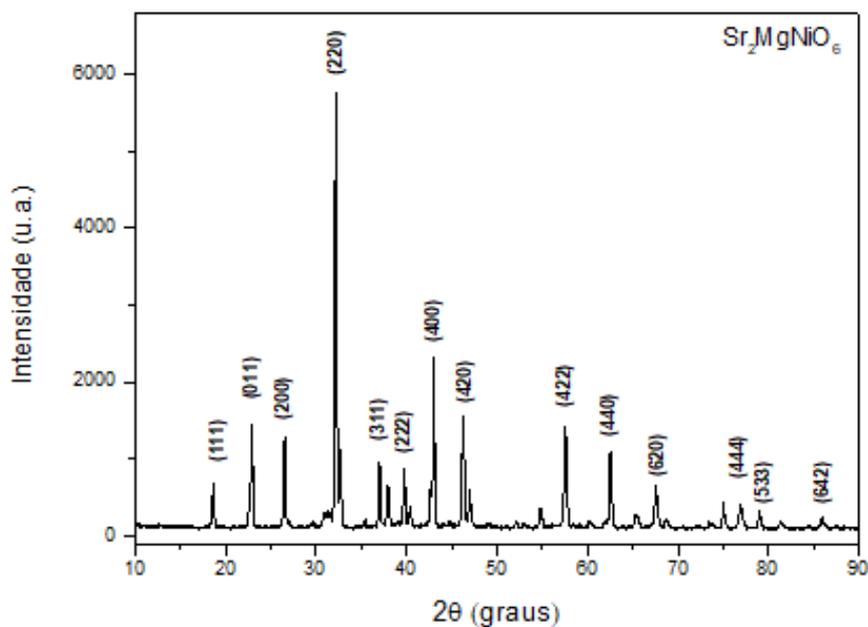
A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da caracterização dos pós cerâmicos calcinados.

#### **4.1.1 Difração de raios X**

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam, respectivamente, os espectros de difração de raios X dos pós cerâmicos de composição  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  calcinados na temperatura de 1250°C por 24 horas. Nesses espectros, é possível perceber a formação da estrutura perovskita através dos intensos picos característicos da estrutura cúbica primitiva da perovskita além de algumas linhas de reflexão fracas decorrentes das reflexões da superrede. A identificação dos picos foi feita por análise qualitativa, baseando-se no comparativo de intensidade dos picos e

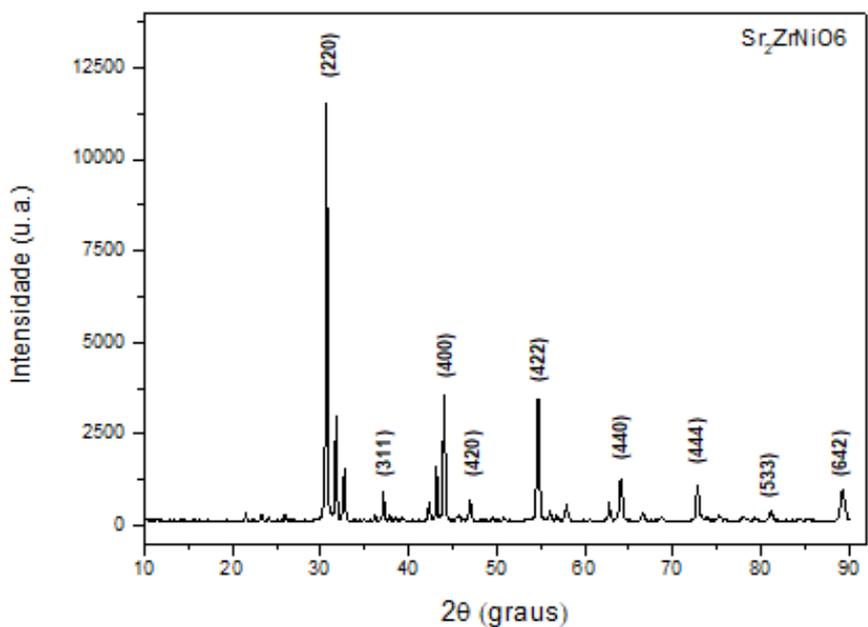
posições angulares, usando como base de dados as fichas cristalográficas do banco International Center for Diffraction Data (ICDD).

Figura 32 – difratograma de raios X do pó cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  calcinado a  $1250^\circ\text{C}$  por 24 horas.



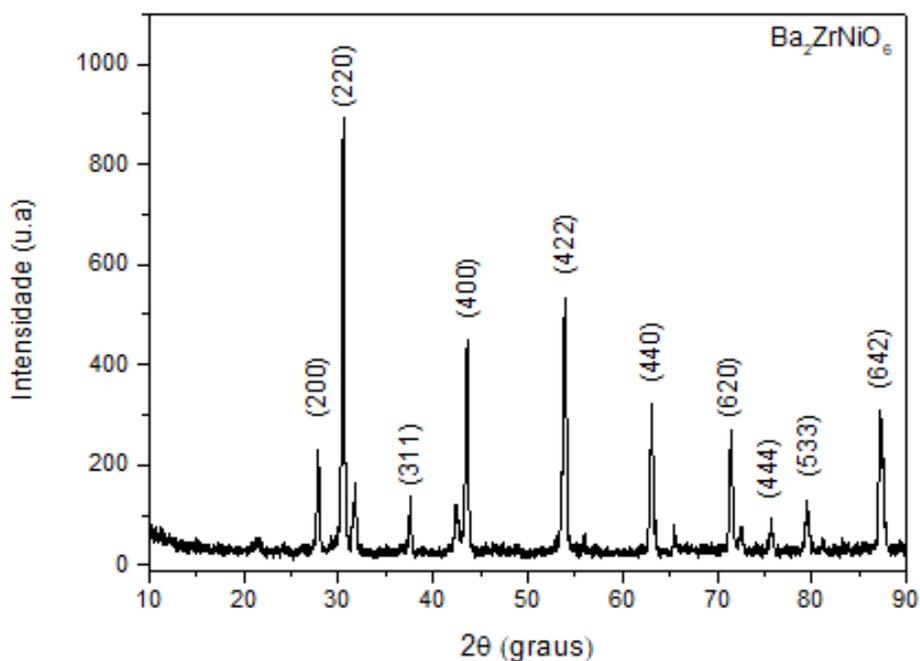
Fonte: A Autora (2023).

Figura 33 – difratograma de raios X do pó cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  calcinado a  $1250^\circ\text{C}$  por 24 horas.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 34 – difratograma de raios X do pó cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  calcinado a  $1250^\circ\text{C}$  por 24 horas.



Fonte: A Autora (2023).

A presença das linhas de reflexão (311) e (533) da superestrutura presentes no espectro DRX dos compostos cerâmicos é a confirmação da estrutura perovskita cúbica complexa ordenada, em que os cátions  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$  ocupam as posições B e B' nos compostos  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ , enquanto os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  ocupam as posições B e B' no composto  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ , evidenciados pela intensidade significativa dessas linhas de reflexão superestruturais (KOSHY, 1995; OLIVEIRA, 2014).

O parâmetro de rede experimental dos compostos cerâmicos foi obtido a partir de informações extraídas dos difratogramas do pó calcinado, utilizando-se os picos de maior intensidade. Essas informações estão contidas nas tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10 – parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica Sr<sub>2</sub>MgNiO<sub>6</sub>

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>(h k l)</b>	<b>Intensidade (I)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>
18,692	4,7433	(1 1 1)	684,364	0,1191
22,824	3,893	(0 1 1)	1442,196	0,1989
26,530	3,3571	(2 0 0)	1276,011	0,2222
32,263	2,7724	(2 2 0)	5743,064	1,0000
37,062	2,4247	(3 1 1)	960,260	0,1672
39,861	2,2597	(2 2 2)	869,549	0,1514
43,061	2,0989	(4 0 0)	2372,832	0,4132
46,233	1,9620	(4 2 0)	1591,763	0,2772
57,565	1,5998	(4 2 2)	1425,578	0,2482
62,497	1,4849	(4 4 0)	1159,682	0,2019
67,536	1,3858	(6 2 0)	661,127	0,1151
77,001	1,2374	(4 4 4)	428,468	0,0746
79,001	1,2110	(5 3 3)	295,520	0,0515
86,047	1,1290	(6 4 2)	235,694	0,0410

Fonte: A Autora (2023).

Tabela 11 – parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica Sr<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub>

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>(h k l)</b>	<b>Intensidade (I)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>
30,662	2,913	(2 2 0)	11464,595	1,000
37,195	2,415	(3 1 1)	958,778	0,083
43,994	2,057	(4 0 0)	3544,075	0,309
47,033	1,971	(4 2 0)	680,395	0,059
54,765	1,675	(4 2 2)	3439,306	0,300
64,097	1,452	(4 4 0)	1239,161	0,108
72,736	1,299	(4 4 4)	1099,470	0,096

81,134	1,184	(5 3 3)	435,934	0,038
89,231	1,097	(6 4 2)	959,778	0,084

Fonte: A Autora (2023).

Tabela 12 – parâmetros de difratometria de raios X da cerâmica Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub>

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>(h k l)</b>	<b>Intensidade (I)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>
27,718	3,2148	(2 0 0)	235,419	0,2614
30,476	2,9308	(2 2 0)	900,563	1,000
37,586	2,3911	(3 1 1)	141,849	0,1575
43,558	2,0761	(4 0 0)	451,965	0,5019
53,910	1,6993	(4 2 2)	534,306	0,5933
63,153	1,4711	(4 4 0)	326,315	0,3623
71,372	1,3205	(6 2 0)	275,520	0,3059
75,638	1,2563	(4 4 4)	99,975	0,1110
79,477	1,2049	(5 3 3)	120,462	0,1338
87,298	1,1160	(6 4 2)	315,621	0,3505

Fonte: A Autora (2023).

Para o cálculo do parâmetro de rede experimental, são utilizados os valores de (h k l) e o d(Å) das Tabelas 10, 11 e 12, aplicados na Equação 12.

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (12)$$

Já para o cálculo do parâmetro de rede teórico, materiais com estrutura do tipo A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> obedecem às relações representadas pelas equações 13, 14 e 15, utilizando-se o modelo das esferas rígidas (BRANDLE, 1990).

$$a_A = \frac{2(R_A + R_O)}{\sqrt{2}} \quad (13)$$

$$a_B = R_B + R_B + R_O \quad (14)$$

$$a_{cal} = \frac{a_A + a_B}{2} \quad (15)$$

Em que  $R_A, R_B, R_{B'}$  e  $R_O$  são os raios iônicos dos respectivos cátions A, B, B' e do ânion oxigênio, respectivamente.

Os parâmetros de rede teóricos, experimentais e a diferença percentual desses valores em cada um dos sistemas estudados podem ser observados na tabela 13.

Tabela 13 – parâmetro de rede teórico e experimental dos sistemas  $Sr_2MgNiO_6$ ,  $Sr_2ZrNiO_6$  e  $Ba_2ZrNiO_6$ .

<b>Composição</b>	<b>Parâmetro de rede teórico (Å)</b>	<b>Parâmetro de rede experimental (Å)</b>	<b>Diferença entre os parâmetros de rede (%)</b>
$Sr_2MgNiO_6$	7,9718	8,3449	4,47
$Sr_2ZrNiO_6$	8,0918	8,2215	1,58
$Ba_2ZrNiO_6$	8,3180	8,3063	0,14

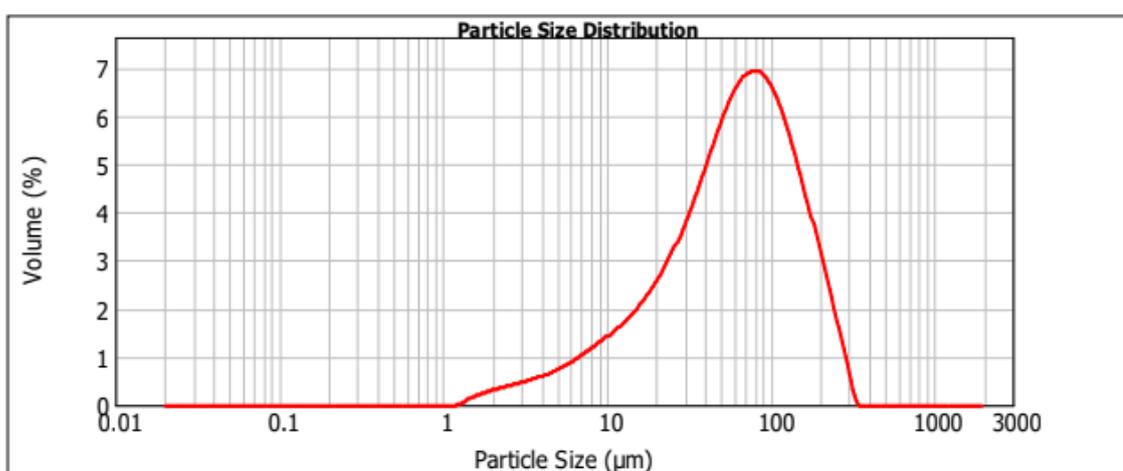
Fonte: A Autora (2023).

Como pode ser observado, existe uma diferença entre os valores do parâmetro de rede teórico e experimental para os sistemas  $Sr_2MgNiO_6$ ,  $Sr_2ZrNiO_6$  e  $Ba_2ZrNiO_6$ . Essa discrepância surge porque no modelo teórico os átomos são considerados como perfeitas esferas rígidas, ou seja, esferas sólidas com diâmetros bem definidos e que não apresentam vibrações nas posições atômicas. Porém isso não condiz com a realidade. Além disso, a diferença percentual entre os parâmetros de rede é muito pequena, inferior a 5%, o que é aceitável do ponto de vista experimental (BRANDLE, 1990).

