

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – ICT
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

GABRIEL HENRIQUE DA CRUZ FARIA

**ESTUDO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DE TRATAMENTO TÉRMICO DE
CERÂMICAS DOS SISTEMAS À BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$**

Poços de Caldas/MG

2016

GABRIEL HENRIQUE DA CRUZ FARIA

**ESTUDO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DE TRATAMENTO TÉRMICO DE
CERÂMICAS DOS SISTEMAS À BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$**

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, *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. Orientador: Alfeu Saraiva Ramos

Poços de Caldas/MG

2016

F224e Faria, Gabriel Henrique da Cruz.

Estudo de moagem de alta energia e de tratamento térmico de cerâmicas dos sistemas à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ / Gabriel Henrique da Cruz Faria. – Poços de Caldas, 2016.

107 f. –

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.
Bibliografia.

1. Alumina. 2. Nióbio. 3. Tântalo. 4. Moagem de alta energia. 5. Nanotecnologia. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD: 620.11

GABRIEL HENRIQUE DA CRUZ FARIA

ESTUDO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DE TRATAMENTO TÉRMICO DE
CERÂMICAS DOS SISTEMAS À BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$

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: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 15 de dezembro de 2016.



Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior

Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Dedico esse trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos pelos ensinamentos, amizade, paciência e ajuda durante todo momento.

À CBMM, LSM-Brasil e Grupo AMG pelas matérias-primas utilizadas neste trabalho.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), *campus* Poços de Caldas, pela oportunidade oferecida e pelo apoio financeiro. A todos seus professores e técnicos que participaram no desenvolvimento desta pesquisa. Em especial, aos Profs. Gael Poirier, Lucíola Lucena de Sousa, Neide Aparecida Mariano, Roberto Bertholdo e Rodrigo Sampaio Fernandes e aos técnicos Cochise Ricci Libanio, Thaís Aparecida de Lima e Mayara da Mota Matos, pelos conhecimentos transmitidos, disponibilidade de tempo, auxílio para uso de equipamentos e apoio administrativo. Ao Lab. de Cristalografia da UNIFAL, *campus* Alfenas.

À Universidade do Vale Paraíba (UNIVAP) e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), assim como aos respectivos pesquisadores parceiros, que disponibilizaram a infraestrutura necessária para os experimentos de moagem de alta energia e medidas de propriedades físicas. Em especial, ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, à Dra. Ivone Regina de Oliveira, e ao técnico dos laboratórios de catálise do IP&D-UNIVAP, Jorge Damião.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes do DEMAR-EEL-USP, que viabilizou a utilização do MEV e de medidas de EDS das amostras avaliadas nesse trabalho.

À FAPEMIG pela aquisição do moinho SPEX 8000M e à FINEP pela estrutura predial e equipamentos usados nesse trabalho.

A Mineração Curimbaba Ltda. e aos seus colaboradores, pela realização de medidas de fluorescência de raios X de amostras avaliadas nesse trabalho. Em especial, ao André Luís Pereira por toda disponibilidade de tempo, trabalho e conhecimento transmitido.

Aos meus vários amigos e colegas de pós-graduação. Em especial: Renan de Figueiredo, Gustavo Souza de Alencar e Silva, Lucas Moreira Ferreira e Luiz Otávio Vicentin Maruya pelas conversas, compartilhar essa jornada acadêmica e por toda ajuda destinada à conclusão deste trabalho.

À minha família pelo apoio e por sempre acreditar em mim.

A Todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Deus por tudo.

“Live as if you were to die tomorrow, learn as if you were to live forever.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

Diante de aspectos econômicos e ambientais que relacionam o aquecimento global e o uso contínuo de matrizes energéticas contaminantes, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que contribuam para a redução de emissão de poluentes e geração de energia sustentável. Neste contexto, o processo CLC (Combustão com Recirculação Química) é sugerido como uma alternativa para captura de CO₂ que permita a geração de energia sustentável. As questões-chave sobre o uso desta técnica estão na eficiência e custo do carregador de oxigênio, que é um sólido constituído geralmente por óxido metálico, e dependendo da composição e microestrutura, o uso de óxidos bimetálicos em uma estrutura porosa podem ser atraentes para o processo CLC/CLR. O presente trabalho visou entender sobre o efeito da composição química, da moagem de alta energia e da temperatura de tratamento térmico na microestrutura e propriedades físicas de misturas de pós de α -Al₂O₃, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ (relação molar de 50:45:5, 50:5:45, 50:50:0 e 95:5:0). Utilizou-se dois tipos de moinho: um moinho planetário Fritsch P-7 (vaso e esferas de ZrO₂) e um moinho SPEX 8000M (vaso de WC-Co, usando esferas de aço endurecido e de alumina). Em seguida, os corpos a verde com 10 mm de diâmetro foram preparados por prensagem uniaxial a partir dos pós moídos, as quais foram aquecidas a 600, 800 e 1000°C ao ar. Visando obter características desejadas para transportadores de oxigênio, foram adicionados polietileno de alta densidade (PEAD) ou grafite em quantidades variadas nos corpos a verde. Os materiais produzidos foram caracterizados com auxílio de técnicas de difratometria de raios X (DRX), análises térmicas (DSC/TG), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS), volumetria (BET), picnometria a He e análise elementar por fluorescência de raios X (FRX). Os resultados mostraram que o aumento do tempo de moagem proporcionou uma redução da intensidade dos picos de DRX das fases α -Al₂O₃, Nb₂O₅ e Ta₂O₅, não havendo formação da fase AlNbO₄ ou AlNb(Ta)O₄ nos pós moídos de Al₂O₃+Nb₂O₅ e Al₂O₃+Nb₂O₅+Ta₂O₅, respectivamente. No entanto, tais fases foram formadas em pós aquecidos à 800 e 1000°C. Análises mostraram que o acréscimo de PEAD resultou na formação de poros superficiais e internos nas pastilhas, o que não foi notado em amostras contendo adição de grafite. Pastilhas de 95Al₂O₃-5Nb₂O₅ apresentam maior área superficial, devido apresentarem maior quantidade de α -Al₂O₃ na mistura de pós de partida. Em pós moídos com esferas de aço, a etapa de lixiviação ácida contribuiu para remoção de 98,4% do ferro da amostra com maior teor de Al₂O₃.

Palavras-chave: Al₂O₃. Nb₂O₅. Ta₂O₅. Moagem de alta energia. Nanotecnologia.

ABSTRACT

Given the economic and environmental measures that relate global warming and the continuous use of contaminating energy matrices, it is necessary to develop technologies that contribute to a reduction of pollutant emissions and sustainable energy generation. In this context, the CLC process (Chemical-Looping Combustion) is suggested as one alternative to CO₂ capture that allows the generation of sustainable energy. The key issues on the viability of this technique are in the efficiency and cost of oxygen charger, which is a solid generally composed by metal oxide, and depending on the composition and microstructure, the use of bimetal oxides in a porous structure can be potentially attractive for CLC and CLR processes. The present work aimed to understand the effect of chemical composition, high-energy ball milling and heat-treatment temperature on the microstructure and physical properties of the α -Al₂O₃, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ powder mixtures. Two kind of ball mills were utilized adopting: a planetary Fritsch P-7 mill (vial and balls of ZrO₂) and a SPEX 8000M mill (vial of WC-Co, using hardened steel and alumina balls). Following, green bodies with 10 mm diameter were prepared by axial pressing from the milled powders, which were heated in air at 600, 800 and 1000°C. Aiming to obtain desired characteristics for oxygen carriers, were added high-density polyethylene (HDPE) or graphite in different amounts on the bodies green. The produced materials were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), thermal analyses (DSC/TG), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), volumetric (BET), He pycnometry and wavelength dispersive X-ray fluorescence (XRF). The results showed that the increase in the milling time provided reduction on intensity in the XRD peaks of the α -Al₂O₃, Nb₂O₅ and Ta₂O₅ phases, there is no formation of AlNbO₄ or AlNb(Ta)O₄ during milling of Al₂O₃+Nb₂O₅ e Al₂O₃+Nb₂O₅+Ta₂O₅ powders, respectively. However, these phases were formed in powders heated at 800 and 1000°C. Analysis showed that the HDPE addition has resulted in the formation of surface and internal pores into the cylinders, which no notice in samples containing graphite addition was achieved. The 95Al₂O₃-5Nb₂O₅ cylinders presented higher surface area due to higher alpha alumina amount in starting powders. For ceramic powders processed with steel balls, the acid lixiviation step has contributed for an iron removal of 98.4% from the sample with highest Al₂O₃ content.

Keywords: Al₂O₃. Nb₂O₅. Ta₂O₅. High-energy ball milling. Nanotechnology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Concentração de CO ₂ de 1700 a 2016.	21
Figura 2 - Esquema do processo CLC utilizando como combustível o gás metano.....	23
Figura 3 - Esquema simplificado do processo CLC.	25
Figura 4 - Esquema simplificado do processo CLR.	27
Figura 5 - Diagrama de fases dos sistemas: (a) Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ e (b) Al ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅	33
Figura 6 - Esquema representativo da região de colisão esfera-pós-esfera na moagem de alta energia.	37
Figura 7 - (a) Esquema representativo do movimento das bolas dentro do recipiente de moagem no moinho planetário. (b) Dinâmica de funcionamento do moinho SPEX.	40
Figura 8 - Etapas do processo de compactação numa prensagem uniaxial.	41
Figura 9 - Moinho Planetário Fritsch Pulverisette 7 <i>premium line</i>	45
Figura 10 - Moinho SPEX 8000M.	46
Figura 11 - O fluxograma das etapas envolvidas nos processamentos.	48
Figura 12 - Sistema montado para a reação de dissolução do ferro contido na mistura de pós.	49
Figura 13 - Diagrama da Análise por DRX.	51
Figura 14 - Diagrama das Análises Térmicas (DSC-TG).	52
Figura 15 - Diagrama das Análises por Microscopia Óptica e MEV-EDS.	54
Figura 16 - Diagramas das Análises por Volumetria (BET) e Picnometria.	55
Figura 17 - Diagrama da Análise Elementar por FRX.	56
Figura 18 - DRX dos pós: (a) 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ e (b) 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ , moídos por Planetário em diferentes tempos de moagens e seus padrões.	58
Figura 19 - DRX pós: (a) 50Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ -45Ta ₂ O ₅ e (b) 50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅ , moídos por Planetário em diferentes tempos de moagem e seus padrões.	59
Figura 20 - Efeito do tempo de moagem nos pós moídos por Planetário para os valores de FWHM e de ângulo de difração dos picos: (113) de Al ₂ O ₃ , (011) de Nb ₂ O ₅ e (100) de Ta ₂ O ₅	61
Figura 21 - Efeito do tempo de moagem dos pós no moinho Planetário para os valores do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede de Al ₂ O ₃ e Ta ₂ O ₅	63
Figura 22 - DRX dos pós: (a) 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ e (b) 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ , moídos por SPEX (esferas de aço) em diferentes tempos de moagem e seus padrões.	65
Figura 23 - DRX dos pós moídos por SPEX (esferas de aço) em diferentes tempos de moagem e seus padrões: (a) 50Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ -45Ta ₂ O ₅ e (b) 50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅	66
Figura 24 - Efeito do tempo de moagem nos pós moídos por SPEX (esferas de aço) para os valores de FWHM e de ângulo de difração dos picos: (113) de Al ₂ O ₃ , (011) de Nb ₂ O ₅ e (100) de Ta ₂ O ₅	68
Figura 25 - Efeito do tempo de moagem nos pós moídos por SPEX (esferas de aço) para os valores de volume da célula unitária e de parâmetros de rede de Al ₂ O ₃ e Ta ₂ O ₅	70
Figura 26 - DRX dos pós moídos por Planetário com tratamento térmico.	71

Figura 27 - DRX das cerâmicas 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ , 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ , 50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅ e 50Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ -45Ta ₂ O ₅ processadas no moinho SPEX por 180 min. e aquecida à 600 °C.	72
Figura 28 - Análises térmicas TG e DSC dos pós moídos por Planetário.	73
Figura 29 - Análises térmicas TG e DSC dos pós moídos por SPEX (esferas de alumina).	74
Figura 30 - Imagens das pastilhas de 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ processadas com 0, 10 e 15% em massa de PEAD, com indicação da pastilha que quebrou/fragmentou.	75
Figura 31 - Imagens da pastilha de 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ processada com 10% em massa de PEAD, obtida por microscopia óptica sem uso da função de foco estendido: (a) com poro desfocado e (b) com topografia desse poro.	76
Figura 32 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ processadas: (a) com 10% PEAD e (b) sem PEAD.	76
Figura 33 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ processadas: (a) com 15% PEAD e (b) sem PEAD.	76
Figura 34 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de 50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅ processadas: (a) com 10% PEAD e (b) sem PEAD.	77
Figura 35 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de 50Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ -45Ta ₂ O ₅ processadas: (a) com 10% PEAD e (b) sem PEAD.	77
Figura 36 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e (e) MEV-EDS da mesma.	78
Figura 37 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e (e) MEV-EDS da mesma.	80
Figura 38 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas.	81
Figura 39 - (a-e) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 50Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ -45Ta ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas.	82
Figura 40 - (a-c) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD.	83
Figura 41 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 15% de grânulos de PEAD e (e) MEV-EDS da mesma.	85
Figura 42 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha 50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD e (e) MEV-EDS da mesma.	87
Figura 43 - (a-e) Micrografias por MEV da seção transversal da pastilha de 50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅ moída por SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e processada com 5% de grânulos grosseiros de PEAD.	88

Figura 44 - (a-b) MEV-EDS da superfície da pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ no SPEX (esferas de aço) por 20 min. com subsequente moagem úmida para acréscimo de grafite (1% massa).....	89
Figura 45 - Quantidade adsorvida em análises por Volumetria (BET) dos materiais moídos por 3 horas no SPEX e tratados termicamente por 600°C e suas correspondentes % em massa de PEAD: $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 10%PEAD; $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ 15%PEAD; $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ 10%PEAD; $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ 20%PEAD e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ 10%PEAD.....	91
Figura 46 - Difratoograma da alumina (preto) ajustado a sua ficha (vermelho).	104
Figura 47 - Difratoograma de Nb_2O_5 (preto) ajustado a sua ficha (vermelho).....	105
Figura 48 - Difratoograma de Ta_2O_5 (preto) ajustado a sua ficha (vermelho).	105
Figura 49 - A fase cristalográfica AlNbO_4 ajustada as cerâmicas: (A) $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída por 20 min. e com tratamento térmico feito à 1000°C e (B) $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída por 60 min. e aquecida à 800°C	106
Figura 50 - A fase cristalográfica AlTaO_4 ajustada a cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída por 20 min. e aquecida à 1000°C	107
Figura 51 - A fase cristalográfica ZrO_2 ajustada as cerâmicas moídas por Planetário (sem tratamento térmico): (A) $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída por 5 horas. (B) $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída por 5 hrs.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de algumas técnicas de síntese de partículas para sistema CL.	34
Tabela 2 - Fichas cristalográficas utilizadas.	51
Tabela 3 - Análise EDS da pastilha processada de composição $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas com dados dos 6 pontos de análise de acordo com a Figura 36-e.....	79
Tabela 4 - Análise EDS da pastilha processada de composição $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas com dados dos 6 pontos de análise de acordo com a Figura 37-e.....	79
Tabela 5 - Análise de EDS da superfície da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 15% de grânulos de PEAD, a partir dos 5 pontos indicados na Figura 41-e.....	84
Tabela 6 - Análise EDS da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD com dados dos 6 pontos de análise de acordo com a Figura 42-e.	86
Tabela 7 - Análise de EDS da cerâmica de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX por 20 min. usando esferas de aço (seguido de moagem em meio líquido por 10 min. e com adição de grafite) e aquecida à 600°C	90
Tabela 8 - Resultados de Volumetria por BET para amostras na forma de pastilha moídas por moinho SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e aquecida à 600°C	92
Tabela 9 - Resultados das análises por volumetria (BET) e picnometria a hélio para amostras na forma de pós moídas por moinho Planetário em diferentes tempos de moagem.	93
Tabela 10 - Resultados semiquantitativos de FRX das pastilhas sem tratamento térmico de pós moídos por SPEX (esferas de aço), com ou sem lixiviação (dados em relação a porcentagem em massa), os dados da %-massa teórica desses pós e a redução de ferro a partir do processo de lixiviação.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACS** - *American Chemical Society* – Sociedade Americana de Química;
- BET** - *Brunauer, Emmett and Teller* – Técnica de Fisissorção de Nitrogênio;
- CL** - *Chemical-Looping* – Recirculação Química;
- CLC** - *Chemical-Looping Combustion* – Combustão com Recirculação Química;
- CLR** - *Chemical-Looping Reforming* – Reforma com Recirculação Química;
- DRX** - Difractometria de Raios X;
- DSC** - *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Exploratória Diferencial;
- EDS** - Energy Dispersive Spectroscopy – Espectrometria por Energia Dispersiva;
- FP** - *Fundamental Parameter* – Parâmetros Fundamentais;
- FRX** - Florescência de Raios X;
- FWHM** - *Full Width at Half Maximum* – Largura Total à Meia Altura;
- IEA** - *International Energy Agency* – Agência Internacional de Energia;
- IEAGHG** - *International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme* – Agência Internacional de Energia de Gases do Efeito Estufa;
- IPCC** - *Intergovernmental Panel on Climate Change* – Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas;
- MAE** - Moagem de Alta Energia;
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura;
- MM** - *Mechanical Milling* – Moagem Mecânica;
- NOAA** - *National Oceanic & Atmospheric Administration* – Administração Oceânica e Atmosférica Nacional;
- UNFCCC** - *United Nations Framework Convention on Climate Change* – Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima.

