

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MERYANE FÁTIMA GONDIM

**ESTUDOS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
DE $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ PARA USO EM REATORES DE GERAÇÃO DE ENERGIA COM
RECIRCULAÇÃO QUÍMICA**

Poços de Caldas/MG

2015

MERYANE FÁTIMA GONDIM

**ESTUDOS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
DE $Al_2O_3+Ta_2O_5$ PARA USO EM REATORES DE GERAÇÃO DE ENERGIA COM
RECIRCULAÇÃO QUÍMICA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: desenvolvimento e caracterização de materiais.
Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.
Co-Orientadora: Sylma Carvalho Maestrelli.

Poços de Caldas/MG

2015

G637e Gondim, Meryane Fátima.

Estudos de moagem de alta energia e sinterização de cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ para uso em reatores de geração de energia com recirculação química / Meryane Fátima Gondim. – Poços de Caldas, 2015.

71 f. -

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Óxido de alumínio. 2. Tântalo. 3. Moagem de alta energia. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD: 620.11

MERYANE FÁTIMA GONDIM

**ESTUDOS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE
CERÂMICAS DE $Al_2O_3+Ta_2O_5$ PARA USO EM REATORES DE
GERAÇÃO DE ENERGIA COM RECIRCULAÇÃO QUÍMICA**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Materiais Cerâmicos.
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 31 de julho de 2015.



Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Carolina Del Roveri

Profa. Dra. Carolina Del Roveri

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. José Augusto Jorge Rodrigues

Instituição: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

**À minha mãe Maria.
E aos meus irmãos,
Meryelen, Ronan e Rodrigo.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir terminar mais uma etapa na minha vida e por não ter me deixado desanimar.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro, aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, especialmente ao professor Alfeu Saraiva Ramos pela orientação, à professora Sylma Maestrelli pelo apoio e compreensão e à professora Neide Aparecida Mariano pelos conselhos e suporte.

À Mayara da Mota Matos da secretaria do programa por estar sempre disposta a esclarecer minhas dúvidas.

À banca, Professora Dra. Carolina Del Roveri e ao Professor Dr. José Augusto Jorge Rodrigues pela disponibilidade, paciência e contribuição ao trabalho.

Ao amigo Jeferson Dias que foi sempre solícito e companheiro, ao Cristiano Ramos da Cunha que tanto me ajudou no laboratório e a todos do laboratório de engenharia da Unifal.

À Daniela Figueiredo pela disponibilidade de ficar escutando sobre minhas dúvidas e preocupações por telefone.

A todos da AIESEC - Poços de Caldas que estiveram junto comigo nessa jornada, em especial a Carolina Cruz, Daiane Fávero e Ana Zanchetta por todo o carinho e compreensão.

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues que viabilizou as avaliações dos materiais nos Laboratórios de Catálise e de Propulsão/Combustão da Universidade do Vale do Paraíba e do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, respectivamente.

À minha família que sempre acredita em mim e me apoia em todas as caminhadas.

*“The fundamental cause of the trouble is that in the modern world the stupid are
cocksure while the intelligent are full of doubt.”*

(RUSSELL, 1998)

RESUMO

Diante de aspectos climáticos relacionados com o aquecimento global, o uso de substâncias para captura de CO₂ e de geração de hidrogênio pode contribuir para reduzir a emissão de poluentes e a geração de energia alternativa e limpa. Nesse sentido, o uso de materiais passíveis de serem reduzidos e, em etapa subsequente, serem oxidados, oferecem uma oportunidade para uso em sistemas de geração de energia em reatores do tipo “chemical looping combustion-CLC (geração de CO₂ e água)” e “chemical looping reforming-CLR (geração de CO e H₂)”. Normalmente, o uso de nanopartículas cerâmicas é requerido para garantir elevada área superficial, as quais são preparadas por técnicas convencionais que envolvem etapas de solubilização e precipitação. A moagem de alta energia tem sido utilizada para a preparação de diferentes materiais cerâmicos com valores superiores de tenacidade à fratura. Dessa forma, o presente trabalho objetivou a avaliação de propriedades físico-químicas de cerâmicas de Al₂O₃+Ta₂O₅ (relação molar de 50:50 e 95:5) preparadas por moagem de alta energia e subsequente sinterização. O processo de moagem foi realizado em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 usando vasos (225 mL) e esferas (10 mm de diâmetro) de nitreto de silício, velocidade de 300 rpm e uma relação de massas esferas pós de 10:1. Para verificar o efeito do processo de moagem nas possíveis transformações de fases, misturas de pós Al₂O₃+Ta₂O₅ foram processadas por diferentes tempos: 0, 120, 300 e 600 minutos. Na sequência, os pós-moídos foram compactados em forma de pastilhas cilíndricas mediante carregamento uniaxial (187 MPa), as quais foram aquecidas (900-1200°C) ao ar durante 4 horas. Amostras dos pós-moídos e das amostras sinterizadas foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X, análise BET, picnometria a He e análises térmicas (DSC/TG). Para avaliar a seletividade de reações e o potencial de uso em sistema CLC ou CLR, as cerâmicas preparadas foram colocadas em reatores para avaliação das suas características de redução e de oxidação. Os resultados indicaram que o processamento de pós de Al₂O₃+Ta₂O₅ por moagem de alta energia e subsequente sinterização contribuiu para a formação do composto AlTaO₄ e compostos de Al₂O₃+AlTaO₄ a partir de misturas de pós de composições 50%molAl₂O₃+50%molTa₂O₅ e 95%molAl₂O₃+5%molTa₂O₅, respectivamente. Contudo, foram obtidos pós com baixos valores de área superficial, as quais foram ainda mais reduzidas após a sinterização dos pós compactados. Os materiais analisados (amostras sinterizadas) não apresentaram tendência de oxidação e redução quando exposto em atmosferas redutora e oxidante, respectivamente, devida as baixas áreas superficiais e/ou estabilidade química do composto AlTaO₄.

Palavras-chave: *Chemical Looping*. Transportadores de oxigênio. Óxido de alumínio. Óxido de tântalo. Moagem de alta energia.

ABSTRACT

Due to the global warming effects on weather, the use of substances to capture CO₂ and hydrogen generation technologies may contribute to the reduction and emission of pollutants and, consequently, renewal generation of clean and alternative energy. In this regard, the use of materials, which can be reduced and, in a subsequent stage, be oxidized, provide an opportunity to use it as power generation reactors of "chemical looping combustion-CLC (CO₂ and water generation)" and "chemical looping reforming-CLR (generation of CO and H₂). Typically the use of ceramic nanoparticles is required to ensure a high surface area. This ceramic is prepared by conventional techniques of solution and precipitation. The high energy milling has been used for the preparation of different ceramic materials with higher value of fracture toughness. Thus, the present work aims at evaluating physicochemical properties of ceramics of Al₂O₃ + Ta₂O₅ (molar ratio of 50:50 and 95:5) prepared by high energy milling and subsequent sintering. The milling process was conducted in Fritsch P-5 planetary ball mill using vessels (225 mL) and balls (10 mm diameter) of silicon nitride, speed at 300 rpm and a mass ratio 10:1. To verify the effect of milling on possible phase transformations, powders mixtures Al₂O₃ + Ta₂O₅ were processed at different times: 0, 120, 300 and 600 minutes. As a result, powders were compressed in form of cylinders by axial loading (187 MPa), which were heated in air at 900-1200°C during 4 hours. As-milled powder and sintered samples were characterized by using x-ray diffraction techniques, BET analysis, Helium pycnometry and thermal analyses (DSC/TG). To evaluate selectivity of multiple reactions and the potential to use in CLC system or CLR, the prepared ceramics were rendered in reactors to evaluate their characteristics of reduction and oxidation. Results indicates that high-energy ball milling and subsequent sintering have contributed to form the AlTaO₄ compound and Al₂O₃+AlTaO₄ composite from the 50mol%Al₂O₃+50mol%Ta₂O₅ and 95mol%Al₂O₃+5mol%Ta₂O₅, respectively. However, the as-milled powder presents low surface area, which has even been more reduced after sintering the compacted samples. Evaluated materials (sintered samples) present no tendency of oxidation and reduction when exposed in reducing and oxidizing atmosphere, accordingly, due to their low surface areas and/or high chemical stability of AlTaO₄.

Keywords: Chemical Looping. Oxygen carriers. Aluminum oxide. Tantalum oxide. High-energy mill.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos principais de reatores usados em sistemas CL a) interconectados de leito fluidizado b) alternados de leito fluidizado ou empacotado.	17
Figura 2 - Esquema do sistema CLC.	18
Figura 3 - Esquema para o sistema CLR.	19
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Ta_2O_5	27
Figura 5 - Principais fatores que influenciam no processo de moagem.	32
Figura 6 - Moinho planetário Fritsch Pulverisette 5 e esquema do funcionamento.	33
Figura 7 - Moinho de atrito e esquema do funcionamento.	33
Figura 8 - Fluxograma das principais etapas de produção dos materiais cerâmico	36
Figura 9 - Prensa hidráulica uniaxial	42
Figura 10 - Matriz utilizada na conformação dos pós cerâmicos.....	43
Figura 11 - Forno utilizado na etapa de sinterização.....	43
Figura 12 - Termobalança utilizada na avaliação dos materiais para potencial..... aplicação em reatores com recirculação química.....	46
Figura 13 - Difratoograma de Raios-X (DRX) da α - Al_2O_3 comercial antes da etapa de moagem.	48
Figura 14 - Difratoograma de Raios-X (DRX) do Ta_2O_5 comercial, não submetido a..... etapa de moagem.....	49
Figura 15 - Difratoograma de Raios-X para a composição C2 (95% Al_2O_3 5% Ta_2O_5),..... após moagem durante 600 minutos.	49
Figura 16 - Difratoograma de Raios-X (DRX) para a composição C3..... (50% Al_2O_3 +50% Ta_2O_5) após moagem durante 600 minutos.	50
Figura 17 - Variação dos parâmetros de rede do Al_2O_3 em função do tempo de moagem (a) parâmetro a, (b) parâmetro c.	51
Figura 18 - Variação dos parâmetros de rede do Ta_2O_5 em função do tempo de moagem: (a) parâmetro a (b) parâmetro b (c) parâmetro c.....	52
Figura 19 - Variação do volume da célula em função do tempo de moagem:(a) Al_2O_3 ;(b) Ta_2O_5	53
Figura 20 - Variação do ângulo de difração em função do tempo de moagem para Al_2O_3 (C1) e para as misturas 95% Al_2O_3 +5% Ta_2O_5 (C2) e 50% Al_2O_3 +50% Ta_2O_5 (C3).....	54
Figura 21 - Área superficial dos pós em função do tempo de moagem.	54

Figura 22 - Densidade real dos pós em função do tempo de moagem obtida pelo emprego da picnometria a He.	55
Figura 23 - Termogravimetria (DSC/ TG) da Al_2O_3 (C1) e da mistura $50\%Al_2O_3+50\%Ta_2O_5$, após 600 minutos.	56
Figura 24 - Densidade (a) e Porosidade (b) aparentes em função do tempo de moagem, para a amostra C1 ($100\%Al_2O_3$) sinterizada a 900, 1000, 1110 e 1200°C.	57
Figura 25 - Densidade (a) e Porosidade (b) aparentes em função do tempo de moagem para a amostra C2 ($95\%Al_2O_3+5\%Ta_2O_5$) sinterizada a 900, 1000, 1110 e 1200°C.	59
Figura 26 - Densidade (a) e Porosidade (b) aparentes em função do tempo de moagem para a amostra C3 ($50\%Al_2O_3+50\%Ta_2O_5$) sinterizada a 900, 1000, 1110 e 1200°C.	60
Figura 27 - Difratoograma de Raios-X (DRX) dos pós obtidos das pastilhas sinterizadas a 1200°C, durante 240 minutos, para a composição C2 ($95\%Al_2O_3+5\%Ta_2O_5$).	61
Figura 28 - Difratoograma de Raios-X (DRX) dos pós obtidos das pastilhas sinterizadas a 1200°C, durante 240 minutos, para a composição C3 ($50\%Al_2O_3+50\%Ta_2O_5$).	62
Figura 29 - Ciclo redox para a composição C2 ($95\%Al_2O_35\%Ta_2O_5$) realizados em termobalança, a 950 °C, sob fluxo de metano, oxigênio e argônio.....	63
Figura 30 - Termogravimetria da amostra de composição C2 ($95\%Al_2O_35\%Ta_2O_5$), sob fluxo de CH_4/Ar até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min..	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	<i>CHEMICAL LOOPING</i>	16
3.2	<i>CHEMICAL LOOPING COMBUSTION</i>	17
3.3	<i>CHEMICAL LOOPING REFORMING</i>	18
3.4	TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO	19
3.4.1	Óxidos simples	19
3.4.2	Óxidos mistos e bimetálicos	20
3.5	APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE TÂNTALO	22
3.6	APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE ALUMINA	23
3.7	DIAGRAMAS DE FASES DOS SISTEMAS $Al_2O_3+Ta_2O_5$	26
3.8	SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE CATALISADORES E SUPORTES CERÂMICOS	27
3.9	MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MAE)	29
3.9.1	Variáveis do processo	31
3.10	PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS	36
3.11	DENSITOMETRIA	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	MATERIAIS	40
4.2	PROCESSAMENTO DOS ÓXIDOS	41
4.2.1	Moagem de alta energia	41
4.2.2	Prensagem	42
4.2.3	Sinterização	43
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E PASTILHAS	44
4.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	44
4.3.2	Densitometria	44
4.3.3	Termogravimetria e Estabilidade Térmica	45
4.3.4	Análise em Termobalança	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48

6	CONCLUSÕES	65
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Muitas atividades realizadas pelo homem, como a queima de combustíveis fósseis e a combustão de biomassa, vêm contribuindo para o aumento da concentração dos gases que causam o efeito estufa na atmosfera, caso do CO_2 e do CH_4 . O efeito estufa é um fenômeno natural que contribui para a existência de vida na Terra, pois permite a manutenção de uma temperatura propícia a vida. Esses gases se encontram naturalmente na atmosfera terrestre; entretanto, com o maior desenvolvimento econômico, principalmente após a revolução industrial, a concentração destes gases vem aumentando consideravelmente e afetando o equilíbrio estabelecido em milhões de anos.

Os combustíveis fósseis são um dos grandes responsáveis pelo aumento das emissões de CO_2 , devido ao aumento da demanda de energia primária no mundo na qual os combustíveis fósseis representam 85% (COSTA, 2009).

Com intuito de mitigar os impactos gerados, principalmente pelas atividades industriais, várias tecnologias têm sido propostas. Algumas são relacionadas a não emissão ou menor emissão de CO_2 para a atmosfera, com o uso de energias renováveis e aprimoramento de processos visando à eficiência energética, e outras com a captura e armazenamento do carbono proveniente das atividades industriais (COSTA, 2009).

Uma das tecnologias usadas para a captura direta do carbono é o *Chemical Looping* (CL), na qual o processo de combustão permite a captura do CO_2 (sem a necessidade de sua separação do H_2). Nos primeiros estudos, o objetivo foi a combustão completa (*Chemical Looping Combustion*- CLC); com a mudança de algumas variáveis do processo, foi possível sua modificação para produção de H_2 (*Chemical Looping Reforming*- CLR) (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).

De forma geral, o *Chemical Looping* utiliza um óxido metálico transportador de oxigênio (OC- *Oxygen Carrier*) entre dois reatores. Em um reator ocorre a oxidação do combustível, com a formação e a captura de CO_2 , enquanto o óxido metálico é reduzido. Em outro reator, que opera com fluxo de ar, o material é reoxidado para dar continuidade aos ciclos (ZAFAR et al., 2006).

Materiais baseados em óxidos metálicos já são utilizados em diversos processos industriais e são estudados extensivamente. Para CL, foram realizadas

pesquisas utilizando diversos óxidos metálicos, sejam eles monometálicos, bimetálicos, suportados ou não.

Estudos recentes apresentados para síntese e caracterização de transportadores de oxigênio são baseados principalmente nos metais de transição Fe, Ni, Cu, Co e Mn. Contudo, existem diversos estudos sobre a utilização de óxidos de metais do Grupo V, como tântalo e nióbio, em aplicações para catálise. Assim, a utilização destes óxidos pode melhorar a reatividade e o desempenho já alcançados em CL (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).

Os suportes, igualmente importantes, também são extensivamente estudados, além de outros fatores que contribuem para a manutenção da resistência mecânica dos catalisadores frente aos vários ciclos que precisam ser realizados. A resistência mecânica é um atributo que muito contribui na utilização da alumina, além de outras propriedades físico-químicas de interesse para utilização tecnológica como a alta dureza, resistências a reagentes químicos, alta resistividade elétrica e térmica, entre outras. Por isso, a alumina é utilizada em suas diversas morfologias como suporte para catalisadores, adsorventes, material abrasivo, na confecção de revestimentos de fornos, na fabricação de biomateriais, e muitas outras finalidades (MACÊDO, 1999).

O método utilizado para o processamento das cerâmicas também afeta fortemente as propriedades do transportador de oxigênio; a distribuição do óxido metálico no suporte e a possibilidade de interação entre eles pode afetar a reatividade, a seletividade das reações, a resistência mecânica durante consecutivos ciclos redox. Normalmente, o uso de nanopartículas cerâmicas é requerido para garantir a homogeneidade e a alta área superficial, as quais são preparadas por técnicas convencionais que envolvem etapas de solubilização e precipitação. Técnicas de moagem de alta energia têm sido utilizadas para a preparação de diferentes materiais cerâmicos com valores superiores de tenacidade à fratura (MACÊDO, 1999; NASCIMENTO, 2005).