#### 4.1.2 Análise de tamanho de partículas

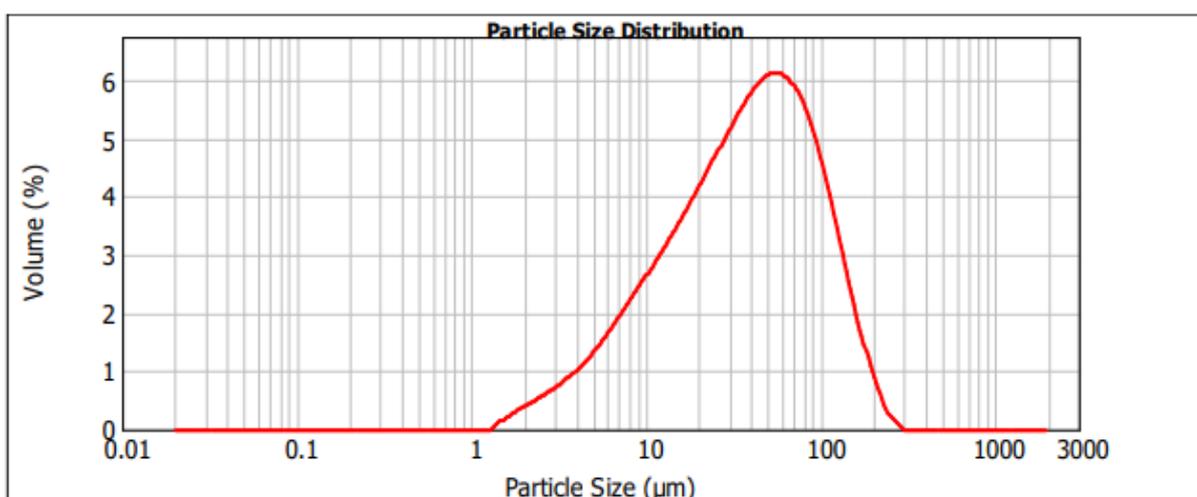
As curvas de distribuição granulométrica das cerâmicas calcinadas estão apresentadas nas Figuras 35, 36 e 37. A análise de tamanho de partículas foi realizada para analisar a distribuição do tamanho de grãos, tendo em vista que a sua homogeneidade e o tamanho de partícula são fatores fundamentais para a sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas do produto (DOMINGUES, 2020).

Figura 35 – curva de distribuição granulométrica do pó cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  calcinado.



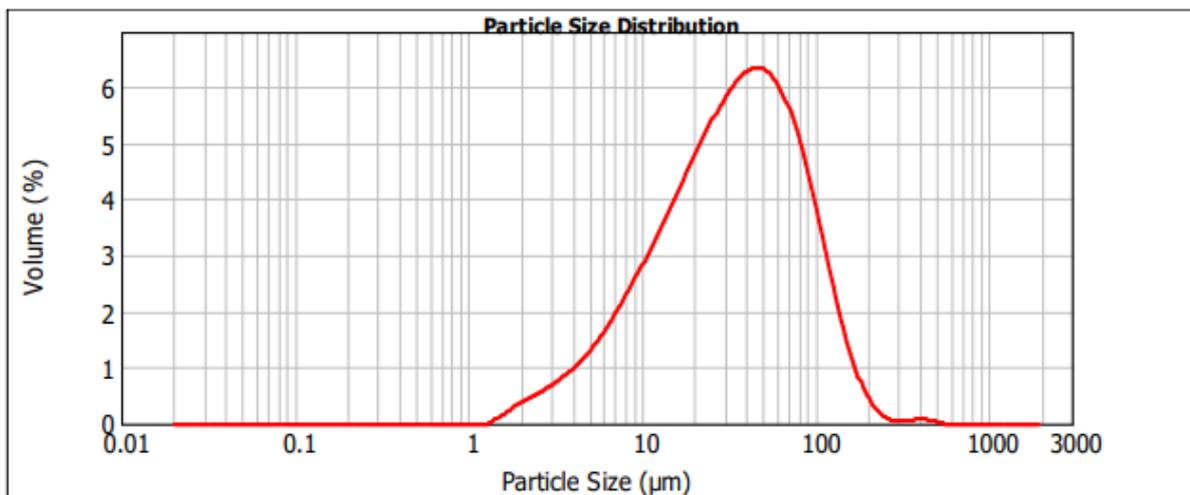
Fonte: A Autora (2023).

Figura 36 – curva de distribuição granulométrica do pó cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  calcinado.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 37 – curva de distribuição granulométrica do pó cerâmico Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> calcinado.



Fonte: A Autora (2023).

A partir das figuras, é possível perceber que para os compostos cerâmicos Sr<sub>2</sub>MgNiO<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> as distribuições granulométricas se assemelham a uma distribuição log-normal. Alguns parâmetros importantes podem ser analisados a partir dessa curva, como os valores característicos D10, D50 e o D90 que correspondem às aberturas que retêm 10, 50 e 90 % em volume das partículas, respectivamente.

Em geral, o D50 é considerado o tamanho médio das partículas da amostra. Já o span corresponde à medida da largura da distribuição, ou seja, quanto mais estreita a distribuição, menor será o valor do span. O valor do span é calculado a partir da equação 16.

$$span = \frac{D90 - D10}{D50} \quad (16)$$

Os resultados mostraram que composto cerâmico Sr<sub>2</sub>MgNiO<sub>6</sub> apresentou o maior valor médio de tamanho da partícula (D50= 61,882 µm) e a menor largura de distribuição (span = 2,489). O composto Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> apresentou o menor valor médio de tamanho da partícula (d50= 33,920 µm), enquanto o composto Sr<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> teve a maior largura de distribuição (span = 2,766). Os principais resultados, com base em uma distribuição de volume, estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13 – especificações de tamanho de partícula de pó.

Amostra	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	Span	Área da superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$	11,867	61,862	165,843	2,489	0,233
$\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$	7,594	37,745	112,005	2,766	0,334
$\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$	7,761	33,920	98,122	2,664	0,339

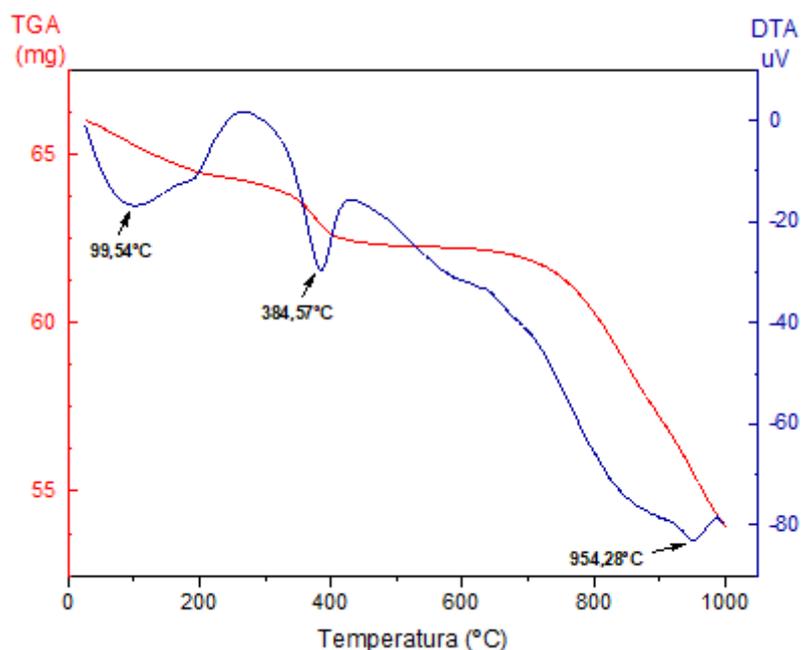
Fonte: A Autora (2023).

A partir da Tabela 13 é possível perceber que o composto  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  apresentou o menor valor de área superfície específica ( $0,233 \text{ m}^2/\text{g}$ ), enquanto os compostos  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  apresentaram valores muito semelhantes,  $0,334 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $0,339 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Estes resultados evidenciam a concordância entre a distribuição dos tamanhos das partículas dos compostos cerâmicos calcinados e as suas respectivas áreas das superfícies específicas.

#### 4.1.3 Análise térmica

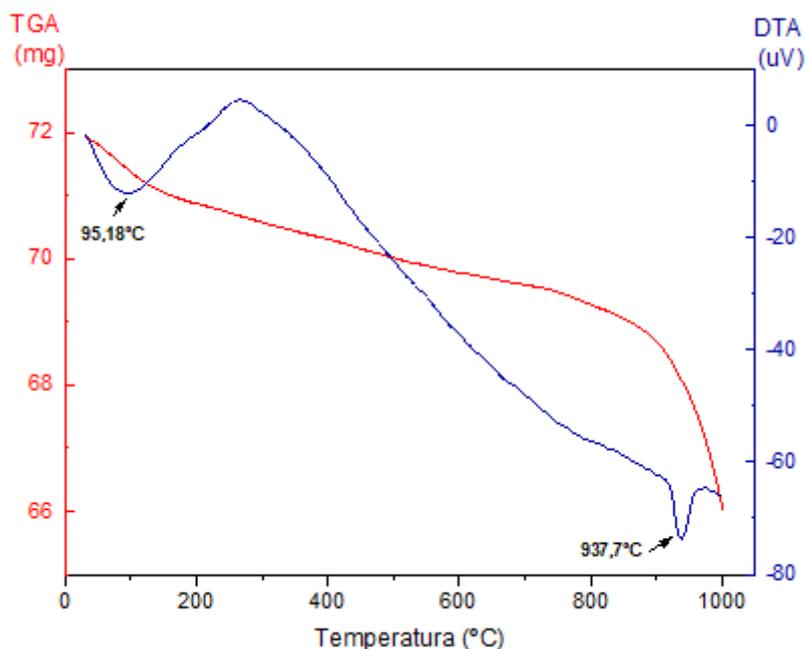
Os compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  foram submetidos aos ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). O objetivo do TGA é analisar a variação da massa da amostra em função da temperatura, enquanto o DTA é monitorar os eventos que envolvem troca de calor. A Figura 38 apresenta as curvas TGA e DTA da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  entre as temperaturas de  $26^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C}$  por minuto, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 38 – curva DTA e TGA da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ .



Fonte: A Autora (2023).

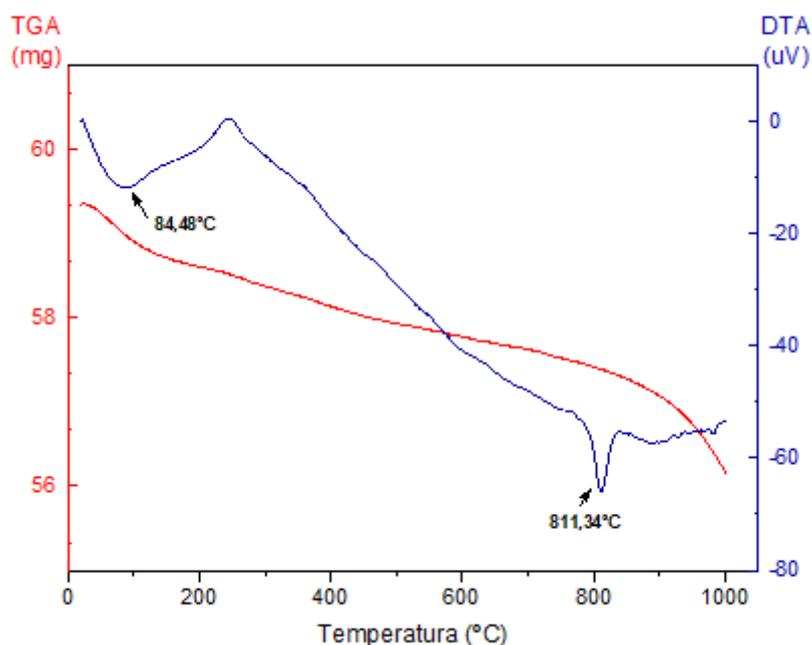
A cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  teve uma perda de massa total de 18,3 %, sendo que a variação de 5,7% ocorreu entre as temperaturas 26°C e 600°C e cerca de 12,1% entre as temperaturas de 700°C e 1000°C. A curva DTA mostra a presença de três eventos endotérmicos, que ocorreram nas temperaturas de 99,54°C, 384,57°C e 954,28°C. A perda de massa e os picos endotérmicos podem ser relacionados à eliminação da água ( $T \cong 99 \text{ }^\circ\text{C}$ ), eliminação de elementos voláteis do desmoldante ( $T \cong 384 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e a liberação de oxigênio e gás carbônico proveniente da transformação de fase para a formação da estrutura perovskita (OLIVEIRA, 2014; DOMINGUES, 2020). A Figura 39 apresenta as curvas TGA e DTA da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  entre as temperaturas de 26°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 15°C por minuto, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 39 – curva DTA e TGA da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ .

Fonte: A Autora (2023).

A perda total de massa da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  foi de 8,2%, no qual entre as temperaturas 26°C e 200°C houve uma variação de 1,4% associada a eliminação da água, gases adsorvidos da atmosfera e água ligada as moléculas. Entre as temperaturas de 800°C e 1000°C a perda de massa teve o maior percentual, cerca de 4,5%, que pode ser justificado pela dessorção do oxigênio e a liberação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (OLIVEIRA, 2014; DOMINGUES, 2020).

A curva DTA mostra a presença de dois picos endotérmicos, que ocorreram nas temperaturas de 95,18°C e 937,70°C e podem ser justificados pelos eventos associados às perdas de massa explicados na análise termogravimétrica. A Figura 40 apresenta as curvas TGA e DTA da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  entre as temperaturas de 26°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 15°C por minuto, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 40 – curva DTA e TGA da cerâmica Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub>.