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	- Angstrom [10^{-10} m];
Al	- Alumínio;
Al₂O₃	- Alumina;
C	- Carbono;
CH₄	- Gás metano;
CO	- Monóxido de carbono;
CO₂	- Dióxido de carbono ou Gás carbônico;
H₂	- Gás hidrogênio;
H₂O	- Água;
He	- Hélio;
M	- Metal;
Me	- Metal;
MO	- Óxido metálico;
MeO_x	- Forma não reduzida do óxido metálico;
MeO_{x-1}	- Forma reduzida do óxido metálico;
N₂	- Gás nitrogênio
Nb	- Nióbio;
Nb₂O₅	- Pentóxido de nióbio, também conhecido como nióbia;
NiO	- Monóxido de níquel;
NO_x	- Óxido de nitrogênio;
O	- Oxigênio;
pm	- picômetro – 1 pm equivale a 10^{-12} m;
ppm	- partes por milhão – 1 ppm equivale a 10^6 m;
rpm	- rotações por minuto;
Ta	- Tântalo;
Ta₂O₅	- Pentóxido de tântalo, também conhecido como tântala;
ZrO₂	- Dióxido de zircônio, também conhecido como zircônia.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	JUSTIFICATIVAS	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1	CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E AMBIENTAL	20
4.2	RECIRCULAÇÃO QUÍMICA	22
4.2.1	Combustão com Recirculação Química	24
4.2.2	Reforma com Recirculação Química	26
4.3	TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO	28
4.3.1	Alumina	30
4.3.2	Óxido de Nióbio	31
4.3.3	Óxido de Tântalo	31
4.3.4	Óxidos Simples e Misto	32
4.3.4.1	Sobre os Diagramas de Fases dos Sistemas $Al_2O_3+Nb_2O_5$ e $Al_2O_3+Ta_2O_5$	33
4.4	ROTAS DE PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO PARA APLICAÇÕES EM CLC E CLR	34
4.4.1	Processamento por Moagem de Alta Energia	35
4.4.2	Variáveis do Processo de Moagem	37
4.4.3	Conformação e Tratamento Térmico Cerâmico	40
4.5	ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1	MATERIAIS E MOAGEM DE ALTA ENERGIA	45
5.1.1	MAE no Moinho Planetário	45
5.1.2	MAE no Moinho SPEX	46
5.2	LIXIVIAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO	48
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E PASTILHAS	50
5.3.1	Análise por DRX	50
5.3.2	Análises Térmicas (DSC e TG)	52
5.3.3	Análises por Microscopia Óptica e MEV-EDS	53
5.3.4	Análises por Volumetria (BET) e Picnometria a Hélio	54
5.3.5	Análise Elementar por FRX	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1	ANÁLISE POR DRX	57
6.1.1	DRX dos Pós sem Tratamento Térmico	57
6.1.2	DRX dos Pós com Tratamento Térmico	71
6.2	ANÁLISES TÉRMICAS (DSC/TG) DOS PÓS MOÍDOS	73
6.3	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA E MEV-EDS	74
6.4	ANÁLISES DE VOLUMETRIA (BET) E PICNOMETRIA A HÉLIO	91
6.5	ANÁLISE ELEMENTAR POR FRX	93
7	CONCLUSÕES	95
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
	REFERÊNCIAS	97
	APÊNDICES	104

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o Brasil e o mundo vêm sofrendo com aumentos da temperatura em comparação com a era pré-industrial, o que tem sido relacionado com o derretimento das camadas polares, aumento do nível do mar e aquecimento dos oceanos e atmosfera de acordo com informações do Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (IPCC, 2005; IPCC, 2014). Segundo o IPCC, “o aquecimento do sistema climático é inequívoco”. Considerando o período de 1995–2006, está entre o mais quente no registro instrumental desde 1850 (IPCC, 2007). No primeiro semestre de 2016 foi registrado a maior temperatura média global sobre superfícies terrestres e oceânicas para janeiro-junho de 1,05 ° C acima da média do século XX, de acordo com dados da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional, Estados Unidos (NOAA, 2016).

A maior responsabilidade pelo aquecimento global é atribuída às atividades humanas que geram gases que contribuem para o efeito estufa, cujas emissões vêm sendo impulsionadas em grande parte pelo crescimento econômico e populacional desde o tempo da revolução industrial, resultando em mudanças climáticas (IPCC, 2001; IPCC, 2014).

Neste contexto, vários estudos têm buscado o desenvolvimento de tecnologias para a geração de energia alternativas e também viabilizar a redução de emissão de gases do efeito estufa, como o gás carbônico (CO₂), através de métodos como, por exemplo, o processo de captura direta do carbono com Recirculação Química ou *Chemical-Looping* (CL). No caso de uma combustão completa do material em processos CLC (Combustão com Recirculação Química), CO₂ é formado. Dependendo do material, em processos CLR (Reforma com Recirculação Química), ocorre a combustão parcial do material e H₂ é formado no processo (ADANEZ et al., 2012; LEAL DA COSTA, 2009; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). Nesses processos, é utilizado um óxido metálico como transportador de oxigênio, também chamado de transportador de oxigênio (também chamado de carregador de oxigênio OC), entre dois reatores. Em um reator ocorre a oxidação do combustível, com a formação e a captura de CO₂, enquanto o carregador de oxigênio é reduzido. Em outro reator que opera ao ar, o material que havia sofrido redução, é oxidado para dar continuidade ao ciclo (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006).

Em processos CL, várias pesquisas têm utilizado diferentes óxidos metálicos (Fe, Cu, Ni, Co, Mn), podendo ser também baseados em óxidos metálicos mistos, dependendo da sua reatividade e contribuição para a seletividade de reações. Estudos com óxidos de nióbio e de

tântalo também têm sido realizados (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006).

Para tais aplicações, as características microestruturais e superficiais das partículas influenciam fortemente as propriedades físico-químicas do material candidato a carregador de oxigênio. Esses materiais são normalmente produzidos por diferentes métodos que envolvem etapas de solubilização e precipitação (co-precipitação, dissolução, sol-gel, combustão em solução) (ADANEZ et al., 2012). Em outros métodos de preparação de transportadores de oxigênio, o óxido metálico (fase ativa) e o suporte são misturados, como no caso da Moagem de Alta Energia (MAE), a qual tem sido utilizada para a preparação de diferentes materiais cerâmicos com valores superiores de tenacidade à fratura (ADANEZ et al., 2012; MACÊDO, 1999; NASCIMENTO, 2005).

Um dos principais aspectos para o carregador de oxigênio é sua adequação a ser utilizada em unidades CL contínuas, ou seja, tal material transportador de oxigênio deve ter durabilidade por longos períodos de recirculação química para sua utilização ser viável (ADANEZ et al., 2012). No entanto, o número de materiais testados neste tipo de unidades é limitado, sendo os óxidos metálicos mais empregados: níquel, cobre, ferro, manganês e mistos (ADANEZ et al., 2012). Em recente trabalho, o composto AlTaO_4 e nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlTaO}_4$ foram produzidos com êxito por MAE e subsequente sinterização, para avaliação do seu potencial uso em sistemas CLC e CLR (GONDIM et al., 2015). Entretanto, a atividade química dessas cerâmicas ficou limitada, o que pode ter ocorrido devido a estabilidade química deste composto AlTaO_4 e/ou as baixas áreas superficiais do material. Entretanto, transportadores de oxigênio formados por AlNbO_4 e suportados por $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram resultados promissores em relação à seletividade de reação durante a reforma do metano com produção de gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$) (BARBOSA et al., 2015). Contudo, existe uma quantidade limitada de informações sobre cerâmicas do sistema à base de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$ (ADANEZ et al., 2012).

Nesse contexto, o presente trabalho visou entender sobre o efeito da composição química e dos parâmetros de processamento na microestrutura e propriedades físicas de cerâmicas dos sistemas à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com potencial de uso em reatores CLC/CLR.

2 OBJETIVOS

Visando contribuir para o desenvolvimento de transportadores de oxigênio para aplicação em processo CLC/CLR, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos gerais e específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho teve como objetivo principal a produção de cerâmicas dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando entender sobre o efeito da composição química, da MAE e do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades físicas das cerâmicas dos sistemas à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, o presente trabalho teve os seguintes objetivos específicos:

1. Variar a composição química das misturas de pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 (nas seguintes relações molares: 50/45/5, 50/5/45, 50/50/0 e 95/5/0);
2. Adicionar diferentes quantidades de pós de polietileno de alta densidade e de grafite nos corpos verdes;
3. Processar misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ em moinhos Planetário e SPEX, avaliando os efeitos dos parâmetros de moagem (tempo de moagem, meio de moagem, etc.);
4. Variar a temperatura do tratamento térmico.
5. Caracterizar as matérias-primas, os materiais moídos e produtos tratados termicamente com o auxílio de técnicas de difratometria de raios X (DRX), análises térmicas (DSC/TG), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS), volumetria (BET), picnometria a He e análise elementar por fluorescência de raios X (FRX).

3 JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento desse trabalho está baseado nas seguintes justificativas:

- **Ambientais:** O desenvolvimento e a transferência de tecnologias ambientais saudáveis são muito importantes para permitir que países em desenvolvimento prossigam com seus objetivos de desenvolvimento sustentável de uma forma que respeite o clima conforme informado pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC, 2016). O método de captura e armazenamento de CO₂ pode contribuir para produção de energia limpa a partir de combustíveis fósseis e para a redução de emissões globais de poluentes segundo informações da Agência Internacional de Energia (IEA, 2008; IEA, 2007). De acordo com Schutz, Massuquetti e Alves (2013), o petróleo e seus derivados permaneceram como os principais responsáveis em atender a demanda de energia para a produção de bens e serviços até 2030. Neste sentido o presente trabalho busca contribuir com o desenvolvimento de materiais para uso em processos de geração de energia mais eficientes e limpas com consciência global e nacional.
- **Processo CLC/CLR:** A escolha dos processos de Recirculação Química, surge devido a capacidade única para gerar um fluxo concentrado de CO₂ pronto para sequestro, onde os tornam atraentes pela exigência atual de controle de emissões de gases de efeito estufa (FAN, 2010). Apesar de ser considerada uma tecnologia emergente, nos últimos anos a técnica de recirculação química tem experimentado um grande desenvolvimento (ALDANES et al., 2012), como sendo evidenciado no aumento de trabalhos e exposições relacionadas – desde 2010 já ocorreram 4 conferências internacionais sobre recirculação química, sediadas nos seguintes países: França (2010), Alemanha (2012), Suécia (2014) e China (2016). Poucas informações foram encontradas na literatura sobre a preparação de transportadores de oxigênio baseados em óxidos de nióbio e tântalo para processo CLC/CLR (ADANEZ et al., 2012). Além disso, minérios ricos em nióbio e tântalo são abundantes no Brasil. Assim, o presente trabalho objetivou contribuir com a obtenção de conhecimentos relacionados com a produção desses materiais visando contribuir com o desenvolvimento de transportadores de oxigênio para processos CLC/CLR. É válido citar que o processo CLC é sugerido entre as melhores alternativas para reduzir o custo econômico da captura de CO₂ (KERR, 2005). Já

no processo CLR, objetiva-se produzir H₂ e CO, constituintes do gás de síntese (*syngas*). Logo, ambos processos estudados (CLC/CLR) apresentam aplicabilidade industrial;

- **Nanotecnologia:** técnicas de Moagem de Alta Energia (MAE) podem produzir materiais em escalas nanométricas que podem apresentar propriedades estruturais, mecânicas e químicas superiores àqueles processados a partir de técnicas convencionais de fusão e metalurgia do pó. Em MAE, partículas com dimensões nanométricas podem ser produzidas com área superficial específica elevada, sendo esta uma característica desejada para transportadores de oxigênio em processo CLC/CLR;
- **Nióbio e Tântalo:** As maiores reservas de nióbio conhecidas no mundo estão situadas no Brasil segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2014). Além da valorização das reservas nacionais de nióbio, o uso deste minério é de grande importância devido a melhorar a qualidade, as propriedades e o desempenho de uma grande variedade de produtos e sistemas, tendo aplicação na indústria siderúrgica, como elemento de liga para conferir resistência mecânica e tenacidade a aços (CARVALHO, 2009). Assim como o nióbio, o Brasil apresenta uma das maiores reservas de tântalo do mundo, só ficando atrás da Austrália. É um dos principais produtores da substância; porém, seu consumo nacional é proveniente, principalmente, de produtos industrializados que vêm de países que detêm tecnologia de processamento deste minério (DNPM, 2014);
- **Incentivar a parceria com instituições de pesquisas e empresas:** Estimular a interação e a aquisição de conhecimentos com professores/pesquisadores de diferentes institutos de ciência e tecnologia (Universidade Federal do Vale do Paraíba - UNIVAP, Universidade do Estado de São Paulo - USP e do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE) e de empresas regionais e nacionais (em particular, Mineração Curimbaba Ltda. e a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segue referencial teórico necessário para o presente trabalho.

4.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E AMBIENTAL

O mais abundante dos chamados gases do efeito estufa, com valores percentuais tão elevados como 75%, é o dióxido de carbono (CO_2), gerado em maior parte pela queima de combustíveis fósseis e de biomassa (LEAL DA COSTA, 2009), gerados principalmente por emissões antrópicas (ARCHER, 2005).

O aumento do uso dos combustíveis fósseis ocorreu devido à crescente demanda de energia primária no mundo, onde estes combustíveis representam 85% (LEAL DA COSTA, 2009). A mudança da matriz energética para fontes renováveis requer esforço e comprometimento segundo informação da Agência Internacional de Energia (IEA, 2007), ficando ainda o petróleo e seus derivados os principais responsáveis em atender à demanda de energia para à produção de bens e serviços até 2030 (SCHUTZ; MASSUQUETTI; ALVES, 2013). Assim, a evolução de tecnologias ambientalmente inertes e que possam gerar energia de forma mais eficiente e com custo aceitável são muito importantes para que os países prossigam mediante um desenvolvimento sustentável conforme informado pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC, 2016).

A curva de Keeling é um gráfico que registra a mudança da concentração de gás carbônico na atmosfera do planeta desde 1958. O índice Keeling é conduzido no observatório do Mauna Loa, no alto do vulcão homônimo no Havaí - EUA, por estar localizado no meio do oceano e distante de fontes de poluição, sendo considerado um sítio representativo das concentrações de CO_2 da Terra segundo informação da Sociedade Americana de Química (ACS, 2016). A Figura 1 apresenta o registro da concentração de CO_2 na atmosfera no período de 1700 até 2016, onde níveis médios globais de CO_2 ultrapassaram o limite de 400 ppm (partes por milhão). Segundo o Instituto Scripps de Oceanografia da Universidade da Califórnia em San Diego, nos Estados Unidos, a última vez que a atmosfera da Terra chegou a níveis tão altos foi há milhões de anos e que o alvo de 350 ppm, o que muitos consideram

como um limite para a ocorrência de alterações climáticas e de consequências danosas, é impossível de ser atingido nas próximas décadas (MONROE, 2016).

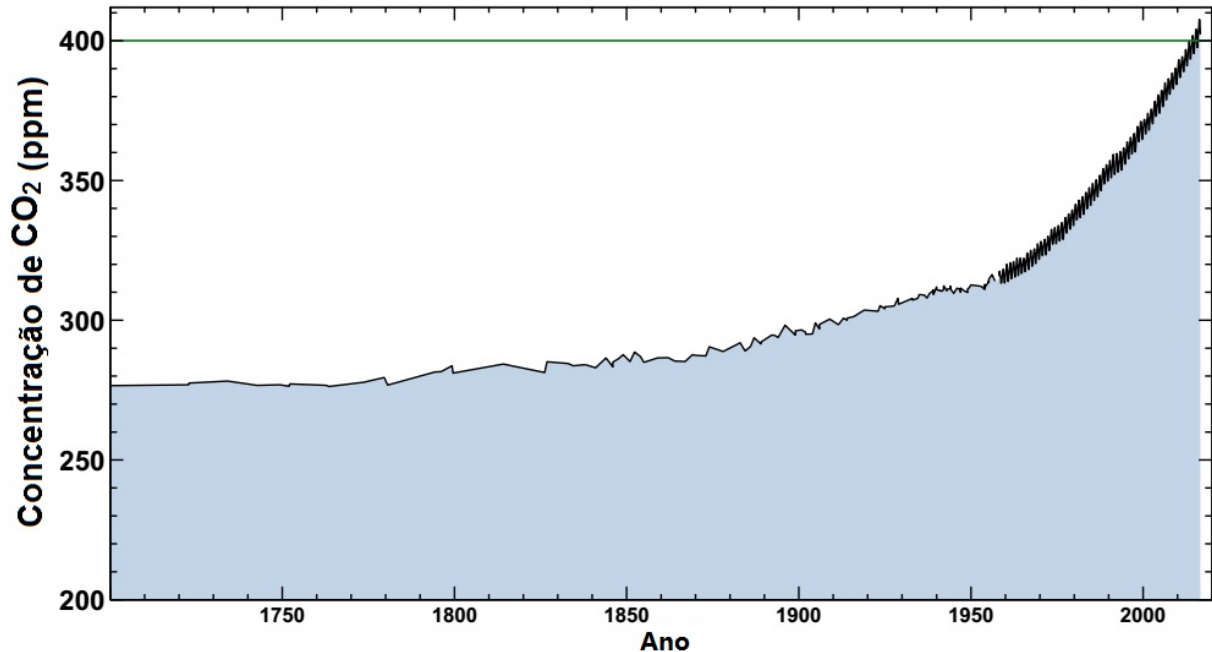


Figura 1 - Concentração de CO₂ de 1700 a 2016.

Fonte: Modificado pelo autor de Scripps (2016).

Nota: Dados de núcleos de gelo antes de 1958 e de Mauna Loa após 1958.

Diversos estudos têm alertado para essa mudança da concentração de CO₂ na atmosfera que passou de 280 ppm na era pré-industrial para 400 ppm atualmente (SHARMA; DELEBARRE; ALAPPAT, 2014). Segundo o Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (IPCC, 2014), para manter a temperatura global em um limite de 2 °C acima dos níveis pré-industriais, seriam necessários picos de CO₂-equivalente¹ entre 430 a 480 ppm até 2100 para todos gases de efeito estufa. Existem múltiplas vias de mitigação que possibilitam esse limite, mas exigem reduções substanciais das emissões ao longo das próximas décadas, e próximo de zero de CO₂ para este século (OLIVIER et al., 2015; ROGELJ; SCHAEFFER; HARE, 2015). Portanto, há a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para a geração de energia alternativas e a redução de emissão de CO₂ como, por exemplo, o processo de captura direta do carbono com o uso de processos de Recirculação Química.

¹ CO₂-equivalente, é uma métrica que considera o Potencial de Aquecimento Global de cada gás do efeito estufa em relação ao CO₂, em um determinado período de tempo. Dessa forma, a emissão de diferentes gases do efeito estufa pode ser somada em termo de CO₂-equivalente. Exemplo: o metano tem 21 vezes mais impacto no clima do que o CO₂. Assim, uma tonelada de metano corresponde a 21 toneladas de CO₂-equivalente (IPCC, 2014).

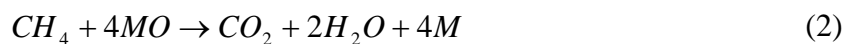
4.2 RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

Recirculação Química ou *Chemical-Looping* (CL) é um método que se refere aos processos cíclicos que usam um material sólido como transportador do oxigênio necessário à conversão do combustível, o qual é reduzido no reator que opera sob fluxo de combustível. Fechando o ciclo, o material sólido reduzido é transportado para um reator que opera sob fluxo de ar, o que promove sua oxidação e possibilita o início de um novo ciclo. O propósito final da conversão do combustível pode ser a combustão completa (produzindo CO₂) ou parcial (para a produção de H₂ e CO), sendo o primeiro caso denominado sistema CLC (*Chemical-Looping Combustion*) e o segundo, sistema CLR (*Chemical-Looping Reforming*) (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006).