O desenvolvimento de novos óxidos com potencial para tais aplicações é muito importante, sendo o método de preparo e processamento desses óxidos metálicos crucial para o desenvolvimento de tecnologia nacional. Tendo em vista o número limitado de informações na literatura sobre a preparação de óxidos mistos por moagem de alta energia, o presente trabalho se propõe a investigar tal método e

suas consequências na qualidade como transportadores de oxigênio em reatores de geração de energia com recirculação química (CLC e CLR).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi a caracterização estrutural de misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ processadas por moagem de alta energia e posteriormente prensadas e sinterizadas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Verificar a homogeneidade e as características estruturais das cerâmicas produzidas por moagem de alta energia e posteriormente prensadas e sinterizadas;
- b) Avaliar a eficiência dos óxidos mistos produzidos ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$) como transportadores de oxigênio (OC) e seu potencial de uso em reatores de geração de energia com recirculação química (*Chemical Looping Combustion* - CLC ou *Chemical Looping Reforming* - CLR).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

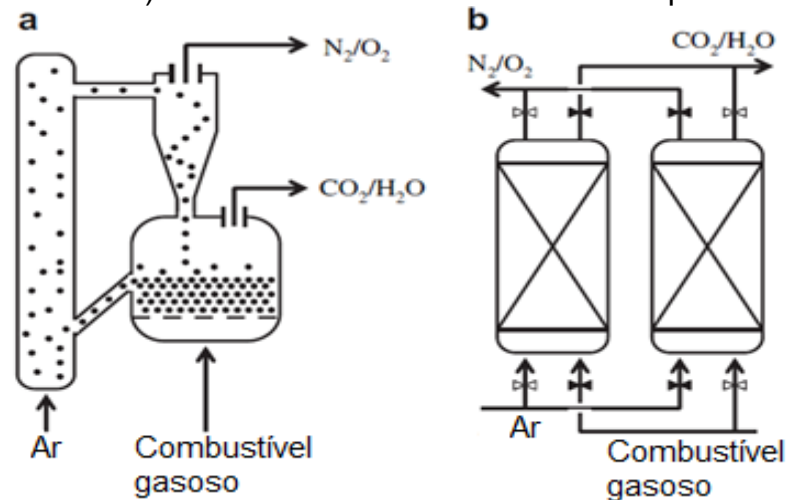
3.1 CHEMICAL LOOPING

A produção de energia de fontes alternativas ainda apresenta custo elevado, assim a economia continua sendo desenvolvida pelo uso de combustíveis fósseis e conseqüentemente aumento da concentração de CO₂ na atmosfera. Diversas tecnologias vêm sendo estudadas para mitigar os efeitos desse gás na atmosfera. Uma das correntes de estudos é a que propõe a captura e o armazenamento de carbono proveniente de processos industriais (COSTA, 2009).

Um dos métodos muito estudado nos últimos anos é a tecnologia denominada *chemical looping* (ou recirculação química), cujo termo se refere a processos cíclicos que usam um material sólido como transportador do oxigênio necessário a conversão do combustível, sendo este reduzido nesse reator. Fechando o ciclo, o material sólido é transportado para um reator que opera sob fluxo de ar, promovendo a reoxidação. O propósito final da conversão do combustível pode ser a combustão completa, produção de calor com captura de CO₂ partindo de hidrocarbonetos, ou a produção de gás de síntese (H₂ e CO), que é o principal intermediário para a produção de hidrogênio, sendo o primeiro caso, denominado sistema CLC (*Chemical Looping Combustion*) e o segundo, sistema CLR (*Chemical Looping Reforming*) (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006; BARBOSA et al., 2015).

O CL pode ser realizado em diferentes tipos de reatores e configurações tais como dois reatores interconectados de leito fluidizado, reatores alternados de leito fluidizado ou empacotado, ou ainda um reator rotativo. Os dois tipos principais são apresentados na Figura 1, sendo a maioria das plantas de CLC em desenvolvimento utilizadas em pesquisas composta por b, dois reatores interconectados de leito fluidizado (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).

Figura 1 - Tipos principais de reatores usados em sistemas CL.
 a) interconectados de leito fluidizado
 b) alternados de leito fluidizado ou empacotado.

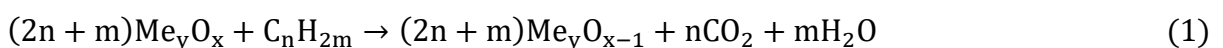


Fonte: Adaptado de ADANEZ et al., 2012.

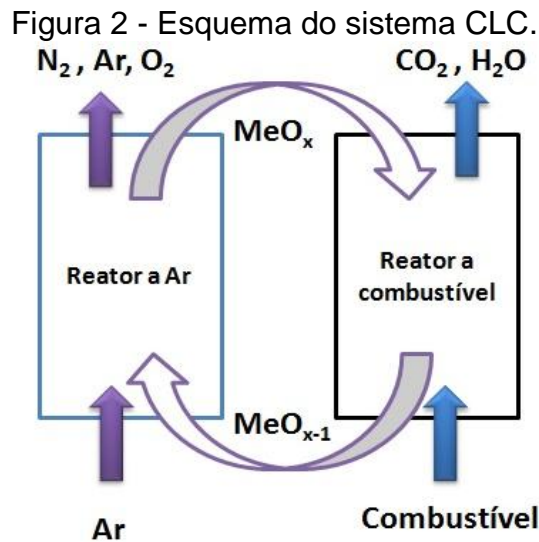
O conceito principal dos reatores CLC, como já citado, é o transporte de oxigênio para o combustível pelo uso de substâncias carreadoras de oxigênio. Para os sistemas com dois reatores conectados, que são a maioria, a taxa de circulação entre eles deve ser alta o suficiente para transferir oxigênio necessário para a combustão e o calor necessário para manter o balanço de energia no sistema. A quantidade de oxigênio que pode ser transferida é determinada pela capacidade e a taxa de transporte de oxigênio. Assim, a taxa de circulação do sólido requerida aumenta com a diminuição da capacidade do óxido de transportar o oxigênio (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).

3.2 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION

Inicialmente o óxido metálico, Me_xO_y , oxida o combustível no reator para produção de CO_2 e H_2O , e então o óxido metálico é reduzido total ou parcialmente (Me_xO_{y-1}), conforme reação 1, onde m e n dependem do combustível utilizado (por exemplo, se metano (CH_4), $n=1$ e $m=2$). A sua reoxidação ocorre em outro reator que opera sob fluxo de ar, completando o ciclo, conforme reação 2 (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).



A rota de processamento CLC tem sido proposta como uma técnica para combustão com pequena perda de energia sendo capaz de separar CO₂ do produto, conforme o esquema mostrado na Figura 2 (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).



Fonte: Adaptado de ZAFAR et al., (2006).

3.3 CHEMICAL LOOPING REFORMING

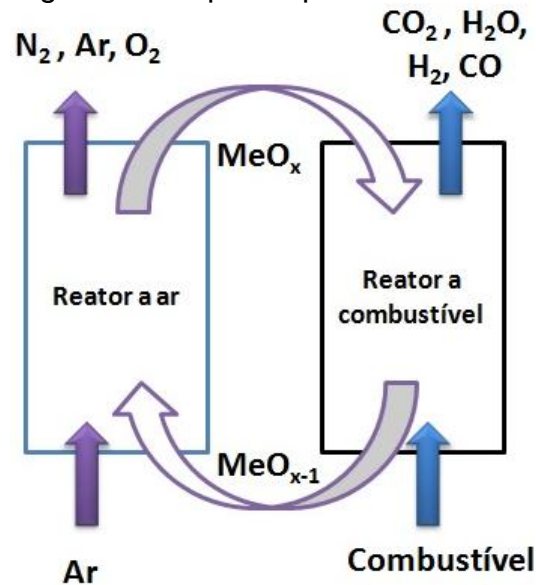
Com algumas modificações, o processo CLC pode ser utilizado para a produção de H₂; essa versão modificada recebeu o nome de *Chemical Looping Reforming*, CLR. Uma das maneiras de alterar do regime CLC para o CLR é a alteração do material e/ou dos tempos de redução e reoxidação. Assim, o combustível (por exemplo, o CH₄) e uma quantidade de vapor são colocados em contato com o óxido metálico que é então reduzido, e, com a oxidação parcial do combustível, são geradas além de CO₂ e H₂O, CO e H₂. A mistura resultante é enviada a outro reator no qual poderá ocorrer a reação 3 (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).



O CO₂ e H₂ podem ser separados por métodos físicos ou químicos dependendo da pureza requerida da utilização. O óxido metálico segue para o reator

a ar para ser reoxidado e finalizar o ciclo. Um esquema para o CLR é mostrado na Figura 3 (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR et al., 2006).

Figura 3 - Esquema para o sistema CLR.



Fonte: Adaptado de ZAFAR et al., (2006).

3.4 TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO

3.4.1 Óxidos simples

Estudos apresentados nos últimos anos, reunidos por Zafar et al. (2006), para síntese e caracterização de transportadores de oxigênio (OC- oxygen carriers) são normalmente compostos de metais de transição, sendo os principais Fe, Ni, Cu, Co e Mn. Em sistemas do tipo CLC, o transportador de oxigênio deve ser capaz de oxidar completamente o combustível a CO₂ e H₂O ao contrário o CLR que tem como objetivo a máxima produção de H₂ (ZAFAR et al., 2006).

Normalmente os óxidos metálicos destes elementos são combinados a um óxido metálico inerte que é usado como suporte poroso para aumentar a área superficial onde ocorrerá a reação e para aumentar a resistência mecânica e ao atrito (ABAD et al., 2007).

Segundo Adanez et al. (2012), o transportador de oxigênio é a chave para a eficiência dos sistemas dos tipos CLC e CLR e deve ter principalmente as seguintes características:

- a) capacidade de transporte de oxigênio;
- b) termodinâmica favorável à conversão do combustível;
- c) alta reatividade para reações de oxidação e redução, para que se possam utilizar menores quantidades de sólido no reator, e manutenção desta com o passar dos ciclos redox;
- d) resistência ao atrito;
- e) alta estabilidade térmica frente aos ciclos redox;
- f) baixa taxa deposição de carbono, pois esta pode diminuir a reatividade pela queda na área superficial;
- g) propriedades reológicas adequadas, sem a ocorrência de aglomeração do material transportador;
- h) custo razoável;
- i) características compatíveis com a proposta de redução de impacto ambiental.

Algumas dessas características já podem ser melhoradas com a utilização de suportes adequados, como o caso da resistência ao atrito, outras são inerentes ao óxido ou óxidos utilizados, enquanto outras são fortemente influenciadas pela metodologia empregada na síntese e preparo do catalisador/suporte. No trabalho de Santos et al. (2012) fica evidenciado que a adição de H₂O ao combustível elimina a deposição de carbono no transportador de oxigênio sem prejuízo a seletividade da reação (ADANEZ et al., 2012; SANTOS et al., 2012).

3.4.2 Óxidos mistos e bimetálicos

Nos estudos de Adanez et al. (2012) são citados diversos óxidos utilizados em pesquisas sobre CLC, CLR e outros processos com recirculação química. Os óxidos propostos são em sua maioria óxidos simples suportados em diferentes óxidos (simples, naturais ou bimetálicos). O óxido ativo (transportador de oxigênio) é normalmente simples, nos trabalhos citados pelo autor, mas pode ser convertido

durante o processo em óxidos bimetálicos como no caso dos óxidos de ferro que podem formar o FeAl_2O_4 e o FeTiO_3 quando na presença de alumina e titânia.

O transportador de oxigênio pode ainda ser um óxido misto ou um óxido bimetálico. O óxido misto é a mistura de dois ou mais óxidos transportadores simples (no carregamento do reator) e o óxido bimetálico é a mistura de dois ou mais óxidos metálicos ativos na mesma partícula.

A mistura de óxidos (mistos ou bimetálicos) visa à melhoria de alguma propriedade do óxido simples, normalmente, os principais objetivos de sua utilização são (ADANEZ et al., 2012):

- a) aumentar da reatividade e/ou estabilidade das partículas;
- b) melhorar a conversão do gás combustível;
- c) melhorar a resistência mecânica;
- d) minimizar a deposição de carbono;
- e) diminuir o custo;
- f) minimizar quantidade de metais tóxicos, por exemplo, o óxido de níquel.

Óxidos bimetálicos, principalmente de Fe-Ni, foram testados como transportadores de oxigênio, em alguns estudos foram citadas melhorias na atividade mas com perdas na resistência mecânica e melhoria na reatividade em relação aos óxidos simples (ADANEZ et al., 2012).

Estudo realizado em outra aplicação, na área ambiental, mostrou que o óxido de nióbio e o óxido de tântalo, presentes em suporte de alumina, são ativos para eliminação de NO_x pela reação entre NO_x e hidrocarbonetos na exaustão do diesel, sendo eficientes também para remoção do mesmo sobre uma alta pressão parcial de oxigênio (TANABE, 2003).

Baseado no fato de que a adição de nióbio na alumina melhora a acidez, a seletividade e a estabilidade térmica, conseqüentemente a atividade catalítica desses materiais, Ballerini (2008) avaliou a influência do teor de nióbio e do vanádio, no sistema catalítico $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Não se têm muitos estudos realizados para os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$. Para óxido de tântalo, seu uso mais comum ocorre para suportes a base de sílica ou zircônia, como realizado por Xu et al. (2009). Os sistemas contendo Al_2O_3 e Ta_2O_5 são mais relacionados para aplicações dielétricas, como realizado por Crooks et al. (2006). A nióbia é, muitas vezes, utilizada como suporte

misto junto com a alumina, conforme descrito em Tanabe (2003). Kong et al. (2003) avaliaram os efeitos do uso de pentóxidos (M_2O_5 , $M= V, Nb$ e Ta) na formação da mulita e nas reações subsequentes, os pós das misturas de óxidos foram prensados e sinterizados, na presença de óxido de vanádio a formação da mulita ocorreu em temperaturas menores e ocorreu um crescimento anisotrópico dos grãos o que inibiu a densificação. Os óxidos de tântalo e nióbio acabaram por formar outras fases $AlTaO_4$ (1 e 2) e $AlNbO_4$, respectivamente, a presença das fases inibiram a formação da mulita. Barbosa et al. (2014) realizaram a síntese, caracterização e avaliação reacional de transportadores de oxigênio com diferentes quantidades de Nb nos materiais de $AlNbO_4/\theta-Al_2O_3$, diferentes condições reacionais foram avaliadas e os resultados observados evidenciaram alta seletividade à reforma do metano com produção de gás de síntese.

3.5 APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE TÂNTALO

O tântalo (Ta) é um metal de transição do Grupo V e é encontrado na forma do minério tantalita $(Fe, Mn)O \cdot Ta_2O_4$ e, em menor concentração, como columbita $(Fe, Mn) \cdot (Nb, Ta)_2O_4$. Os maiores produtores de tantalita são a Austrália e o Brasil que juntos compartilham 64% da produção mundial, porém o país com maior reserva é o Brasil, 49,4% das reservas mundiais (SOUSA et al., 2013; BRITO et al., 2008).

O tântalo tem propriedades muito interessantes como a alta temperatura de fusão (3293 K), ductilidade, resistência à corrosão e condutividades elétrica e térmica significantes. É usado em diversos segmentos, com destaque para a manufatura de capacitores, aditivo em ferramentas de corte, em aplicações médicas, em vidros especiais para uso óptico, em ligas resistentes a corrosão e na catálise (BRITO et al., 2008).

Os óxidos de tântalo e de nióbio são citados em diversos estudos para uso em catálise. Óxidos de vanádio e nióbio, suportados ou não, foram por bastante tempo o principal foco de estudos, os quais utilizam os metais do grupo V. Algumas pesquisas com óxidos de tântalo apresentaram resultados promissores quanto à seletividade das reações químicas (CHEN; WACHS, 2003).

Halogenetos de tântalo já têm sido utilizados como catalisadores na indústria petroquímica, e sua aplicabilidade, na forma de óxido ou não, na área de catálise

tem sido demonstrada por diversos estudos para várias reações (SOUSA et al., 2013).

Ushibuko e Wada (1995) prepararam e caracterizaram o óxido de tântalo suportado em sílica na decomposição da fase vapor do éter metil-terc-butílico, o catalisador foi preparado através de reação química entre um alcóxido de tântalo e grupos hidroxila presentes na superfície de SiO_2 . O catalisador foi menos ativo na decomposição, quando comparado ao produzido por impregnação, mas se mostrou mais seletivo para formação do 2-metilpropeno e metanol, sendo sua atividade e seletividade mantidas mesmo após dez horas de reação.

Cimpeanu et al. (2005) avaliaram a oxidação seletiva de um tioéter pirimidina utilizando um catalisador com suporte baseado em tântalo que foi preparado pela técnica de sol-gel, o qual apresentou alta atividade e seletividade para alguns casos específicos. Em outro estudo utilizando nanocompósitos porosos de pentóxido polioximetalato-tântalo preparados por sol-gel, foi encontrada uma alta atividade fotocatalítica (JIANG et al., 2007). Xu et al. (2008) também prepararam um catalisador poroso de pentóxido polioximetalato-tântalo, utilizando o processo sol-gel, para avaliar a eficiência deste na esterificação de ácido graxo, resultando em alta atividade e seletividade para a reação de esterificação.

No trabalho de Brito et al. (2008), o método proposto para redução aluminotérmica do óxido de tântalo foi bem sucedido, com altos rendimentos de reação para maiores tempos de moagem de alta energia dos pós. O propósito inicial era a produção de tântalo metálico cuja separação é dificultada pela estrutura obtida, tântalo finamente disperso sobre uma matriz de alumina, mas que pode ser interessante para catálise. Neste trabalho observou-se a formação do tântalo metálico e Al_2O_3 como esperado pela reação de redução, e também de outra fase, AlTaO_4 . Essa fase foi identificada em alguns trabalhos que se utilizam de óxidos de tântalo e alumínio como precursores para determinados fins e são tratados termicamente, como Tonello (2013) e Kitano et al. (2012).

3.6 APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE ALUMINA

A alumina é um óxido de grande interesse industrial e tecnológico, sendo aplicada em diversos processos por suas propriedades diferenciadas como a alta

área específica, estabilidade térmica e acidez e seu baixo custo quando comparada a outros compostos cerâmicos em aplicações similares.

Existem várias fases cristalográficas para a alumina calcinada livre de água, entre as mais conhecidas tem-se a α -alumina e a γ -alumina. A primeira é uma substância muito dura e é conhecida como esmeril quando impura e microcristalina. A γ -alumina é moderadamente reativa e é anfotérica, é uma forma menos densa que pode dissolver-se facilmente em bases, produzindo o íon aluminato e em ácidos, produzindo o íon Al^{3+} hidratado. Aluminas utilizadas como catalisadores que apresentam área específica elevada são, geralmente, preparadas a partir dos hidróxidos (ATKINS; JONES, 2006; NASCIMENTO, 2005).

A α -alumina tem valores diferenciados de dureza, condutividade térmica, assim como estabilidade em temperaturas elevadas e capacidade de isolamento elétrico sendo por essas características uma forma adequada para uso em diversas aplicações, como a produção de micropastilhas de computador e suporte para catalisadores, sua estabilidade térmica em atmosferas que contenham vapor d'água é muito maior que a maioria dos outros suportes como, por exemplo, a sílica, o óxido de magnésio e o óxido de titânio, sendo responsável por aproximadamente 80% das cerâmicas utilizadas em aplicações de alta tecnologia (ATKINS; JONES, 2006; NASCIMENTO, 2005).

O processo sol-gel é uma tecnologia utilizada na síntese de materiais óxidos, simples ou multicomponentes. Elevada pureza do óxido de interesse, controle microestrutural e a homogeneidade em escala molecular são algumas das vantagens deste método de preparo. Essas características atraíram a atenção de pesquisadores e muitas metodologias foram desenvolvidas ao longo das últimas décadas (NASCIMENTO, 2005).