Fonte: A Autora (2023).

A curva TGA do composto cerâmico Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> mostra que houve perda de 1,3% da massa da amostra até a temperatura de 200°C, além de uma perda mais acentuada entre as temperaturas de 750°C e 1000°C, representando 2% da massa inicial. O total de massa perdida para a cerâmica Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> foi de 5,4%. A presença de dois eventos endotérmicos na curva DTA, que ocorreram nas temperaturas de 84,48°C e 811,34°C, estão relacionados a absorção de calor pela substância para a eliminação da água e liberação do oxigênio (O<sub>2</sub>) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>), respectivamente (OLIVEIRA, 2014; DOMINGUES, 2020).

A perda de massa dos compostos cerâmicos Sr<sub>2</sub>MgNiO<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>ZrNiO<sub>6</sub> está relacionada aos eventos endotérmicos que podem ser notados nas curvas DTA das respectivas cerâmicas. O calor absorvido nesses eventos é responsável pelo processo de evaporação da água e volatilização e dessorção do oxigênio e a liberação do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), resultando na perda de massa da amostra.

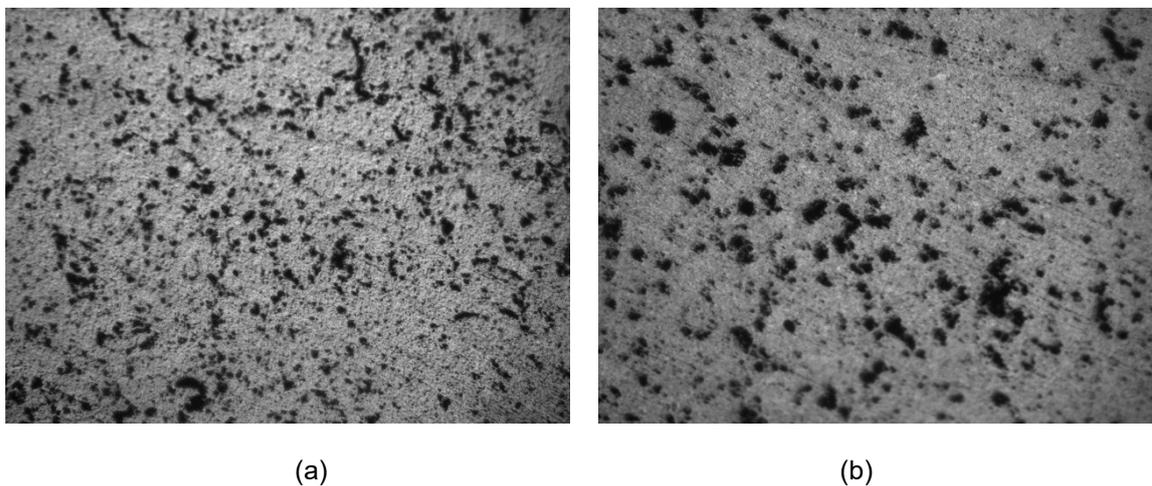
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da caracterização das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C por 24 horas.

### 4.2.1 Microscopia óptica

Para a realização desta análise, é necessário que as amostras sejam lixadas até apresentarem uma superfície reflexiva e espelhada, a fim de tornar possível a visualização da imagem no microscópio óptico. As Figuras 41, 42 e 43 apresentam imagens obtidas a partir da microscopia óptica das superfícies dos compósitos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , respectivamente. Esta técnica tem como objetivo analisar a superfície das cerâmicas sinterizadas, observando defeitos, imperfeições ou marcas deixadas por algum processo de fabricação (SOUSA, 2018).

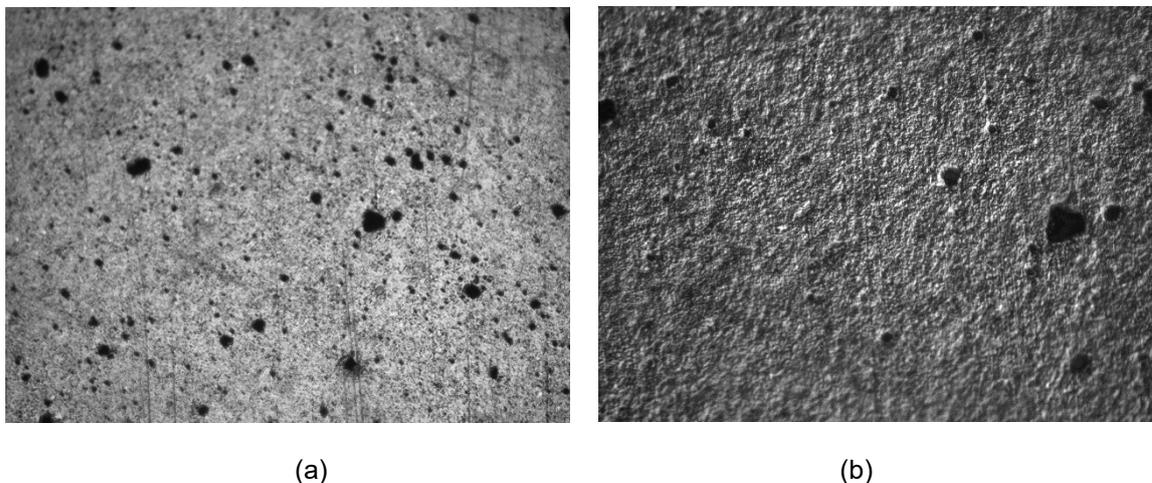
Figura 41 – micrografias obtidas por microscopia óptica da pastilha sinterizada  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes,



Fonte: A Autora (2023).

A partir da Figura 42 é possível perceber que na amostra analisada do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  não há presença de trincas em sua superfície. As regiões mais escuras da imagem é se deve à presença de uma pequena porosidade, característica comum dos materiais cerâmicos.

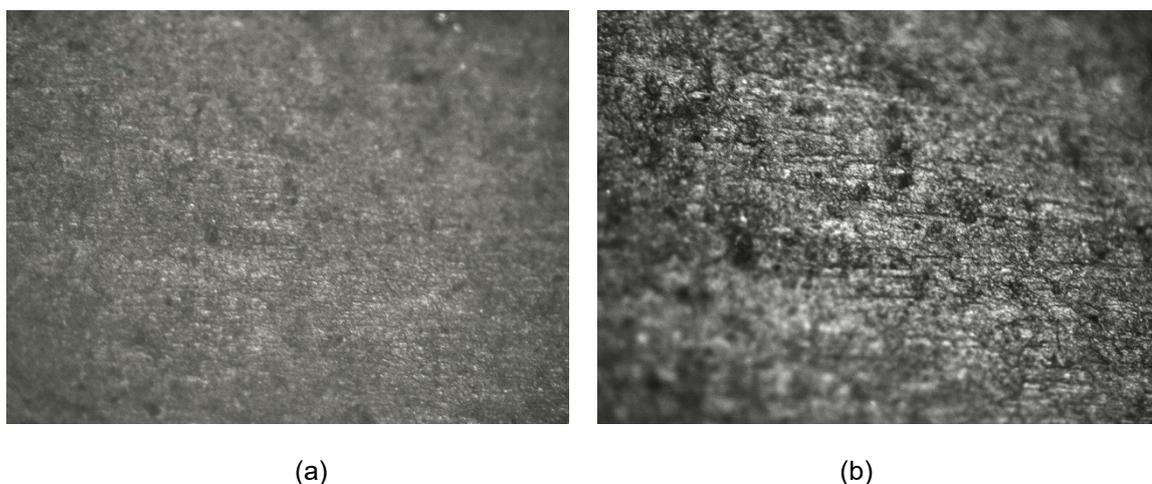
Figura 42 – micrografias obtidas por microscopia óptica da pastilha sinterizada  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes.



Fonte: A Autora (2023).

A micrografia do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  mostra que a amostra analisada possui superfície homogênea e sem rachaduras, indicando que houve a densificação das amostras através da sinterização em fase sólida. Assim como na Figura 41, percebe-se a presença de poros na superfície da amostra, evidenciados nas imagens por pontos de coloração mais escura.

Figura 43 – micrografias obtidas por microscopia óptica da pastilha sinterizada  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes.



Fonte: A Autora (2023).

Da Figura 43 é possível perceber que a cerâmica  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  apresenta superfície homogênea, sem presença de trincas ou rachaduras e porosidade reduzida. Essas características indicam que o composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  teve uma boa densificação.

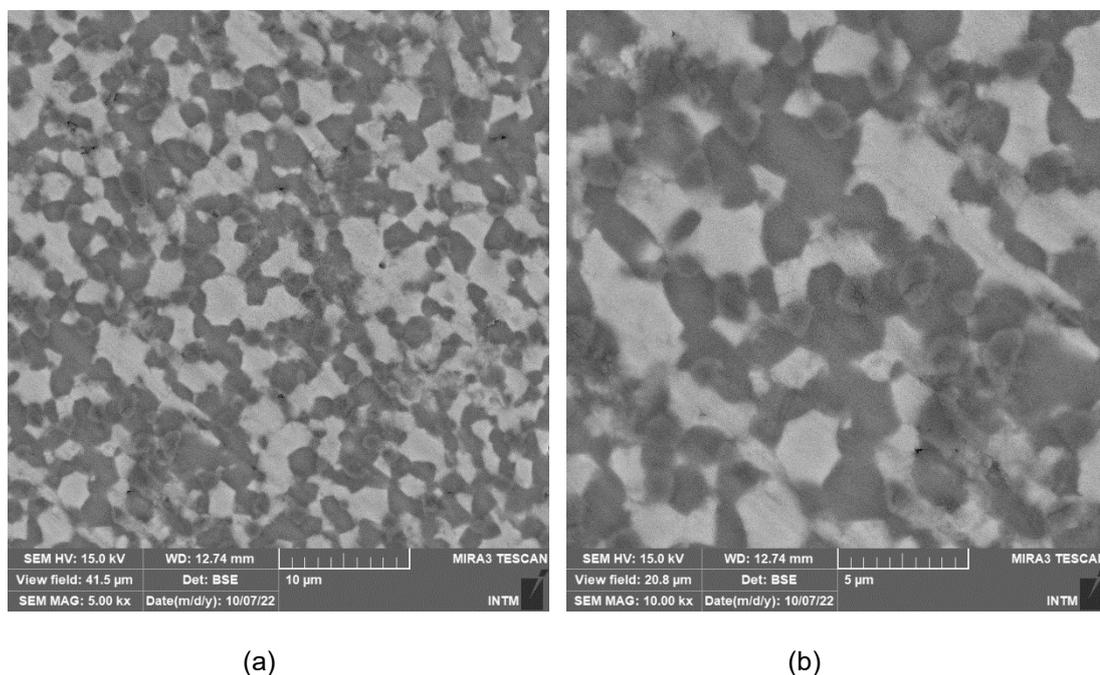
De forma geral, os compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  produzidos neste trabalho apresentaram características de boa homogeneidade de superfície e baixa porosidade. Novas micrografias dos compostos cerâmicos foram realizadas após imersão no petróleo cru. O objetivo é verificar, através de comparação de imagens, se as pastilhas sofreram ataque químico em sua superfície devido ao contato direto com o petróleo.

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na produção de produtos cerâmicos para aplicações estruturais, é necessário que o produto final apresente uma microestrutura uniforme com o intuito de evitar a criação de tensões que auxiliam na propagação de trincas e microfissuras no corpo sinterizado. Neste sentido, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma importante ferramenta na análise da microestrutura e a composição interna da amostra estudada, identificando a existência de poros, irregularidades, trincas e demais fatores microestruturais que podem surgir durante o processo de fabricação da amostra (DOMINGUES, 2020).

As Figuras 44, 45 e 46 apresentam as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das cerâmicas sinterizadas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  a  $1350^\circ\text{C}$  por 24 horas, com ampliação de 5000 e 10000 vezes. O aumento da magnificação melhora na visualização das características microestruturais. Através da Figura 49 é possível perceber que a cerâmica de estrutura perovskita  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  apresenta microestrutura com morfologia de superfície uniforme e homogeneidade de grãos e distribuição granulométrica.

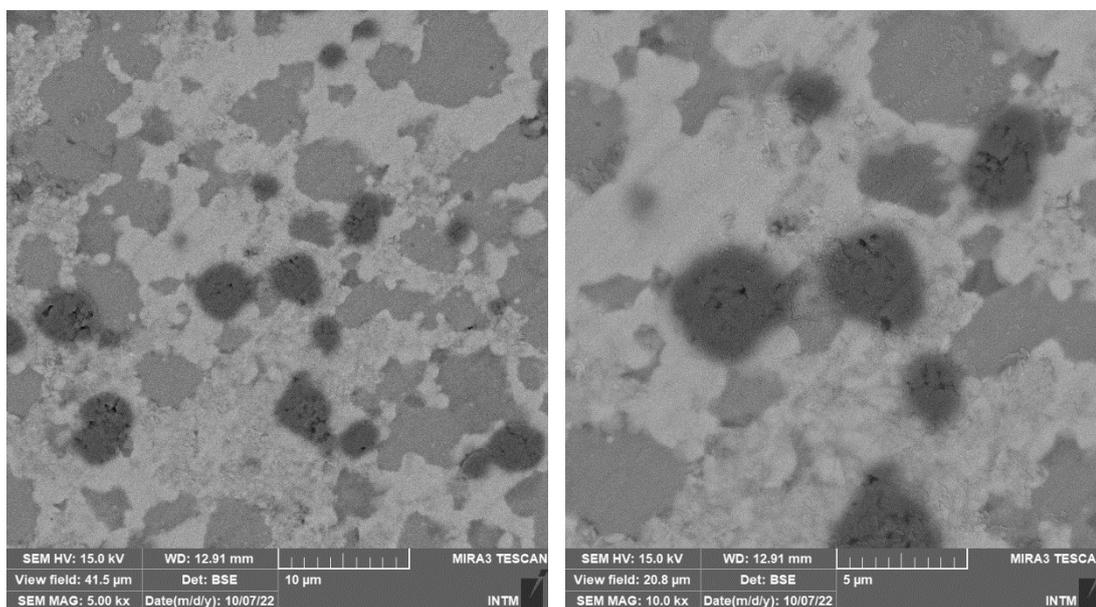
Figura 44 – micrografias Eletrônicas de Varredura cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , sinterizada antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 5kx, (b) 10kx.