Alguns fatores devem ser considerados para aquisição de sistemas CL em processos operacionais químicos:

- Simplicidade do esquema CL;
- Integração térmica facilmente atingida;
- Viabilidade econômica do processo.

Um exemplo dessa simplicidade no esquema desejável em um sistema CL é o processo CLC utilizando como combustível o gás metano (CH₄) e um metal M como transportador de oxigênio (MO), conforme mostrado na Figura 2. É possível notar que o processo ocorre em duas etapas, de acordo com as reações (1) e (2), que representam as reações de oxidação e de redução do transportador de oxigênio, respectivamente, após cada ciclo no processo CLC (Figura 2).



O processo CLC é regido segundo a reação global (3), obtendo-se como produtos CO₂ e água.



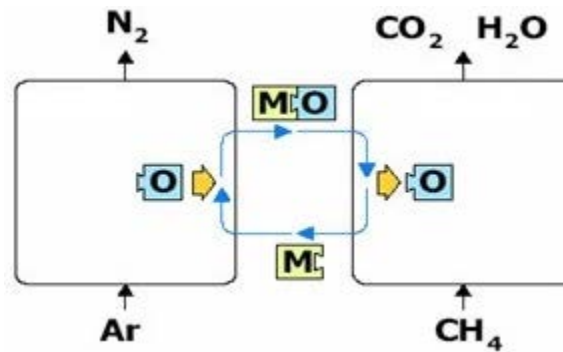


Figura 2 - Esquema do processo CLC utilizando como combustível o gás metano
 Fonte: Modificado pelo autor de Western Kentucky University (WRU, 2014).

A Figura 2 descreve uma das tecnologias disponíveis que propõem a purificação de CO_2 , o CLC, uma das tecnologias mais promissoras para combinar a combustão de combustível e CO_2 puro *in situ*, que é facilmente seguido do sequestro de CO_2 (WRU, 2014). A primeira reação (1) no esquema, usa um metal (M) para transportar oxigênio do ar do reator que opera sob fluxo de ar para um reator de combustível, assim no reator de ar ocorre a oxidação do metal (combustão do metal reduzido como o ar liberando calor e N_2). A segunda reação (2) usa um óxido metálico (MO) para converter combustível em uma mistura de vapor d'água (H_2O) e CO_2 , a partir do qual o CO_2 de alta pureza pode ser separado. Neste processo CLC, o ar não é misturado com o combustível, pois estes passam separadamente em dois reatores diferentes, permitindo a rápida e eficiente separação de CO_2 a partir dos produtos da combustão (ISHIDA; JIN; OKAMOTO, 1998; MATTISSON; JOHANSSON; LYNGFELT, 2006; WRU, 2014). No processo CL, a entalpia da combustão é a mesma que a obtida da combustão convencional, onde o combustível é queimado em contato direto com o oxigênio atmosférico (ALDANEZ et al., 2012).

Segundo FAN (2010), até o presente momento, não existem processos CL que usam combustíveis fósseis em operações comerciais. Os aspectos que dificultam processos CL recentes estão relacionados com as partículas do transportador de oxigênio, as quais não são suficientemente reativas e recicláveis, e com a eficiência baixa de conversão energética. Estes fatores que aumentam o custo de produção desses processos, quando comparado com outros processos de conversão direta de combustível fósseis. Apesar disto, grandes avanços vêm sendo alcançados em novas técnicas de CL com o processamento direto de carvão, o desenvolvimento de reatores de CL e o projeto de partículas transportadoras de oxigênio (ALDANEZ et al., 2012; FAN, 2010).

4.2.1 Combustão com Recirculação Química

Como descrito na seção 4.2, o CLC caracteriza uma estratégia de combustão de combustível indireta em que o óxido metálico é usado e serve como um carregador de oxigênio, e um intermediário na combustão entre o ar e o combustível. O conceito de CLC pode ser rastreado até o pioneiro estudo de Lewis e Gilliland nos anos 1950 quando eles propuseram o uso de óxido de cobre com gás de síntese para produzir CO₂ (LEWIS; GILLILAND, 1954). No final dos anos 1960, o processo CLC foi proposto como uma rota de conversão de combustível que reduz a irreversibilidade da queima de combustíveis para geração de calor e energia (KNOCHE; RICHTER, 1968). Estudos foram realizados em 1980 e 1990 com foco no desenvolvimento dos intermediários químicos cíclicos (HOSSAIN; LASA, 2008; RYU; JIN, 2004) e em suas aplicações em processos CLC para geração de energia utilizando combustíveis gasosos, tais como metano e gás de síntese (CHUANG et al., 2008; MATTISSON et al., 2007). Desde o início deste século, as possibilidades de utilização de combustíveis líquidos e sólidos, como o carvão e biomassa em um sistema CLC também vêm sendo exploradas (CAO; CASENAS; PAN, 2006; CAO; PAN, 2006; LEION; MATTISSON; LYNGFELT, 2008; RUBEL et al., 2009; THOMAS et al., 2010; ZHAO, 2008).

Os processos CLC são classificados tanto como de captura da pré-combustão quanto da captura de oxi-combustão porque o carbono no combustível é separado antes da combustão, e o combustível é convertido por um carregador de oxigênio em vez de ar. Esse sistema de captura de carbono tem o potencial para alcançar eficiência na conversão de alta energia, enquanto o CO₂ é capturado (FAN, 2010).

Nesses processos, o óxido metálico, MeO, oxida inicialmente o combustível no reator para produção de CO₂ e H₂O, e é então o óxido metálico é reduzido a Me ou em forma reduzida do tipo MeO_{x-1}. A sua reoxidação ocorre em outro reator que opera ao ar dando início a um novo ciclo (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). Com pequena perda de energia, o CO₂ pode ser separado do gás (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006).

O esquema da reação geral para CLC envolve normalmente duas reações principais que são realizadas em dois reatores separados. O esquema simplificado de CLC é dada na Figura 3 e suas etapas são apresentados em (4) e (5).

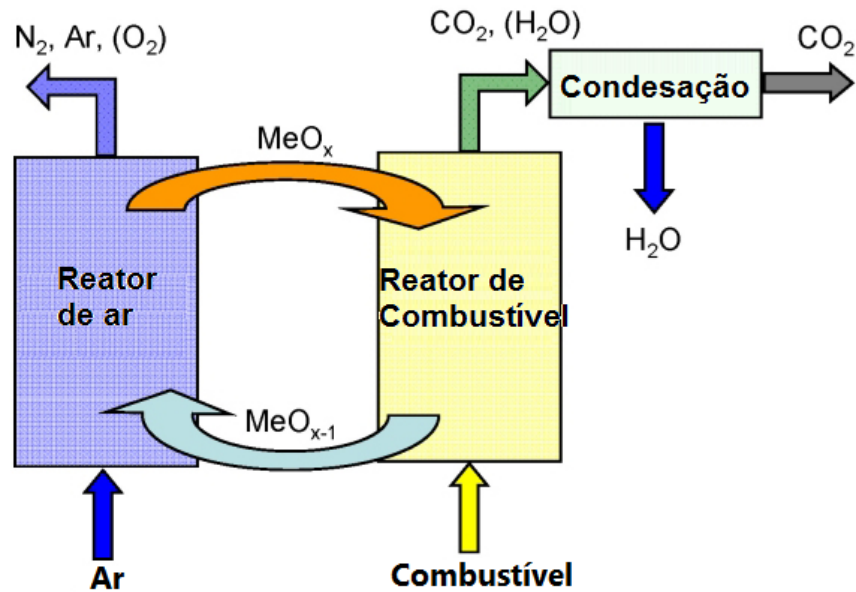
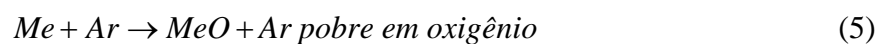
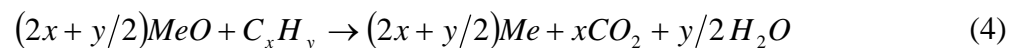


Figura 3 - Esquema simplificado do processo CLC.

Fonte: Modificado pelo autor de International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG, 2011).



No reator de combustível, a partícula do carregador de oxigênio é reduzida pelo combustível, produzindo CO_2 e H_2O como mostrado em (4). Esse passo da conversão do combustível pode ser tanto endotérmico ou exotérmico, dependendo dos tipos de combustível e as partículas (FAN, 2010). Em seguida, o metal reduzido (MeO_{x-1}) é transferidas para o oxidante (reator de ar), onde a combustão ocorre com o ar, e o carregador de oxigênio reduzido é convertido de volta ao seu estado de oxidação inicial, como mostrado em (5). Neste esquema de reação é usado um óxido metálico (MeO_x) e o combustível é um hidrocarboneto (C_xH_y).

Durante a fase de oxidação, uma quantidade significativa de calor é gerada, sendo utilizada para geração de eletricidade. Como o ar e combustível são convertidos em reatores separados, o CO_2 gerado a partir do redutor só é misturado com vapor d'água e é facilmente separado como o método de resfriamento para condensação desse vapor, sendo possível o armazenamento desse CO_2 (FAN, 2010). A corrente de saída do reator de ar conterá ar rico em N_2 e alguma pequena porção de O_2 que não reagiu no caso de sistema CLC (SANTOS et al., 2009).

Os sistemas CLC desejados que utilizam combustíveis gasosos exigem combustível adequados e óxido metálicos eficiências no redutor, assim como mínima deposição de

carbono, taxas de circulação de sólidos, tamanhos de reatores. A informação global sobre o desempenho da partícula do transportador de oxigênio, projeto do reator e do comportamento operacional também são necessários (FAN, 2010).

As principais vantagens desse processo CLC em comparação a outros processos tradicionais de combustão com captura de CO₂, são (GAYÁN et al., 2008):

- Redução da formação de óxido de nitrogênio (NO_x),
- Produção de energia tendo em vista que é um processo exotérmico com a produção de calor no reator de ar durante a oxidação,
- Apresentar aumentos de 10-20% em eficiência quando comparados a processos tradicionais de combustão com captura de CO₂.

Com uma adaptação do processo CLC para a conversão de H₂ e CO com captura de CO₂ é a reforma com recirculação química, o processo CLR, discutido na seção 4.2.2.

4.2.2 Reforma com Recirculação Química

Em processos de CLR, utilizados para a produção de H₂, uma menor quantidade de ar é injetada no reator, o que gera uma oxidação parcial do combustível. 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. Os produtos 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 dar continuidade ao ciclo (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). Com essa obtenção do H₂ através do combustível, tal processo CLR é uma promissora opção para contribuir com a redução das emissões de CO₂ e, além disso, o H₂ pode ser usado para geração de energia no setor de transporte e para a produção de um intermediário na produção de outros importantes produtos (amônia, metanol, processos petroquímicos, gás sintético, etc.) (ADANEZ et al., 2012).

O esquema simplificado de CLR é mostrado na Figura 4. Como foi descrito na seção 4.2.1, o sistema CLC é muito parecido ao CLR, a variável que muda é a oxidação parcial para conseguir produtos de combustão diferentes. Logo teoricamente ao mudar o fluxo de combustível com o objetivo dessa oxidação parcial, é possível realizar o processo CLR em um mesmo equipamento que o utilizado para sistema CLC.

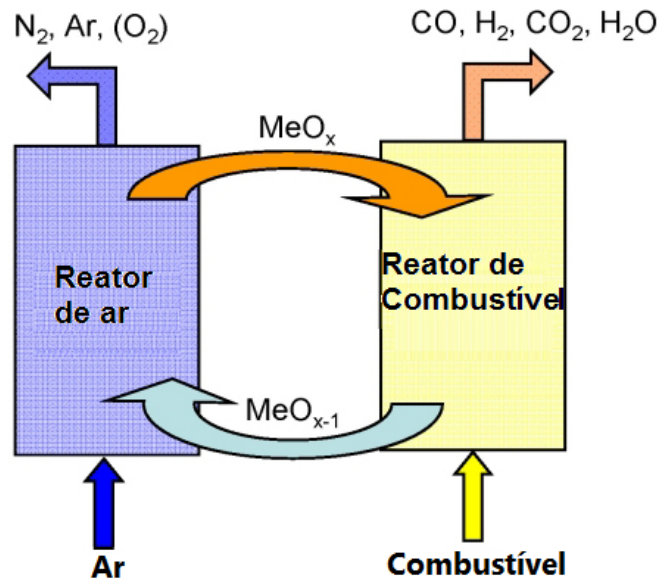
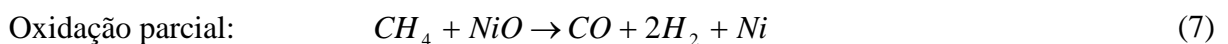
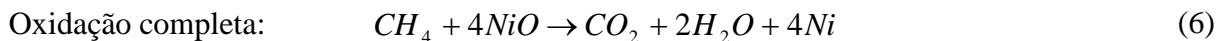
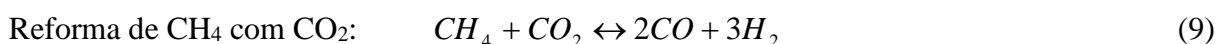


Figura 4 - Esquema simplificado do processo CLR.
Fonte: Modificado pelo autor de IEAGHG (2011).

O processo CLR é descrito para o caso de um transportador de oxigênio sendo o óxido de níquel (NiO) e o combustível o gás metano (CH_4) a partir das seguintes reações (6) e (7), que ocorrem no reator de combustível (MATTISSON; JOHANSSON; LYNGFELT, 2006):



A reação entre NiO e metano é endotérmico, tanto para a oxidação completa (6) quanto para a oxidação parcial (7). A produção de H_2 é possível pelas reações de reforma do metano (CH_4) com vapor de água (8) e reforma de CH_4 com CO_2 (9), que ocorrem no reator de combustível:



Carregadores de oxigênio baseados em níquel não podem converter completamente o metano para H_2O e CO_2 ; então, sempre haverá uma pequena quantidade de CO and H_2 presente no gás produzido (MATTISSON; JOHANSSON; LYNGFELT, 2006).

4.3 TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO

O transportador de oxigênio ou carregador de oxigênio (*Oxygen-Carrier*) é considerado como um dos principais componentes dos processos CL, desde quando o processo CLC foi proposto pela primeira vez por Richter e Knoche em 1983 (PRADO, 2014). Para um carregador de oxigênio ser viável, deve possuir as seguintes características (FAN, 2010; PRADO, 2014):

- **Boa capacidade de transporte/disponibilização de oxigênio:** A capacidade máxima de transporte de oxigênio da partícula é determinada principalmente pela propriedade do óxido metálico primário e pela extensão do suporte utilizado para preparar a partícula. A capacidade efetiva de transporte de oxigênio é definida pela quantidade de oxigênio transferível na partícula durante a operação de *looping* (ou de recirculação) e reflete a extensão da conversão do sólido, a qual é afetada pelo tempo de permanência do gás e do sólido no reator de recirculação química. Para partículas carregadoras de oxigênio com estados de oxidação múltiplos, o tipo dos reatores e os seus padrões de contato de gás sólido também podem afetar notavelmente a capacidade efetiva de transporte de oxigênio das partículas.
- **Durabilidade por longos períodos de recirculação química:** Resistir, química e fisicamente, a um elevado número de ciclos redox. A possibilidade de reciclagem e a durabilidade das partículas podem ser melhoradas pela utilização de um suporte adequados sobre óxidos metálicos acoplados com procedimentos de síntese de partículas, dos óxidos com o suporte, otimizados. A resistência mecânica da partícula está intimamente relacionada com a composição da partícula e o método de preparação do transportador de oxigênio.
- **Área superficial adequada:** As partículas têm de ser dimensionadas de modo a serem adequadas para os tipos específicos de reatores destinados à operação de recirculação química. O tamanho de partícula está associado as propriedades de fluxo no sistema do reator e também pode afetar as taxas de reação.
- **Estrutura porosa adequada:** Uma estrutura de poro estável torna-se importante, especialmente em temperaturas mais baixas onde as velocidades de reação são determinadas pela difusividade dos reagentes e dos produtos gasosos. Em altas temperaturas, o efeito da sinterização da partícula pode alterar a estrutura dos

poros e afetar a reatividade. Logo, torna-se desejável uma estrutura porosa estável nas condições de processo que não altere a capacidade de transporte de oxigênio.

- **Resistência a contaminantes e inibição da formação de carbono:** Vários contaminantes podem estar presentes nos combustíveis em processos de recirculação química. Assim, é desejável minimizar a interação entre os contaminantes e as partículas do transportador de oxigênio. A formação de carbono no redutor também pode ser prejudicial para o processo. Por conseguinte, é desejável reduzir a formação de carbono de modo a evitar a desativação de partículas e a contaminação de produtos gasosos. A inibição destas reações indesejáveis pode ser realizada adequando apropriadamente as concentrações de gás redutor ou por adição de agentes de dopagem adequados sobre as partículas.
- **Baixo custo e facilidade de aumento de escala do processo de síntese:** O custo da matéria-prima e o custo de sintetizar as partículas são de considerável importância econômica. A síntese de partículas com características adequadas pode contribuir para facilitar a operação industrial e são desejáveis para otimização de despesas do processo.
- **Baixo impacto ambiental:** Devido a uma grande taxa de circulação de partículas, uma grande quantidade de partículas purgadas precisa ser descartada no processo de recirculação química. Assim, são desejáveis partículas com um baixo impacto ambiental. Considerando esses impactos, torna-se desejável que os óxidos de metais primários (fase ativa) e seus materiais de suporte não sejam tóxicos e que possam ser reutilizados e/ou descartados de forma segura.

Dependendo do tipo do processo CL, o carregador de oxigênio deve apresentar determinadas características. Em sistemas do tipo CLC, as substâncias responsáveis pelo transporte de oxigênio devem ser capazes de oxidar completamente o combustível a CO_2 e H_2O , enquanto que em reatores CLR objetiva-se a máxima produção de H_2 (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). Além das propriedades já descritas, tais substâncias devem apresentar resistência ao atrito, propriedades reológicas adequadas, sem a ocorrência de aglomeração (ABAD et al., 2007; ADANEZ et al., 2012).

O uso de materiais com diferentes composições e microestruturas, processados a partir de diferentes técnicas de processamento, podem modificar as propriedades físico-químicas e o desempenho dessas substâncias como transportadores de oxigênio (ADANEZ et al., 2012).