No processo, um composto orgânico de silício é dissolvido em água e polimerizado em uma estrutura de rede. Quando o gel se forma, muitas ligações cruzadas ocorrem. Essas ligações cruzadas formam uma matriz forte e rígida que quase não têm as pequenas fissuras que iniciam o processo de fragmentação da cerâmica, o que gera cerâmicas relativamente menos frágeis. Se o solvente é removido em temperatura alta e baixa pressão, forma-se um *aerogel*, uma espuma sólida sintética que tem densidade próxima à do ar, e é um bom isolante (ATKINS; JONES, 2006; NASCIMENTO, 2005).

Outro caminho para amenizar a dificuldade da fragilidade é a criação de um material compósito, combinação de dois ou mais materiais de partida, visando o aprimoramento de alguma característica (ATKINS; JONES, 2006).

A alumina já é utilizada em catalisadores, em processos de escala industrial, enquanto vários estudos relatam sobre sua utilização com outros óxidos metálicos, como suportes (NASCIMENTO, 2005).

A alumina não é encontrada em sua forma pura, assim como não é fabricada e usada pura como Al_2O_3 , pois existe uma variedade de composições para o material desde Al_2O_3 , como material base, até os que contêm uma ou mais cerâmicas e até fases metálicas (DÖRRE; HÜBNER, 1984).

O principal uso da alumina é como matéria prima para fabricação de alumínio. Para a produção atual de alumínio, em torno de 50 milhões de toneladas por ano, 200-300 milhões de toneladas de bauxita, minério contendo o óxido de alumínio, devem ser mineradas para o atendimento dessa demanda. As bauxitas são encontradas em regiões tropicais e relativamente próximas a superfície. Essa bauxita contém tipicamente de 30% a 60% em peso de óxidos de alumínio principalmente nas formas tri ou monohidróxido como na gibisita, nordstrandita, boehmita e diásporo, com alguns outros elementos como ferro, silício e titânio (DONALDSON; RAAHAUGE, 2013).

As propriedades físicas e a composição mineral variam muito, o que dificulta a classificação, e esta também requer recuperação e beneficiamento e um processo de digestão para ser adaptado para um recurso específico. O Brasil se tornou um importante país produtor de bauxita por volta de 1980. As regiões mostradas na Tabela 1 são os maiores centros de mineração atualmente (DONALDSON; RAAHAUGE, 2013).

Tabela 1: Regiões centros de mineração atualmente.

País	Região/Depósito	Produção (milhões toneladas/ano)
Austrália	Queensland- Weipa	10
	Oeste da Austrália- Darling Range	12
	Território do norte - Gove	5
Guiné	Depósitos Boké	10
Brasil	Depósitos Trombetas	5

Fonte: DONALDSON; RAAHAUGE, 2013.

Apesar de seu maior uso ser como precursora do alumínio metálico, a bauxita é usada em outras aplicações a mais de um século, como a bauxita calcinada para a indústria de abrasivos e o uso na indústria de refratários. No caso de bauxitas com maior qualidade, o uso é para produção de sulfato de alumínio e na indústria de cimento (cimentos Portland e cimento de alta alumina). Essas bauxitas com usos não metalúrgicos somam 5% da produção mundial, como demonstrado na Tabela 2 (DONALDSON; RAAHAUGE, 2013).

Tabela 2: Produção de bauxita não metalúrgica

Tipo	Produção (milhões de toneladas de bauxita)
Bauxita calcinada	
Produtos abrasivos	1,2
Produtos refratários	2,0
Bauxita Química	0,4
Bauxita para indústria de cimento	0,8

Fonte: DONALDSON; RAAHAUGE, 2013.

3.7 DIAGRAMAS DE FASES DOS SISTEMAS $Al_2O_3+Ta_2O_5$

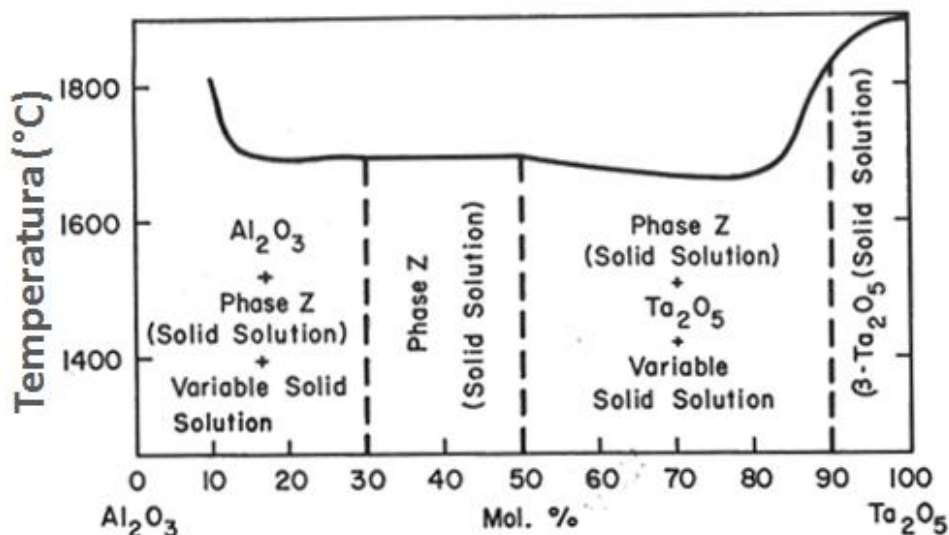
No sistema $Al_2O_3-Ta_2O_5$, estudos têm indicado que a fase $AlTaO_4$ pode ser formada a partir de misturas cerâmicas de Al_2O_3 e Ta_2O_5 (ZUEV, 2007). De acordo com o diagrama de fase desse sistema binário, as seguintes fases sólidas podem ser formadas: $[Al_2O_3]_{ss}$ (ss-solução sólida), $AlTaO_4$ e $[Ta_2O_5]_{ss}$. Esse diagrama sugere que o óxido de tântalo dissolve até 10%mol de Al_2O_3 , enquanto que a alumina apresenta uma solubilidade desprezível. Ainda, o composto $AlTaO_4$ exibe uma região monofásica que se estende de 30 a 50% mol de Ta_2O_5 , conforme mostrado na Figura 8.

No estudo de Tonello (2013) é citado que quando formada uma camada do óxido de tântalo sobre o material, este se comporta como um aditivo de sinterização, o aumento da taxa de densificação faz com que altas densidades sejam obtidas, o que não é interessante para aplicações catalíticas.

Assim como ocorre na mistura de óxidos de nióbio e alumínio, no tântalo também pode ocorrer a formação da fase $AlTaO_4$ acima de $1200^\circ C$, ou mesmo em

temperaturas menores, como citado anteriormente (KONG et al., 2003 apud TONELLO, 2013, p. 74).

Figura 4 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$



Fonte: TONELLO, 2013.

3.8 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE CATALISADORES E SUPORTES CERÂMICOS

A síntese e o processamento dos óxidos transportadores se assemelham aos métodos utilizados para catalisadores e suportes, assim os principais métodos e características são descritos a seguir.

Segundo definição da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), catalisador é uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem contanto modificar a variação de energia de Gibbs padrão global na reação, portanto acelera a reação sem ser consumido e alterar o equilíbrio. Os catalisadores podem ser classificados em homogêneos, em que apenas uma fase é envolvida, e heterogêneos, em que o catalisador constitui uma fase diferente, normalmente sólida, dos reagentes e produtos, geralmente distribuídos em uma ou mais fases fluidas. Neste caso, a reação ocorre na interface das fases e é proporcional a sua área de contato. A catálise ocorre em sítios específicos da superfície, chamados sítios ativos. (IUPAC, 1997; SANTOS, 2007).

A composição e a tecnologia de preparação de catalisadores estão intimamente relacionadas às suas propriedades finais como a atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica. Portanto as características do catalisador são determinadas pelos materiais de partida e pelos métodos utilizados na preparação. O método de preparo de catalisadores se tornou um importante ramo da ciência, dos frequentemente utilizados podem-se citar a impregnação e o sol-gel (CARREÑO et al., 2002).

Um método que permite o controle da reação de polimerização de oxo-metal é o sol-gel, um dos métodos de preparação mais estável. Resumidamente, primeiro prepara-se um sol usando um precursor molecular, um composto organometálico (alcóxidos metálicos) ou um composto inorgânico (sal metálico). Em seguida ocorre uma reação de condensação formando polímeros oxo-metal, combinações desses polímeros geram estruturas ramificadas de géis amorfos. As estruturas polimerizadas podem formar “clusters” oxo-metal molecular e sóis contendo partículas de óxidos metálicos nanocristalinos caso não alcancem tamanhos macroscópicos (NASCIMENTO, 2005).

Outro método para o preparo de catalisadores é a precipitação, método utilizado para a produção de catalisadores mássicos, esse processo permite uma mistura mais uniforme, em escala molecular, dos vários reagentes, e um maior controle sobre o tamanho dos poros. A precipitação envolve várias operações unitárias, dentre elas: precipitação, transformações hidrotérmicas, filtração, lavagem, secagem, conformação, calcinação e ativação. Durante a síntese, a estrutura final do sólido pode ser afetada pela velocidade de precipitação, alterando a estrutura dos poros, assim como a área específica (SANTOS, 2007).

Catalisadores podem ser divididos em mássicos e suportados. Um catalisador mássico é aquele em que toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Esses materiais apresentam a mesma composição química no interior e na superfície. Catalisadores suportados são os mais utilizados industrialmente, nestes a fase ativa é depositada sobre um suporte, inativo na transformação desejada. Assim o interior e o exterior são compostos por substâncias quimicamente diferentes. O suporte é utilizado principalmente para aumentar a área de contato dos reatores e conferir resistência mecânica ao catalisador. Se o suporte for inativo o catalisador é dito monofuncional, caso contrário, bifuncional (FAJARDO, 2004; SANTOS, 2007).

A impregnação é utilizada para a produção de catalisadores suportados, na qual o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, textura, e resistência mecânica. As características finais são muito afetadas pela concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos. A preparação deste tipo de catalisador se dá pelo preparo do suporte, impregnação das substâncias ativas, secagem, calcinação e ativação. Esta técnica é utilizada frequentemente na preparação de catalisadores metálicos não nobres suportados (SANTOS, 2007).

Além dos métodos via úmida, como os exemplificados acima, existem os processos por via seca para produção de catalisadores e outros materiais compósitos. Esses processos como *freeze-drying*, síntese mecanoquímica e fragmentação induzida por laser produzem pós muito finos e homogêneos, porém estes métodos geralmente não permitem a obtenção de materiais com composição estequiométrica bem definida, e o controle das condições de síntese ainda é difícil (KAWACHI, 2000).

Apesar das limitações dos métodos via seca, um aumento recente das pesquisas relacionadas ao tema pode convergir em um futuro próximo à eliminação das dificuldades e adequação do processo para diversos materiais de interesse. Esse desenvolvimento é justificável por várias vantagens relacionadas, como na síntese mecanoquímica (por exemplo, a Moagem de Alta Energia) que é um processo menos agressivo ao meio ambiente.

3.9 MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MAE)

A moagem foi fundamentalmente usada para redução granulométrica, mas no presente tem sido reconhecida como um importante método de preparo de materiais com propriedades físicas e mecânicas aprimoradas, assim como, novas fases e novos materiais de engenharia pelo uso da Moagem de Alta Energia (MAE) (EL-ESKANDARANY, 2001; SURYANARAYANA, 2001).

A MAE foi desenvolvida por *International Nickel Company* (INCO) para ser utilizada na obtenção de superligas, a base de níquel e de ferro, endurecidas por dispersão de óxidos metálicos na década de 60, mas com os estudos sua aplicação foi estendida a produção de diversos materiais como compósitos, materiais

nanoestruturados, compostos intermetálicos, soluções sólidas amorfas, entre outros (EL-ESKANDARANY, 2001; TORRES; SHAEFFER, 2010).

A MAE tem sido utilizada para sintetizar uma variedade de ligas em equilíbrio e fora do equilíbrio termodinâmico, partindo de uma mistura de elementos puros ou previamente ligados em forma de pó. Soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis cristalinas, fases semicristalinas e ligas (ou substâncias puras) amorfas são exemplos de estruturas nucleadas fora do equilíbrio. Além de ser uma técnica *ecofriendly* (que não gera resíduos químicos), o baixo custo, e a produção de novas ligas, são atributos vantajosos observados no método. A técnica também permite a fabricação de materiais que são difíceis ou mesmo impossíveis de se obter pelos métodos tradicionais como a fusão e moldagem, por exemplo, o sistema binário Al-Ta, que têm grandes diferenças entre os pontos de fusão Al (933 K) e Ta (3293 K) (CAMPOS, 2005; EL-ESKANDARANY, 2001).

O processamento de materiais por moagem de alta energia é realizado na forma de pós e com auxílio de esferas de materiais de alta dureza em um vaso também de materiais de alta dureza como aço inoxidável, aço ferramenta, alumina, zircônia ou metal duro, colocados em contato e submetidos a movimentos rotatórios (ou vibracionais), os quais são responsáveis pela transferência de energia que possibilita a ocorrência de modificações morfológicas e estruturais dos materiais moídos (TORRES; SHAEFFER, 2010).

O processo de moagem de alta energia (MAE) é normalmente realizado a seco, cíclico e envolve repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e ressoldagem. Também é denominado de *mechanical alloying* (SURYANARAYANA, 2001). A MAE pode ser utilizada para uma síntese mecanoquímica que envolve a moagem conjunta de misturas de diferentes pós (metais, ligas, óxidos) para obtenção de uma liga homogênea (TORRES; SHAEFFER, 2010).

Na MAE é possível se reduzir o tamanho das partículas em poucos micrometros após alguns minutos de processamento (SURYANARAYANA, 2001).

O uso da moagem de alta energia, visando menores dimensões de partículas se justifica visto que as propriedades dos catalisadores são melhoradas sensivelmente quando se utilizam materiais em escala nanométrica, pois há uma maior formação de sítios ativos, facilitada pela alta relação área/volume (FAJARDO, 2004).

A alta energia a qual as partículas são submetidas geram pelo aumento da temperatura defeitos cristalinos, como discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão, que refinam a microestrutura. (CABRAL et al., 2013; REIMANIS, 2006; TORRES; SHAEFFER, 2010).

Em sistemas cerâmicos, o desenvolvimento do processo de misturas de pós de ZrO_2 e Al_2O_3 por moagem de alta energia possibilitou a produção de cerâmicas homogêneas, além de um aumento de cerca de 30% nos valores de tenacidade à fratura do compósito cerâmico sinterizado. Como resultado da energia introduzida durante o processo de moagem, uma menor temperatura de sinterização foi requerida para obter a mesma densificação, o que propiciou a obtenção de microestruturas mais refinadas (SANTOS et al., 2009).

A MAE pode ser usada para induzir uma grande variedade de reações químicas sólido-sólido, sólido-gás e até mesmo líquido-sólido. Reações de oxirredução, como mostradas na Equação 4, podem acontecer durante a moagem, onde um óxido metálico (MO), é reduzido a um metal puro (M) (SURYANARAYANA, 2001):



Muitas dessas reações possuem uma grande variação de energia livre negativa, se mostrando portanto termodinamicamente viáveis à temperatura ambiente e suas ocorrências, nestas condições, são limitadas por determinadas considerações cinéticas (SURYANARAYANA, 2001).

Reações no estado sólido necessitam normalmente de elevadas temperaturas para ocorrerem a taxas razoáveis. Conforme mencionado anteriormente, a energia introduzida durante a moagem a partir da geração de defeitos cristalinos ou amorfização pode contribuir para reduzir a temperatura necessária para a ocorrência de transformações de fases.

3.9.1 Variáveis do processo

Existe um grande número de fatores que afetam o processo de moagem de alta energia como pode ser visualizado na Figura 5 (BALÁZ, 2008).

Figura 5 - Principais fatores que influenciam no processo de moagem.



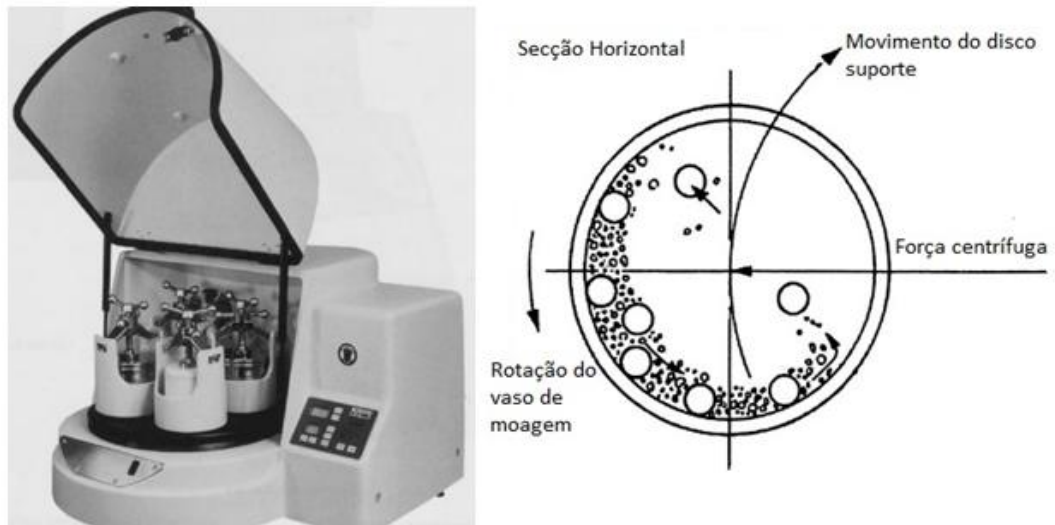
Fonte: Adaptado de CAMPBELL; KACZMAREK, 1996 *apud* BALÁZ, 2008, p. 117.