Fonte: A Autora (2023).

A partir Figura 45, micrografias do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ , é possível perceber que a microestrutura desta cerâmica é semelhante a microestrutura da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , apresentando como característica boa homogeneidade na distribuição do tamanho de partículas. As regiões mais escuras na superfície da amostra são pontos com maior concentração de níquel, que pode ser confirmado na análise qualitativa do EDS.

Figura 45 – micrografias Eletrônicas de Varredura cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ , sinterizada antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 5kx, (b) 10kx.



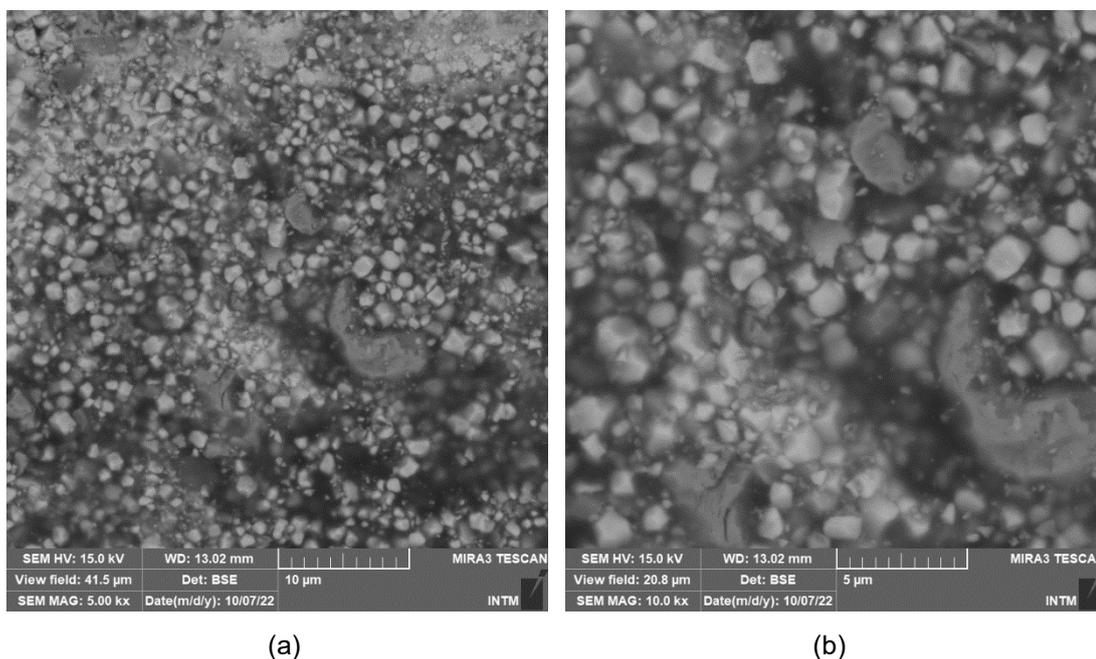
(a)

(b)

Fonte: A Autora (2023).

Na Figura 46, que representa as micrografias amostras de composição  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  e sinterizadas sob as mesmas condições, é possível observar a presença de uma microporosidade, característica comum aos materiais cerâmicos. Apesar disso, o tamanho e a distribuição do tamanho de grãos mostram-se homogêneos. As regiões mais escuras da amostra são pontos de concentração de níquel, que podem ser confirmados na análise qualitativa do EDS.

Figura 46 – micrografias Eletrônicas de Varredura cerâmica  $Ba_2ZrNiO_6$ , sinterizada antes da imersão no petróleo cru. Ampliação de (a) 5kx, (b) 10kx.



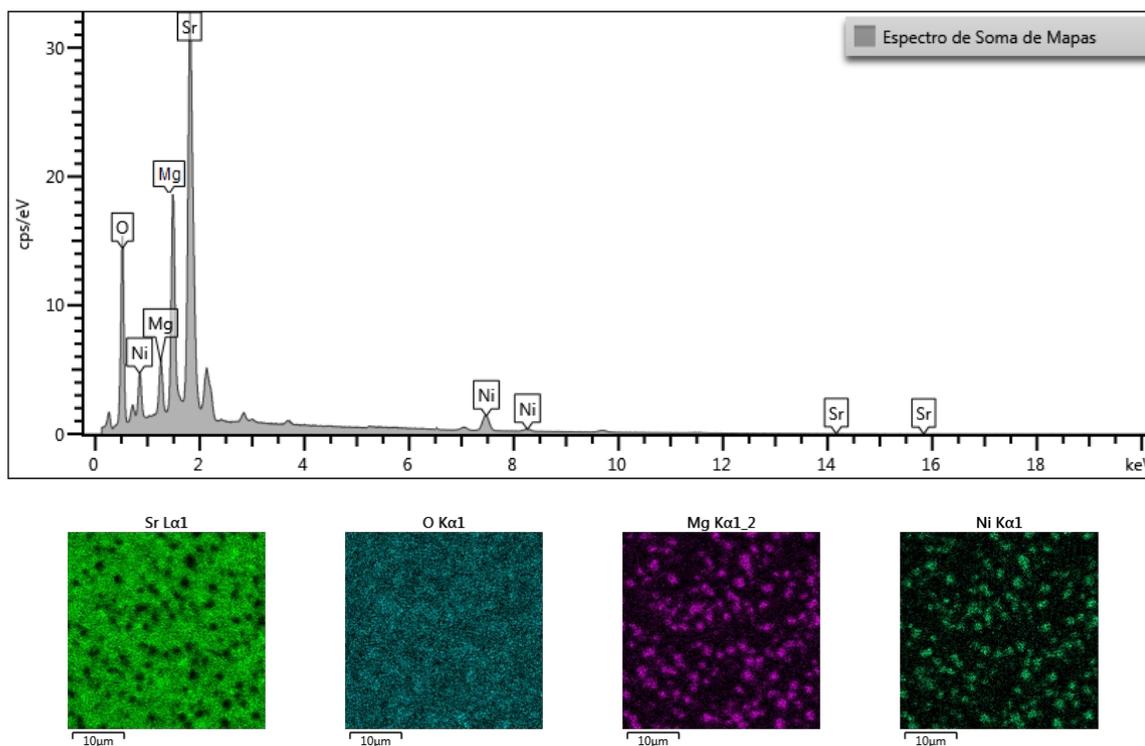
Fonte: A Autora (2023).

As micrografias dos três compostos cerâmicos analisados são semelhantes, ou seja, a microestrutura das cerâmicas sinterizadas são semelhantes, apresentando características comuns. Todas as composições produzidas neste trabalho apresentam morfologia de superfície uniforme, com baixa porosidade e tamanho e distribuição de tamanho de partículas uniforme.

#### 4.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva

Em complemento à análise da microestrutura das pastilhas, realizadas através do MEV, foi realizada a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Esta técnica é responsável pela obtenção de microanálises elementares da amostra, ou seja, é uma microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra. A Figura 47 apresenta o espectro EDS por ponto e por mapa do composto cerâmico  $Sr_2MgNiO_6$ .

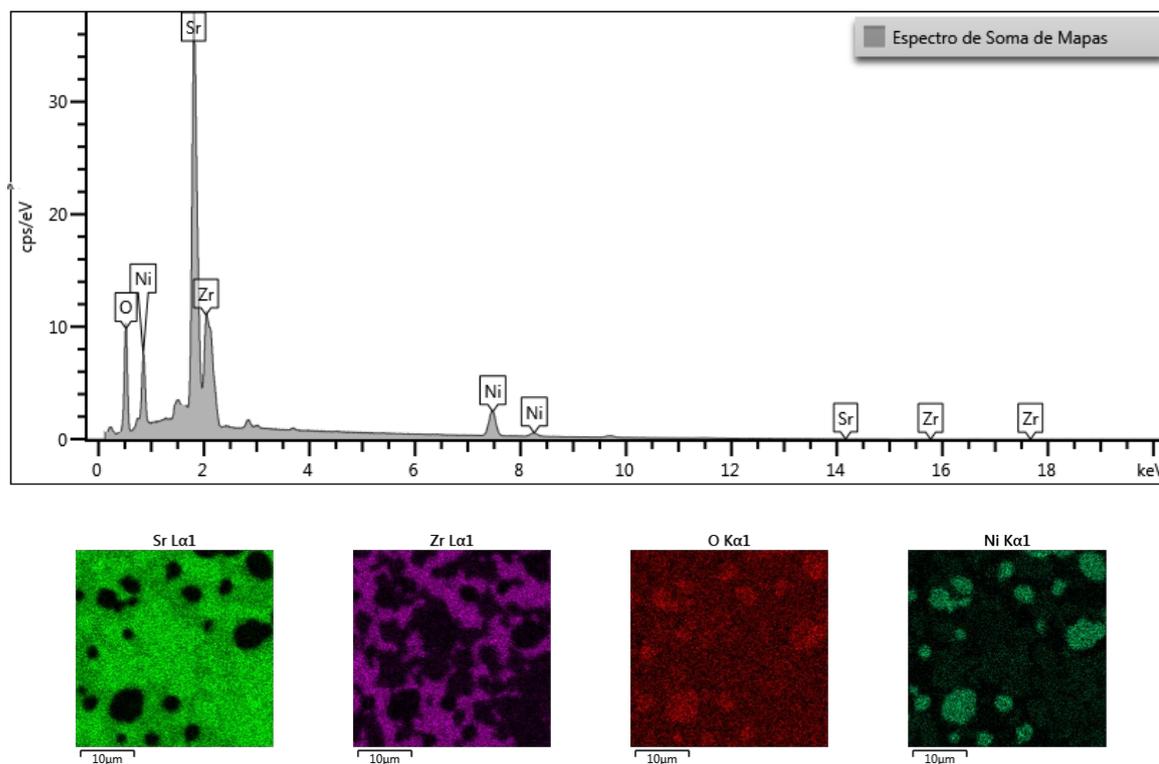
Figura 47 – espectroscopia de Energia Dispersiva do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ .



Fonte: A Autora (2023).

Analisando o EDS do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , pode-se perceber a presença dos elementos esperados Estrôncio (Sr), Magnésio (Mg), Níquel (Ni) e Oxigênio (O), sendo que este último surge devido ao Mg e Ni utilizados na síntese se apresentarem em forma de seus óxidos. Na análise pontual, foi confirmada presença apenas dos químicos constituintes com as seguintes concentrações em peso: 49,29% Estrôncio (Sr), 4,09% Magnésio (Mg), 12,04% Níquel (Ni) e 34,59% Oxigênio (O). A Figura 48 apresenta o espectro EDS por ponto e por mapa do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ .

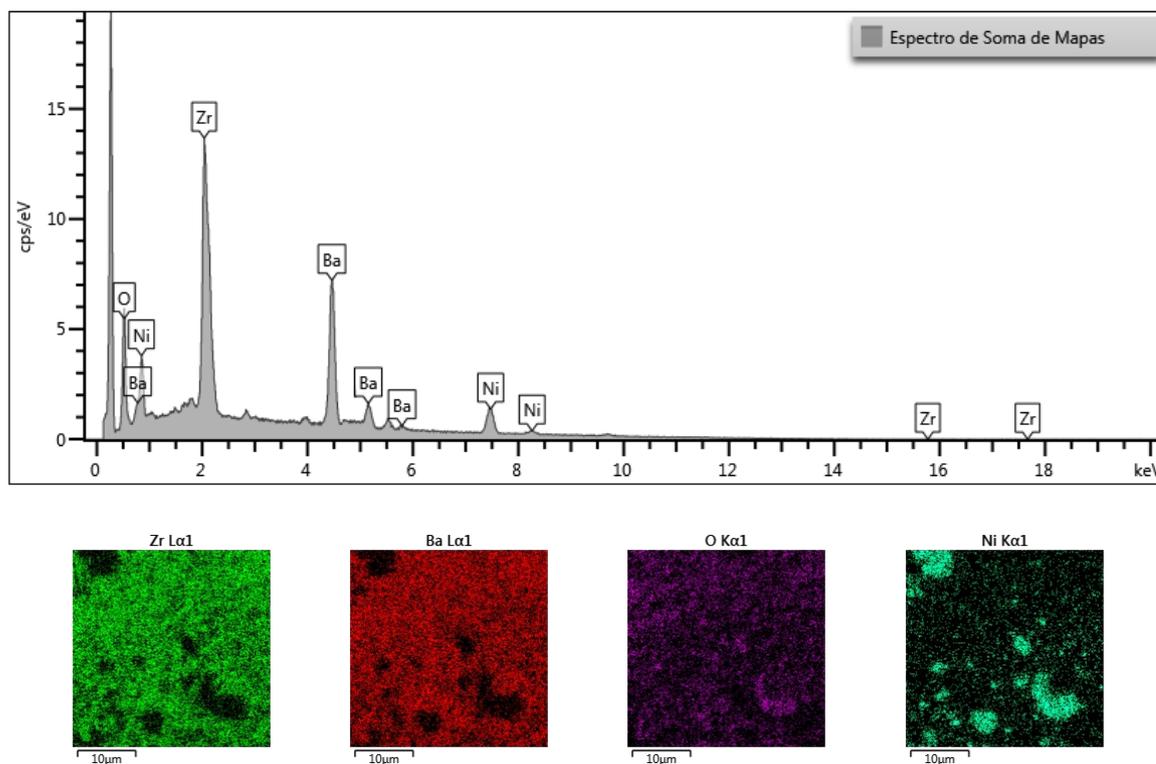
Figura 48 – espectroscopia de Energia Dispersiva do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ .



Fonte: A Autora (2023).

Na análise pontual do espectro EDS do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ , nota-se a presença apenas dos químicos constituintes com as seguintes concentrações em peso: 43,96% Estrôncio (Sr), 17,69% Zircônio (Zr), 16,62% Níquel (Ni) e 21,73% Oxigênio (O). A Figura 49 apresenta o espectro EDS por ponto e por mapa do composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ .

Figura 49 – espectroscopia de Energia Dispersiva do composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ .



Fonte: A Autora (2023).

Analisando agora o EDS do composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ , pode-se perceber a presença dos elementos Bário (Ba), magnésio (Mg), níquel (Ni) e oxigênio (O). Nesta região da amostra analisada, estima-se uma proporção em peso de aproximadamente 46,83% de Bário, 29,32% de Zircônio, 11,35% de Níquel e 12,50% de oxigênio.

De acordo com os espectros EDS dos compostos cerâmicos  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  produzidos neste trabalho, pode-se afirmar que nenhuma das amostras não sofreu contaminação no processo de produção, visto que os únicos elementos identificados nesta análise são os elementos químicos utilizados para a produção deste composto cerâmico.

#### 4.2.4 Microdureza Vickers

As propriedades mecânicas dos compostos cerâmicos sinterizados foram avaliadas por meio de ensaios de microdureza Vickers. Diferentes pontos da superfície polida da cerâmica foram examinados, com o objetivo de obter o valor médio de microdureza de cada uma das três composições estudadas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ . O ensaio foi realizado em uma amostra de cada composição. O resultado da microdureza média das cerâmicas e o desvio padrão associados às medidas estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – microdureza Vickers média das cerâmicas sinterizadas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  antes da imersão no petróleo cru.

Composição	Dureza média (HV)	Desvio padrão (HV)
$\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$	430,20	36,22
$\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$	697,98	85,45
$\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$	677,76	54,78

Fonte: A Autora (2023).

Como pode ser observado na Tabela 14, a microdureza Vickers média das amostras de composição  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  tem valores próximos, considerando o desvio padrão associado a medida. Enquanto isso, a pastilha de composição  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  apresenta o menor valor de dureza entre os compostos cerâmicos produzidos neste trabalho ( $430,20 \pm 36,22$ ) HV. Como a dureza está relacionada à resistência mecânica do material, que depende diretamente do processo de sinterização, pode-se dizer que o valor da dureza média da amostra do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  teve o menor valor porque suas partículas têm maior diâmetro médio.

Pode-se comparar os valores médio de dureza obtidos para essas cerâmicas com alguns valores relatados na literatura. As amostras de composição  $\text{Sr}_2\text{MgWO}_6$  e  $\text{Ca}_2\text{NiWO}_6$  produzidas por OLIVEIRA (2014), sinterizadas a 1350 °C, apresentaram dureza média de 504 HV e 492 HV, respectivamente. As cerâmicas

$\text{Ca}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{AlZrO}_{5,5}$  produzidas por DOMINGUES (2020), apresentaram dureza média de 612 HV e 428 HV, sinterizadas a mesma temperatura. A partir desta análise, pode-se considerar que os valores de dureza obtidos nos compostos cerâmicos sinterizados neste trabalho estão dentro do resultado médio esperado.

#### 4.2.5 Densidade, porosidade e absorção

As propriedades físicas de densidade e porosidade também são importantes para a caracterização dos compostos cerâmicos, visto que materiais menos porosos tendem a ter propriedades mecânicas melhores. Os resultados de densidade, porosidade e absorção das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  sinterizadas foram obtidos através do método de Arquimedes (ABNT NBR 15845:2010) e estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – resultados de densidade, porosidade e absorção das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  sinterizadas.

Composição	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosidade (%)	Absorção (%)
$\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$	3,930	7,018	1,786
$\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$	4,840	4,000	0,826
$\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$	5,496	4,580	0,833

Fonte: A Autora (2023).

Os resultados mostram que o composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  apresentou o maior valor de densidade ( $5,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). A amostra da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  apresentou o menor valor de densidade ( $3,93 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) e conseqüentemente o maior percentual de porosidade (7%) e absorção (1,8%).

O composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  apresentou maior porosidade entre as composições estudadas e conseqüentemente o menor valor de microdureza média. As amostras de composições  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  apresentaram os menores valores de porosidade e absorção. Isso mostra que a densificação nessas amostras

foi mais eficiente. Os resultados para essas composições têm valores muito próximos, assim como os valores obtidos da microdureza Vickers.

Os resultados de densidade e porosidade obtidos para as cerâmicas estudadas evidenciam que os compostos sinterizados apresentam porosidade reduzida, característica comum dos materiais cerâmicos. Esse fato também foi constatado nos compostos cerâmicos produzidos por DOMINGUES (2020) e CONSTANTINO (2021), no qual a densificação das amostras foi superior a 90%.

Em conformidade com os resultados obtidos através da análise microestrutural das cerâmicas sinterizadas, nota-se que os compostos cerâmicos estudados realizaram o processo de densificação na sinterização em estado sólido. Esse fato pode ser confirmado através dos baixos valores porosidade e absorção obtidos em todas as amostras.

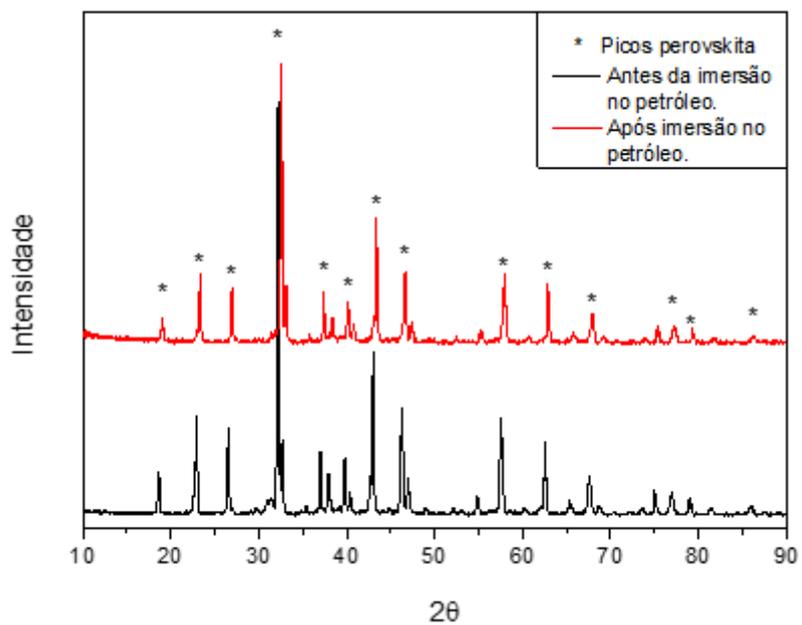
### 4.3 ESTABILIDADE EM PETRÓLEO

Após a realizar caracterização dos compostos cerâmicos, uma amostra de cada composição  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  foi imersa no petróleo cru a temperatura ambiente (aproximadamente  $28^\circ\text{C}$ ), no qual permaneceram por um período de 6 meses. Durante esse tempo, as amostras foram retiradas a cada dois meses para repetição dos ensaios de caracterização estrutural, microestrutural e avaliação do comportamento mecânico, com o objetivo de estudar a sua estabilidade frente ao ambiente corrosivo do petróleo bruto.

#### 4.3.1 Difração de raios X

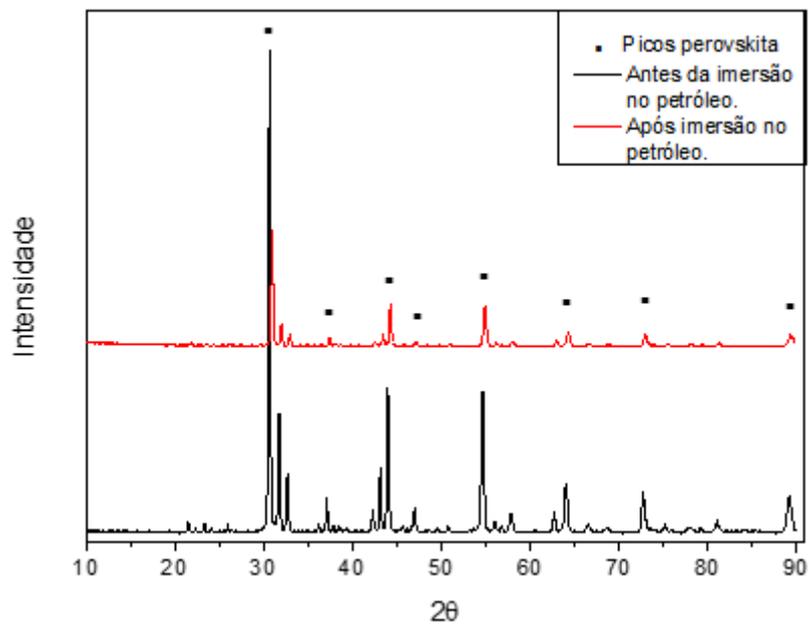
Para caracterização estrutural, foi realizada a análise por difração de raios X a fim de verificar a preservação da estrutura perovskita cúbica complexa ordenada. O comparativo entre os difratogramas das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  antes e após 180 dias da submersão em petróleo bruto são mostrados nas Figuras 50, 51 e 52, respectivamente.

Figura 50 – comparativo entre espectros de difração de raios X do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  antes e após 180 dias de imersão em petróleo bruto



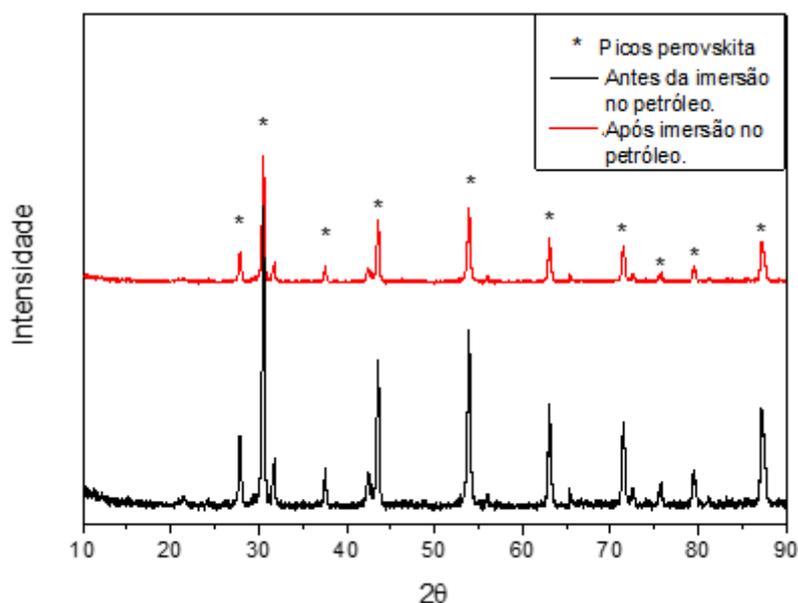
Fonte: A Autora (2023).

Figura 51 – comparativo entre espectros de difração de raios X do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  antes e após 180 dias de imersão em petróleo bruto



Fonte: A Autora (2023).

Figura 52 – comparativo entre espectros de difração de raios X do composto cerâmico  $Ba_2ZrNiO_6$  antes e após 180 dias de imersão em petróleo bruto



Fonte: A Autora (2023).

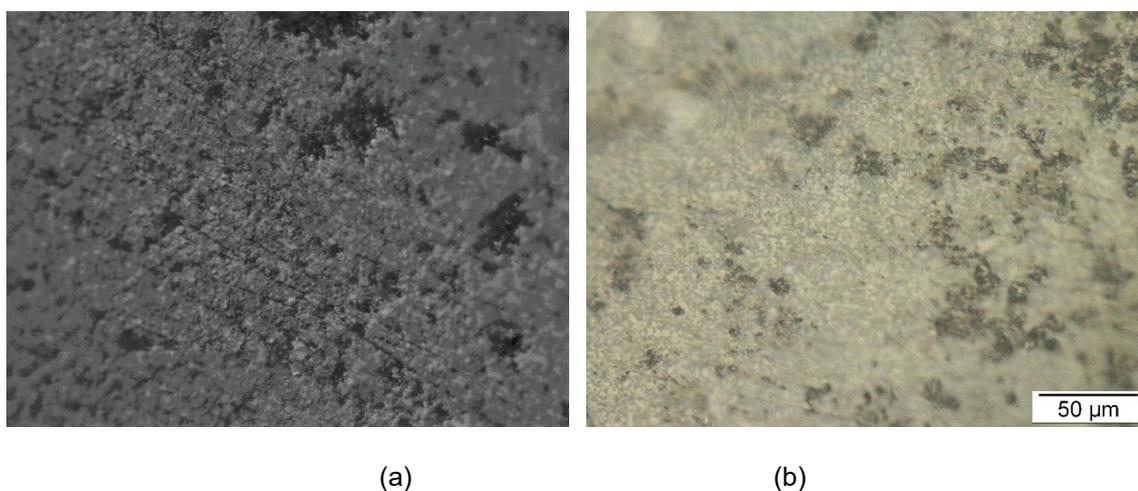
A partir dos difratogramas de raios X dos três compostos cerâmicos, é possível perceber que, apesar da variação nas intensidades dos picos, para todas as composições produzidas neste trabalho, os ângulos de varredura dos picos de difração permaneceram os mesmos, indicando que não houve alteração da estrutura cristalina e nem surgimento de novas fases. Além disso, no espectro de DRX dos compostos cerâmicos após imersão no petróleo também estão presentes os as linhas de reflexão (311) e (533), característicos dos óxidos de perovskita complexos ordenados. Sendo assim, pode-se afirmar que, para essas condições, os compostos cerâmicos  $Sr_2MgNiO_6$ ,  $Sr_2ZrNiO_6$  e  $Ba_2ZrNiO_6$  mantiveram-se estáveis ao petróleo.