4.3.1 Alumina

O desenvolvimento de materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina, Al_2O_3) é de elevado interesse comercial e tecnológico principalmente devido ao seu relativo baixo custo associado a esta matéria-prima e às suas propriedades físicas e químicas – alto ponto de fusão, alta dureza, elevada rigidez dielétrica, apreciável resistência a ataques químicos, entre outras (NASCIMENTO, 2005; SOUZA, 2011; ZIMMER, 2009). Dentre suas diversas aplicações destacam-se: próteses mecânicas, implantes dentários, materiais refratários, ferramentas de trituração, esferas de moagem, catalisadores² e suporte destes.

Inúmeras propriedades e aplicações da alumina estão relacionadas com os polimorfismos metaestáveis existentes da alumina. Segundo Gomes (1995), algumas das formas cristalográficas da alumina de maior utilização são:

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: termodinamicamente estável, também chamada de corundum, pode apresentar área superficial relativamente baixa para determinadas fabricações, e suas principais aplicações são em peças estruturais e em cerâmicas refratárias. Dependendo do processo de fabricação geralmente apresenta boa resistência mecânica, assim aplicações estruturais da alumina são quase que exclusivamente estudadas nesta fase. (FERREIRA, 2001; ZIMMER, 2009).
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: dependendo do processo, esta alumina apresenta uma alta superfície específica; com isto, é empregada para aplicações como catalisadores. Devido a essa propriedade, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é preferida para aplicações como catalisador, além de ser uma fase com boa estabilidade térmica e química, a qual pode ser preparada a partir dos hidróxidos de alumínio (NASCIMENTO, 2005).

Conforme relatado por Adanez et al. (2012), há alguns estudos com a utilização de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte para processos CLC e CLR, com trabalhos que analisam tais óxidos como suporte de óxidos de níquel e de cobre (ADANEZ et al., 2006; GAYÁN et al., 2011; RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2008).

² Segundo definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), catalisador é uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem modificar a variação de energia de Gibbs padrão global na reação, sendo que o catalisador é ambos um reagente e produto da reação (IUPAC, 1997).

4.3.2 Óxido de Nióbio

O nióbio, metal refratário, tem sido largamente considerado pela engenharia moderna. Usado para a adição em aços, o nióbio é comercializado na forma de uma liga de ferro-nióbio. Para aplicações como supercondutor e aplicações biomédicas, a liga Ti-45Nb tem sido utilizada. No caso de produtos cerâmicos contendo pentóxido de nióbio, podem ser destacadas as lentes ópticas, materiais eletrocerâmicos, baterias e catalisadores conforme informado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, 2016). Com o objetivo de agregar valor, o Ministério de Minas e Energia do Brasil (2010) recomenda ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas (LOPES et al., 2015).

Os óxidos de nióbio existem em diferentes estequiometrias, como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO). O Nb_2O_5 possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento, o que vem sendo apresentado por vários estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb_2O_5 , que é mais utilizado como fotocatalisador (LOPES et al., 2015). Os óxidos de nióbio e de tântalo são citados em vários estudos para uso em catálise (CHEN; WACHS, 2003; JIANG et al., 2007; LOPES, 2015; XU et al., 2008; NOWAK; ZIOLEK, 1999; ZUEV, 2007). De forma similar, o ácido nióbico (pentóxido de nióbio hidratado) e o fosfato de nióbio apresentam elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade para reações catalíticas ácidas (NASCIMENTO, 2005).

4.3.3 Óxido de Tântalo

O tântalo (Ta) é encontrado na forma do minério tantalita $(\text{Fe,Mn})\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_4$ e, em menor concentração, como columbita $(\text{Fe,Mn}) \cdot (\text{Nb,Ta})_2\text{O}_4$. É normalmente encontrado junto com o nióbio na natureza (SOUSA et al., 2013). O Brasil se encontra entre os países produtores, juntamente com o Canadá, Nigéria e Zaire (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O principal uso do tântalo é na forma de óxido, para produção de componentes eletrônicos, principalmente capacitores, que incluem celulares, computadores e eletrônicos automotivos (LIMA, 2013).

Vários trabalhos têm indicado que materiais de tântalo e nióbio, na forma de óxidos ou não, apresentam seletividade e aplicabilidade para diferentes reações catalíticas (SOUSA et al., 2013), os quais ficaram suportados em sílica ou alumina. Suportes maciços e baseados em tântalo foram também avaliados (CIMPEANU et al., 2005; JIANG et al., 2007; XU et al., 2008), os quais exibem atividades fotocatalíticas e eficiência para a esterificação de ácido graxo. Segundo Barbosa et al. (2015), transportadores de oxigênio compostos de diferentes teores de Nb e AlNbO_4 suportados em Al_2O_3 mostram resultados promissores em relação a sua alta seletividade à reforma do metano com produção de gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

4.3.4 Óxidos Simples e Misto

Normalmente, o uso de catalisadores mássicos, ou seja, baseados somente no óxido de metal (fase ativa), não apresenta boas propriedades (normalmente ele tem baixa porosidade) de um transportador de oxigênio e as taxas de reações diminuem rapidamente em pouco tempo de operação (DIEGO et al., 2004; ISHIDA; JIN, 1996), mostrando a necessidade do uso de suportes (ADANEZ et al., 2012). Um suporte poroso fornece uma maior área superficial para as reações, além de contribuir para um aumento da resistência mecânica, da resistência ao atrito, e da condutividade iônica do sólido (ISHIDA; JIN, 1994).

Visando o desenvolvimento de materiais para uso em processos CL, diferentes óxidos metálicos (baseados em Fe, Cu, Ni, Co, Mn) e bimetálicos têm sido avaliados, no que se refere a reatividade e a seletividade de reações. Segundo Adanez et al. (2012), o uso de suportes baseados em óxidos misto pode contribuir para modificar as atividades carregadoras e catalíticas dessas substâncias. Estudos com óxidos de nióbio e de tântalo também têm sido realizados (ADANEZ et al., 2012; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). De acordo com Tanabe (2003), suportes de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ são ativos para eliminação de NO_x .

Diante dos diferentes aspectos necessários para o desenvolvimento de materiais compostos, torna-se fundamental a análise dos diagramas de fases dos sistemas presentes, para previsão do comportamento do material durante operações de reator CLC/CLR que opera sob altas temperaturas. Nessas condições, o material deve apresentar estabilidade microestrutural sem a possibilidade de ocorrência de transformações de fases indesejadas.

4.3.4.1 Sobre os Diagramas de Fases dos Sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$

Os diagramas de fases dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ estão mostrados na Figura 5. No caso do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$, Figura 5-a, as seguintes fases sólidas estáveis podem ser identificadas: Al_2O_3 , AlNbO_4 , $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e Nb_2O_5 . Os compostos intermediários AlNbO_4 e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ são estequiométricos e localizados próximos de 50 e 91 %-mol Nb_2O_5 a partir de transformações congruentes que ocorrem à $1530 \pm 20^\circ\text{C}$ e $1440 \pm 20^\circ\text{C}$, respectivamente (REIMANIS, 2006). Na Figura 5-b, uma representação esquemática do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ indica a presença das fases $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{ss}}$ (ss-solução sólida), AlTaO_4 (ou Fase Z) e $[\text{Ta}_2\text{O}_5]_{\text{ss}}$ (TONELLO, 2013). Neste diagrama o composto AlTaO_4 pode ser formado em uma região monofásica que se estende de 30 a 50%-mol de Ta_2O_5 .

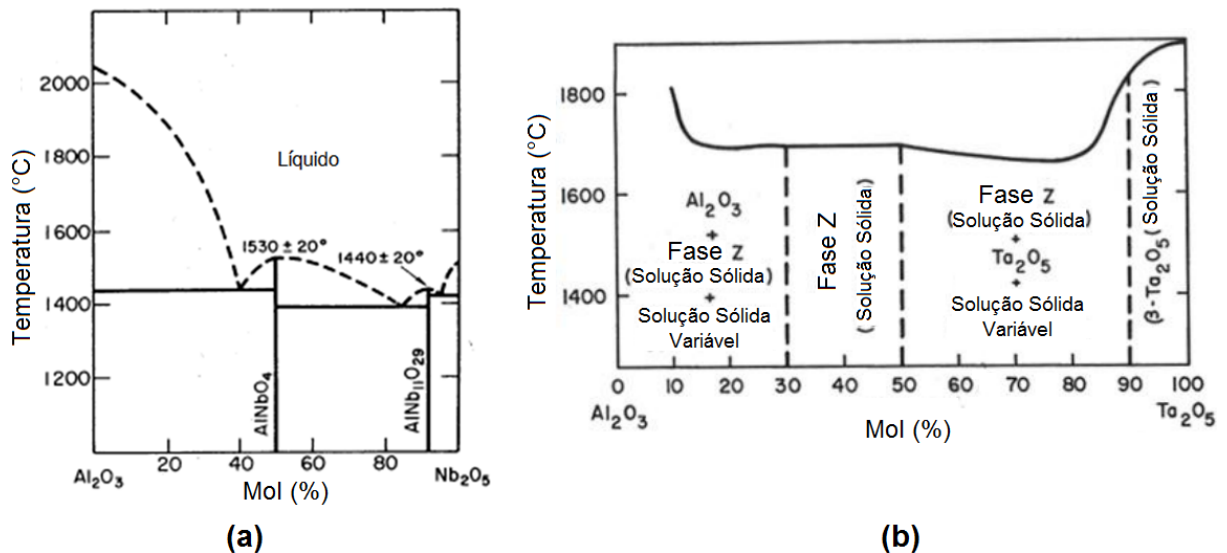


Figura 5 - Diagrama de fases dos sistemas: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$.
 Fonte: Modificado pelo autor de Tonello (2013).

No sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$, 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). Em recente trabalho, o composto AlTaO_4 e nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlTaO}_4$ foram produzidos por moagem de alta energia e subsequente sinterização (GONDIM et al., 2015). A estrutura do pentóxido de tântalo se assemelha bastante com a do pentóxido de nióbio, tanto que a fase AlTaO_4 pode ser formada acima de 1200°C assim como pode ser formada a fase AlNbO_4 , ou mesmo ambos podem ocorrer em temperaturas menores dependendo do tipo de processamento como, por exemplo, a partir do uso de técnicas de moagem de alta energia (ver seção 4.4.1).

4.4 ROTAS DE PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS CLC E CLR

Vários estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de transportador de oxigênio para sistemas CLC e CLR (ADANEZ et al., 2012; CHEN; WACHS, 2003; JIANG et al., 2007; LOPES, 2015; XU et al., 2008; NOWAK; ZIOLEK, 1999; ZUEV, 2007).

Como já comentado na seção 4.3.4, o uso de outros óxidos metálicos como suportes ou de forma mássica geralmente torna-se necessário o desenvolvimento de materiais transportadores de oxigênio, pois óxido de metal puro (fase ativa) normalmente não apresenta boas propriedades, que limitam suas taxas de reações e durabilidade nos processos CLC e CLR (ADANEZ, 2012). Assim, o material usado como suporte ou para a produção de transportadores de oxigênio mássicos podem aumentar a maior área superficial específica para as reações, aumentar a resistência mecânica, a resistência ao atrito e a condutividade iônica do sólido (ISHIDA; JIN, 1994).

Neste sentido, o método utilizado na preparação do óxido de metal puro (fase ativa) com o suporte afeta fortemente as propriedades do transportador de oxigênio (ADANEZ et al., 2012). Segundo Fan (2010), vários métodos de preparação podem ser encontrados na literatura, dentre as quais se destacam os processos de impregnação úmida e a seco e o método de co-precipitação. A Tabela 1 mostra alguns desses métodos de síntese de partículas para sistema CL, dando um resumo de algumas vantagens e desvantagens em relação as propriedades dos materiais obtidos (FAN, 2010).

Tabela 1 - Comparação de algumas técnicas de síntese de partículas para sistema CL.

Propriedade	Técnica				
	Mechanical Mixing	Freeze Granulation	Dry Impregnation or IWI	Wet Impregnation	Dissolution or Coprecipitation Method
Viabilidade econômica	++	+	-	-	+
Controle da morfologia	++	++	--	--	-
Homogeneidade	--	--	n/a	n/a	+
Resistência ao atrito	-	-	+	-	-
Meio looping baseado em Ferro	++	++	+	+	++
Meio looping baseado em Níquel	++	++	+	+	++
Meio looping baseado em Cobre	--	--	++	+	-

++ altamente adequado, + adequado, - não adequado, -- altamente não adequado, n/a não aplicável

Fonte: Modificado pelo autor de Fan (2010).

O custo do método de síntese e o efeito das partículas resultantes no processo CL serão a chave para a seleção do método (FAN, 2010). Na maioria dos casos, mais do que um método pode ser utilizado para sintetizar partículas para sistema CL, e dependendo do tipo do meio *looping* (ou meio de recirculação química) utilizado, uma determinada técnica pode ser mais favorável ou não, como está indicado na Tabela 1. O método representado por *Mechanical Mixing* ou misturação mecânica é considerado altamente adequado quando se deseja viabilidade econômica e controle da morfologia, como nos casos da síntese de partículas de transportador de oxigênio baseadas em ferro e níquel; porém, esta técnica não é adequada para produzir materiais baseados em cobre, devido a sua ductilidade elevada (FAN, 2010). Similarmente, a técnica *Freeze Granulation* possibilita a produção de transportadores de oxigênio mássicos a partir do processamento de misturas de óxidos metálicos relacionados com a(s) fase(s) ativa(s) e o suporte, enquanto que transportadores de oxigênio suportados são produzidos por outras técnicas baseadas na precipitação (co-precipitação, dissolução) e no método de impregnação (*Dry Impregnation* e *Wet Impregnation*) em que uma solução contendo o metal ativo é depositada sobre um suporte sólido resistente e com estrutura porosa (ADANEZ, 2012). No caso de catalisadores suportados utilizados em unidades de hidrotratamento, a alumina é o material suporte mais comum (SILVA, 2016).

4.4.1 Processamento por Moagem de Alta Energia

O processo por MAE é normalmente realizado a seco e, dependendo dos constituintes e objetivos do processamento, diferentes terminologias são utilizadas. No caso do processamento de substâncias puras (metais e compostos intermetálicos/cerâmicos) com o objetivo de redução dos tamanhos de partículas/grãos e sem transferência de massa, o termo *Mechanical Milling* (MM ou moagem mecânica) é adotado (SURYANARAYANA, 2001). Em processos de MAE que envolvem a transferência de massa até a homogeneização química e microestrutural em nível atômico, é usado o termo *Mechanical Alloying*. Segundo Suryanarayana (2001), esses dois termos diferentes são normalmente utilizados para denotar o processamento de partículas de pós em moinhos específicos sob condições de alta energia. (ALI; BAUMLI; MUCSI, 2015; SURYANARAYANA, 2001).

O uso de técnicas de MAE pode contribuir para o aumento da extensão da solubilidade sólida, da redução do tamanho das partículas em dimensões nanométricas e para a síntese e a amorfização de compostos (CABRAL et al., 2012; REIMANIS, 2006). Dependendo da

composição, do tipo de moinho e dos parâmetros da moagem (ver seção 4.4.2), materiais com diferentes características microestruturais podem ser produzidos (SURYANARAYANA, 2001). Dessa forma, estruturas metaestáveis podem ser produzidas durante a moagem, enquanto que a energia liberada a partir dessa condição pode contribuir para reduzir a temperatura durante a subsequente sinterização. Em recente estudo, os valores de tenacidade à fratura de cerâmicas de $ZrO_2+Al_2O_3$ foram aumentados em cerca de 30%, a partir de misturas de pós previamente moídas em vaso e esferas de Si_3N_4 . (SANTOS et al., 2009). Esse fato ocorreu devido a menor temperatura de sinterização requerida para obter a mesma densificação, o que propiciou a obtenção de microestruturas mais refinadas e, como consequência, a trinca percorreu um caminho mais extenso, o que possibilitou o aumento da tenacidade à fratura.

O processo de MAE consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, juntamente com meios de moagem que geralmente são esferas (de aço ou outro material de dureza maior que o material a ser moído), os quais são inseridos em um vaso de moagem, preferivelmente feito do mesmo material das bolas de moagem (LEITE, 2010; SURYANARAYANA, 2001). Os moinhos empregados no processo de MAE introduzem energia aos materiais por mecanismos de impacto e de cisalhamento, possibilitando a redução do tamanho das partículas, a homogeneização química e o refinamento microestrutural.

A Figura 6 mostra a região conhecida como *hot spot*, onde as partículas dos pós sofrem a colisão entre duas esferas e promovem um aumento significativo da temperatura local, podendo iniciar uma ignição de reações exotérmicas (SURYANARAYANA, 2001).

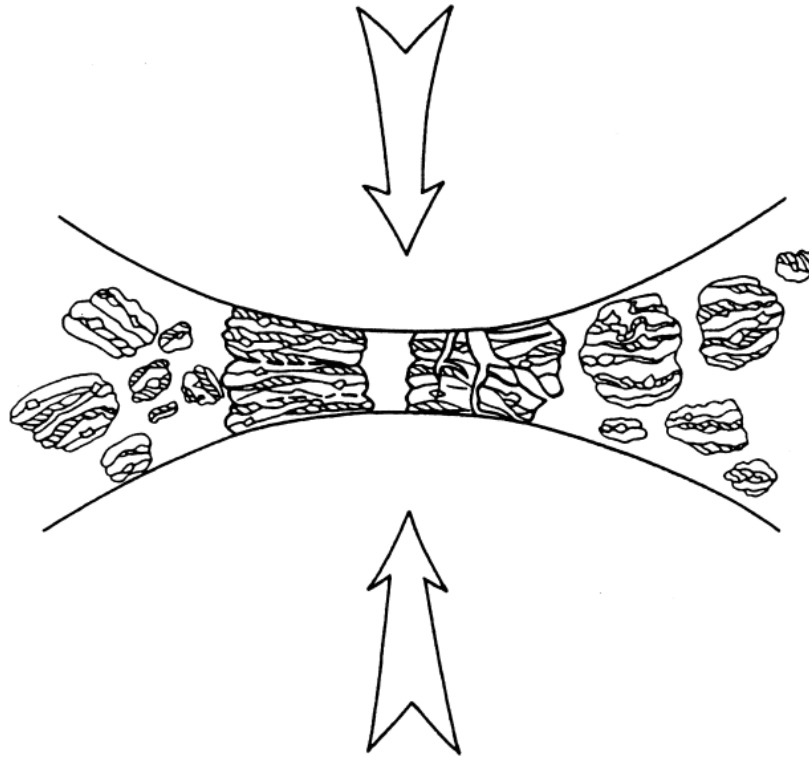


Figura 6 - Esquema representativo da região de colisão esfera-pós-esfera na moagem de alta energia. Fonte: Suryanarayana (2001).

No caso do processamento de misturas de pós do tipo frágil-frágil, a fase de maior valor de dureza fica incrustada na superfície da partícula menos dura, o que favorece a ocorrência de mecanismos de fratura, a diminuição dos tamanhos das partículas, a homogeneização química e o seu refinamento microestrutural (SURYANARAYANA, 2001).