As variáveis mais relevantes nos estudos com moagem de alta energia são:

a) Tipo de Moinho

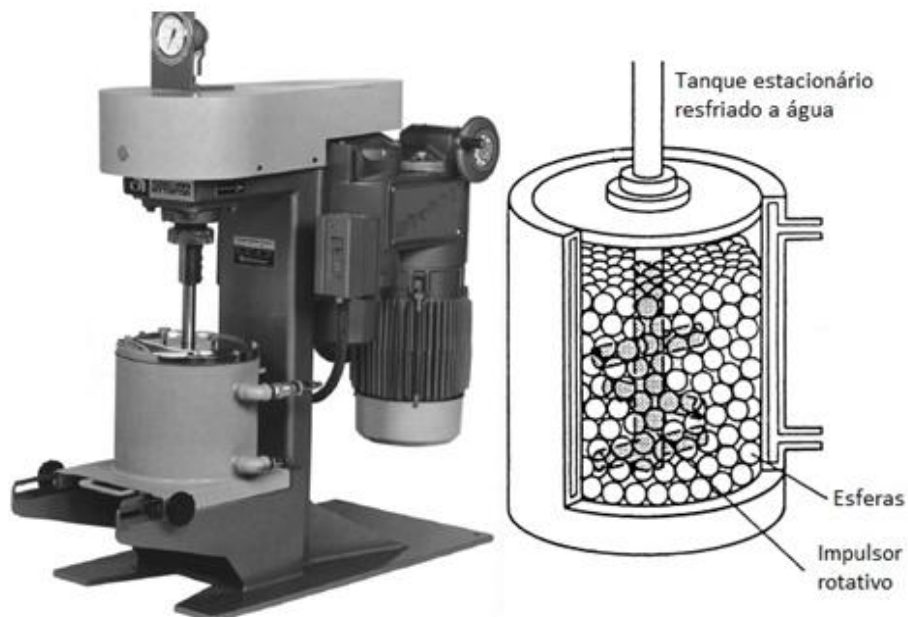
Existem diversos tipos de moinhos de alta energia, que se diferenciam entre si pela capacidade, eficiência de moagem, velocidade de operação e detalhes adicionais necessários quando utilizado resfriamento, aquecimento, etc. A escolha do moinho depende do tipo de pó, a quantidade e as características finais requeridas. O moinho planetário Fritsch Pulverisette 5 e o moinhos de atrito são usados para produção de maiores quantidades de pós, sendo os modelos e o esquema do movimento mostrados nas Figuras 6 e 7. Moinhos especialmente projetados são utilizados para aplicações específicas (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 6 - Moinho planetário Fritsch Pulverisette 5 e esquema do funcionamento.



Fonte: Adaptado de Suryanarayana, 2001.

Figura 7 - Moinho de atrito e esquema do funcionamento.



Fonte: Adaptado de Suryanarayana, 2001.

b) Vaso de Moagem

O material do vaso de moagem é importante, pois o impacto do meio moedor com as paredes internas do vaso pode ser agregado ao pó, contaminando e alterando a composição nominal dos pós (SURYANARAYANA, 2001).

Assim o material deve ser escolhido observando a dureza necessária, sendo os mais comuns de são aço temperado, aço inoxidável, WC-Co, WC-aço revestido. Em casos especiais são usados materiais diferenciados com cobre titânio, zircônia,

entre outros. O formato do vaso também influencia o processo, principalmente se tratando detalhes internos (SURYANARAYANA, 2001).

c) Velocidade de moagem

Quanto maior a velocidade usada maior será a energia introduzida nos pós, a partir de mecanismos de impacto e fratura. Mas existem limitações com relação a velocidade máxima possível, dependendo do projeto do moinho, das características dos pós e dos parâmetros de moagem adotados. No momento em que as esferas se movimentam com a mesma velocidade do vaso, a eficiência de moagem é afetada e a velocidade máxima de moagem é atingida (SURYANARAYANA, 2001).

Experimentos com pós de vanádio e carbono moídos juntos resultaram em constituições finais diferentes com a utilização de velocidades distintas. Assim pode-se analisar o efeito da moagem nos constituintes e na microestrutura do material obtido (SURYANARAYANA, 2001).

d) Tempo de moagem

O tempo é o parâmetro mais importante na maioria dos sistemas, por isso é uma das variáveis mais estudadas. A definição do tempo ideal de moagem depende das características finais dos pós, para que sejam determinados outros parâmetros tais como velocidade, razão entre as massas de esferas e pós e temperatura de realização da moagem. Todavia, segundo Suryanarayana (2001), o tempo ideal de moagem é aquele em que os mecanismos de impacto e fratura se equivalem. Ressalta-se que quanto maior o tempo de moagem, maiores as chances de contaminação assim como a formação de fases indesejadas (SURYANARAYANA, 2001).

e) Meio Moedor

O meio moedor é normalmente fabricado com os mesmos materiais, já citados, na confecção dos vasos assim como o uso de materiais especiais para aplicações específicas entre eles zircônia, titânio e cobre (SURYANARAYANA, 2001).

Quanto maior a densidade dos corpos moedores maior é a energia proveniente do impacto das esferas nas partículas de pós. Da mesma forma, quanto maior o tamanho das esferas maior será a introdução de energia durante a colisão com as partículas de pós (BALÁZ, 2008).

f) Relação de massas esferas-pós

A relação entre a massa das esferas e dos pós é uma variável importante. Uma razão de 10:1 é a mais utilizada em moinhos com baixa capacidade. Entretanto, outras relações podem ser utilizadas, em função do tamanho do vaso, disponibilidade de material e condições finais desejadas. Baixas razões e velocidade de moagem produzem fases metaestáveis e condições extremas, podem produzir fases em equilíbrio. (SURYANARAYANA, 2001).

g) Extensão de preenchimento do vaso

A moagem ocorre devido ao impacto entre os corpos moedores e as partículas do pó, de forma que, necessita-se espaço dentro do vaso para que as esferas se movam promovendo o impacto e a geração dessas forças. Se um vaso muito vazio produz pouco pó moído, um vaso muito preenchido dificultará o processo de moagem. Em geral, a moagem é realizada com apenas 50% do volume do vaso ocupado pelo material (BALÁZ, 2008; SURYANARAYANA, 2001).

h) Atmosfera de Moagem

A atmosfera de moagem pode permitir a contaminação da amostra e alterar a constituição final do pó. A moagem das amostras é normalmente realizada a vácuo ou em atmosferas de gases inertes como argônio ou hélio, sendo o primeiro o mais utilizado, com alta pureza para minimizar a possibilidade de contaminação (SURYANARAYANA, 2001).

A utilização de atmosferas diferentes, de nitrogênio ou hidrogênio, é realizada para a produção de nitretos e hidretos, respectivamente (SURYANARAYANA, 2001).

i) Agentes de controle do processo

A moagem de alta energia é dada por um processo cíclico que envolve repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e ressoldagem, como anteriormente citado. Durante o processamento de pós dúcteis pode acontecer uma aglomeração excessiva (soldagem a frio) dos pós sobre as superfícies das esferas e da parede do vaso de moagem, o que reduz a quantidade de pós no interior do vaso, o que pode ocasionar heterogeneidades químicas nos pós remanescentes. Nesses casos, torna-se necessário o uso de agentes controladores de processo, chamados também de surfactantes ou lubrificantes. Contudo, eles não ficam somente adsorvidos à superfície das partículas mas também são incorporados na massa dos pós, e outras fases podem ser geradas. Entretanto, a eliminação dessas

contaminações é mais crítica para metais/ligas do que para materiais cerâmicos (BALÁZ, 2008; SURYANARAYANA, 2001).

Os agentes controladores de processo podem ser gasosos, líquidos ou sólidos e em sua maioria são compostos orgânicos. Os mais importantes são o ácido esteárico, hexano, metanol e etanol. Além dos agentes, a realização da moagem na presença de ar e em baixas temperaturas (criogênica) também reduz o efeito da soldagem a frio, mas também pode tornar as partículas dos pós mais frágeis. A natureza e a quantidade do agente de controle de processo usado e o tipo de pó moído determina o tamanho final, a forma e a pureza das partículas do pó, normalmente a grande quantidade de agente reduz o tamanho das partículas em ordens de 2 ou 3 magnitudes (BALÁZ, 2008; SURYANARAYANA, 2001).

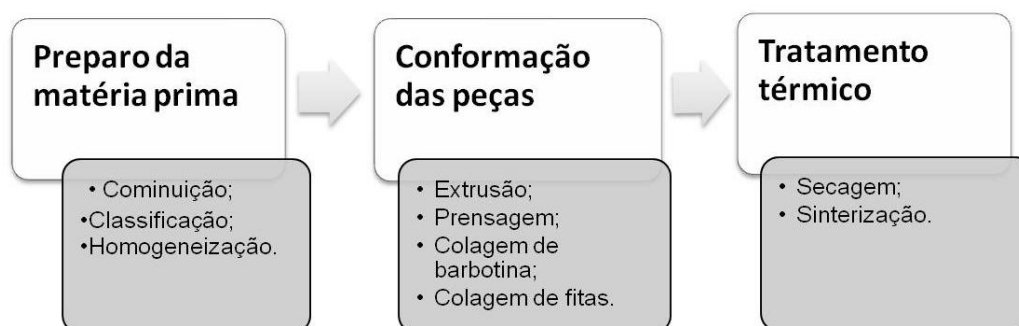
j) Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é uma importante variável na moagem embora não existam muitos estudos na literatura. Os processos de difusão estão envolvidos na formação das fases independente do produto final ser uma solução sólida, intermetálico, nanoestrutura ou uma fase amorfa, assim a temperatura tem um efeito importante no sistema (BALÁZ, 2008; SURYANARAYANA, 2001).

3.10 PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

O processamento dos diversos tipos de materiais cerâmicos tem várias similaridades e de modo geral pode apresentar as seguintes etapas de preparo da matéria-prima e da massa cerâmica, conformação das peças, tratamento térmico e acabamento. As três principais são mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma das principais etapas de produção dos materiais cerâmicos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os materiais de partida podem ser naturais, brutos e não uniformes provenientes das jazidas, ou os já tratados para remover impurezas e aumentar a porcentagem do mineral de interesse, assim como melhorar a consistência física. No caso de matérias primas sintéticas, as mesmas podem ser submetidas a refinamento e processamento químico para aumentar a pureza e melhorar as propriedades físicas. A escolha do material de partida dependerá de vários fatores tais como o custo do material, considerações sobre as técnicas de processamento, o preço de mercado do produto final, entre outros (REED, 1995).

As operações de britagem e moagem constituem a etapa de cominuição no processamento de materiais cerâmicos. A cominuição objetiva a redução granulométrica das partículas do material, a liberação de impurezas, redução da porosidade, dispersão de aglomerados e agregados, modificação da forma das partículas, mistura efetiva das matérias primas. Normalmente a própria operação de cominuição proporciona a homogeneização dos materiais e podem-se utilizar peneiras ou classificadores para selecionar a faixa granulométrica desejada (REED, 1995).

O processo de conformação a ser utilizado depende da condição de trabalho das massas, podendo ser conduzido a seco, via úmida ou baseada no uso de suspensões e conformação plástica. Nesta etapa é dada a forma final do material. Os processos mais usados e estudados são a prensagem, a extrusão, a colagem de barbotina e a colagem de fitas.

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação e moldagem simultânea de um pó granuloso contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. Existem dois tipos principais de prensagem: (i) na prensagem uniaxial o pó é compactado em uma matriz rígida por pressão que é aplicada em uma única direção (axialmente), através de punções rígidos, e adquire o formato da matriz, e (ii) na prensagem isostática o pó é conformado, em um invólucro de borracha, pela aplicação isostática (pressões de magnitudes iguais em todas as direções) por um fluido pressurizado.

A distribuição granulométrica adequada auxilia na maior densificação da peça, normalmente utilizam-se frações diversas desde finos a materiais mais grosseiros em uma composição apropriada (AMORÓS, 2001; CALLISTER, 2011).

A prensagem é um dos métodos de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade

de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional. No entanto, este método pode originar diversos defeitos na peça devido a baixa ou alta carga na prensagem, laminação, geometria, resíduos na matriz, entre outras (AMORÓS, 2001).

A peça conformada ainda não tem a resistência mecânica necessária. A técnica chamada sinterização é usada para produzir materiais com densidade controlada e componentes a partir de pós cerâmicos pela aplicação de energia térmica. Durante a sinterização, o produto apresenta uma redução das dimensões e da porosidade e a melhoria na integridade mecânica. Estas mudanças ocorrem pela coalescência das partículas em uma massa mais densa (KANG, 2005).

A força motriz para a sinterização é a redução na área superficial total, as energias das superfícies são maiores em magnitude que as energias do contorno de grão, existem várias técnicas e variáveis do processo que podem resultar em variações na microestrutura e propriedades do material sinterizado. Existem basicamente dois tipos de sinterização, a sinterização em fase sólida ocorre quando o pó é densificado totalmente em um estado sólido na temperatura de sinterização, enquanto que a sinterização da fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente durante a sinterização (KANG, 2005; TONELLO, 2013).

As variáveis que determinam a sinterabilidade e a microestrutura de uma peça podem estar relacionadas ao material ou ao processo como a composição química do pó, tamanho das partículas, formato das partículas, distribuição granulométrica, grau de aglomeração, a homogeneidade da mistura, temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento (KANG, 2005).

A densidade final do produto é influenciada fortemente pelos processos que ocorrem nos estágios da sinterização. Em cerâmicas sinterizadas, o tamanho médio de grão, a distribuição dos tamanhos de grão e o tipo e nível de porosidade são importantes assim como a observação da possível formação de novas fases, os poros são os defeitos com maior importância, assim a avaliação da porosidade e da densidade do produto é de suma importância (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

3.11 DENSITOMETRIA

Em cerâmicas sinterizadas, o tamanho médio de grão, a distribuição dos tamanhos de grão e o tipo e nível de porosidade são importantes assim como a

observação da possível formação de novas fases, os poros são os defeitos com maior importância, assim é válida a avaliação da porosidade e da densidade das amostras (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Para avaliação da densidade aparente e porosidade aparente foi utilizado o método de Arquimedes. O princípio de Arquimedes utiliza o conceito de empuxo para calcular a densidade de determinado objeto ou amostra. Empuxo é uma força vertical orientada para cima que age sobre um objeto imerso em um fluido, cuja intensidade é igual a do peso do volume de fluido deslocado (MATOS, 2013).

A densidade aparente, expressa em g/cm³, é definida como mostra a Equação 5, onde $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na qual a pastilha foi imersa (TRINDADE, 2012).

$$\rho_A = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{\text{água}} \quad (5)$$

Sendo m_i , a massa imersa, com a amostra mergulhada em água destilada, m_u a massa saturada (amostras úmidas) e m_s a massa das amostras secas.

A porosidade medida é a porosidade aparente, que mensura os poros abertos e determina a permeabilidade, a Equação 6 é a relação utilizada para o cálculo.

$$P_A = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (6)$$

A porosidade aparente mensura os poros interconectados e a permeabilidade da pastilha. Com os dados do experimento também é possível estimar a porcentagem de poros fechados (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada no trabalho pode ser resumida nas etapas apresentadas a seguir:

- a) moagem dos pós comerciais nas composições estabelecidas;
- b) prensagem e sinterização das pastilhas produzidas;
- c) caracterização dos pós moídos e dos produtos sinterizados, com emprego de diversas técnicas.

4.1 MATERIAIS

Na primeira etapa pós comerciais de Al_2O_3 (99,9% em massa) com granulometria inferior a $74 \mu\text{m}$ (200 mesh) e Ta_2O_5 (99,8% em massa) com granulometria inferior a $420 \mu\text{m}$ (40 mesh), foram usados para a preparação das misturas de pós de $95\%\text{molAl}_2\text{O}_3+5\%\text{molTa}_2\text{O}_5$ (C2) e $50\%\text{molAl}_2\text{O}_3+50\%\text{molTa}_2\text{O}_5$ (C3), as quais foram processadas em moinho de alta energia empregando diferentes tempos de moagem. A fim de avaliar a influência do Ta_2O_5 , pós de Al_2O_3 (C1) foram também processados nas mesmas condições experimentais. De acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Figura 8), a microestrutura das cerâmicas esperadas para as misturas C1 e C2 são $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlTaO}_4$ e AlTaO_4 , respectivamente.

Tabela 3: Densidade teórica em função dos teores de Al_2O_3 e Ta_2O_5 .

Composição	Al_2O_3 (%molar)	Ta_2O_5 (%molar)	Densidade teórica (g/cm ³)
C1	100%	-	3,99
C2	95%	5%	4,20
C3	50%	50%	6,09

Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 3 mostra a densidade teórica de cada mistura (C2 e C3), as quais foram calculadas por uma média ponderada, baseando-se nas porcentagens de cada óxido na mistura. Na Equação 7, ρ_{teo} é a densidade teórica da mistura, % é a

porcentagem de cada um dos óxidos na mistura, $\rho_{Al_2O_3}$ é a densidade teórica do Al_2O_3 e $\rho_{Ta_2O_5}$ é a densidade teórica do Ta_2O_5 (MATOS, 2013). Todavia, as densidades para as misturas C2 e C3 poderão apresentar valores diferentes dos teóricos, caso ocorra a formação do óxido bimetálico $AlTaO_4$ e a formação de poros oclusos.

$$\rho_{teo} = \frac{\% \rho_{Al_2O_3} + \% \rho_{Ta_2O_5}}{100\%} \quad (7)$$

4.2 PROCESSAMENTO DOS ÓXIDOS

São apresentadas a seguir as principais etapas empregadas no processamento dos óxidos cerâmicos.

4.2.1 Moagem de alta energia

A técnica de moagem de alta energia das misturas de pós de Al_2O_3 , $95Al_2O_3+5Ta_2O_5$ e $50Al_2O_3+50Ta_2O_5$ (%-mol) foi realizada ao ar, em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5, o qual utiliza vasos de 225 mL e esferas de 10 milímetros, ambos em nitreto de silício.

A velocidade de rotação utilizada foi de 300 rpm e a relação entre as massas esferas/pó foi de 10:1. Os tempos de moagem estabelecidos a fim de avaliar as possíveis transformações de fases são mostrados na Tabela 4, para cada mistura.

Tabela 4: Tempos de moagem das diferentes composições.

Composição	Tempo 0 (minutos)	Tempo 1 (minutos)	Tempo 2 (minutos)	Tempo 3 (minutos)
C1 (Al_2O_3)	0	120	300	600
C2 ($95Al_2O_3+5Ta_2O_5$)	-	120	300	600
C3 ($50Al_2O_3+50Ta_2O_5$)	-	120	300	600

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.2 Prensagem

A prensagem uniaxial foi realizada a uma pressão de aproximadamente 187 MPa. Apenas as amostras com 0h de moagem de composição 95% de Al_2O_3 (C2) e para amostras com 2h de moagem para composição 100% de Al_2O_3 (C1) foram prensadas com uma pressão de 93 MPa. A prensa hidráulica utilizada é da marca Marcon modelo MPH-10 com capacidade para 10 toneladas (1250 MPa), mostrada na Figura 9.

Figura 9 - Prensa hidráulica uniaxial.



Fonte: Elaborado pela autora.

As pastilhas cilíndricas foram produzidas pela prensagem uniaxial dos pós de Al_2O_3 95 Al_2O_3 +5 Ta_2O_5 e 50 Al_2O_3 +50 Ta_2O_5 , previamente processados em diferentes tempos de moagem, empregando a matriz mostrada na Figura 10.

Figura 10 - Matriz utilizada na conformação dos pós cerâmicos.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.3 Sinterização

Na sequência, para obtenção das estruturas de alumínio, as pastilhas compactadas foram sinterizadas ao ar durante 4 horas e em diferentes temperaturas: 900, 1000, 1100 e 1200°C.

O forno utilizado foi o existente no Laboratório Multiusuário 1 da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas, da marca Jung modelo LF0213, exibido na Figura 11.