A redução na intensidade dos picos difratados do DRX após imersão no petróleo já é relatado na literatura (DOMINGUES, 2020; BRITO, 2023) e se deve à impregnação de petróleo na superfície da amostra que absorve parte da energia do raio X utilizado.

### 4.3.2 Microscopia óptica

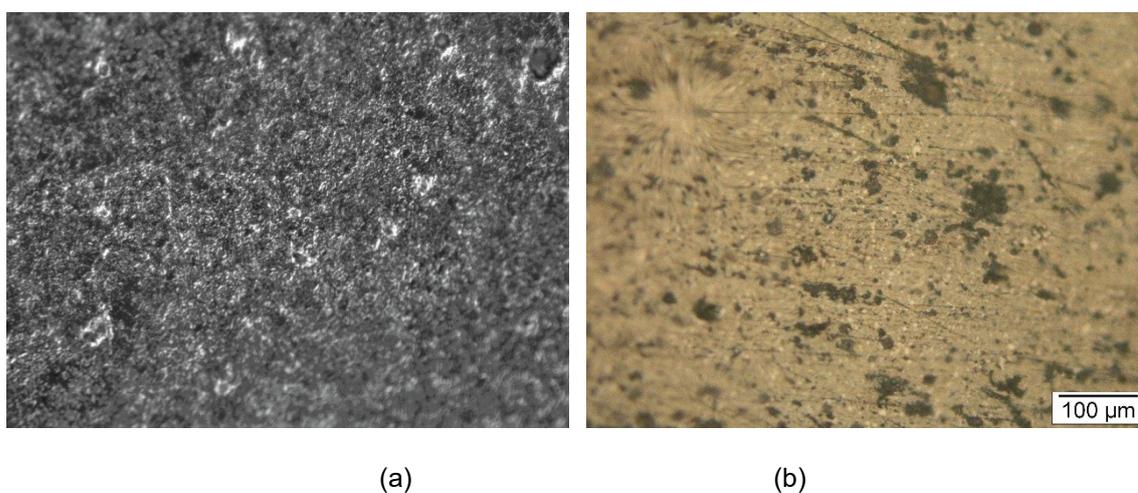
As Figuras 53, 54 e 55 apresentam um comparativo entre as imagens obtidas no ensaio de microscopia óptica para os compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{MgNiO}_6$  antes e após 180 dias de imersão no petróleo cru.

Figura 53 – microscopia óptica da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  com ampliação de 500x (a) antes (b) após 180 dias de imersão no petróleo cru.



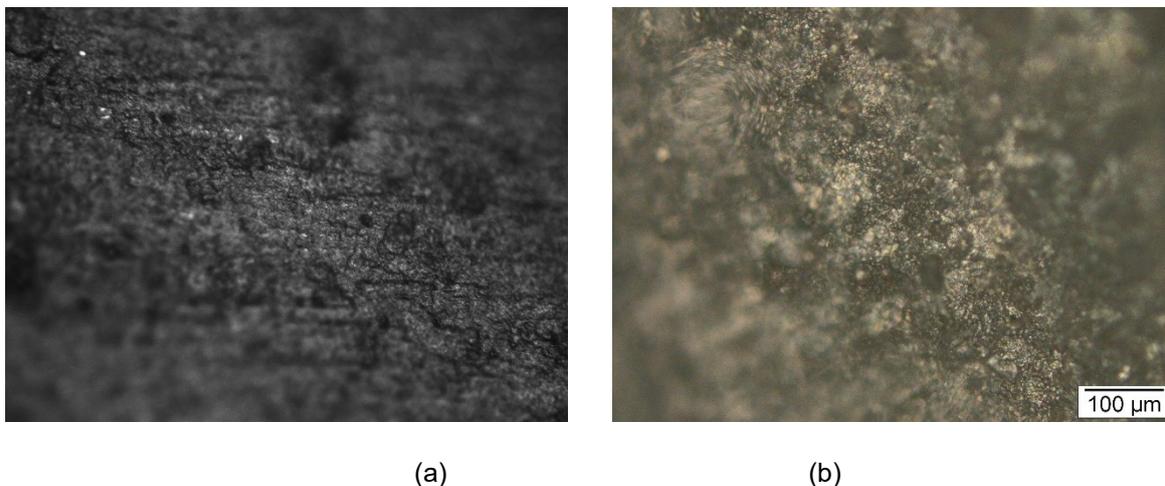
Fonte: A Autora (2023).

Figura 54 – microscopia óptica da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  com ampliação de 200x (a) antes (b) após 180 dias de imersão no petróleo cru.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 55 – microscopia óptica da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  com ampliação de 200x (a) antes (b) após 180 dias de imersão no petróleo cru.



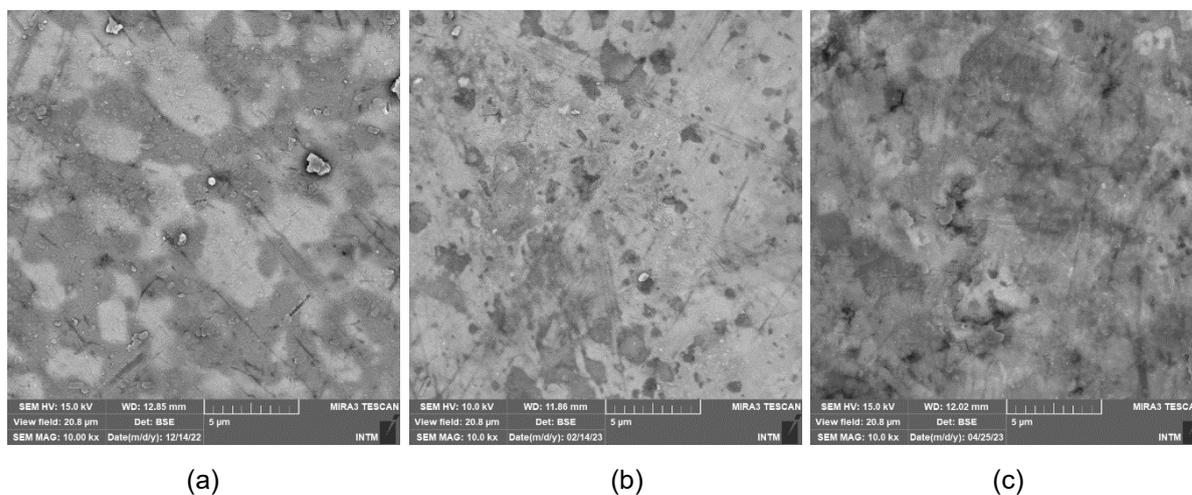
Fonte: A Autora (2023).

Através da análise das imagens obtidas neste ensaio, é possível perceber que não há evidências de significativas mudanças na superfície das amostras dos compostos cerâmicos analisados antes e após o contato com o petróleo cru. Estes resultados sugerem que as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{MgNiO}_6$  produzidas neste trabalho apresentam uma boa estabilidade química em relação ao petróleo. Entretanto é importante ressaltar que nesta escala de observação não é possível afirmar com precisão sobre as características microestruturais das amostras analisadas, a microscopia óptica é uma técnica complementar. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada posteriormente para análise mais detalhada da microestrutura dos compostos cerâmicos.

#### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

O estudo da estabilidade dos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgZrO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiZrO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  também foi realizado a partir da análise de sua microestrutura, através da microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas após imersão em petróleo bruto. A Figura 56 apresenta as micrografias da amostra do composto  $\text{Sr}_2\text{MgZrO}_6$  após 60 dias, 120 dias e 180 dias submersas no petróleo.

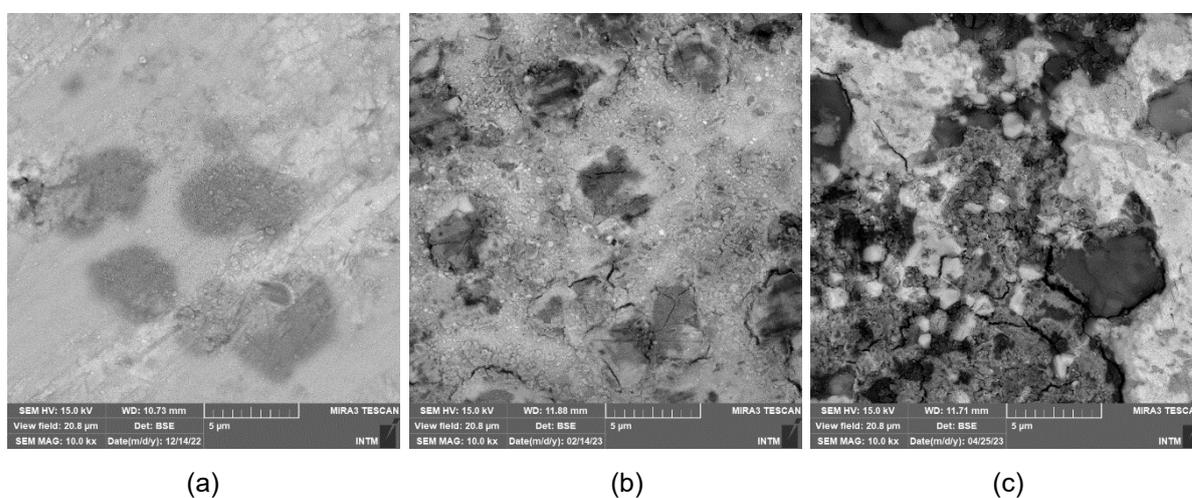
Figura 56 – micrografias MEV do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  após (a) 60 (b) 120 e (c) 180 dias de imersão em petróleo bruto com ampliação de 10kx



Fonte: A Autora (2023).

Nota-se que a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  não sofreu alteração microestrutural em nenhuma etapa da submersão. Logo, pode-se afirmar que, após o contato com o petróleo, a microestrutura do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  não sofreu efeito destrutivo ou qualquer outro fenômeno que indique mudança em suas características microestruturais. A Figura 57 apresenta as micrografias do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  após submersão no petróleo bruto.

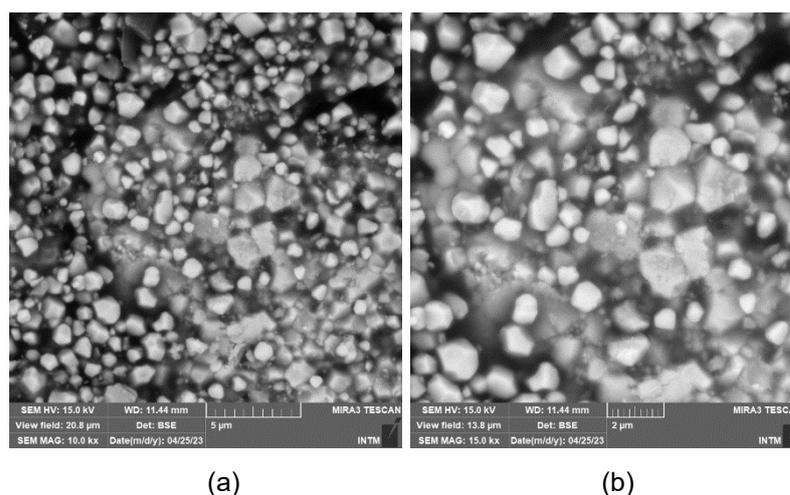
Figura 57 – micrografias MEV do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  após (a) 60 (b) 120 e (c) 180 dias de imersão em petróleo bruto com ampliação de 10kx.



Fonte: A Autora (2023).

A Figura 57 mostra que, para o período de 60 dias de imersão em petróleo bruto, a amostra do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  não apresentou alteração em sua microestrutura. Em contrapartida, após 120 dias de imersão, a superfície da amostra já apresenta alguma alteração microestrutural, que é intensificada após 180 dias em contato com o petróleo. Na Figura 57c é possível perceber a morfologia da superfície não é uniforme e que não há homogeneidade no tamanho de grão. Dessa forma, pode-se dizer que houve degradação superficial composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  imerso no petróleo por 180 dias. Para entender o motivo da degradação superficial da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$ , é necessário um estudo mais detalhado do ponto de vista químico do composto cerâmico na presença do petróleo bruto.

Figura 58 – micrografias MEV do composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  após 180 dias de imersão em petróleo bruto com ampliação de (a) 10kx e (b) 15kx.



Fonte: A Autora (2023).

Através das micrografias da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{MgNiO}_6$  é possível perceber que a amostra analisada permaneceu com morfologia superficial uniforme e boa homogeneidade com relação ao tamanho e distribuição de tamanho de partículas. Dessa forma, pode-se afirmar que, após o contato com o petróleo, o composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  não sofreu efeito destrutivo em sua microestrutura ou qualquer outro fenômeno que indique mudança em suas características microestruturais.

#### 4.3.4 Microdureza Vickers

A estabilidade das cerâmicas com relação ao comportamento mecânico também foi avaliada. A cada 60 dias as amostras foram retiradas do petróleo e submetidas ao ensaio microdureza Vickers a fim de calcular o valor médio da microdureza em casa estágio da submersão. Os resultados microdureza médio das amostras analisadas estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – microdureza média dos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  após imersão no petróleo.