4.4.2 Variáveis do Processo de Moagem

A MAE é um processo que envolve um número significativo de variáveis que podem influenciar na ocorrência de transformações de fases e da microestrutura formada no produto final (SURYANARAYANA, 2001). Alguns parâmetros importantes do processo de MAE são: as matérias primas, os parâmetros da moagem e o tipo do moinho (SURYANARAYANA, 2001).

Matérias-primas: São normalmente usados produtos comerciais, com tamanhos de partículas de 1-200 μm . Devem possuir tamanho menor que as esferas utilizadas no moinho.

As matérias-primas em MAE podem ser: metais puros, compostos intermetálicos/cerâmicos e pós previamente ligados.

Parâmetros da moagem: São as principais variáveis do processo de moagem são: velocidade de moagem; tempo de moagem; tamanho, forma, densidade e distribuição do meio de moagem; relação de massas esferas/pós; volume de ocupação (pós e esferas) do vaso de moagem; material (revestimento interno) do vaso de moagem; atmosfera de moagem; agentes controladores de processo; temperatura de moagem (SURYANARAYANA, 2001). Principalmente no caso de moinhos planetários, pode-se aumentar a energia introduzida durante a moagem com o aumento da velocidade de moagem, até uma determinada velocidade limite em que as esferas acompanham o movimento rotatório junto a parede do vaso. O uso de esferas de moagem com valores maiores de densidade e de tamanhos aumenta a energia de impacto, enquanto que o uso de esferas com diferentes tamanhos possibilita a ocorrência de movimento mais aleatórios e a obtenção de partículas mais homogêneas, sob o ponto de vista químico e microestrutural. O aumento da relação de massas esferas/pós contribui para o aumento da frequência de colisões e, conseqüentemente, da energia introduzida durante a moagem. Quanto menor for o volume total ocupado pelos pós e as esferas, mais espaços estarão disponíveis no interior do vaso, possibilitando que as esferas atinjam maiores velocidades até a ocorrência de impactos e, dessa forma, a energia introduzida durante a moagem pode ser aumentada. Seja para evitar uma contaminação ou transformações de fases indesejáveis, seja para viabilizar a formação de compostos desejados, a atmosfera do interior do vaso de moagem deve ser controlada. Agentes controladores de processo (sólidos, líquidos ou gasosos) podem ser usados para minimizar a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio excessiva entre partículas dúcteis; porém, tais substâncias tendem a ficar incorporadas no produto final e modificar sua microestrutura e propriedades mecânicas. Dependendo do material a ser processado, fases diferentes podem ser formadas com a realização de experimentos de moagem em diferentes temperaturas; ou seja, estruturas amorfas e cristalinas podem ser formadas a partir de experimentos em baixa e alta temperatura, respectivamente (SURYANARAYANA, 2001).

Tipo do moinho: Existem diferentes equipamentos usados para processos de MAE, os quais se distinguem quanto à sua capacidade, mecanismos de operação (impacto e atrito) e o uso de outros acessórios. O moinho planetário é um dos mais utilizados para realização de experimentos de moagem de alta energia, nos quais os mecanismos de impactos prevalecem aos de cisalhamento. Seu princípio de funcionamento é feito para minimizar o efeito da força centrífuga atuante sobre os pós, a partir do movimento rotacional da base e do vaso em

sentidos opostos, conforme ilustrado na Figura 7-a. Dentro do recipiente deste moinho, ocorrem sucessivas colisões das esferas entre si e das esferas com as paredes do recipiente e, assim, pequenas quantidades de pós são aprisionadas, diminuindo assim o tamanho das partículas e proporcionando a homogeneização química (Figura 7-a). Dependendo do moinho planetário, sistemas com 1, 2 e 4 vasos são disponíveis, com velocidades de moagem podendo variar até 1000 rpm. Em alguns equipamentos, existe a possibilidade de programação de operação de moagem reversa e do tempo de moagem. O recipiente de moagem pode ser adaptado com válvulas para operações em atmosfera controlada/inerte (SURYANARAYANA, 2001). No caso do moinho tipo SPEX ou simplesmente SPEX – nome dado devido ao seu fabricante ser SPEX CertPrep, é também muito utilizado em pesquisas laboratoriais. Pode ser constituído apenas de um vaso que durante a moagem realiza movimentos nas três direções espaciais em forma de infinito (ou na forma de “8”) com alta frequência (velocidades do vaso que podem chegar a 1060 ciclos/minutos, sendo um ciclo correspondente ao movimento completo do vaso de moagem no moinho SPEX) e amplitude elevada (aproximadamente 5 cm) da agitação do vaso, ocorre a introdução de uma quantidade elevada de energia de impacto (velocidade das bolas na ordem de 5 m/s) (SILVA, 2007). A Figura 7-b mostra a dinâmica de funcionamento deste moinho, onde o recipiente de moagem é representado pela origem o pertencente ao sistema não inercial (x y z). Os eixos X , Y e Z correspondem ao sistema inercial de origem O coincidindo com o ponto de apoio da haste (L). Moinhos SPEX podem ser considerados como os moinhos que propiciam a introdução de maiores energias em comparação a moinhos planetários, devido a maior frequência de impactos em moinhos SPEX, ainda que a velocidade linear das bolas no moinho Fritsch seja maior (SURYANARAYANA, 2001).

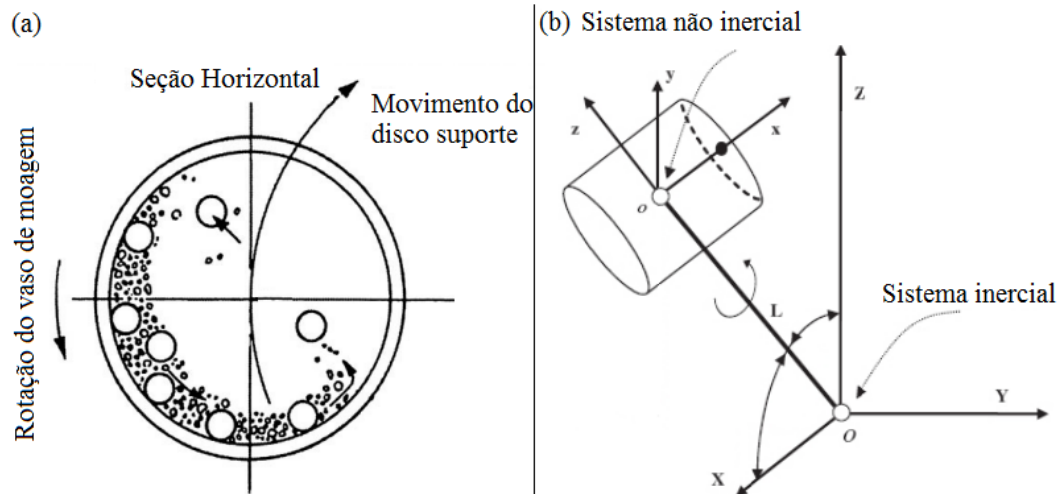


Figura 7 - (a) Esquema representativo do movimento das bolas dentro do recipiente de moagem no moinho planetário. (b) Dinâmica de funcionamento do moinho SPEX.
 Fonte: Modificados de (a) Suryanarayana (2001) e (b) Leite (2010).

4.4.3 Conformação e Tratamento Térmico

Após a síntese das partículas por MAE, para aplicações em reatores CLC e CLR, os pós resultantes precisam ser compactados para a obtenção de corpos a verde, secados e submetidos a um tratamento térmico (FAN, 2010). Todavia, os corpos a verde apresentam baixa resistência mecânica, o que exige cautela para seu manuseio de modo que não ocorra a formação de defeitos e ruptura do corpo a verde (OLIVEIRA, 2015).

Segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1997), os fatores mais críticos que afetam os processos de conformação são as matérias-primas e sua rota de preparação, o tamanho e a morfologia da partícula e a distribuição dos tamanhos das partículas. Além desses fatores, torna-se necessária uma mistura íntima do material para a homogeneidade química e uniformidade das propriedades no interior do corpo a verde. (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1997).

Um das técnicas mais utilizadas para conformação cerâmica são aquelas que aplicam cargas sobre os pós, onde se destacam a prensagem em matriz de aço (uni, bi e tri-axial), a prensagem isostática e a extrusão, onde a prensagem uniaxial é a técnica mais utilizada devido a sua praticidade (GOMES, 1995). A Figura 8 ilustra o processo de compactação por compressão dos pós numa prensa uniaxial, onde é dividida em 6 etapas: (1) início do ciclo, onde a matriz está aberta e vazia; (2) enchimento da matriz com os pós; (3) início da compactação, onde ocorre a prensagem dos pós; (4) término da compactação; (5) ejeção da

peça (corpo a verde); (6) reenchimento da matriz pós – etapa que ocorre caso haja necessidade da geração de mais corpos a verde e assim retomando à etapa 3.

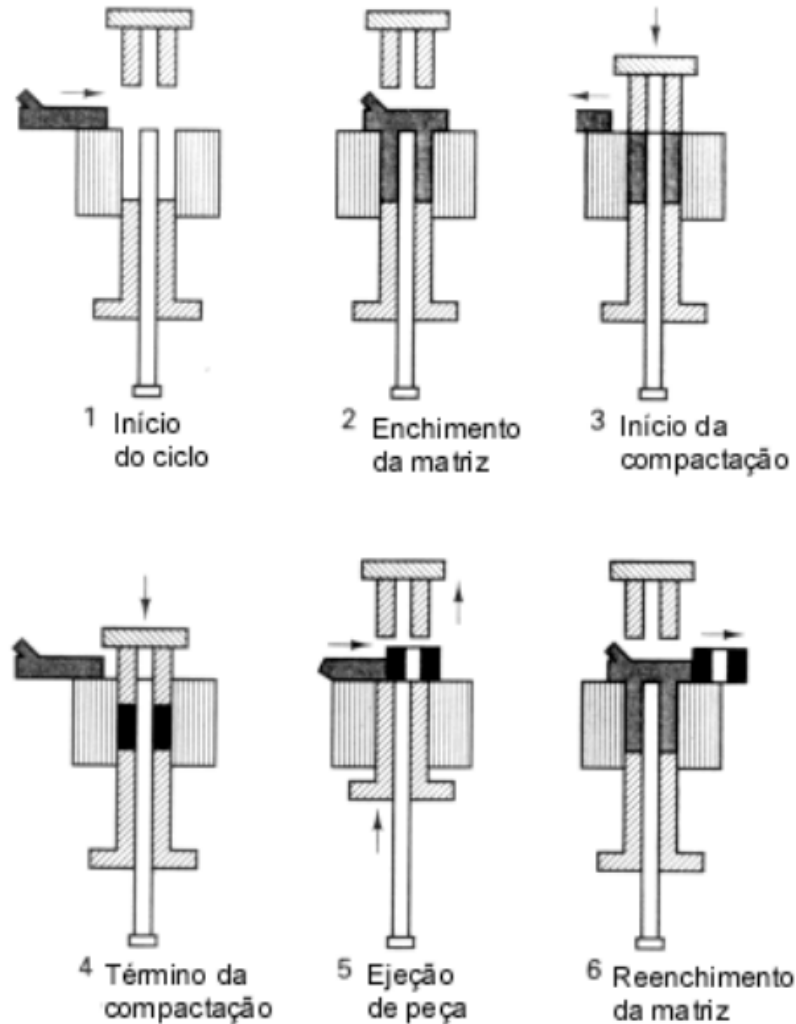


Figura 8 - Etapas do processo de compactação numa prensagem uniaxial.
Fonte: Oliveira (2015).

Na sequência, os corpos a verde são tratados termicamente e, dependendo das características do corpo a verde e das propriedades desejadas do produto, diferentes denominações são usadas para essa etapa do processo como, por exemplo, tratamento térmico, calcinação ou sinterização. Processos de calcinação envolvem a ocorrência de reações químicas de decomposição (parcial ou total) e a formação de uma fase gasosa, enquanto que os tratamentos térmicos de sinterização objetivam aumentar a massa específica aparente e a resistência mecânica do produto (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1997). No caso da obtenção de produtos porosos e com área superficial elevada para aplicações como carregadores de oxigênio em sistemas CLC/CLR, previamente produzidos a partir de óxidos

metálicos por MAE, a massa específica aparente do material não deve ser tão afetada enquanto a microestrutura desejada e os níveis de resistência mecânica devem ser atingidos durante o tratamento térmico (FAN, 2010; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1997).

4.5 ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica relacionada à medição de energias elementares de raios X características e às intensidades correspondentes emitidas por uma amostra após irradiação por partículas de alta energia ou por fótons (INCZÉDY; LENGYEL; URE, 1998). O FRX pode ser considerada uma técnica rápida, com baixos custos operacionais, que fornece simultaneamente resultados qualitativos e quantitativos de vários elementos, para composições inorgânicas e orgânicas (SCHWAB et al., 2012).

Essas análises quantitativas podem ser realizadas desde que as intensidades emitidas observadas sejam proporcionais às concentrações dos elementos (SCHWAB et al., 2012). Uma forma de análise quantitativa e semiquantitativa por FRX é por meio do método dos Parâmetros Fundamentais ou *Fundamental Parameter* (FP), que usa de equações que utilizam parâmetros físicos em um cálculo teórico das intensidades das radiações fluorescentes dos elementos químicos e as comparando com as intensidades experimentais, possibilitando o cálculo da concentração da amostra. O método FP computa a soma dos picos de intensidade de raios X (intensidade pura), fornecidos pelo método convencional de parâmetros fundamentais, e a intensidade de ruído (*background*). Conhecendo-se o espaçamento interplanar do monocromador, descobre-se o valor da radiação característica emitida (comprimento de onda), no ângulo determinado 2θ difratado pelo cristal conforme a Lei de Bragg. A identificação dos picos é então realizada tendo como referencial as tabelas de linhas de emissão dos elementos. A informação qualitativa pode ser convertida em dados **semiquantitativos** pela medida cuidadosa da altura dos picos. Para se obter uma estimativa da concentração, através da relação (10).

$$P_x = P_s \cdot W_x \quad (10)$$

Onde P_x é a intensidade relativa da linha medida em termos de número de contagens em um período determinado e W_x é a fração em peso do elemento em questão na amostra. O fator P_s é a intensidade relativa da linha que poderia ser observada em idênticas condições de

contagem se W_X fosse unitário. O valor P_S é determinado com a amostra do elemento puro ou com uma amostra-padrão de composição conhecida (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1981).

No método de análise FP, pode-se também optar por calibrar seus parâmetros usando um único padrão ou vários padrões. A calibração é fortemente recomendada e levará a resultados de análise muito mais precisos. Pode ser utilizado um conjunto de padrões, ou seja, pode-se usar várias peças de materiais contendo os elementos químicos separadamente (por exemplo: alumina, pentóxido de nióbio ou pentóxido de tântalo) e, assim, usar para calibração um padrão diferente para cada elemento (AMPTEK, 2016). Dessa forma, depois de feita a calibração para cada elemento, pode-se fazer análises quantitativas e mais precisas de materiais contendo estes elementos químicos previamente calibrados.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ avaliadas nesse trabalho foi realizada a partir de matérias-primas de alta pureza (informações mostradas na seção 6.5): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ disponível no Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL (ICT-UNIFAL); Nb_2O_5 fornecido pela CBMM-Brasil; e Ta_2O_5 fornecido pelo LSM-Brasil, e Grupo AMG.

Visando identificar o efeito da composição química, da moagem de alta energia e da temperatura do tratamento térmico nas transformações de fases e nas propriedades físicas dos produtos moídos e tratados termicamente, as seguintes misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com potencial para uso em reator CLC/CLR foram avaliadas no presente estudo: 50-45-5, 50-5-45 50-50-0 e 95-5-0 (%-molar). De acordo com os diagramas de fases dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, as composições químicas escolhidas estão localizadas na região monofásica do composto AlNbO_4 (como no caso da mistura de pós de 50% mol Al_2O_3 -50% mol Nb_2O_5) e na região bifásica de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlNbO}_4$ (como no caso da mistura de pós de 95% mol Al_2O_3 -5% mol Nb_2O_5), enquanto que as misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ estão localizadas numa provável região monofásica estendida de AlNbO_4 até AlTaO_4 e foram escolhidas para avaliar o efeito da adição de tântalo na estabilidade o composto AlNbO_4 (ou do nióbio na estabilidade do composto AlTaO_4). Deve ser ressaltado que as fases AlNbO_4 e AlTaO_4 são isomorfas e, dessa forma, a seleção dessas composições ternárias poderá também contribuir com informações relacionadas com a estabilidade de fases na região compreendida por $\text{AlNbO}_4\text{-AlTaO}_4$ desse diagrama de fases ternário, em diferentes temperaturas.

A metodologia utilizada no trabalho pode ser resumida seguinte maneira:

- 1) Moagem de Alta Energia (MAE) das misturas de pós comerciais a partir das composições estabelecidas:
 1. MAE no moinho Planetário;
 2. MAE no moinho SPEX.
- 2) Lixiviação dos pós contaminados por ferro e tratamento térmico das pastilhas produzidas;
- 3) Caracterização dos pós e materiais processados.

5.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Os experimentos de Moagem de Alta Energia (MAE) das misturas de pós $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram realizados em um moinho planetário e em um moinho SPEX.

5.1.1 MAE no Moinho Planetário

Os experimentos de MAE foram realizados no moinho Planetário marca Fritsch, modelo *Pulverisette 7 premium line*, com vasos (80 mL) e esferas (10 mm de diâmetro) de ZrO_2 (dureza Mohs: 8,5³), ilustrado na Figura 9, o qual está instalado na Universidade do Vale Paraíba (UNIVAP), *campus* Urbanova (São José dos Campos - SP).



Figura 9 - Moinho Planetário Fritsch Pulverisette 7 *premium line*.
Fonte: Fritsch (2016).

Os experimentos de moagens das misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram realizados ao ar e com uma relação de massas esferas-pós de 10:1, usando uma velocidade de rotação de 600 rpm. Essa proporção de massas esferas-pós foi escolhida

³ Dureza Mohs: 8,5. Segundo informação das esferas de especificação 8005A, da marca SPEX SamplePrep e vaso de moagem com dureza Vickers 1200 (HV10) de acordo com produto número 55.0200.27 da marca Fritsch.

visando um maior número de esferas⁴ dentro da capacidade (máxima e mínima) sugerida pelo fornecedor do equipamento e, assim, possibilitar a realização de experimentos de moagem de alta energia. Para compreender sobre a ocorrência de possíveis modificações cristalográficas e transformações de fases durante a moagem, o tempo foi variado: 20, 60, 180 e 300 min.