Figura 11 - Forno utilizado na etapa de sinterização.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E PASTILHAS

Os pós moídos e as pastilhas sinterizadas de Al_2O_3 (C1), $95\%\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (C2) e $50\%\text{Al}_2\text{O}_3+50\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (C3) foram analisadas com o auxílio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), volumetria de N_2 , picnometria a He e termogravimetria (DSC/TG).

4.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os experimentos de DRX das amostras moídas foram realizados para os pós de composição C1, C2 e C3 e para as pastilhas C2 e C3 obtidas após tempo de moagem de 600 minutos e sinterizadas a 1200°C , durante 240 minutos.

Os experimentos de DRX foram realizados em um difratômetro da marca Panalytical X'Pert, usando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ e um detector X'Celerator. A varredura foi conduzida em ângulos 2θ entre $10-70^\circ$. Para a determinação das fases foi utilizado o programa computacional Powdercell®, baseando-se nos arquivos JCPDS e dados cristalográficos padrão das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ta_2O_5 e AlTaO_4 .

4.3.2 Densitometria

Nas avaliações da densidade aparente e da porosidade aparente foi utilizado o método de Arquimedes. As massas foram medidas com aproximação de 1×10^{-3} g, em uma balança digital analítica Shimadzu, modelo AY220, do laboratório Multiusuário 1 da Unifal.

As amostras foram imersas em água em temperatura ambiente por 24 horas. A massa imersa (m_i) foi medida com a amostra mergulhada em água destilada. Após a leitura, as amostras foram removidas da água com uma pinça e envolvidas em um pano úmido para retirar o excesso de líquido de sua superfície, a fim de obter a massa saturada (m_u). Em seguida, os corpos de prova foram secos em estufa a 100°C , por 12 horas a fim de obter a massa seca (m_s). O princípio de Arquimedes permitiu o cálculo da porosidade e densidade aparentes das pastilhas. Neste cálculo foi utilizado o valor de densidade teórica da água, na pressão atmosférica e temperatura de $28,5^\circ\text{C}$, como sendo igual a $0,9963 \text{ g/cm}^3$. No entanto, o número de ensaios realizados não possibilitou a obtenção do desvio padrão da análise.

Todavia, a homogeneidade química e estrutural propiciada pela moagem de alta energia, assim como a alta pureza das matérias-primas usadas, permitiram a obtenção de tendências de comportamento.

Os valores médios de densidade real e área superficial dos pós obtidos após diferentes tempos de moagem foram determinados por picnometria a He (Quantachrome Ultrapyc 1200e) e volumetria de N₂ (BET) (Nova Station B), respectivamente.

4.3.3 Termogravimetria e Estabilidade Térmica

As curvas de variação de massa e fluxo de calor (DSC/TG) foram efetuadas para os pós moídos por 600 minutos para as composições C1 e C3, em um equipamento da marca Netzsch, modelo DIL-402C, submetidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000°C.

4.3.4 Análise em Termobalança

Para avaliar o potencial de aplicação dos materiais produzidos como transportador de oxigênio em reatores com recirculação química, seja operando sob regime “*Chemical Looping Combustion*” (CLC), seja sob regime “*Chemical Looping Reforming*” (CLR), utilizou-se uma Termobalança da marca Setaram, modelo TGA 92, mostrada na Figura 12. Os ciclos de redução e oxidação consecutivos foram efetuados à temperatura de 950 °C.

Figura 12 - Termobalança utilizada na avaliação dos materiais para potencial aplicação em reatores com recirculação química.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os parâmetros experimentais adotados foram os descritos a seguir:

- a) Vazão total dos gases de 80 mL/min;
- b) Na etapa de redução, 10% CH₄;
- c) Na etapa de oxidação, 10% O₂;
- d) Balanço em argônio.

Os tempos de reação utilizados foram:

- a) Etapa de redução: 3 min;
- b) Etapa de oxidação: 4 min;
- c) Etapa de limpeza: aproximadamente 5 min.

Como simulação do processo em um reator, o material foi submetido a sucessivos ciclos na presença do gás metano, etapa de possível redução do óxido, alternadas com a reação na presença de oxigênio, etapa de possível reoxidação do óxido.

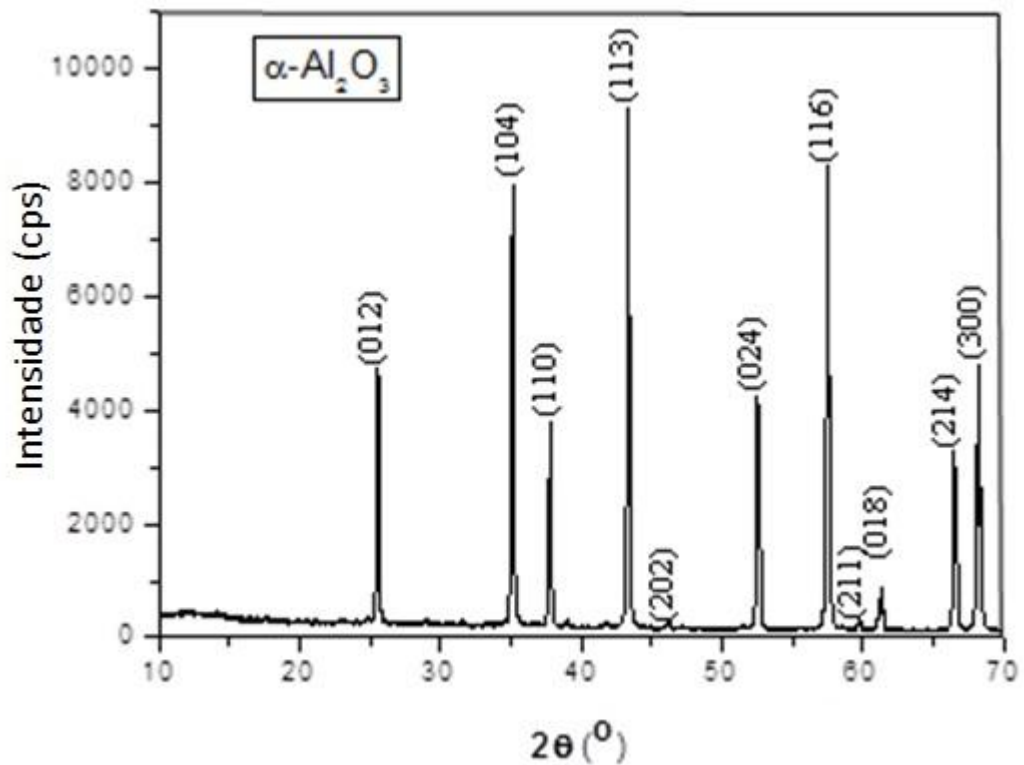
Após os testes envolvendo os ciclos redox, um outro teste em termobalança foi efetuado, a fim de determinar a reatividade do material frente ao combustível, no caso metano, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 1000° C. O teste foi efetuado utilizando a mesma vazão total de gases e também a mesma

concentração de CH_4 adotada para os ciclos redox. A taxa de aquecimento empregada nesse teste foi de $10^\circ \text{C}/\text{min}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

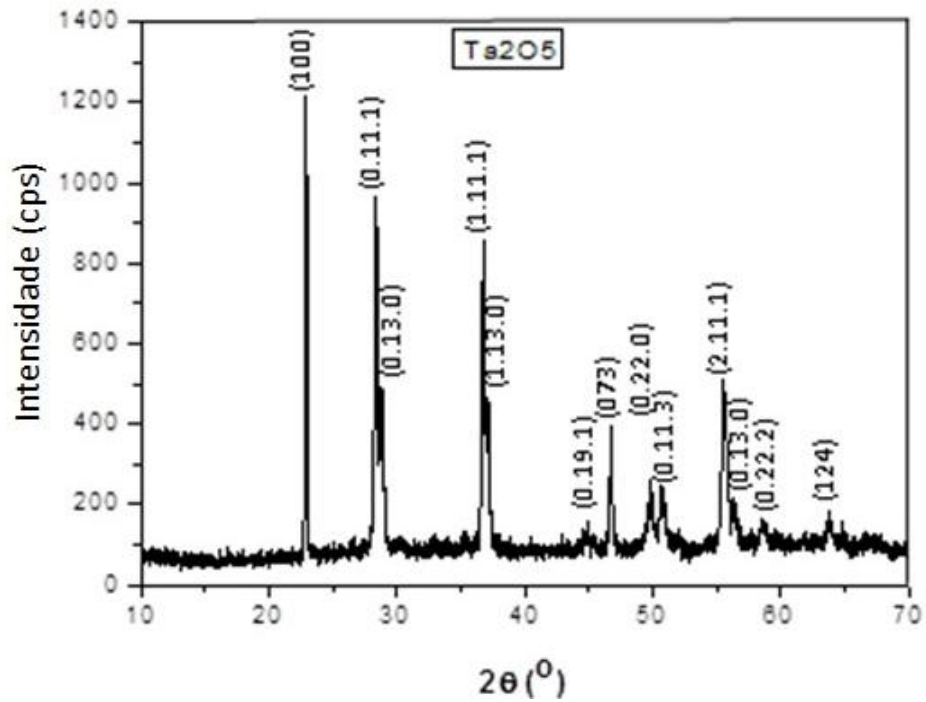
Os difratogramas de raios X (DRX) dos pós comerciais de Al_2O_3 e Ta_2O_5 , assim como dos pós de $95\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (C2) e $50\text{Al}_2\text{O}_3+50\text{Ta}_2\text{O}_5$ (C3) moídos por 600 min, estão apresentados nas Figuras 13 -16. No caso dos pós comerciais, os DRX deixam evidente a maior cristalinidade do Al_2O_3 , quando comparado ao Ta_2O_5 .

Figura 13 - Difratograma de Raios-X (DRX) da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial antes da etapa de moagem.



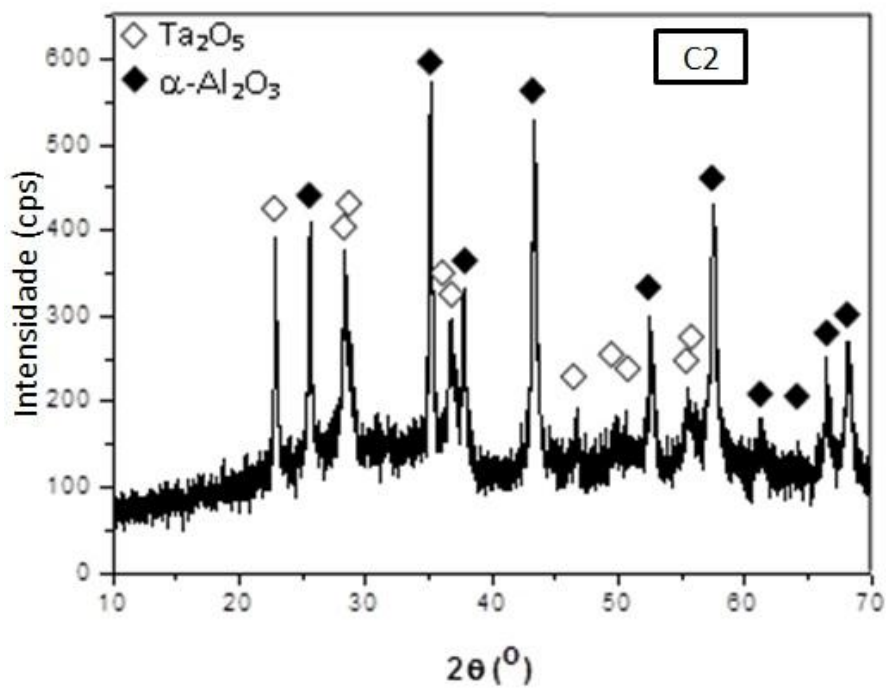
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14 - Difratoograma de Raios-X (DRX) do Ta_2O_5 comercial, não submetido a etapa de moagem.



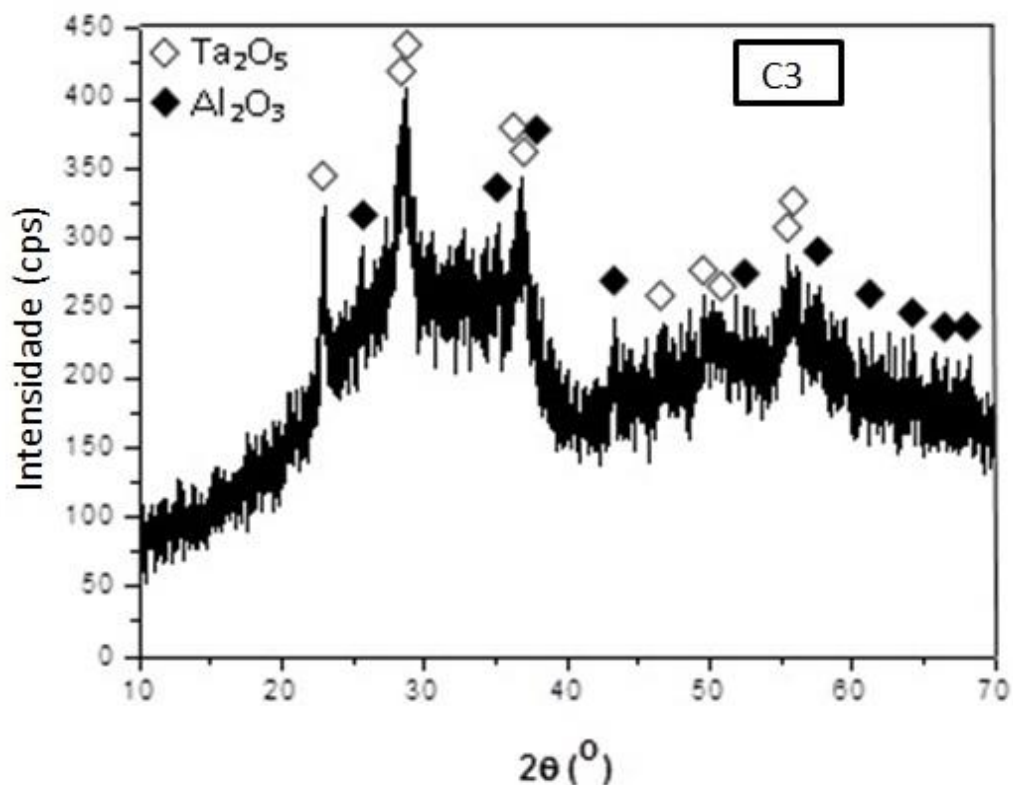
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 15 - Difratoograma de Raios-X para a composição C2 ($95\%Al_2O_3$ $5\%Ta_2O_5$), após moagem durante 600 minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16 - Difratoograma de Raios-X (DRX) para a composição C3 (50%Al₂O₃+50%Ta₂O₅) após moagem durante 600 minutos.



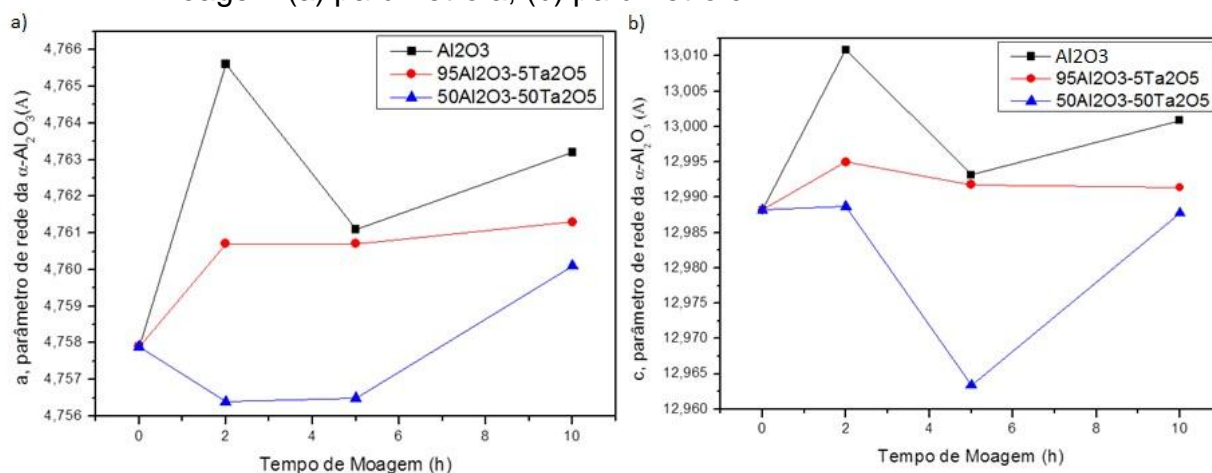
Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados de DRX das amostras C2 e C3 moídas por 600 min indicaram a presença de picos de α -Al₂O₃ e Ta₂O₅. Esses picos se mostraram mais definidos para α -alumina do que para Ta₂O₅ na amostra de C2, como mostrado na Figura 15, devido a menor quantidade de Ta₂O₅, na mistura de pós, quando comparada a C3. Na Figura 16 os picos não se apresentam bem definidos e têm menor intensidade, o que caracteriza uma menor cristalinidade, fato que pode estar relacionado com a formação de nanoestruturas e/ou a formação de uma fase amorfa ao DRX durante moagem de alta energia.

Para entender sobre o efeito da etapa de moagem de alta energia nas modificações estruturais, foram avaliados os parâmetros de rede e os volumes de células das fases α -Al₂O₃ e Ta₂O₅ para as misturas de composição C2 e C3 moídas por diferentes tempos, resultados esses mostrados nas Figuras 17,18 e 19. A α -Al₂O₃ se cristaliza no sistema hexagonal-romboédrico, com parâmetros de rede $a=4,759 \text{ \AA}$ e $c=12,894 \text{ \AA}$. Pode ser notado na Figura 17, que os parâmetros de rede (a e c) da α -Al₂O₃ aumentaram para os pós de Al₂O₃ com o aumento do tempo de moagem, o que pode estar relacionado com possível contaminação proveniente do

vaso e das esferas de moagem, ainda que não tenha sido detectada uma nova fase por DRX. Exceto para os pós de C3 moídos por 600 min, os resultados sugerem que os parâmetros de rede foram reduzidos com o aumento da adição de Ta_2O_5 na mistura de pós reagentes.

Figura 17 - Variação dos parâmetros de rede do Al_2O_3 em função do tempo de moagem (a) parâmetro a, (b) parâmetro c.