	$\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$	$\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$	$\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$
<b>Dureza (HV) 0 dias</b>	430,82 ± 36,22	697,98 ± 85,45	677,76 ± 54,78
<b>Dureza (HV) 60 dias</b>	401,18 ± 35,42	552,56 ± 71,44	-
<b>Dureza (HV) 120 dias</b>	368,95 ± 23,91	357,04 ± 75,35	-
<b>Dureza (HV) 180 dias</b>	390,15 ± 29,12	452,09 ± 35,40	566,47 ± 61,25
<b>Variação percentual (%)</b>	9,44	35,23	16,42

Fonte: A Autora (2023).

Para a amostra do composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  só foi possível realizar o ensaio de Microdureza Vickers antes e após 180 dias de contato com o petróleo.

A amostra do composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  teve uma diminuição de aproximadamente 9,44% no valor médio da microdureza, enquanto no composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  a redução foi de aproximadamente 16,42%. Já para o composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  a redução no valor da microdureza foi mais significativa, cerca de 35,23%. Esse fato pode estar relacionado à alteração microestrutural da amostra, percebida nas micrografias MEV, devido a um possível efeito da impregnação

petróleo na superfície da amostra. A variação no valor da microdureza de cerâmicas perovskitas após contato com o petróleo já é relatada na literatura por OLIVEIRA (2013) e DOMINGUES (2020). Para explicar esse fato, é necessária uma investigação mais aprofundada, que pode ser feita analisando esse comportamento mecânico em um maior quantitativo de amostras de mesma composição.

## 5 CONCLUSÕES

- As novas cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  foram produzidas por reação de estado sólido e caracterizadas por análise microestrutural. Na análise do DRX, os difratogramas das cerâmicas calcinadas a 1250 °C por 24 horas confirmaram a formação da estrutura Perovskita cúbica complexa. Tal confirmação foi realizada através de comparação dos difratogramas obtidos com as fichas cristalográficas que constam nos arquivos ICDD.
- O parâmetro de rede experimental encontrado para o composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  foi de 8,3449 Å, para o composto cerâmico  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  foi igual a 8,2215 Å e para o composto cerâmico  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  foi igual a 8,3063 Å, Estes valores diferem um pouco do valor teórico calculado, pois no modelo teórico supõe-se que os átomos são esferas rígidas, de diâmetros bem definidos e que não apresentam vibrações nas posições atômicas. Apesar de o modelo teórico apresentar uma boa aproximação em relação ao experimental, ele não condiz completamente com a realidade.
- Os compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  apresentaram na análise granulométrica uma distribuição de partículas semelhante a uma distribuição log-normal, apresentando tamanho médio de partícula igual a 61,862  $\mu\text{m}$  para o composto  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ , 37,745  $\mu\text{m}$  para o composto  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e 33,920  $\mu\text{m}$  para o composto  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ .
- Análise termogravimétrica mostrou a perda de massa de aproximadamente 18,3%, 8,2% e 5,4% para os compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ , respectivamente entre as temperaturas de 26°C e 1000°C.
- Através da análise das imagens fornecidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura dos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  sinterizados à temperatura de 1350 °C por 24h antes da imersão no petróleo cru, foi possível perceber uma boa homogeneidade na superfície das amostras e na distribuição do tamanho de partículas.

- A Espectroscopia por Energia Dispersiva confirmou a presença apenas dos elementos constituintes nos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ , ressaltando que as amostras não sofreram contaminação durante o processo de fabricação.
- Os resultados obtidos a partir do ensaio de microdureza Vickers antes da imersão no petróleo cru indicaram um valor de dureza média satisfatório para os novos compostos cerâmicos estudados. O composto  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  apresentou dureza média de  $(430,20 \pm 36,22)$  HV, o composto  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$   $(697,98 \pm 85,45)$  HV e o composto  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$   $(677,76 \pm 54,78)$  HV.
- As propriedades físicas de densidade e porosidade foram obtidas através do método de Arquimedes e mostrou que a cerâmica  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  tem o maior valor de densidade  $5,596 \text{ g/cm}^3$ , seguida da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  com  $4,840 \text{ g/cm}^3$  e  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  com  $3,930 \text{ g/cm}^3$ , sendo esta última a que apresentou maior porosidade 7,018%.
- O estudo da estabilidade dos compostos cerâmicos com relação a sua estrutura foi realizado por difração de raios X e indicaram que as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  não sofreram alteração estrutural após 180 dias imersas em petróleo cru a temperatura ambiente. Houve a conservação da estrutura perovskita complexa das cerâmicas após o contato com o petróleo.
- As micrografias dos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$ , após contato com petróleo cru, mostram que as cerâmicas não sofreram efeito destrutivo em sua microestrutura ou qualquer outro fenômeno que indique mudança em suas características microestruturais. Em contrapartida, as micrografias da cerâmica  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  indicam degradação superficial após 120 dias de imersão no petróleo.
- Os valores de microdureza médio dos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  após 180 dias imersos no petróleo cru sofreram redução respectivamente iguais a 9,44%, 35,23% e 16,42%. Essa redução

pode estar relacionada a uma possível impregnação do petróleo na superfície das amostras, mas que nada interfere na qualidade do produto.

- Os resultados obtidos através do estudo da estabilidade dos compostos cerâmicos em relação ao petróleo cru indicam que as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  produzidas neste trabalho, dentro das condições analisadas, são inertes ao ambiente agressivo do petróleo cru e com isso podem ser consideradas potenciais candidatas ao encapsulamento cerâmico na fabricação de sensores de temperatura para monitoramento de temperatura em poços de extração de petróleo.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

- Produzir os compostos cerâmicos em diferentes ciclos térmicos: 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C, a fim de estudar a influência da temperatura de sinterização nas características estruturais, microestruturais e mecânicas das amostras.
- Estudar a estabilidade das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  em petróleo bruto com condições de temperatura superior a temperatura ambiente ( $T = 100^\circ\text{C}$ ).
- Produzir um maior quantitativo de amostras dos compostos cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{MgNiO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ZrNiO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ZrNiO}_6$  para estudar o comportamento da dureza desses materiais na presença do petróleo cru.
- Fazer o encapsulamento dos sensores de temperatura pelo processo de colagem de fita cerâmica utilizando os compostos cerâmicos sinterizados.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, M.C; SOUZA, S.O.; SANTOS. J.C.; SOUZA, M.J.B.; PEDROSA, A.M.G. **Study of the influence of the synthesis conditions of the precursor polymeric method for LaNiO<sub>3</sub> perovskite type formation.** Cerâmica, v. 57, n. 343 (2011).
- ARAÚJO, J.C.S. **Produção e Caracterização de Revestimento Cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inerte ao Petróleo Cru por Processo de Aspersão Térmica para Indústria Petrolífera.** [Tese] Universidade Federal de Pernambuco (2015).
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N.D. **Física do Estado Sólido.** São Paulo: Cengage Learning (2010).
- ASHBY, M.F.; JONES, D.R.H. **Engenharia dos Materiais**, v. 2. Rio de Janeiro: Elsevier (2007).
- ASKELAND, D.R.; WRIGHT, W.J. **Ciência e Engenharia dos Materiais.** São Paulo: Cengage Learning (2019).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações Técnicas.** Disponível em: <http://www.abeceram.org.br> (Acesso em: 20 fev. 2019).
- ATTA, N.F.; GALAL, A; EL-ADS, E.H. **Perovskite Nanomaterials - Synthesis, Characterization, and Applications.** Rijeka: InTechOpen (2016).
- ATTFIELD, J.P. **“A” Cation Control of Perovskite Properties.** Crystal Engineering, v. 5, pp.427-438 (2002).
- BAKER, BONNIE, **Single supply temperature sensing with thermocouples,** Microchip Technology Inc, AN684 (1998).
- BALLABANOV, S.S.; BELYAEV, A.V.; GAVRISHCHUK, E.M.; MUKHIN, I.B.; NOVIKOVA, A.V.; PALASHOV, O.V.; PERMIN, D.A.; SNETKOV, I.L. **Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent Yb<sub>2</sub>MgAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

**ceramics**. *Optical Materials*, v. 71, pp.17-22 (2017).

BARROS, J.V. **Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura**. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE (2003).

BONNET, L.; BOULESTEIX, R.; MAITRE, A.; SALLE, C.; COUDERC, V.; BRENIER, A.. **Manufacturing issues and optical properties of rare-earth (Y, Lu, Sc, Nd) aluminate garnets composite transparent ceramics**. *Optical Materials*, v. 50, pp.2-10 (2015).

BRANDLE, C.D.; FRATELLO, V.J. **Preparation of Perovskite Oxides for High Tc Superconductor Substrates**. *Journal of Materials. Research.*, v. 5, pp. 2160-2164 (1990).

BRETAS, R.E.S.; NASCIMENTO, C.C.; MORELLI, M.R. **Síntese da Perovskita  $[KNbO_3]_{0,9}[BaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_{3-\delta}]_{0,1}$  por combustão em solução**. *Cerâmica*, v. 65, n.373, pp.45-53 (2019).

BRISTOT V.M.; SCHAEFFER, L.; GRUBER, V.; GUIMARÃES FILHO, L.P. **Estudo para utilização de prensagem uniaxial de ação simples para compactação de corpos moedores utilizada na indústria de placas de revestimentos cerâmicos**. *Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica*, v. 18, n. 1, pp. 47-55 (2014).

BRITO, T.H.S. **Produção e estudo da estabilidade do compósito cerâmico  $AL_2O_3$  -  $TiO_2$  -  $LA_2O_3$  em petróleo cru para revestimento de substratos metálicos**. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2023).

BRZEZINSKA, D.; SKULSKI, R.; BOCHENEK, D.; NIEMIEC, P.; CHROBAK, A.; FAJFROWSKI, L.; MATYJASIK, S. **The magnetic and electric properties of PZT-PFW-PFN ceramics**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 737, pp.299-307 (2018).

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

CARTER, C.B.; NORTON, M.G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York: Springer (2013).

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

CONSTANTINO, B.S. **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**. [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2021).

CONSTANTINO, B.S. **Produção e Estudo de Estabilidade em Petróleo Cru do Compósito Cerâmico  $Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3$  para Aplicação como Revestimento Cerâmico Depositado por Aspersão Térmica em Matrizes Metálicas**. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2017).

CUTRIN, S.S.; JUNIOR, E.J.P.M. **Análise de risco aplicada à segurança do trabalho na indústria de petróleo e gás**. XXXIII Encontro Nacional De Engenharia de Produção, Salvador – BA (2013).

DEGARMO, E.P.; BLACK, J.T; KOHSER, R.A. **Materials and Processes in Manufacturing**, New York: John Wiley & Sons, Inc. (2011).

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações da análise térmica**. [Material de apoio]. Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Paulo (2012).

DIMOS, D.; MUELLER, C. H. **Perovskite Thin Films for High-Frequency Capacitor Applications**. Annual Review of Materials Science, v. 28, pp.397-419 (1998).

DOMINGUES, R.O. **Desenvolvimento e Produção de Encapsulamentos Cerâmicos Inertes ao Petróleo Cru Baseados em Zirconatos para Fabricação de Sensores de Temperatura para Poços de Petróleo**. [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2020).

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

FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. **Análise microgranulométrica - Malvern e Sedigraph.** IN: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI (2007).

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

GALASSO, F.S. **Structure, properties and preparation of perovskite – type compounds.** Budapeste: Pregamon Press (1969).

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

GHAEMI, M.H.; REICHERT, S.; KRUPA, A.; SAWCZAK, M.; ZYKOVA, A.; LOBACH, K.; SAYENKI, S.; SVITLYCHNYI, Y. **Zirconia ceramics with additions of Alumina for advanced tribological and biomedical applications.** Ceramics International, v. 43, pp. 9746-9752 (2017).

GOMES, N.L. **Desenvolvimento e Produção de Compósitos de Matriz Cerâmica Baseado em Zircônia-Titânia Reforçado com Óxido de Terra-Rara para Revestimento do Sistema de Exaustão de Turbina Aeroespacial.** [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2016).

GOMES, N.L.; DOMINGUES, R.O.; DEMERY, N.; SANGUINETTI, R.A.; YADAVA, Y. P. **Effect of the addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the properties of  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic composites for coatings in aerospace turbines.** Journal of Aerospace Technology and Management (online), v. 12 (2020).

GUI, L.; WANG, Z.; ZHANG, K.; HE, B.; LIU, Y.; ZHOU, W.; XU, J.; WANG, Q.; ZHAO, L. **Oxygen Vacancies-Rich  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  decorated  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  bifunctional catalyst for efficient and long-lasting rechargeable Zn-air batteries.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 266 (2020).

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

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

HOSFORD, William F. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambridge University Press (2010).

IVANOVA, A; TOKMAKOV, A; LEBEDEVA, K; ROZE, M; KAULACHS, I. **Influence of the Preparation Method on Planar Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$  Solar Cell Performance and Hysteresis Latvian**. Journal of Physics and Technical Sciences, v. 54, n.4, pp.58-68 (2017).

JUNG, J.; JEONG, H.Y.; LEE, J.; KIM, M.G.; CHO, J. **A Bifunctional Perovskite Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution**. Angew Chemie Internacional edition, v. 53, n.18, pp.4582-4586 (2014).

KAKANI, S.L.; KAKANI, A. **Material Science**. New Delhi: New Age International Publishers (2004).

KANG, S.L. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure**. Amsterdam: Butterworth Heinemann – Elsevier (2005).