5.1.2 MAE no Moinho SPEX

Os experimentos de MAE das misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram conduzidos no moinho SPEX, em equipamento marca SPEX modelo 8000M instalado na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), *campus* Poços de Caldas, com vaso revestido de WC-Co e capacidade de 55 mL, o qual está ilustrado na Figura 10.

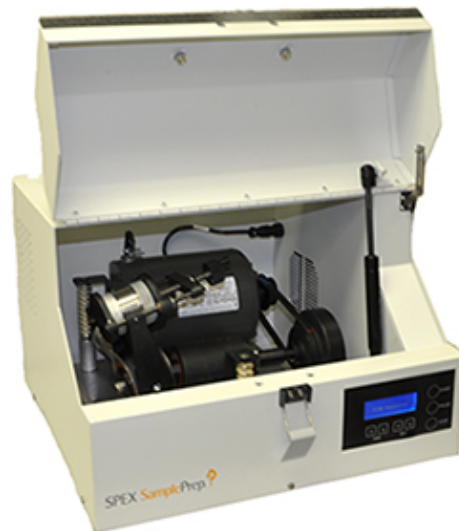


Figura 10 - Moinho SPEX 8000M.
Fonte: AXT (2016).

Os experimentos de moagem foram realizados ao ar e com uma relação de massas esferas-pós de 10:1 (ver explicação na seção 5.1.1). A frequência do movimento do vaso usada foi de 875 ciclos⁵/minuto. Adotou-se a realização de um preaquecimento das misturas

⁴ Um maior número de esferas aumenta a frequência de colisões e, conseqüentemente, a energia introduzida durante a moagem (conforme explicado na seção 4.4.2).

⁵ Um ciclo corresponde ao movimento completo do vaso de moagem no moinho SPEX. Como explicado na seção 4.4.2, o movimento do vaso é feito nas três direções espaciais em forma de infinito (ou na forma de “8”) e é feito com alta frequência.

dos pós a 80 °C por 40 min., para remover parte da umidade dos pós de partida e reduzir a aderência dos mesmos nas superfícies das esferas e do vaso de moagem. Para entender o efeito do material da esfera (composição e massa específica) nas etapas de moagem e subsequente tratamento térmico, as seguintes esferas foram utilizadas para os experimentos de moagem das misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$:

1. Esferas de aço SAE 52100 (10 mm de diâmetro) (dureza aço: Mohs 5,5-6⁶);
2. Esferas de alumina de alta densidade (9 mm de diâmetros) (dureza alumina: 9⁷).

Para a etapa de conformação por prensagem uniaxial dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ previamente moídos no SPEX, a metodologia foi adotada de acordo com as esferas de moagem utilizadas:

- 1) Moagem com esferas de aço: Pós moídos por 20, 60 e 180 min foram conformados uniaxialmente à temperatura ambiente em uma prensa hidráulica da marca Marcon modelo MPH-10 (UNIFAL, *campus* Poços de Caldas), usando uma pressão de 13 MPa (aplicada durante 3 min), para a preparação de pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro e cerca de 4 mm de altura. Pastilhas com e sem adição de grafite foram então preparadas, para avaliar seu efeito na microestrutura e propriedades físicas (área específica superficial, porosidade) dos produtos tratados termicamente. Para as conformações com grafite, a mistura dos pós moídos e do grafite adicionado foram moídos no SPEX em meio de álcool isopropílico para obter um grafite mais fino e distribuído homogeneamente nos pós moídos. Nas pastilhas com grafite, a quantidade de grafite foi de 1 e 5% da massa total da pastilha.
- 2) Moagens com esferas de alumina: Pós moídos por 3 horas e, em seguida, foram conformados em prensa uniaxial (equipamento já mencionado) com e sem adição de grânulos de polietileno de alta densidade (PEAD) usando uma pressão de 13 MPa (usou-se um almofariz e pistilo de ágata para misturar o polímero com os pós moídos). Os grânulos de PEAD foram obtidos a partir de resinas virgens de PEAD da marca Braskem que foram esfriados em congelador por 30 min e, em seguida, triturados e peneirados. Nas pastilhas com PEAD, a quantidade de PEAD foi variada em 5, 10, 15 e 20% da massa total da pastilha. Assim, objetivou-se avaliar

⁶ Dureza aço endurecido: Mohs de 5,5 até 6. Segundo informação das esferas de especificação 8001B, da marca SPEX SamplePrep.

⁷ Dureza alumina: Mohs de 9. Segundo dado das esferas de especificação 8003A, da marca SPEX SamplePrep.

o efeito da quantidade de PEAD adicionada na porosidade e área superficial, propriedades desejáveis para transportadores de oxigênio.

5.2 LIXIVIAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

Na sequência, os corpos a verde de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, com e sem a adição de grafite (ou PEAD), foram tratados termicamente em um forno da marca Jung, modelo LF0213 instalado na UNIFAL, *campus* Poços de Caldas. Para avaliar o efeito do tratamento térmico nas propriedades físicas e nas transformações de fases, os materiais avaliados foram aquecidos em diferentes temperaturas e tempos, conforme mostrado na Figura 11.

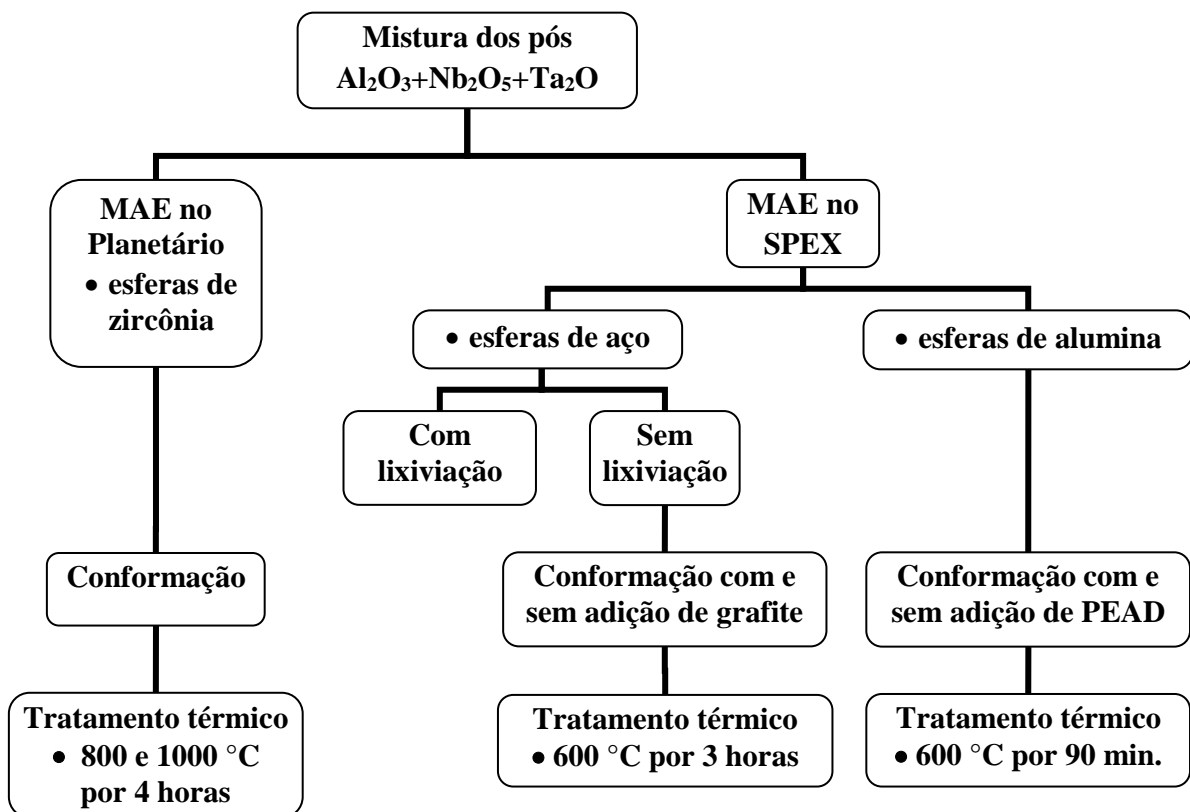


Figura 11 - O fluxograma das etapas envolvidas nos processamentos.
Fonte: Próprio autor.

Os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para todas pastilhas. No caso dos corpos a verde com PEAD, foi

feito um aquecimento a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, visando um melhor controle de sua remoção da matriz cerâmica e minimizar a ocorrência de defeitos. O resfriamento dos materiais tratados termicamente foi conduzido no interior do forno.

Conforme mostrado na Figura 11, as misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram também moídas com esferas de aço. Nesses casos, os pós moídos tiveram uma modificação da sua coloração, sugerindo uma provável contaminação com ferro decorrente do desgaste das esferas de moagem. Assim, esses pós foram submetidos a uma lixiviação ácida com uma solução aquosa de HCl 3M, para amostras de 2,5g dos pós moídos. O sistema reacional foi feito em um béquer de vidro de 140 mL, sob uma placa de aquecimento, termômetro e com uso de um agitador magnético, como pode ser visto na Figura 12. Os experimentos de lixiviação ácida das amostras moídas foram feitos nas temperaturas entre 75 e 80°C por 90 min, usando uma velocidade de agitação de aproximadamente 600 rpm. A concentração de 3M e as outras condições reacionais foram selecionadas com base nos resultados de remoção de ferro relatados por Aquino (2007).



Figura 12 - Sistema montado para a reação de dissolução do ferro contido na mistura de pós.
Fonte: Próprio autor.

Após o término da reação, as amostras foram filtradas em papel de filtro com o auxílio de um funil filtrante de Büchner, um frasco kitazato e uma bomba a vácuo. Por fim, os pós foram secos a 100°C até a massa da amostra permanecer constante. Utilizou-se uma estufa da marca Nova Ética, modelo 402-3D instalada na UNIFAL, *campus* Poços de Caldas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS PASTILHAS

As matérias-primas e os materiais processados nesse trabalho foram caracterizados com o auxílio das técnicas de Difratoimetria de Raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria (TG), Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), volumetria pelo método BET, picnometria de hélio, e análise elementar por Fluorescência de Raios X (FRX).

5.3.1 Análise por DRX

Os experimentos de DRX foram realizados à temperatura ambiente em dois difratômetros: (i) marca Rigaku, modelo Optima IV, instalado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL (*campus* Alfenas); (ii) marca Shimadzu, modelo XRD-6000, instalado na UNIVAP (*campus* São José dos Campos). As medidas foram obtidas utilizando radiação de Cu-K α , potencial de aceleração e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, em varredura angular contínua de 2θ entre 20° e 80° , passo de 0.05° e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$.

A Figura 13 mostra quais foram as amostras analisadas por DRX no processo.

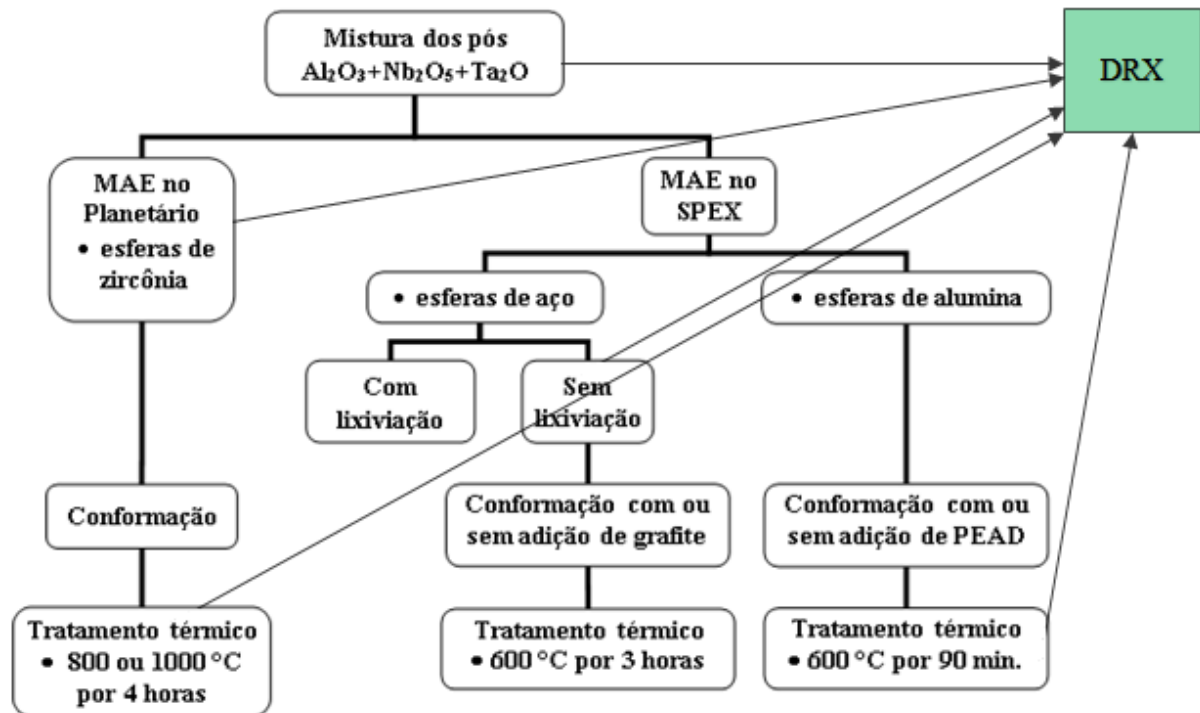


Figura 13 - Diagrama da Análise por DRX.
Fonte: Próprio autor.

Os dados cristalográficos contidos nas fichas dos programas de computador *Pearson's Crystal Data 1.0* e *Crystallography Open Database*, assim como os programas de computador PowderCell 2.4 e Origin 8.0 foram usados para identificação/indexação das fases presentes nos difratogramas de raios X avaliados. A Tabela 2 mostra as fichas cristalográficas utilizadas nesse estudo.

Tabela 2 - Fichas cristalográficas utilizadas.

Composto	Nº da ficha	Referência
α -Al ₂ O ₃	1520596 ^a	J. Appl. Crystallogr. (2001) 34, 757-762
Nb ₂ O ₅	1400200 ^a	Powder Diffr. (1986) 1, 334-345
Ta ₂ O ₅	1700549 ^a	J. Solid State Chem. (1970) 2, 445-461
AlNbO ₄	9016634 ^b	American Mineralogist (2012) 97, 910-917
AlTaO ₄	1707248 ^a	Z. Anorg. Allg. Chem. (1991) 596, 107-110
ZrO ₂	1412875 ^a	J. Solid State Chem. (2003) 173, 40-44

Fonte: Próprio autor.

Notas: ^a Dado do Software Pearson's Crystal Data.

^b Dado do Crystallography Open Database.

Os valores da largura total à meia altura (FWHM) e da posição do ângulo de difração dos picos principais de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , com identificação (113), (011) e (100), respectivamente, foram determinados com o ajuste das curvas feitos pela função de Gauss.

Os valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária de Al_2O_3 e Ta_2O_5 dos pós moídos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram determinados mediante refinamento dos difratogramas de raios X utilizando as fichas de Al_2O_3 e Ta_2O_5 mencionadas na Tabela 2. Os valores médios e os respectivos desvios padrões foram obtidos pela média aritmética e desvio padrão do conjunto de valores dados para os 10 primeiros refinamentos. Não foram feitos cálculos para Nb_2O_5 , pois a ficha encontrada de Nb_2O_5 não indexou em todos os picos de DRX de pós contendo apenas Nb_2O_5 (ver Apêndices, Figura 47).

5.3.2 Análises Térmicas (DSC e TG)

Os métodos de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) e termogravimetria (TG) foram realizadas simultaneamente no equipamento marca NETZSCH modelo STA 449F3 Jupiter instalado na UNIFAL (*campus* Poços de Caldas), com o auxílio do programa de computador NETZSCH Measurement, versão 5.2.1. A Figura 14 indica as amostras que foram analisadas por DSC-TG no processo.

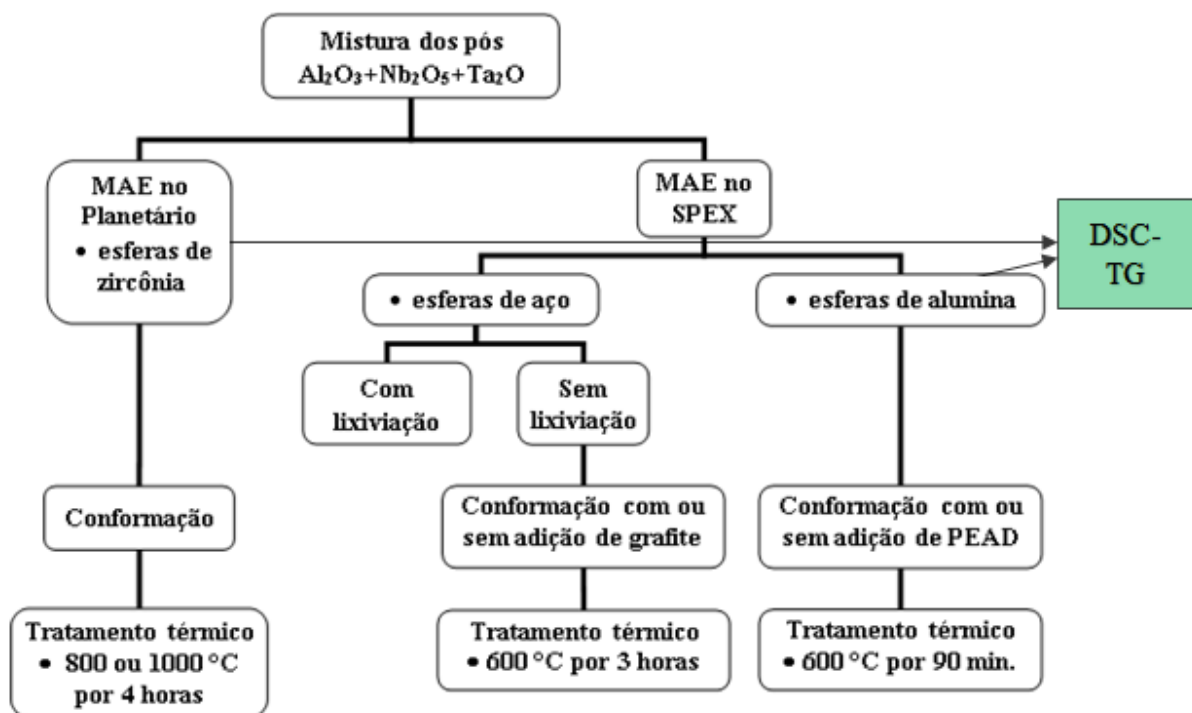


Figura 14 - Diagrama das Análises Térmicas (DSC-TG).
Fonte: Próprio autor.