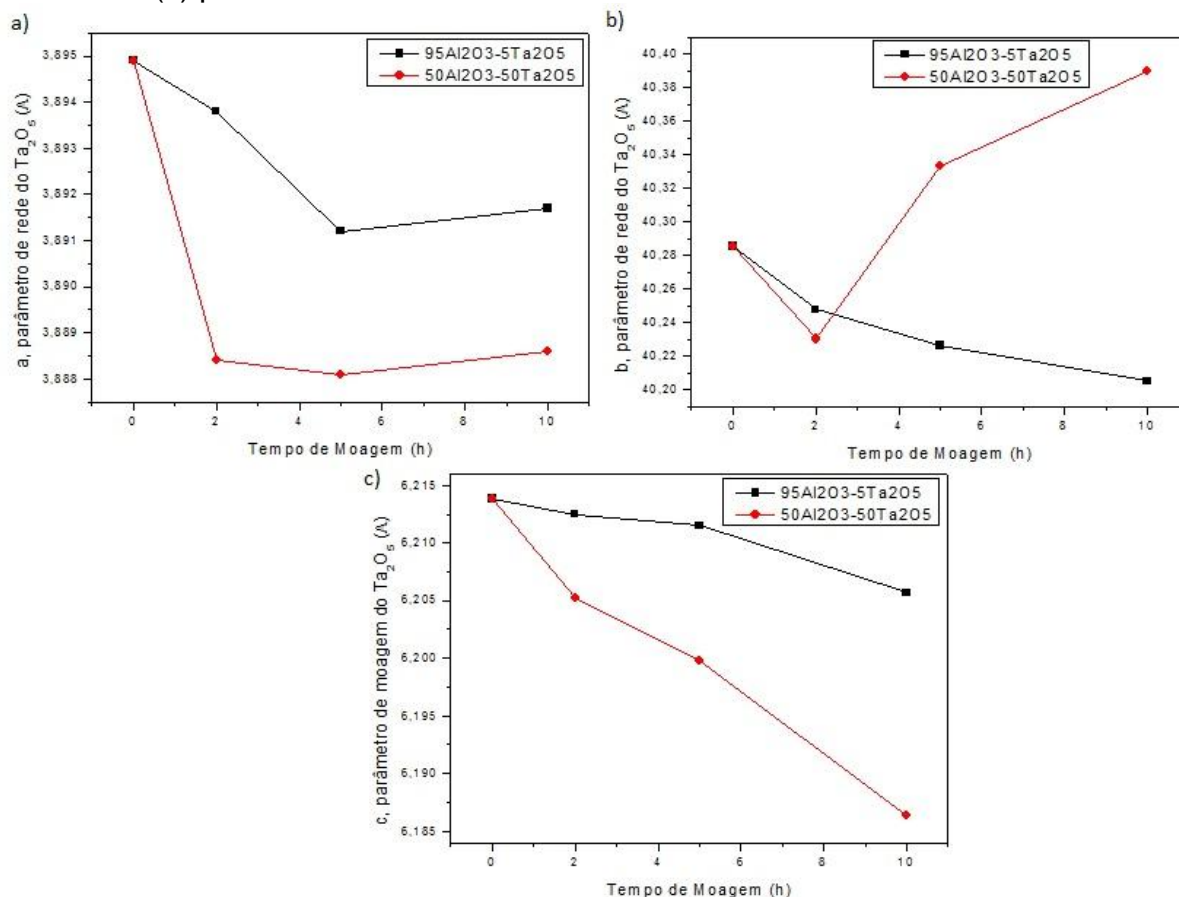


Fonte: Elaborado pela autora.

O pentóxido (V) de tântalo apresenta estrutura cristalina complexa apresentada em duas fases principais: a fase hexagonal (α) e a fase ortorrômbica (β). No sistema ortorrômbico apresenta uma célula unitária de corpo centrado e parâmetros de rede $a=3,888 \text{ \AA}$, $b=40,290 \text{ \AA}$ e $c=6,198 \text{ \AA}$. A Figura 18 mostra o efeito da moagem de alta energia das misturas de pós C2 e C3 nas modificações estruturais do Ta_2O_5 . Pode-se constatar que os parâmetros de rede foram reduzidos com o aumento da quantidade de Ta_2O_5 na mistura de pós reagentes, sugerindo que átomos de alumínio foram dissolvidos na sua estrutura durante o processo de moagem (LIMA, 2012).

Figura 18 - Variação dos parâmetros de rede do Ta_2O_5 em função do tempo de moagem:

- (a) parâmetro a
 (b) parâmetro b
 (c) parâmetro c.



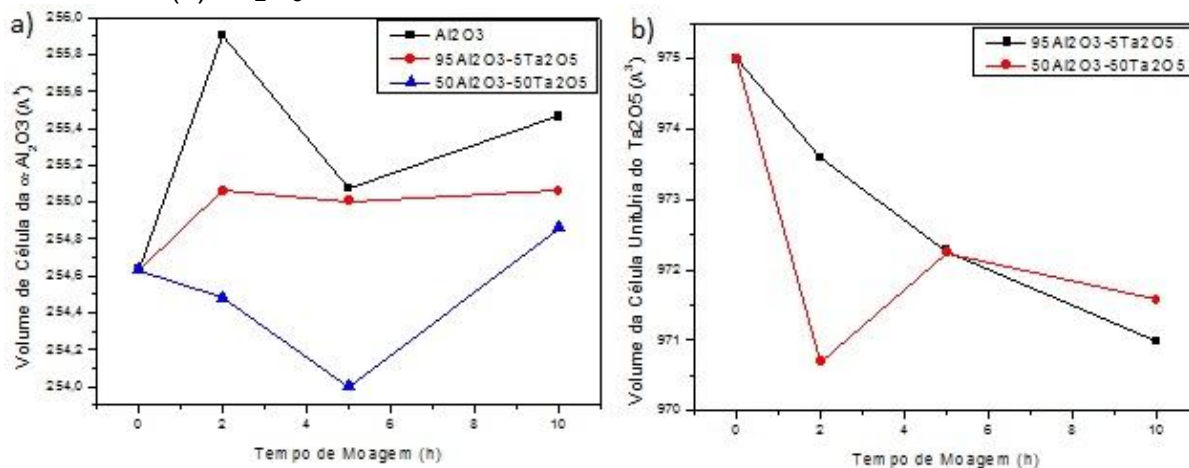
Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 19 mostra o efeito do tempo de moagem no volume da célula unitária do Al_2O_3 e do Ta_2O_5 . Conforme observado para os parâmetros de rede, constatou-se uma tendência de redução do volume da célula do Al_2O_3 com o aumento da quantidade de Ta_2O_5 na mistura de pós reagentes. Uma tendência de redução do volume, quando comparado com aqueles encontrados para os materiais de partida, durante a moagem pode ser consequência da possível dissolução de átomos de alumínio na estrutura do Ta_2O_5 . O aumento da temperatura que ocorre durante a moagem pode contribuir com mecanismos de recuperação e/ou recristalização, esses mecanismos contribuem para a redução parcial de defeitos, consequentemente, na redução da quantidade de átomos de alumínio nessas estruturas metaestáveis, o que possivelmente explica os aumentos dos parâmetros de rede e do volume durante a moagem.

Figura 19 - Variação do volume da célula em função do tempo de moagem:

(a) Al_2O_3 ;

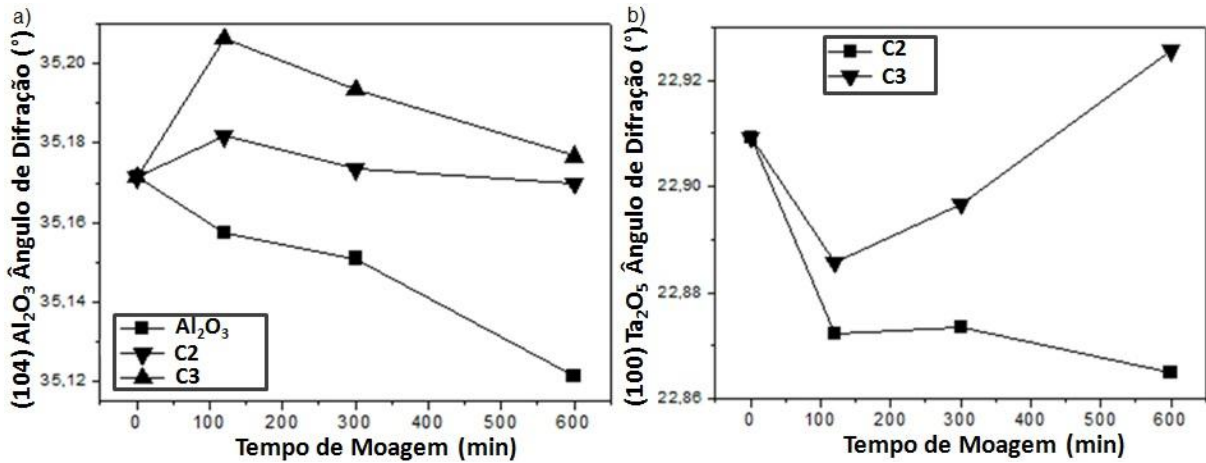
(b) Ta_2O_5 .



Fonte: Elaborado pela autora.

Como consequência da possível dissolução de átomos de Si na estrutura cristalina do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a moagem, o ângulo de difração do seu pico principal (104), Figura 20a, foi continuamente deslocado para a direção de menores ângulos em pós moídos até 600 min. Esse comportamento foi também identificado em pós moídos de C2 e C3, os quais apresentaram um deslocamento mais intenso do pico, para um mesmo tempo de moagem, com o aumento de Ta_2O_5 na mistura de pós reagentes, sugerindo que átomos de tântalo foram também dissolvidos na estrutura cristalina do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. No caso do ângulo de difração (100), Figura 20b, do Ta_2O_5 , notou-se um comportamento similar, ou seja, quanto maior o teor de Al_2O_3 maior o deslocamento do pico, sugerindo que uma maior quantidade de átomos de alumínio é dissolvida na estrutura cristalina do Ta_2O_5 . Todavia, não se pode esquecer que átomos contaminantes podem também estar ocupando sítios substitucionais e intersticiais na sua estrutura.

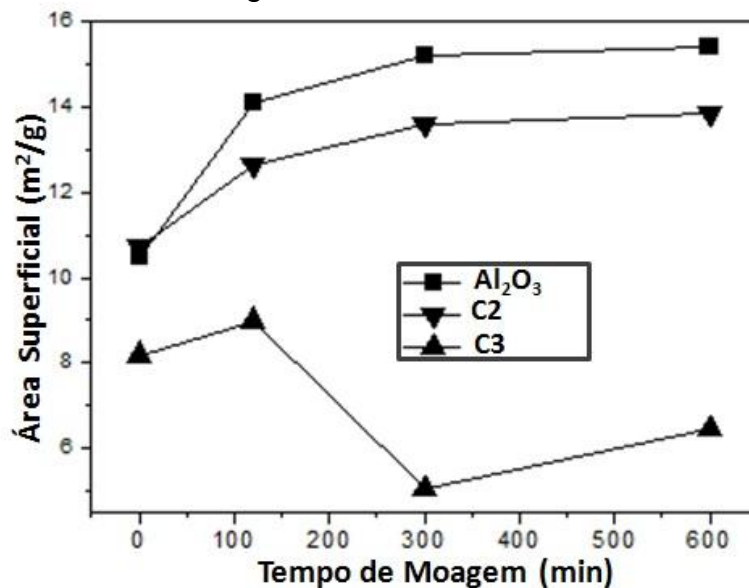
Figura 20 - Variação do ângulo de difração em função do tempo de moagem para Al_2O_3 (C1) e para as misturas 95% Al_2O_3 +5% Ta_2O_5 (C2) e 50% Al_2O_3 +50% Ta_2O_5 (C3).



Fonte: Elaborado pela autora.

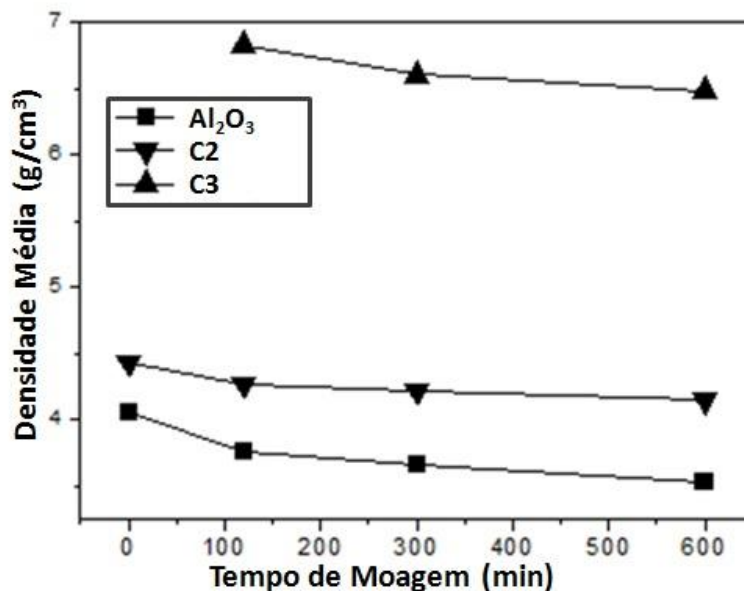
É de amplo conhecimento que a área superficial específica é muito dependente do tamanho e da forma da partícula. A Figura 21 mostra uma leve tendência de aumento da área superficial com o tempo de moagem, exceto para a composição C3, que não apresentou um comportamento constante. A área superficial aumentou em função do tempo de moagem de alta energia, devido a redução do tamanho das partículas dos óxidos precursores.

Figura 21 - Área superficial dos pós em função do tempo de moagem.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 22 - Densidade real dos pós em função do tempo de moagem obtida pelo emprego da picnometria a He.

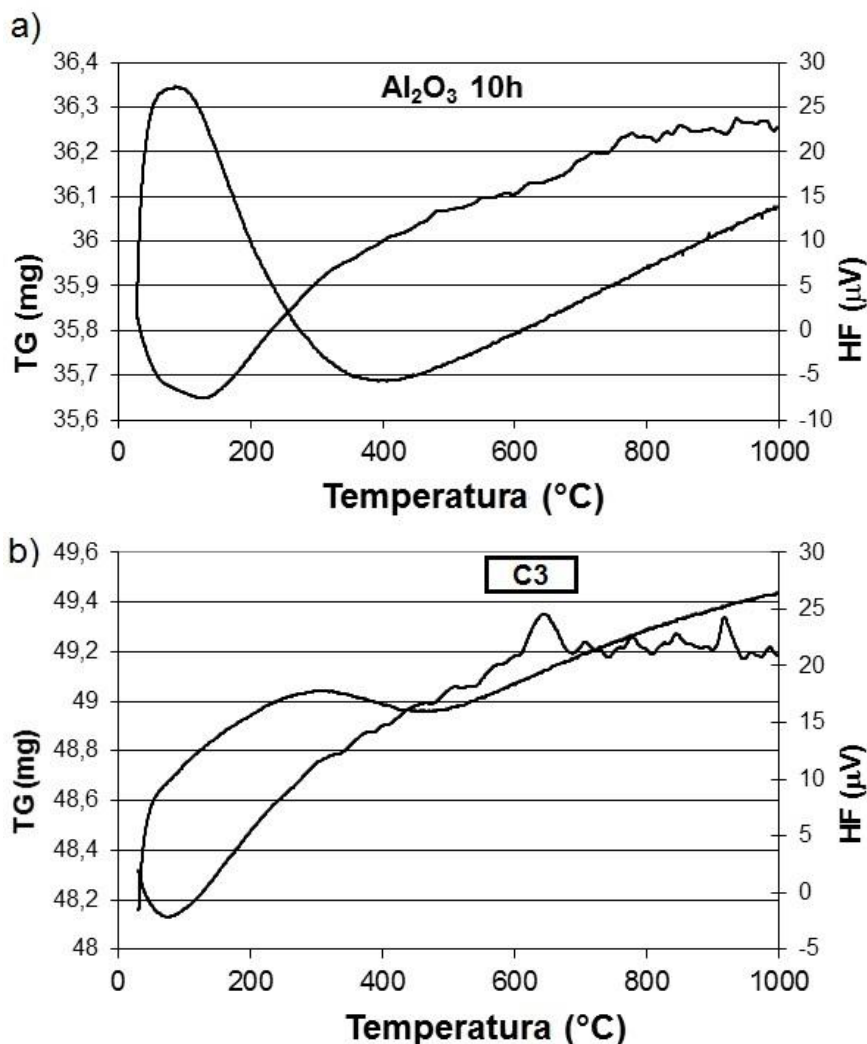


Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 22 mostra o efeito do tempo de moagem na densidade média das partículas de pós de Al₂O₃ (C1), 95Al₂O₃+5Ta₂O₅ (C2) e 50Al₂O₃+50Ta₂O₅ (C3). A densidade real do α-Al₂O₃ é de 3,99 g/cm³, e para C2 e C3, caso não ocorresse nenhuma mudança de fase pela regra das fases, ter-se-ia 4,19 g/cm³ e 6,09 g/cm³, respectivamente. Para todos os casos, os resultados obtidos com auxílio da técnica indicaram que a densidade sofreu uma pequena redução com o aumento do tempo de moagem, indicando que poros oclusos foram gerados durante a moagem ou a formação de uma nova fase.

As curvas de DSC/TG obtidas durante o aquecimento das amostras C1 e C3 moídas por 600 min estão mostradas na Figura 23. Comparando-se a composição e o comportamento da alumina pura, não se observa mudanças significativas. Contudo, pode ser notada a presença de pequenos picos entre 600 e 1000°C, sugerindo que os mesmos podem estar relacionados com a formação do composto AlTaO₄. Não se observou uma variação de massa significativa durante o aquecimento dessas amostras até 1000°C.

Figura 23 - Termogravimetria (DSC/ TG) da Al_2O_3 (C1) e da mistura $50\%\text{Al}_2\text{O}_3+50\%\text{Ta}_2\text{O}_5$, após 600 minutos.