KARADUMAN, I., ÇORLU, T. YILDIRIM, M. A., ATES, A., ACAR, S., **Hydrogen Gas Sensing Characteristics of Nanostructured NiO Thin Films Synthesized by SILAR Method**. Journal of Electronic Materials, v. 46, n. 7, pp. 4017-4023 (2017).

KAUR, P.; SINGH, K. **Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells**. Ceramics International, v. 46, n. 5 (2020).

KHOBNYA, A. PEK, M.E.; GREAVES, G.; DANAIE, M.; BRITTLES, G.D.; DONNELLY, S.E.; SHOOF, F.; REILLY, A.; EDMONDSON, P.D.; PEDRAZZINI, S. **Radiation Damage and Thermal Recovery of Perovskite Superconductor Yttrium Barium Copper Oxide**. Materials Science, v. 1 (2020).

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introducion to Ceramics**. New York: John Wiley (1976).

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. São Paulo: LTC (2006).

KOSHY J., KUMAR K.S., KURIAN J., YADAVA Y.P., DAMODARAN A.D. **Rare-earth Barium Stannates Synthesis, Characterization and Potential use as Substrate for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor**. Journal of the American Ceramic Society, v. 78, n.11, pp.3088-3092 (1995).

LAPA, C.M. **Produção e Desenvolvimento de Cerâmicas Tungstato Perovskitas Complexas para Componentes Cerâmicos de Sensores de Temperatura de Poços de Petróleo**. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2004).

LIANG, J. et al. **An All-Inorganic Perovskite Solar Capacitor for Efficient and Stable Spontaneous Photocharging**. Nano Energy, v. 52, pp.239-245 (2018).

LIMA, M.M. **Desenvolvimento e Produção de uma Nova Cerâmica  $\text{Ba}_2\text{AlNbO}_6$  Perovskita Cúbica Complexa para Encapsulamento de Sensores de Temperatura para Indústria Petrolífera**. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2018).

LIMA, M.M.; DOMINGUES, R.O.; FERREIRA, R.A.S.; YADAVA, Y.P. **Production of  $\text{Ba}_2\text{AlNbO}_6$  Ceramics and Study of their Stability in Crude Petroleum for the Conservation of Metallic Sensing Elements Used in Petroleum Extraction**. Materials Research, v. 21, pp.1-11 (2018).

LIU, A., ZHU, H., GUO, Z., MENG, Y., LIU, G., FORTUNATO, E., MARTINS, R., SHAN, F. **Solution Combustion Synthesis: Low-Temperature Processing for p-type Cu:NiO Thin Films for Transparent Electronics**. Advanced Materials, v. 29, n.34 (2017).

MEZZADRI, F. **Monitoramento de Temperatura em Turbina de Motor Diesel de Locomotiva com Sensor a Fibra Ótica**. [Dissertação] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR (2012).

MOREIRA, A.S. **Práticas de gestão orientadas para a melhoria da segurança de processos na atividade de construção de poços marítimos de uma empresa petrolífera brasileira: uma proposta.** [Dissertação] Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ (2017).

MUDI, W.; SHIYI, C.; WENGUO, X. **Oxygen Vacancy Induced Performance Enhancement of Toluene Catalytic Oxidation Using LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Oxides.** Chemical Engineering Journal, v. 387 (2020).

MUDI, W.; SHIYI, C.; WENGUO, X. **Oxygen Vacancy Induced Performance Enhancement of Toluene Catalytic Oxidation Using LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Oxides.** Chemical Engineering Journal, v. 387 (2020).

NAJAR, F.A. et. al. **Comparative study of optical properties of substitutionally doped La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> double perovskite ceramic: A potential candidate for solar cells and dielectrics.** Physica B: Physics of Condensed Matter, v. 621 (2021).

NAKAI, H., SUGIYAMA, M., CHICHIBU, S.F., **Ultraviolet Light-Absorbing and Emitting Diodes Consisting of a p-type Transparent-Semiconducting NiO Film Deposited on an n-type GaN Homoepitaxial Layer.** Applied Physics Letters, v. 110, n. 18, pp. 181102-1-181102-6 (2017).

NEIVA, L.S. et al. **Síntese de Materiais Cerâmicos com Estrutura Perovskita (BaTiO<sub>3</sub>) e Análise das suas Características Estruturais e Constantes Dielétricas.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 12, n. 2, pp.96–104 (2017).

NIESZ, D. E. **Processamento de Pós.** Cerâmica. v. 29, n. 166, pp.297-304 (1983).

OHRING, M. **Engineering Materials Science.** Londres: Editora Academic Press (1992)

OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA R.A.S.; YADAVA, Y. P. **Sintering Sr<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub> Ceramic and their Reactivity to Petroleum.** Materials Science Forum (Online), v. 798-799, p. 154-159 (2014).

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

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

ORERA, V.M.; MERINO, R.I. **Ceramics with photonic and optical applications**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 54, pp.1-10 (2015).

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

PIO, I.H.P.; VERA, N.O.; GOMES, E.R.; BARBOSA, F.L.; LEITE, R.C.; BRANDIM, A.S. **Caracterização dos materiais aplicada às suas propriedades, microestrutura e seu processamento**. Revista Concilium, v. 22, n.3 (2022).

RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker (1995).

RANI, A.; KOLTE, J.; GOPALAN, P. **Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Co-doped  $\text{BaTiO}_3$  multiferroic ceramics**. Ceramics International, v. 44, n. 14, pp.16703-16711 (2018).

RAPHAEL, E. et al. **Células Solares de Perovskitas: uma Nova Tecnologia Emergente**. Química Nova, v. 41, n.1, pp.61-74 (2018)

RAPHAEL, E.; SILVA, M.N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M.A.; NOGUEIRA, A.F. **Células Solares de Perovskitas: uma Nova Tecnologia Emergente**. Química Nova, v. 41, n.1 (2018).

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley (1995).

RÊGO, S.A.B.C. **Desenvolvimento e Produção de Cerâmica  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Reforçada com Óxido de Terras Raras (Céria e Lantânia) para Revestimento**

**Inerte de Peças Metálicas da Indústria Petrolífera.** [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2012).

RENDÓN-ANGELES, J.C.; MATAMOROS-VELOZA, Z.; MONTOYA-CISNEROS, K.L.; CUEVAS, J.L.; YANAGISAWA, K. **Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing– From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches.** In Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation Properties, and Applications. InTech (2016).

ROCHA, C.D. **Estudo do Processamento da Alumina Visando Aplicação em Geometria Hemisférica.** [Dissertação] Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ (2011).

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

SANCHES, A.W.P. **Influência das Fases Intermediárias nas Propriedades Ópticas da Perovskita Híbrida Orgânica-Inorgânica  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .** [Dissertação] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina – PR (2018).

SANTOS, A.A.; CHRISTIE, C.M.; MARUYAMA, N.H.; GENOVA, L.A. **Relação entre Variáveis de Processo e as Curvas de Compactação e Microestrutura Obtidas.** 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas - PE, Brasil (2011).

SANTOS, A.M. **Efeito Químico de Aditivos em Suspensões Aquosas de Magnésia para Potenciais Aplicações em Concretos Refratários.** [Tese] Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP (2015).

SANTOS, C.M.; BRAGA, A.L.C.; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA M.B.; MADUREIRA M.T.: **A indústria do petróleo e energia frente aos novos desafios de se inserir nos modelos da transição energética.** Research, Society and Development, v. 11, n. 9, e40711932000 (2022).

SHAW, N.J. **Densification and Coarsing During Solid State Sintering of Ceramics - A Review of the Models Densification,** Powder Metallurgy International, v. 21, n. 3, pp. 16-21 (1989).

SHIGUE, C.Y. **Sensores de temperatura**. EEL-USP. Dep. Eng. Materiais. Apostila online (2006).

SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A. **A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização**. Cerâmica (online), v. 44, n.290, pp. 225-232 (1998).

SILVA, A.R. **Síntese e Caracterização das Perovskita  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{TiO}_3$** . [Dissertação] Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz – MA (2016).

SILVA, C.C.G. **Estudo de Sinterização de Nitreto de Silício com Adições dos Óxidos de Lantânio, Gadolínio e Alumínio**. [Dissertação] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP (2000).

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

SILVA, J.C; SANGUINETTI FERREIRA, R.A.; YADAVA, Y.P. **Mechanical and Microstructural Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  Ceramic Composite Reinforced with Rare Earth Oxides ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) for Inert Coating of Storage and Transport Systems of Crude Petroleum**. Materials Science Forum (Online), v. 820, p. 213-217 (2015).

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

SOUSA, A.G. **Desenvolvimento e Fabricação de Revestimento Inerte Baseado em Compósito Cerâmico Zircônia-Titânia-Ítria para Sistema de Armazenamento e Transporte de Petróleo Cru**. [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE (2018).

SOUZA, S.A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Edgard Blucher (1982).

TAICO ENGENNERING INC. Temperature sensores. Disponível em:  
<https://www.taycoeng.com/prod.htm> (Acesso em: 31 jul. 2023).

TEIGA, B.C. **Síntese e Caracterização do Sistema Vítreo (1-x) NaPO<sub>3</sub> (x)WO<sub>3</sub>**. [Dissertação] Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira – SP (2009).

VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blucher (2000).

VLACK, L.H. VAN. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Campus (1984).

WANDERLEY, J.B.M. et al. **Síntese e Estudo Microestrutural de Perovskita do Tipo La<sub>0,8</sub>CaO<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> (M = Co ou Mn) com Gelatina como Precursor Orgânico para Aplicação em Catálise Automotiva**. *Cerâmica*, v. 59, pp.156-159 (2013).

YANG, Q.; MA, H.; DING, Y.; LU, X.; CHEN, Y.; TIAN, D.; LIN, B.: **Na<sup>+</sup> doping activates and stabilizes layered perovskite cathodes for high-performance fuel cells**. *Ceramics International*, v.49, n.10, pp. 15599-15608 (2023).

YOKOYAMA, M. **Obtenção e Caracterização de Compósitos e Nanocompósitos de Alumina-Diamante**. [Dissertação] Universidade São Francisco, Itatiba – SP (2008).

ZANG, H et. al. **Dual-functional electrostatic self-assembly nanoparticles enable suppressed defects and improved charge transport in perovskite optoelectronic devices**. *Chemical Engineering Journal*, v. 459 (2023).

## APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### TRABALHO PUBLICADO EM REVISTA INTERNACIONAL INDEXADA

1. Constantino, Bruna S.; Gonzalez, Cezar H.; Gomes, Natasha L.; Silva, Noelle D. G.; Domingues, Renata O.; Ferreira, Ricardo A. S.; Yadava, Yogendra P. **Effect of TiO<sub>2</sub> doping on the sintering behavior of Zr-based ceramic for use as TBC.** Journal of the Australian Ceramic Society, v. único, p. 00645-7 (2021).

### TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTA INTERNACIONAL INDEXADA

1. R. O. Domingues, A. M. G. Soares, B. A. L. A da Rocha, R. O. Domingues, B. S. Constantino, R. A. S. Ferreira, Y. P. Yadava. **Production and study of the stability of the ceramic compound Sr<sub>2</sub>NiZrO<sub>6</sub> in crude petroleum for use as encapsulation for temperature sensors in the petroleum industry.** Cerâmica (2023).

### TRABALHO SUBMETIDO PARA REVISTA INTERNACIONAL INDEXADA

1. R. O. Domingues, A. M. G. Soares, R. O. Domingues, T. H. A. de Brito, Y. P. Yadava, R. A. S. Ferreira. **Production and characterization of the Sr<sub>2</sub>MgNiO<sub>6</sub> compound ceramics for manufacturing encapsulation of temperature sensors in the petroleum industry.** Cerâmica (2023).

### TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. Lucindo, V.M.; Domingues, R.O.; Gomes, N.L.; Sousa, A.G.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P. **Production And Characterization Of Ceramic Matrix Composites**

**(CMC) Based On Zirconia-Titania Reinforced With Rare Earth Oxide For Turbine Exhaust System Coating.** In: Brazilian Conference on Composite Materials, 2021, São Carlos. 5th BCCM (2021).

#### TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

1. Domingues, R.O.; Soares, A.M.G.; Domingues, R.O.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Yadava, Y.P. **Produção e caracterização do composto cerâmico  $Sr_2MgNiO_6$  para a fabricação de encapsulamento de sensores de temperatura na indústria petrolífera.** 67º Congresso Brasileiro de Cerâmica (67 CBC), Florianópolis - SC – Brasil (2023).
2. Domingues, R.O.; Soares, A.M.G.; Domingues, R.O.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Yadava, Y.P. **Produção e estudo da estabilidade do composto cerâmico  $Sr_2NiZrO_6$  em petróleo cru para encapsulamentos inerte de sensores de temperatura em poços de petróleo.** 67º Congresso Brasileiro de Cerâmica (67 CBC), Florianópolis - SC – Brasil (2023).
3. Domingues, R.O.; Soares, A.M.G.; Domingues, R.O.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P.; De Brito, T.H.A. **Desenvolvimento e produção de encapsulamentos cerâmicos inertes ao petróleo cru baseados em niquelatos para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT), Águas de Lindóia - SP – Brasil (2022).
4. Domingues, Renata O.; Domingues, R.O.; Gomes, N.L.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y. P. **Estudo da estabilidade no petróleo cru da cerâmica  $Ca_2MgZrO_6$  para fabricação de encapsulamento de sensor de temperatura.** 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica (63 CBC), Bonito – MS – Brasil (2019).
5. Domingues, R.O.; Domingues, Renata O.; Gomes, N.L.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y. P. **Produção de novos zirconatos baseados na estrutura perovskita complexa para fabricação de encapsulamento cerâmico para indústria petrolífera.** 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica (63 CBC), Bonito – MS – Brasil (2019).