As medidas foram feitas com taxa de aquecimento de 10°C/min., atmosfera de nitrogênio, cadinho de platina, mediante variação da temperatura até 1.000 °C e em dois tipos de amostras, como pode ser visto na Figura 14, de materiais processados em:

- Moinho Planetário;
- Moinho SPEX (esferas de alumina).

5.3.3 Análises por Microscopia Óptica, MEV e EDS

Análise por MO foi conduzida em um equipamento marca Zeiss modelo Axio Scope A1, instalado na UNIFAL (*campus* Poços de Caldas), utilizando o programa de computador AxioVision Rel 4.8.

Imagens de MEV foram obtidas em um equipamento Hitachi modelo nos modos de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, para a obtenção de informações topográficas e composicionais, respectivamente, o qual está instalado no DEMAR-EEL-USP. Medidas de EDS foram determinadas em termos de Al, Nb, Ta e O, usando padrões internos. A Figura 15 indica as amostras que foram analisadas por MO, MEV e EDS.

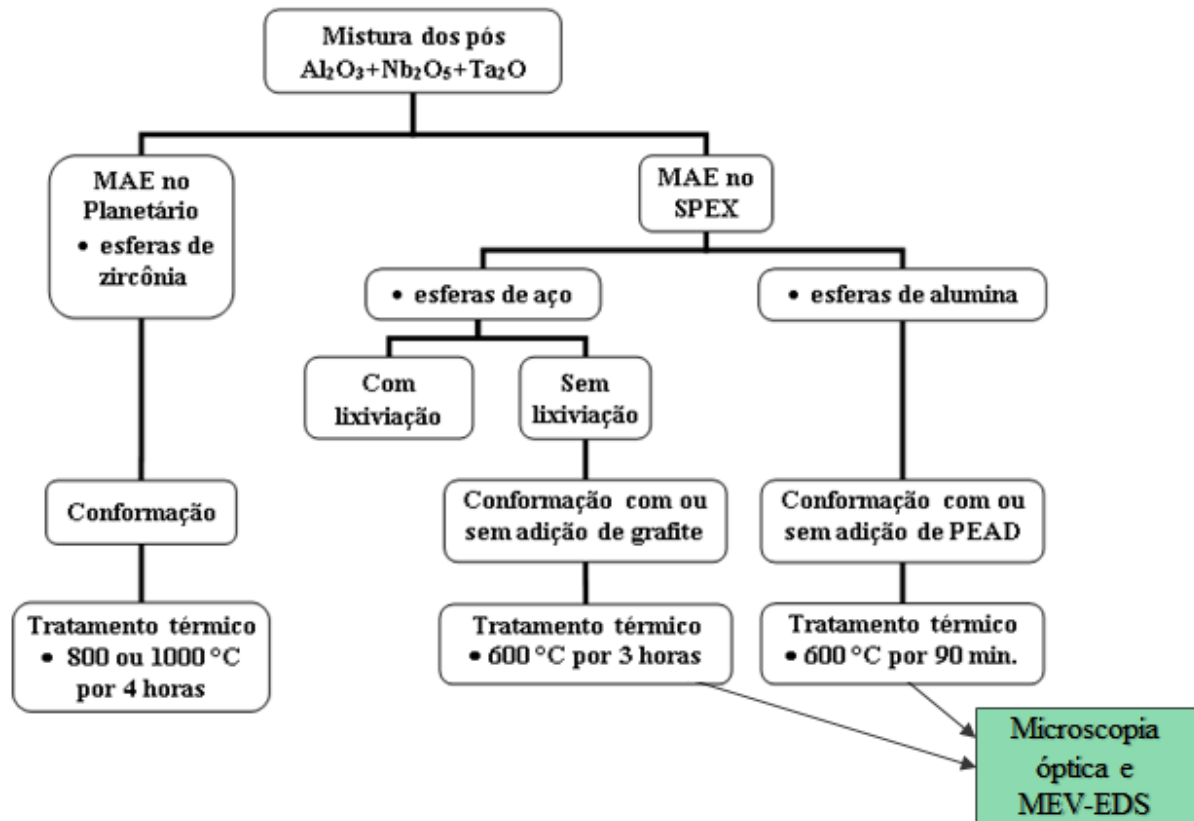


Figura 15 - Diagrama das Análises por Microscopia Óptica e MEV-EDS.
Fonte: Próprio autor.

As técnicas de MO, MEV e EDS foram selecionadas com o objetivo avaliar a superfície e o interior das amostras, no que se refere à estrutura de poros e os teores elementares das mesmas.

5.3.4 Análises por Volumetria pelo Método BET e Picnometria de Hélio

Para verificar o efeito da composição química e da rota de processamento utilizada nos valores da área específica superficial e da porosidade (tamanho e volume do poro) das amostras avaliadas nesse estudo, a técnica de volumetria pelo método BET foi utilizada nos equipamentos: (i) marca Micromeritics modelo Gemini VII, usando o programa Micromeritics Instrument Corporation, versão 3.03, instalado na UNIFAL, *campus* Poços de Caldas; (ii) marca Quantachrome Instruments, com uso do software NovaWin (UNIVAP, *campus* São José dos Campos). Para a obtenção das medidas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 200 °C por 8 h sob vácuo, para remoção da umidade e de outras impurezas voláteis. Os resultados do tamanho e volume médios dos poros foram dados pelo método Horvath-Kawazoe.

Medidas de picnometria de He foram realizadas para a determinação da densidade real dos pós moídos, as quais foram realizadas em equipamento marca Quantacrome, modelo Upyc 1200e, instalado na UNIVAP (campus São José dos Campos).

A Figura 16 indica as amostras que foram analisadas por volumetria pelo método BET e por picnometria de He.

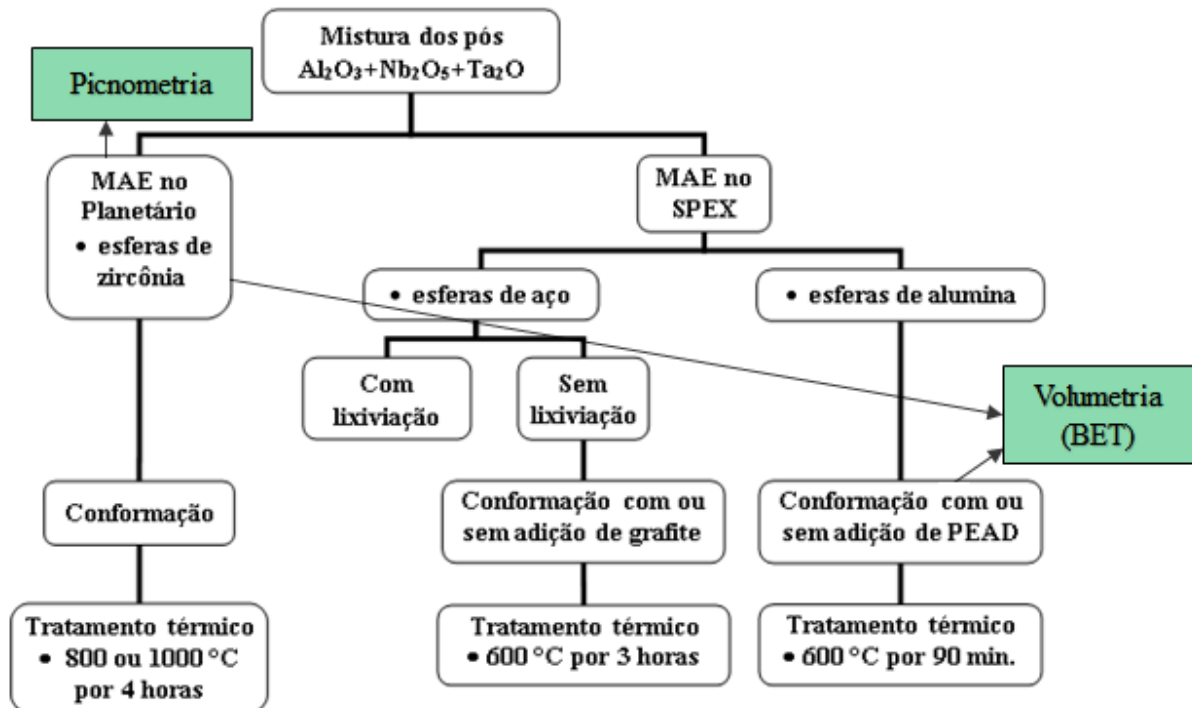


Figura 16 - Diagramas das Análises por Volumetria (BET) e Picnometria.
Fonte: Próprio autor.

5.3.5 Análise Elementar por FRX

A técnica de FRX usada foi por dispersão de comprimento de onda. Esta etapa foi feita pela Mineração Curimbaba Ltda., num equipamento da marca Shimadzu, modelo XRF-1800. As medidas foram realizadas com radiação de Rh com voltagem de 40 kV e intensidade de corrente de 95 mA. O espectrômetro do equipamento conta com dois detectores (SC e FPC) e cinco cristais analisadores (LiF, Ge, PET, TAP e SX-48), sendo capaz de detectar elementos do número atômico 4 ao 92, com identificação automática por processamento espectral com o auxílio do programa PC-XRF (marca Shimadzu). A análise foi realizada com velocidade de varredura de 20°/min., sendo utilizado o método dos parâmetros fundamentais para a realização de medidas semiquantitativas pela intensidade espectral, sem padrões.

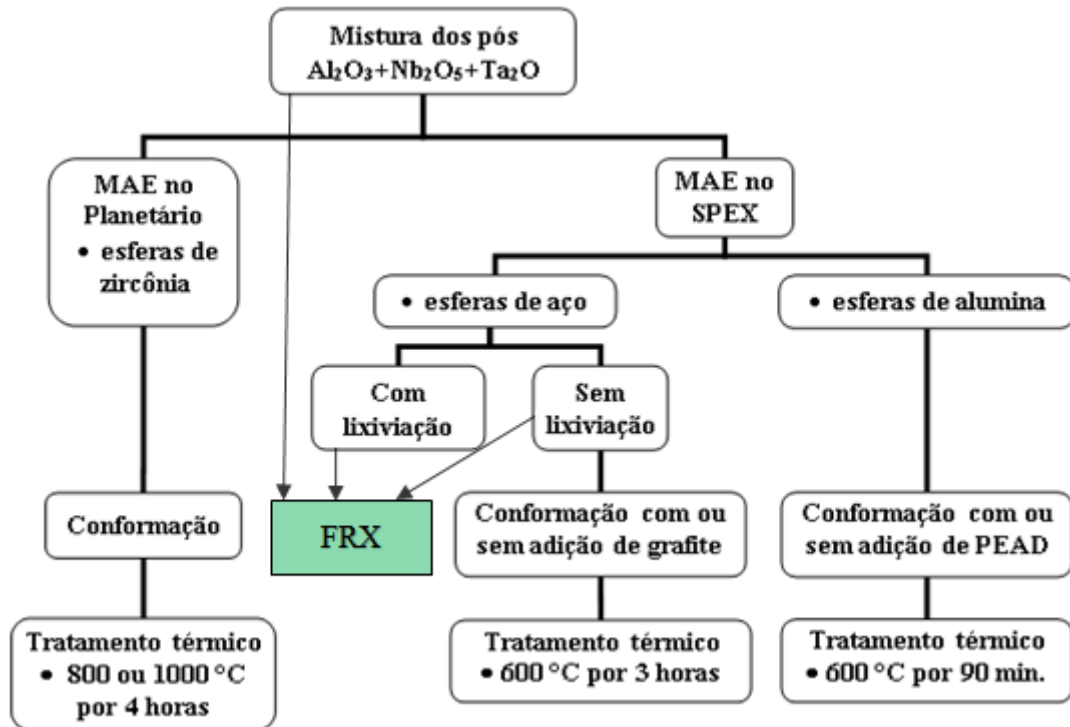


Figura 17 - Diagrama da Análise Elementar por FRX.
Fonte: Próprio autor.

Com mostrado na Figura 17, foram analisadas amostras dos pós originais (representado por “Misturas dos pós $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$ ” no diagrama) para verificar o grau de pureza dessas matérias-primas. Estas amostras foram preparadas na forma pastilhas de 40 mm de diâmetro com uso de prensa semiautomática Herzog HTP40 (Mineração Curimbaba Ltda.) e de uma tensão aproximada de 10 MPa durante 40 segundos, sendo a medida realizada com abertura de 30 mm.

As outras amostras analisadas (pós moídos por SEX Com e Sem Lixiviação) por FRX (pós moídos por moinho SPEX, mostrados no diagrama), foram preparadas na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro em prensa hidráulica Marcon MPH-10 (UNIFAL, *campus* Poços de Caldas) usando uma pressão de 13 MPa durante 3 minutos, visando a descoberta da redução do elemento ferro do processo de lixiviação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com as etapas previstas, os resultados e as discussões do presente trabalho estão apresentados, como segue.

6.1 ANÁLISE POR DRX

Os resultados das análises por Difractometria de Raios X (DRX) estão separados em:

1) DRX dos Pós Moídos, sem Tratamento Térmico;

1. Moinho Planetário;
2. Moinho SPEX (esferas de aço).

2) DRX dos Pós Moídos, após Tratamento Térmico.

1. Moinho Planetário;
2. Moinho SPEX (esferas de alumina).

6.1.1 DRX dos Pós Moídos, sem Tratamento Térmico

1. Moinho Planetário: Os difratogramas de raios X das misturas dos pós de composições (%-molar): $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$, moídos por diferentes tempos em moinho Planetário estão mostrados nas Figuras 18 e 19, juntamente com os difratogramas dos pós de partida contendo apenas Al_2O_3 , Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 . Foi identificado um comportamento similar durante os tempos iniciais de moagem dessas misturas dos pós. Dependendo da composição química adotada, picos intensos de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 foram identificados nos tempos iniciais de moagem, os quais tiveram suas intensidades reduzidas e seus picos alargados com o aumento do tempo de moagem, o que pode ter ocorrido devido a fragmentação contínua das partículas frágeis durante etapa de moagem e a uma possível dissolução iônica de Al, Nb e Ta na estrutura cristalina do Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . Entretanto, não foram notadas as presenças dos picos das fases AlNbO_4 e AlTaNbO_4 para os tempos de moagem mais longos. Notou-se a presença de picos de ZrO_2 (ver Apêndices, Figura 51) decorrentes do desgaste das esferas de moagem, após 5 horas de processamento.

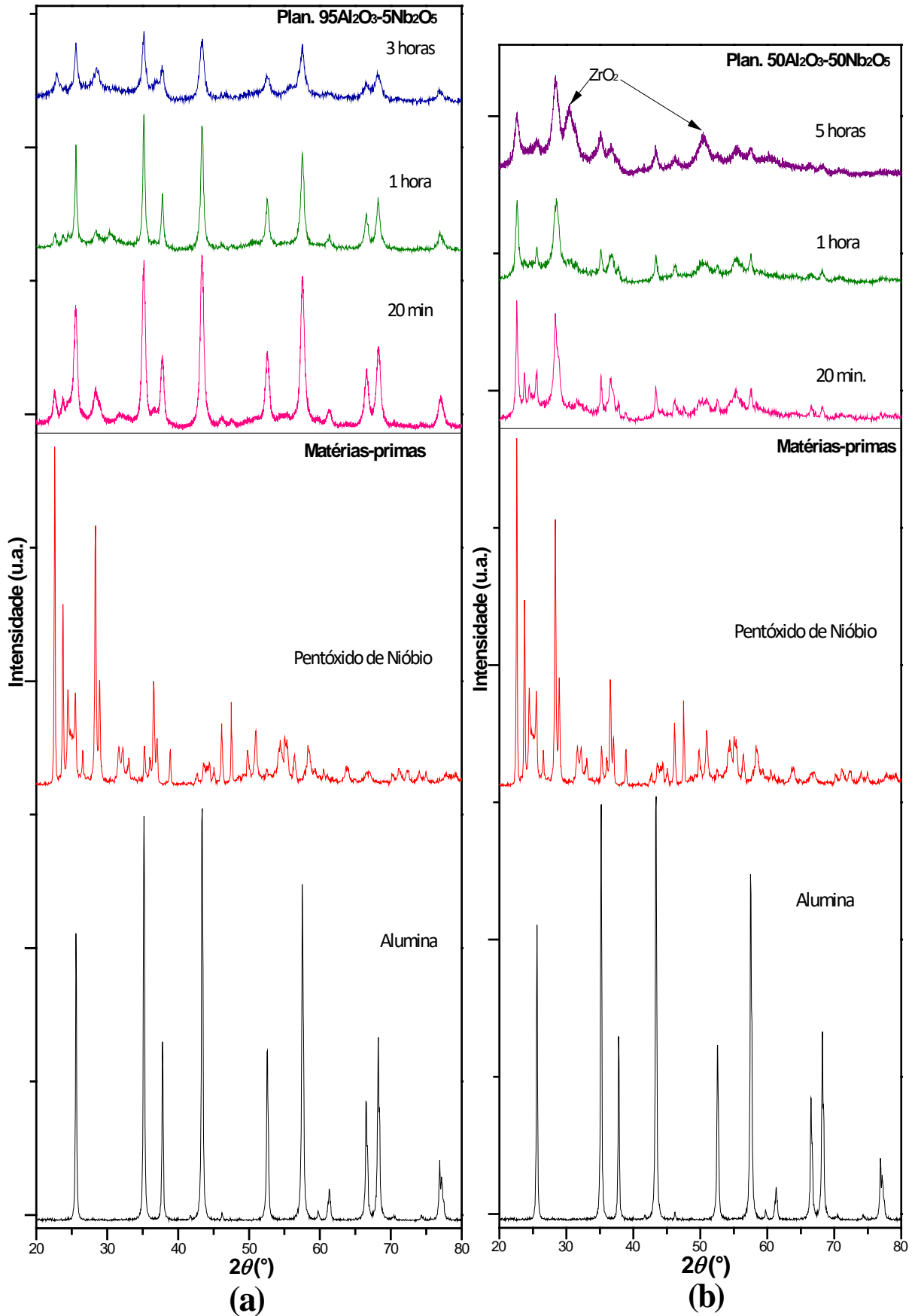


Figura 18 - DRX dos pós: (a) 95Al₂O₃-5Nb₂O₅ e (b) 50Al₂O₃-50Nb₂O₅, moídos por Planetário em diferentes tempos de moagens e seus padrões.