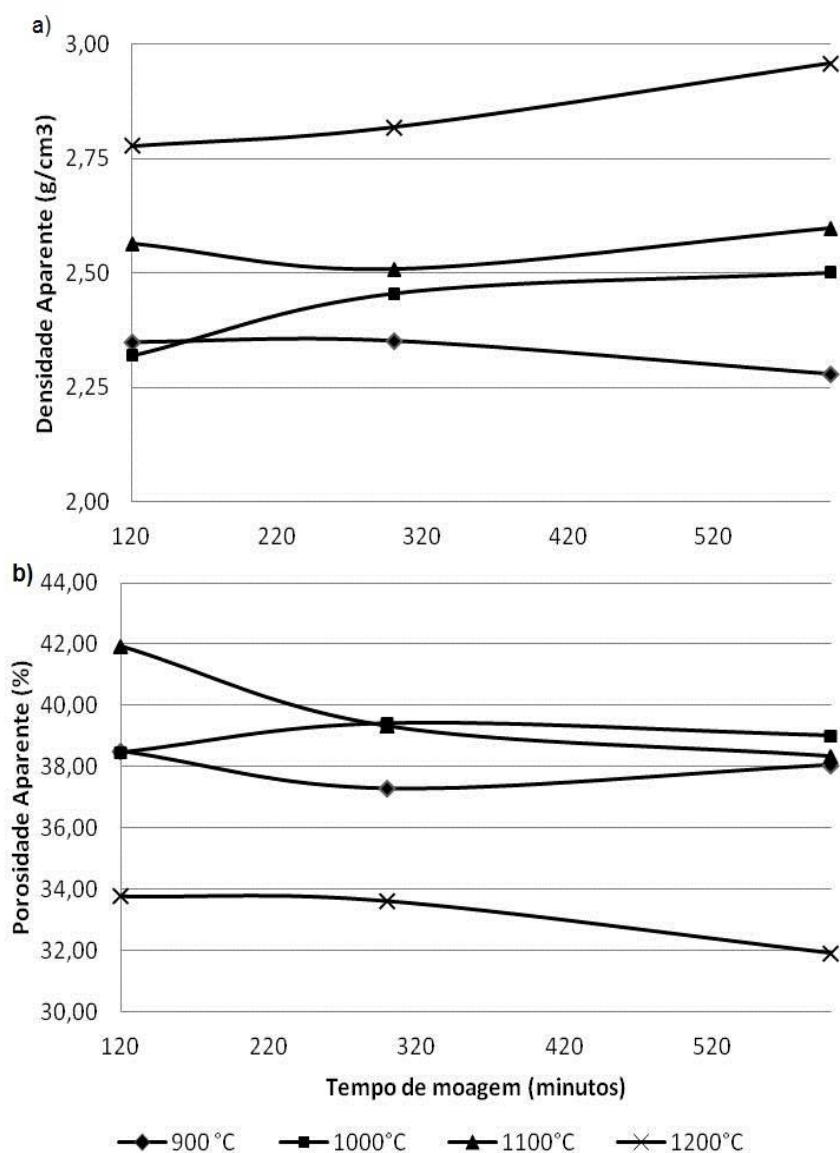


Fonte: Elaborado pela autora.

Após a sinterização das pastilhas pôde-se avaliar as propriedades físicas relativas às mudanças esperadas no processo, embora, em função da pouca quantidade disponível de cada material, não foi possível determinar o desvio padrão dessas propriedades. Todavia, a rota utilizada para a preparação das misturas de pós é amplamente conhecida pela capacidade de obter materiais com superior homogeneidade química e estrutural, quando comparado com outras rotas convencionais de produção de materiais cerâmicos, o que torna esses resultados representativos.

As densidade e porosidade aparentes determinadas pelo método de Arquimedes, em função do tempo de moagem podem ser visualizadas nas Figuras 24, 25 e 26, para as diferentes composições.

Figura 24 - Densidade (a) e Porosidade (b) aparentes em função do tempo de moagem, para a amostra C1 (100%Al₂O₃) sinterizada a 900, 1000, 1110 e 1200°C.



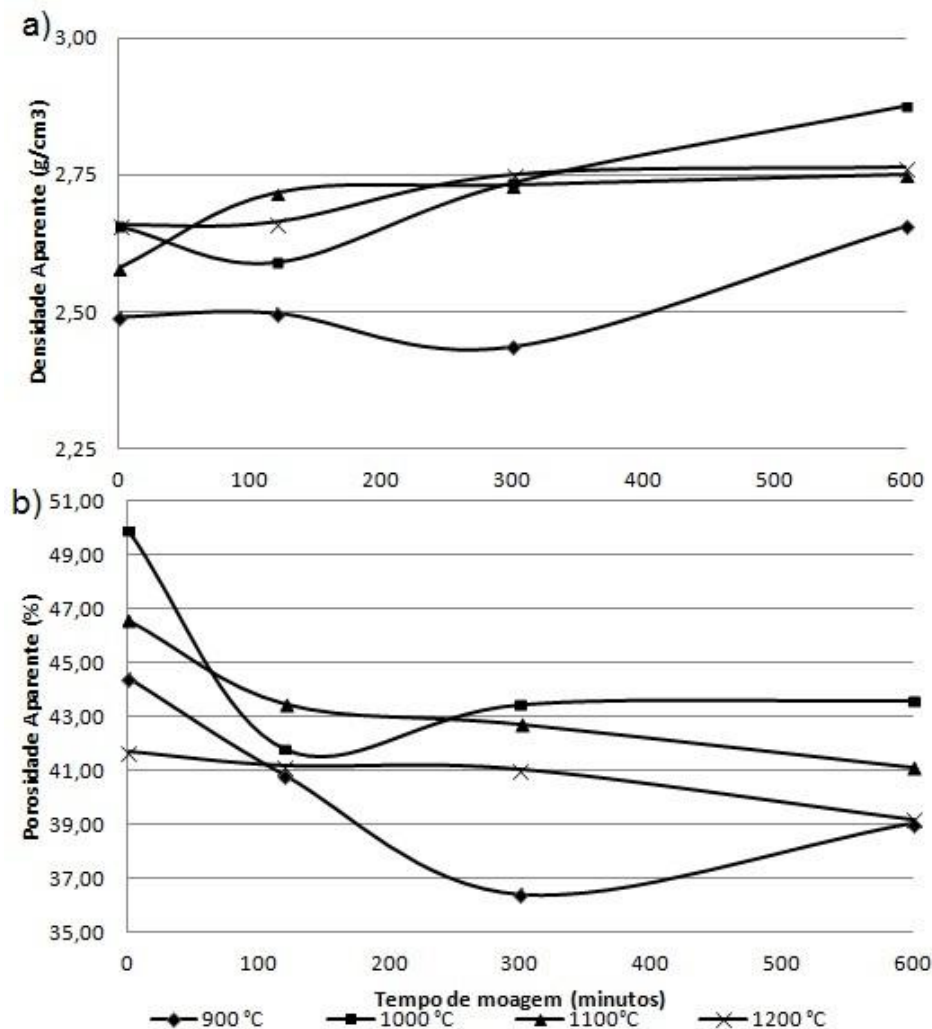
Fonte: Elaborado pela autora.

É de amplo conhecimento que a sinterização é um processo de densificação, e, conseqüentemente, um aumento na densidade aparente para as pastilhas que passaram por um tratamento térmico. Valores de densidades discrepantes podem indicar mudanças nas fases, na composição química ou na porosidade do material. Em geral, quanto maior a temperatura de sinterização maior a densidade da pastilha, dependendo do sistema e dos processos envolvidos. O tempo de moagem é uma variável importante que influencia em diversas características finais da

pastilha e também no resultado da densificação. Como regra geral, um maior tempo de moagem produz partículas mais finas, mas não necessariamente uma distribuição granulométrica otimizada para a prensagem e sinterização.

No caso da composição C1, para 1000 e 1200 °C maiores tempos resultaram em maiores densidades, o que demonstra que a distribuição granulométrica obtida pode ter facilitado o processo e que os volumes vazios entre partículas e dos poros foram significativamente preenchidos no decorrer do processo. O mesmo não ocorre para as outras temperaturas, principalmente para 900 °C, que mostra redução da densidade em função do tempo de moagem, o que pode indicar também que a sinterização não ocorreu de forma efetiva nessa temperatura não eliminando os vazios. Este fato pode estar relacionado com dificuldades para a compactação dessas amostras. É importante ressaltar que para a aplicação de interesse não é importante uma alta densidade, o que justifica temperaturas de sinterização relativamente baixas (quando se considera a temperatura de fusão do material).

Figura 25 - Densidade (a) e Porosidade (b) aparentes em função do tempo de moagem para a amostra C2 (95%Al₂O₃+ 5%Ta₂O₅) sinterizada a 900, 1000, 1110 e 1200°C.



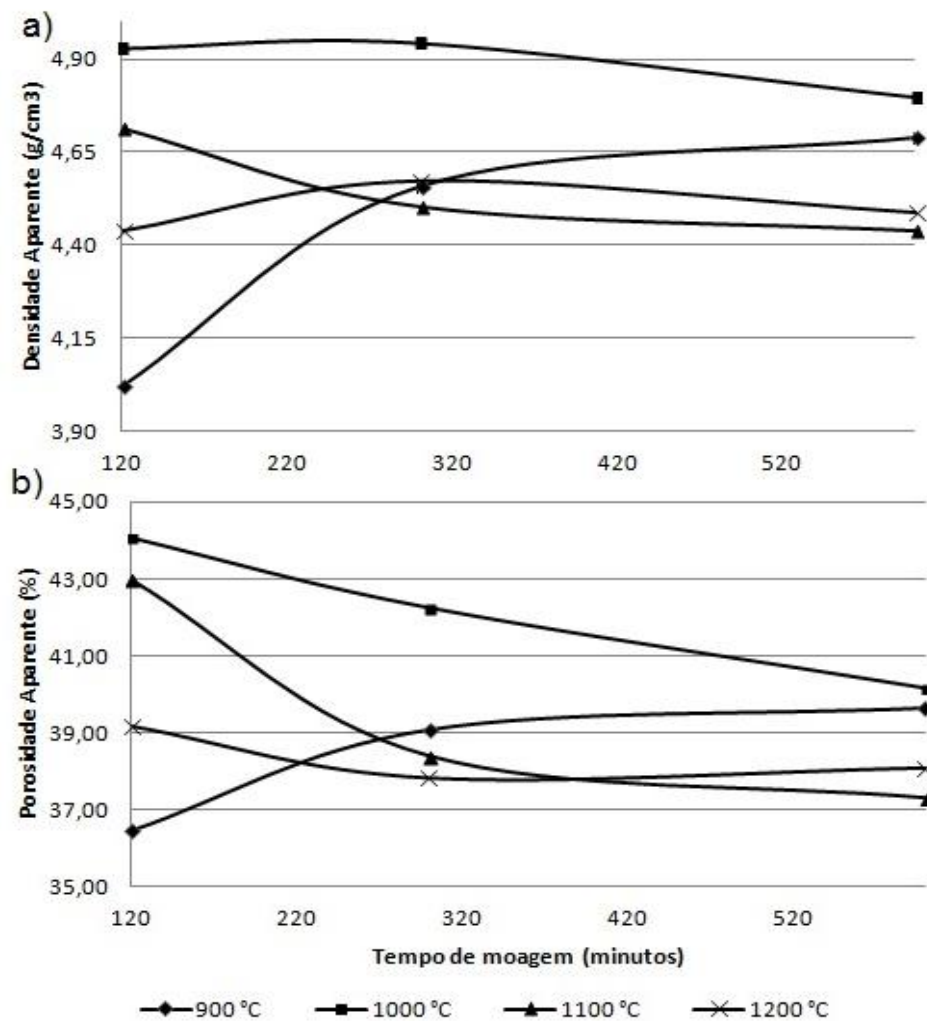
Fonte: Elaborado pela autora.

A porosidade aparente pode ser estimada baseada nos dados do método de Arquimedes, ela considera os poros interconectados abertos, ou seja, os que podem ser acessados pela água (ou outro líquido a ser utilizado), determinando também a permeabilidade.

Com o aumento da densidade a 1200°C para C1, ocorre uma redução da porosidade, como esperado (Figura 24). Em 1100°C, a porosidade diminui com o tempo de moagem, mas apresenta valores maiores que para 900°C, quando se esperava que fosse maior apenas que os valores para 1200°C, devido a eliminação dos poros no processo de sinterização. Para as composições C1 e C2, Figuras 24 e

25, respectivamente, os valores de densidade aparente foram semelhantes e não superiores a 3 g/cm^3 , e inferiores a $3,98 \text{ g/cm}^3$ da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a $4,19 \text{ g/cm}^3$, valor esperado para a mistura C2. A presença de impurezas, fatores inerentes na etapa de prensagem e, para C2, a possível formação de uma nova fase, podem ser a causa das alterações dessas propriedades (HARNEIT; MÜLLER-BUSCHBAUM, 1991; REED, 1995; PERRY, 1995).

Figura 26 - Densidade (a) e Porosidade (b) aparentes em função do tempo de moagem para a amostra C3 ($50\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%\text{Ta}_2\text{O}_5$) sinterizada a 900, 1000, 1110 e 1200°C.



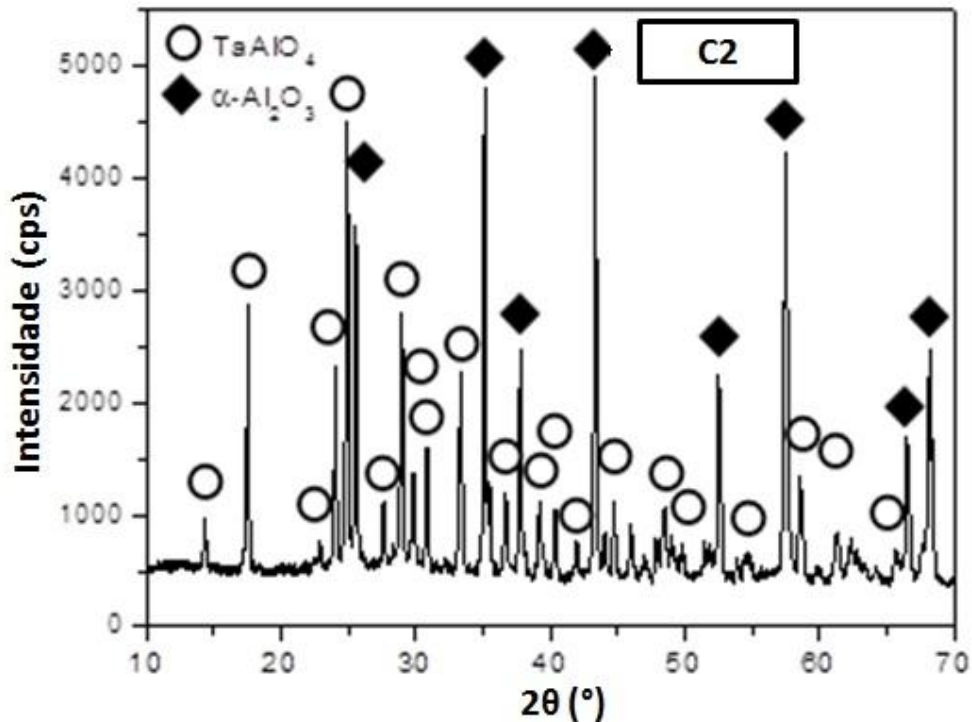
Fonte: Elaborado pela autora.

Para C3 as densidades tiveram valores mais elevados, conforme esperado, pela maior porcentagem de Ta_2O_5 , mas ainda menores que a densidade teórica de $6,09 \text{ g/cm}^3$ caso não houvesse a formação do óxido bimetálico, caso ocorresse a transformação total na fase AlTaO_4 o valor seria próximo a $6,42 \text{ g/cm}^3$.

A ausência de tendências claras nos gráficos das composições C2 e C3 pode ser justificada por defeitos criados nas peças durante a prensagem e retirada da peça do molde, assim como a formação de novas fases e as impurezas não identificadas nos pós de partida ou mesmo, acrescentadas ao longo do processamento das amostras.

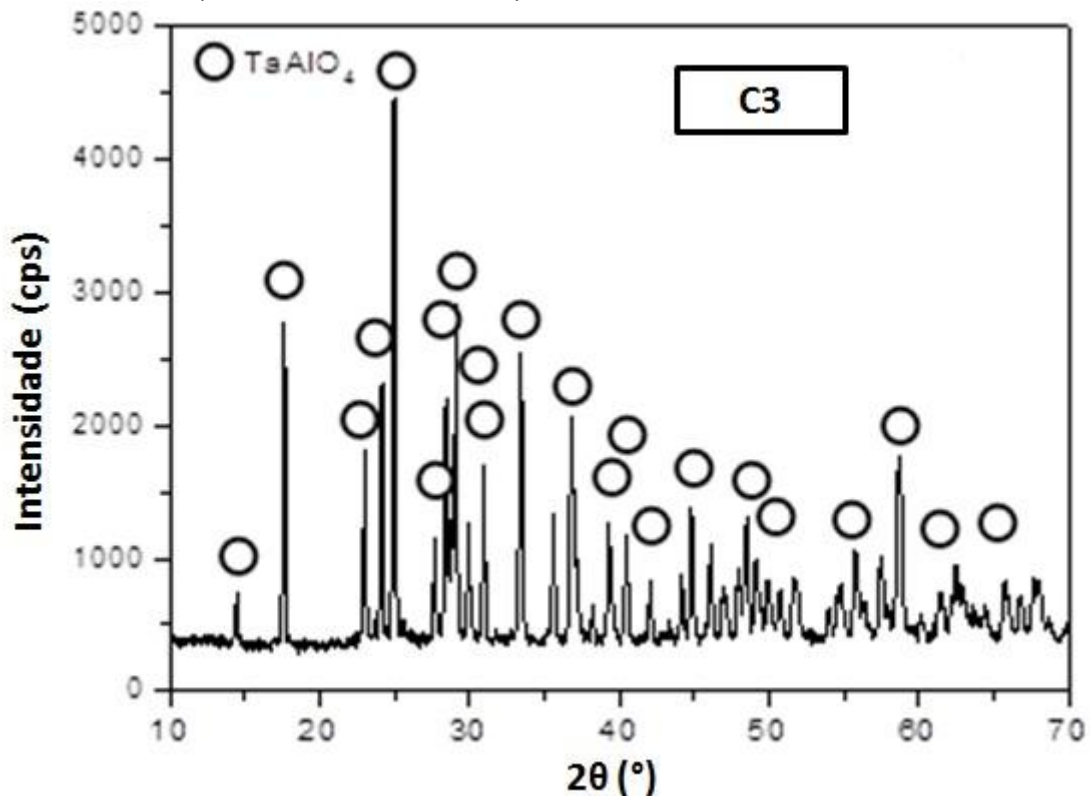
As Figuras 27 e 28 mostram os resultados de DRX das pastilhas processadas por 600 minutos, de composições C2 e C3, e sinterizadas por 240 minutos a 1200°C.

Figura 27 - Difratoograma de Raios-X (DRX) dos pós obtidos das pastilhas sinterizadas a 1200°C, durante 240 minutos, para a composição C2 (95%Al₂O₃+5%Ta₂O₅).



Fonte: Elaborado pela autora.

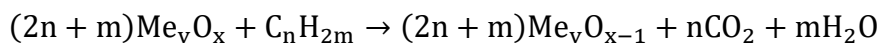
Figura 28 - Difratoograma de Raios-X (DRX) dos pós obtidos das pastilhas sinterizadas a 1200°C, durante 240 minutos, para a composição C3 (50%Al₂O₃+50%Ta₂O₅).



Fonte: Elaborado pela autora.

Nos difratogramas a α -alumina foi indexada juntamente com a fase AlTaO_4 após a sinterização. Para as misturas de pós C2 e C3, foi observada apenas picos da fase AlTaO_4 . No trabalho de Tonello (2013), apesar de diferentes objetivos e compostos também se observou a formação de AlTaO_4 em misturas desses óxidos.

A termogravimetria operando em ciclos redox forneceu a avaliação dos materiais como transportadores de oxigênio em reatores de geração de energia. Os materiais utilizados como transportadores de oxigênio apresentam uma queda de massa quando na presença do metano, indicando uma redução total ou parcial do óxido e o combustível oxidado, conforme a Equação 1, apresentada:



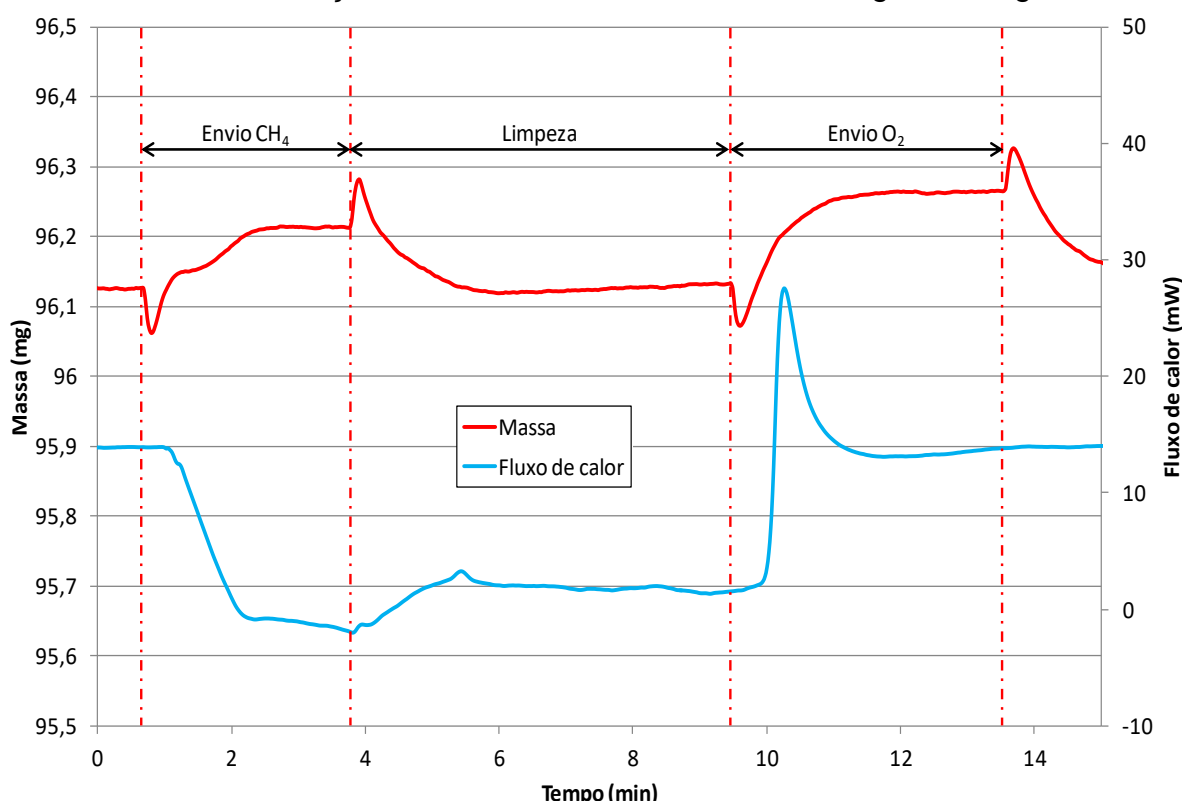
Como já citado anteriormente, a reação do metano com o óxido pode ocasionar a sua parcial ou completa, sendo que a primeira conduz geralmente ao regime de combustão (CLC) e a segunda ao regime de reforma (CLR).

Com a oxidação do metano podem ser formados CO_2 e H_2O , ou CO e H_2 . Com a exposição a uma atmosfera rica em oxigênio (após a etapa de limpeza com a

passagem de um fluxo gás inerte), espera-se obter um aumento de massa como resultado da reoxidação do material, esse fato também foi representado pela Equação 2 da seção 3 do trabalho.

A Figura 29 apresenta um dos ciclos efetuados para a amostra de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$, resultado semelhante foi obtido com a amostra $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Figura 29 - Ciclo redox para a composição C2 ($95\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{5}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$) realizados em termobalança, a $950\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de metano, oxigênio e argônio.



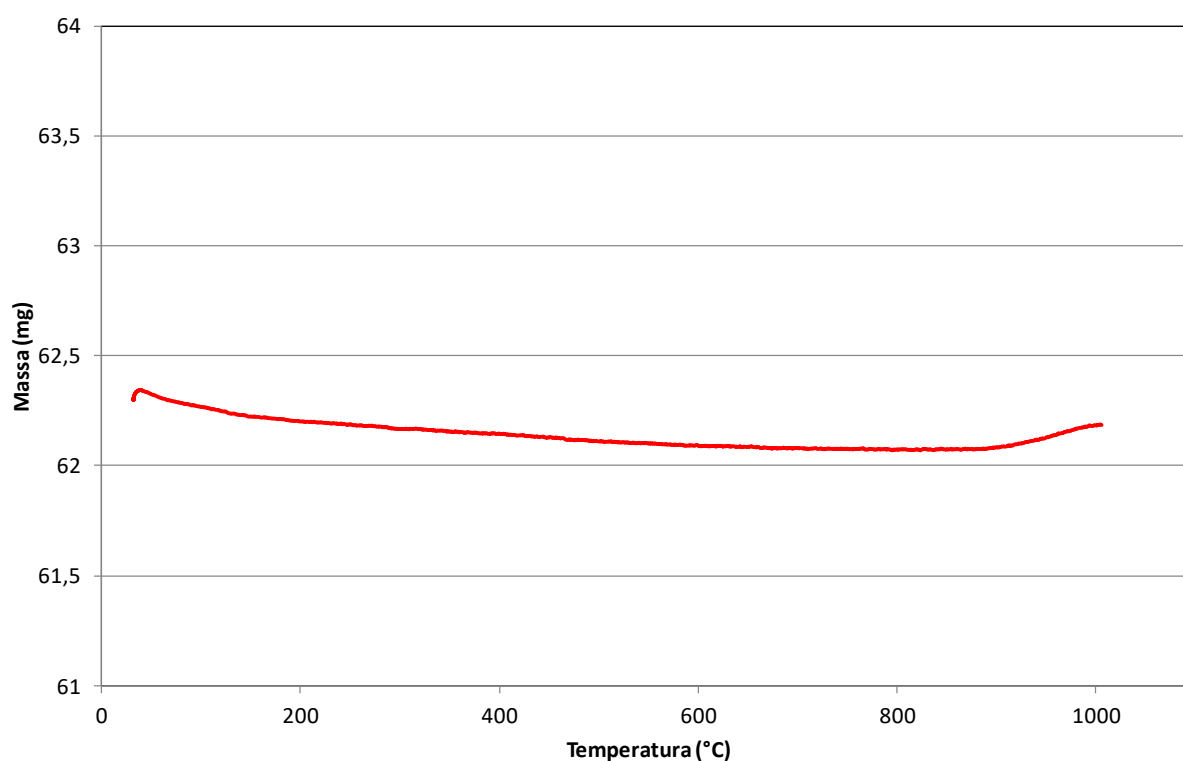
Fonte: Elaborado pela autora.

Durante a análise foram observadas pequenas variações na massa e no fluxo de calor quando as amostras foram submetidas ao ciclo. Essas variações, entretanto, podem estar relacionadas a situações intrínsecas ao processo de avaliação como o empuxo sobre a balança e a variação da condutividade térmica dos gases, no caso do fluxo de calor. Além disto, não se observa maiores variações em relação ao material de partida o que indica que a sua baixa reatividade frente ao combustível empregado (metano) a temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$, o que nessas condições inviabiliza sua aplicação nos processos CLC e/ou CLR.

A análise de decomposição térmica pode ser tomada como forma de corroborar o resultado anterior. O resultado apresentado na Figura 30, mostra uma

pequena perda de massa até uma temperatura aproximada de 850 °C, que pode ser atribuída a eliminação de água devido ao aumento de temperatura. Logo após (880°C), ocorre um pequeno aumento de massa, o que pode indicar uma decomposição térmica do metano, com a deposição de carbono na superfície da amostra e liberação de H₂ na corrente gasosa. Não foi observada nenhuma indicação de redução do material pelo contato com o metano, confirmando a baixa reatividade do óxido frente a esse combustível, o que inviabiliza, com as características apresentadas, o seu uso em reatores com recirculação química (CLC e/ou CLR).

Figura 30 - Termogravimetria da amostra de composição C2 (95%Al₂O₃5%Ta₂O₅), sob fluxo de CH₄/Ar até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Elaborado pela autora.

6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do trabalho possibilitou um conhecimento maior sobre o comportamento de misturas dos óxidos de Al_2O_3 e Ta_2O_5 , visto a escassez de dados na literatura sobre esses óxidos, e pode-se concluir que:

a) apenas picos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ta_2O_5 foram identificados após a etapa de moagem de alta energia;

b) estruturas metaestáveis foram provavelmente formadas durante a moagem de alta energia. Uma das possíveis causas é a dissolução de átomos de Si e Al na estrutura do composto obtido a partir das misturas dos óxidos de Al_2O_3 e Ta_2O_5 por moagem de alta energia;

c) apesar da tendência da formação de poros durante a moagem de alta energia, os materiais analisados nesse trabalho apresentaram baixos valores de área superficial;

d) o composto AlTaO_4 e o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlTaO}_4$ foram formados durante a etapa de sinterização das misturas de pós moídos de $50\text{Al}_2\text{O}_3+50\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $95\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{Ta}_2\text{O}_5$, respectivamente;

e) as cerâmicas de $50\text{Al}_2\text{O}_3+50\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $95\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{Ta}_2\text{O}_5$, moídas e sinterizadas, indicaram baixa reatividade quando exposto aos ciclos de redução e oxidação, o que pode estar relacionado aos baixos valores de área superficial e/ou baixa reatividade química do composto AlTaO_4 , ou dos óxidos, frente ao combustível metano, nas condições reacionais empregadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados encontrados, seguem as seguintes sugestões para trabalhos futuros, visando aumentar a área específica e a reatividade dos materiais como transportadores de oxigênio em reatores com circulação química:

a) variar os parâmetros de moagem como, por exemplo, a velocidade de moagem, relação de massas esferas/pós e o material do vaso e das esferas de moagem, evitando possíveis contaminações e oferecendo condições mais variadas para estudo;

b) avaliar as características redox de materiais moídos, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$, sem a presença do composto AlTaO_4 ;

c) realizar experimentos de moagem usando aditivos, para obter pastilhas dimensionalmente mais estáveis e evitando defeitos na pastilha, além de outros experimentos adicionando aditivos somente na etapa de sinterização para favorecer a variável área específica;

d) utilizar técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e sedigrafia a laser para a determinação dos tamanhos médios das partículas entre outras características que poderiam contribuir para o melhor entendimento dos resultados obtidos;

e) variar a pressão de compactação uniaxial e as temperaturas/tempos usados para a sinterização das amostras, sob novas condições de processamento por moagem de alta energia.

Assim, esses novos experimentos poderão verificar se o baixo desempenho observado no presente estudo está relacionado com os pequenos valores de área superficial e/ou com a baixa reatividade dos materiais nesses processos de oxirredução.

REFERÊNCIAS

- ABAD, A. et al.. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, Zaragoza, Spain, v. 62, p. 533–549, 2007.
- ADANEZ, J. et al.. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. **Progress Energy and Combustion Science**, Zaragoza, Spain, v. 38, p. 215–282, 2012.
- AMORÓS, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte V: Descrição da etapa de prensagem. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 26-32, maio/jun. 2001.
- ASKELAND, D. R; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALÁZ, P. **Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering**. Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- BALLERINI, B. S. de. **Síntese e caracterização de catalisadores $Vox/Nb_2O_5/Al_2O_3$ para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares**. 2008. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.
- BARBOSA, R. D. et al.. Novos transportadores de $AlNb_4/\theta-Al_2O_3$ seletivos a H_2 na geração de energia limpa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Blucher, 2015. p. 10841-10848.
- BARBOSA, R. D. et al.. Óxidos de níquel suportados em alumina como transportadores de oxigênio em processos de combustão e reforma com recirculação química. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CO_2 NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS, 3, 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2015, p.01-09.
- BRITO, R. A. et al. Quantitative analysis of phases formed in the aluminothermic reduction of Ta_2O_5 by plasma. **Journal of alloys and compounds**, v. 464, p. 122-126, 2008.
- CABRAL, R. F. et al.. Síntese e caracterização do compósito Al_2O_3 -YAG e do Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 aditivados com Nb_2O_5 . **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, p. 14-19, 2013.
- CAMPOS, C. E. M. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica**. 2005. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Física, Universidade Federal de Santa

Catarina, Florianópolis, Brasil, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102962/211685.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 set. 2014.

CARREÑO, N. L. V. et al.. The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 86, n. 185, 2002.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2002. v.1.

CHEN, Y.; WACHS, I. E. Tantalum oxide-supported metal oxide (Re₂O₇, CrO₃, MoO₃, WO₃, V₂O₅, and Nb₂O₅) catalysts: synthesis, Raman characterization and chemically probed by methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, Bethlehem, v. 217, p. 468-477, 2003.

CIMPEANU, V. et al.. Selective oxidation of a pyrimidine thioether using supported tantalum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 235, p. 184-194, 2005.

COSTA, I. V. **Análise do potencial técnico do seqüestro geológico de CO₂ no setor petróleo no Brasil**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CROOKS, D. R. M. et al.. Experimental measurements of mechanical dissipation associated with dielectric coatings formed using SiO₂, Ta₂O₅ and Al₂O₃. **Classical and Quantum Gravity**, UK, v. 23, n. 15, p. 4953-4965, 2006.

DONALDSON, D.; RAAHAUGE, B. Eds. **Essential readings in light metals: Alumina and Bauxite**; vol. 1. Hoboken: Wiley, 2013.

DÖRRE, E.; HÜBNER, H. **Alumina: processing, properties, and applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials**. New York: William Andrew, 2001.

FAJARDO, H. V. **Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO₂ e MgO**. 2004. 100f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88191/244734.pdf?sequence=1>>. Acesso em 18 set 2014.

HARNEIT, O; MÜLLER-BUSCHBAUM, H. AlTaO₄ mit AlNbO₄-Struktur. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Deutschland, v. 596, p. 107–110, 1991.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

JIANG, S. et al.. One-step sol-gel preparation and enhanced photocatalytic activity of porous polyoxometalate-tantalum pentoxide nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, China, v. 308, p. 208-215, 2007.

JIMÉNEZ-MORALES, I. et al.. Methanolysis of sunflower oil catalyzed by acidic Ta₂O₅ supported on SBA-15. **Applied Catalysis A**, Málaga, v. 405, p. 93-100, 2011.

KANG, S.-J.L. **Sintering: densification, in grain growth and microstructure**. Oxford: Elsevier, 2005.

KAWACHI, E. Y. et al.. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, Campinas, v. 23, p. 518-522, 2000.

KITANO, T. et al.. Generation of Brønsted acid sites on Al₂O₃-supported Ta₂O₅ calcined at high temperatures. **Catalysis Today**, Japan, v. 192, p. 189-196, 2012.

KONG, L. B. Mullite phase formation and reaction sequences with the presence of pentoxides. **Journal of Alloys and Compounds**, Singapore, v. 351, p. 264-272, 2003.

LAMBERT, A.; BRIAULT, P.; COMTE, E. Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion. **Energy Procedia**, Solaize, v. 4, p. 318-323, 2011.

LIMA, K. de O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de SiO₂-Ta₂O₅**. 2012. 130f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2012. Disponível em < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-21092012-152050/en.php>>. Acesso em: 9 dez. de 2014.

MACEDO, M. I. F. **Síntese de alumina por processo sol-gel: cinética e morfologia**. 1999. 88f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. 2008. 94f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MATOS, S. de J. **Síntese de cerâmicas porosas de Al₂O₃ e sua aplicação como microcavidades ópticas**. 2013. 68f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.

NASCIMENTO, S. F. do. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃**. 2005. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

NOWAK, I. e ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OHGI, Y. et al.. Oxygen reduction reaction on tantalum oxide-based catalysts prepared from TaC and TaN. **Electrochimica Acta**. Japan, v. 68, p. 192-197, 2012.

PERRY, D. L. (Ed). **Handbook of inorganic compounds**. Boca Raton, FLC: CRC, 1995.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

REIMANIS, I. **Niobium oxide-metal based seals for high temperature applications**. Colorado School of Mines, Department of Metallurgical and Materials Engineering, USA, 2006.

RUSSELL, B. **Mortals and others: Bertrand Russell's American Essays, 1931–1935**, London: Routledge, 1998.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas**. 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007. Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137467217/Biodiesel%20Cat%20Het.pdf>>. Acesso em: 9 out. 2014.

SANTOS, C. et al.. Properties of Y-TZP/Al₂O₃ ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling. **Materials Science & Engineering. A**, Structural Materials: properties, microstructure and processing, v. 502, p. 6-12, 2009.

SANTOS, P. H. L. N. A. et al.. 35%NiO/ α -Al₂O₃ oxygen carrier for Chemical-Looping Combustion process: H₂O addition influence. In: INTERNATIONAL IUPAC CONFERENCE ON GREEN CHEMISTRY, 4, 2012, Foz do Iguaçu. **Anais...Foz do Iguaçu: IUPAC**, 2012.

SOUSA, R. M. F. de; SILVA, T. A. R. da; ALMEIDA, J. C.; GUERRA, W. Tântalo: breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación química**, Mexico, v. 24, p. 343-346, 2013.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, **Progress in Materials Science**, USA, v. 46, p. 01-184, 2001.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, Japan, v. 78, p. 65-77, 2003.

TONELLO, K. P. dos S. **Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC, para aplicação em ferramentas de corte**. 2013. 109f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29052013-092205/en.php>>. Acesso em: 19 set. 2014.

TORRES, C.S; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Matéria**, Rio de Janeiro, vol. 15, n. 1, p. 88-95, 2010.

TRINDADE, W. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia**. 2012. 195f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

USHIKUBO, T.; WADA, K. Preparation, characterization, and catalytic activities of silica-supported tantalum oxide for the vapor phase decomposition of methyl tert-butyl ether. **Applied Catalysis A: General**, Yokohama, v. 124, p.19-31, 1995.

XU, L. et al.. Simultaneous esterification and transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by mesoporous Ta₂O₅/SiO₂-[H₃PW₁₂O₄₀/R] (R = Me or Ph) hybrid catalysts. **Green Chemistry**, v.11, n.3, p. 314-317, 2009.

XU, L. et al.. Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, China, v. 9, p.1607–1611, 2008.

ZAFAR, Q.; MATTISSON, T.; GEVERT, B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. **Energy & Fuels**, Göteborg, v. 20, n. 1, p. 34-44, 2006.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts – the state of the art. **Catalysis Today**, Poznan, v. 78, p. 47-64, 2003.

ZUEV, M. G. Subsolidus phase relations in the Al₂O₃-Li₂O-Ta₂O₅ (Nb₂O₅) systems. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Tortola, v. 52, p. 424-426, 2007.