Fonte: Próprio autor

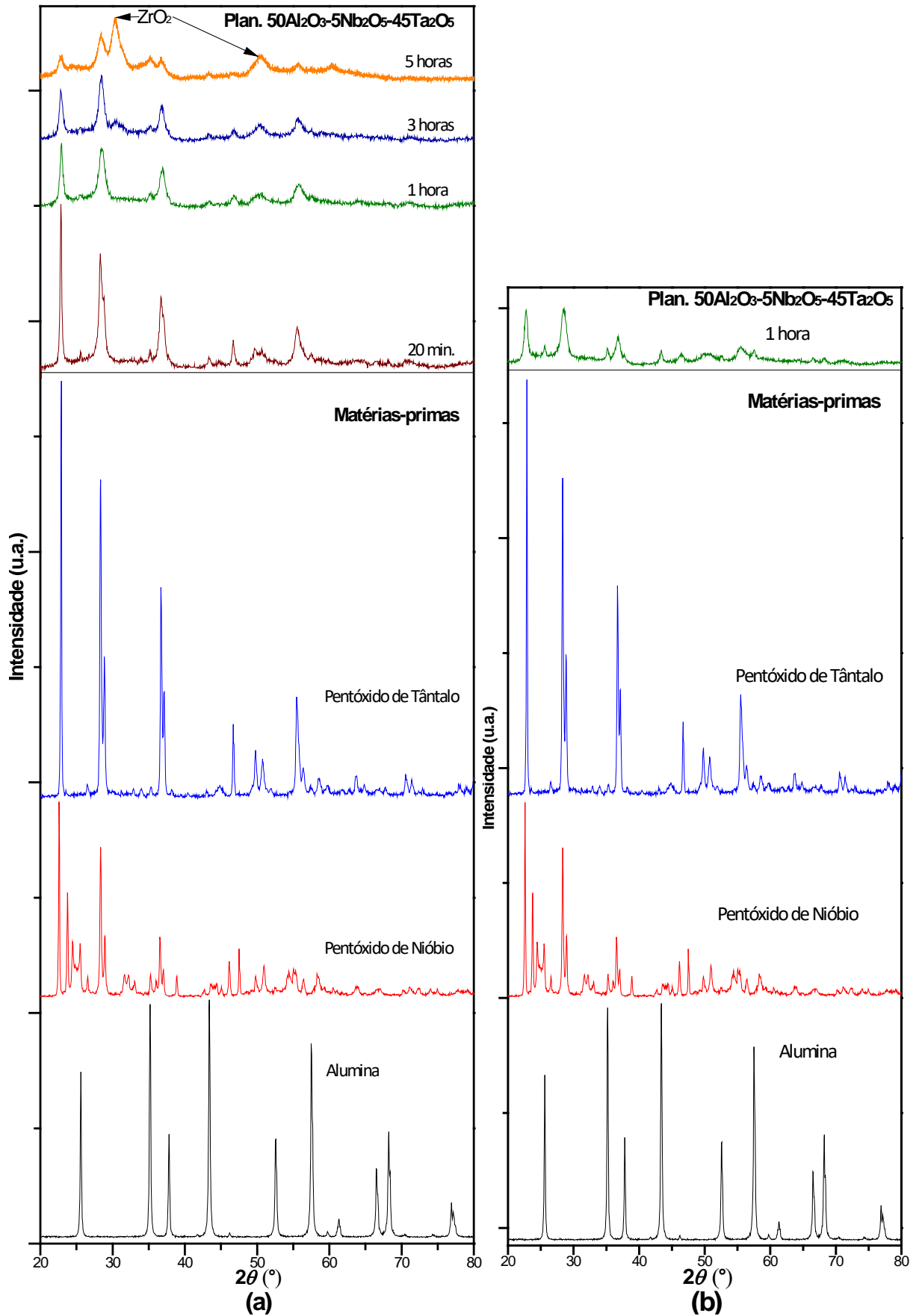


Figura 19 - DRX pós: (a) 50Al₂O₃-5Nb₂O₅-45Ta₂O₅ e (b) 50Al₂O₃-45Nb₂O₅-5Ta₂O₅, moídos por Planetário em diferentes tempos de moagem e seus padrões.

Fonte: Próprio autor

A Figura 20 mostra os efeitos da composição química e do tempo de moagem nos valores da largura total à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal das fases presentes (Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5) em misturas dos pós de composições (%-molar) processadas por moinho planetário: $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$. Notou-se para os todos picos principais, que os valores de FWHM foram preferencialmente aumentados com o tempo de moagem prolongado dessas misturas, com exceção para a mistura dos pós $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ que teve uma tendência contrária para moídos nos tempos de 20 para 60 minutos nos picos de Al_2O_3 e de Nb_2O_5 ; porém, nesses dois casos, os valores de FWHM voltaram a ser aumentados para tempos maiores de moagem. Observou-se a tendência do pico (113) de Al_2O_3 ser deslocado para a direção de menores ângulos de difração para tempo de moagem prolongado. Ao contrário, a posição do pico (011) de Nb_2O_5 foi preferencialmente deslocado para a direção de maiores ângulos de difração, enquanto que nenhuma tendência foi notada para a posição angular do pico principal de Ta_2O_5 em misturas processadas por moinho Planetário. Estes resultados sugerem que tais fatos podem ter ocorrido devido à fragmentação contínua de partículas frágeis e a dissolução iônica de Nb, Ta e Al na estrutura cristalina do Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , formando soluções sólidas supersaturadas.

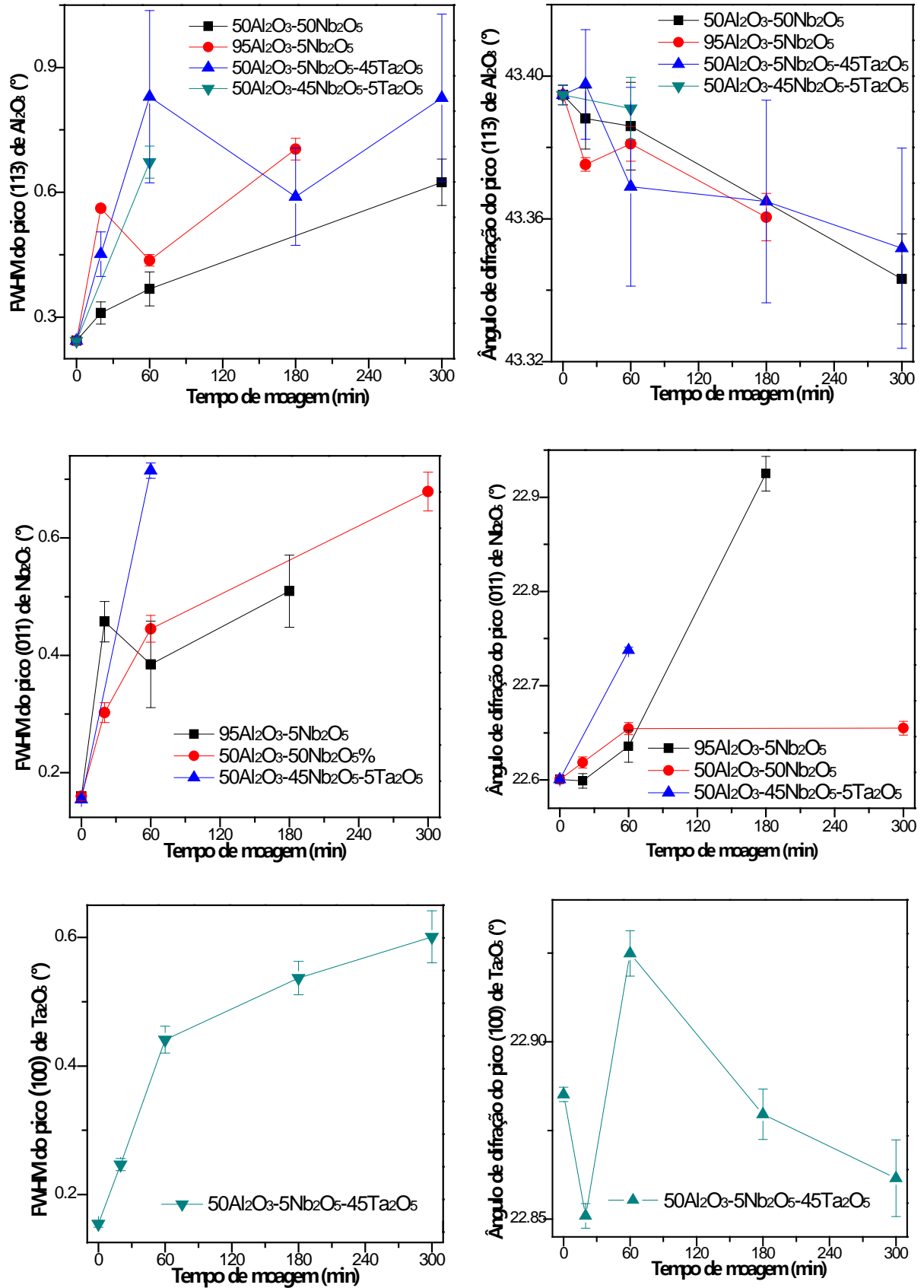


Figura 20 - Efeito do tempo de moagem nos pós moídos por Planetário para os valores de FWHM e de ângulo de difração dos picos: (113) de Al₂O₃, (011) de Nb₂O₅ e (100) de Ta₂O₅.

Fonte: Próprio autor

Os valores da célula unitária e dos parâmetros de rede de Al_2O_3 e Ta_2O_5 das misturas dos pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) processadas por moinho Planetário estão apresentados na Figura 21, em função do tempo de moagem. O alumínio, o nióbio e o tântalo possuem raios atômicos/iônicos (pm – picômetros) de 143/54, 146/69 e 200/64, respectivamente. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária do Ta_2O_5 apresentaram maiores variações do que aqueles medidos para a Al_2O_3 com o aumento do tempo de moagem. Os resultados sugeriram que os menores tamanhos do raio iônico do alumínio facilitaram sua dissolução iônica na estrutura cristalina do Ta_2O_5 , enquanto que uma maior dificuldade foi encontrada para a dissolução iônica de tântalo na estrutura cristalina da Al_2O_3 , principalmente durante os tempos iniciais de moagem (em 20 min. de moagem o volume de célula de Al_2O_3 teve redução ou manteve valor, porém em tempos maiores houve aumento, enquanto que o volume de Ta_2O_5 aumentou durante último tempo de moagem). Todavia, esses resultados de DRX têm indicado que soluções sólidas supersaturadas de Ta_2O_5 e Al_2O_3 têm sido formadas durante o processamento dessas misturas no moinho Planetário.

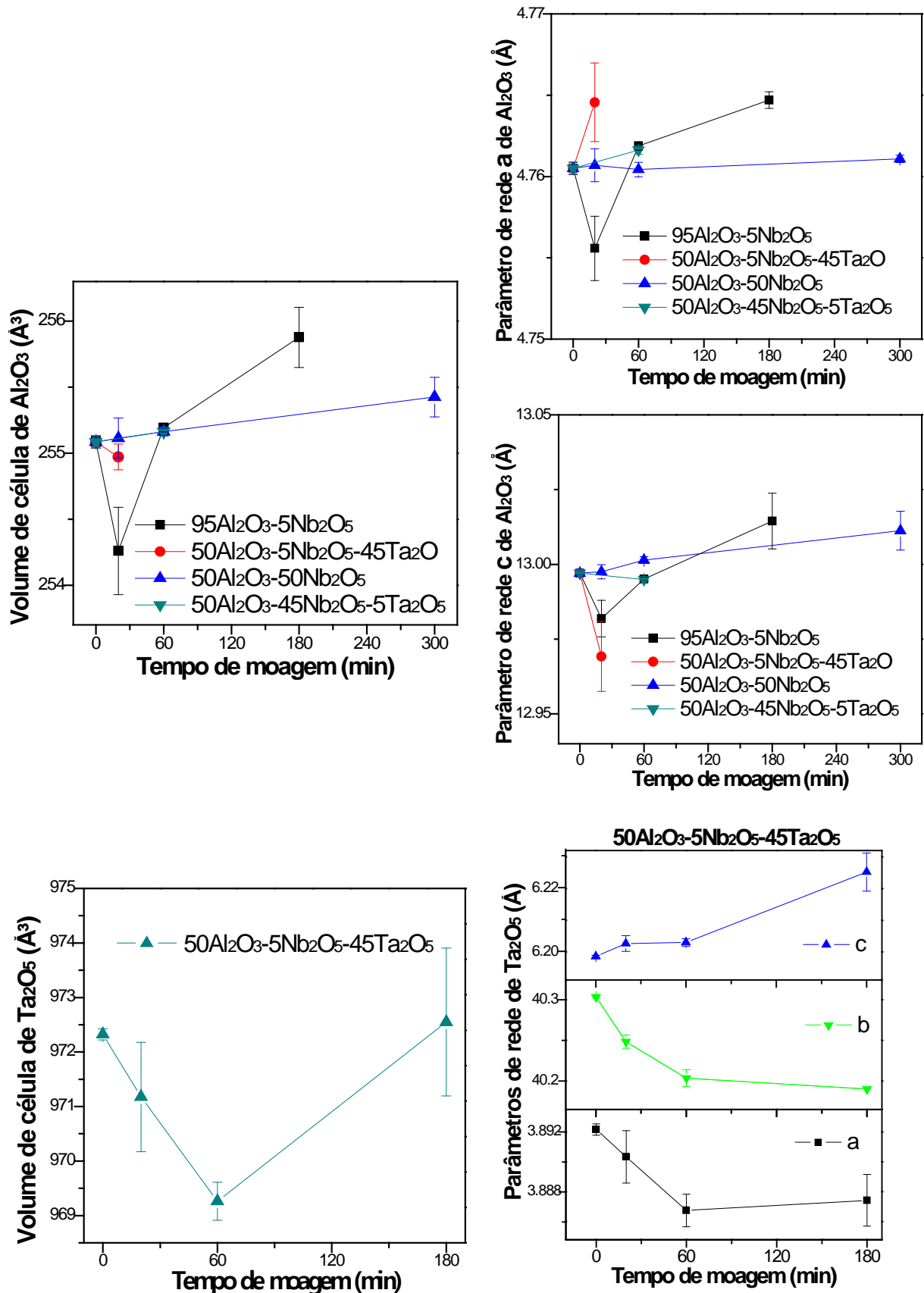


Figura 21 - Efeito do tempo de moagem dos pós no moinho Planetário para os valores do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede de Al₂O₃ e Ta₂O₅.

Fonte: Próprio autor

2. Moinho SPEX (esferas de aço): Os difratogramas de raios X das misturas dos pós de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$, moídos por diferentes tempos no moinho SPEX (com esferas de aço), estão mostrados nas Figuras 22 e 23, juntamente com os difratogramas dos pós de partida contendo apenas Al_2O_3 , Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 . Foi identificado um comportamento similar durante os tempos iniciais dessas misturas dos pós. Dependendo da composição química adotada, picos intensos de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 foram identificados nos tempos iniciais de moagem, os quais tiveram suas intensidades reduzidas e o pico alargado com o aumento do tempo de moagem, o que pode ter ocorrido devido a fragmentação contínua das partículas frágeis durante etapa de moagem aliada e a uma possível dissolução iônica de Al, Nb e Ta e na estrutura cristalina do Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . Entretanto, não foram notadas as presenças de picos das fases AlNbO_4 e $\text{AlTa}(\text{Nb})\text{O}_4$ para os tempos de moagem mais longos.

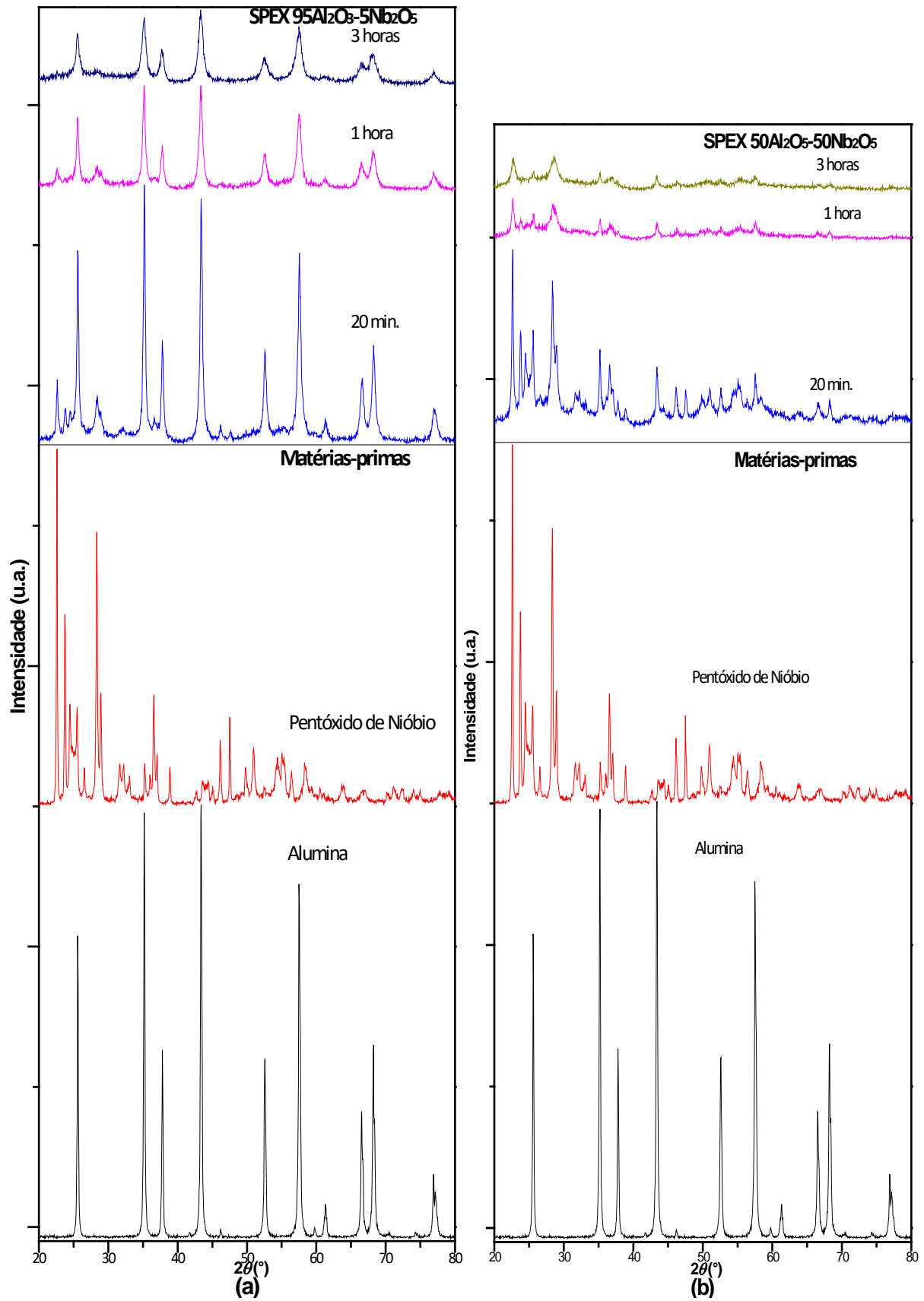


Figura 22 - DRX dos pós: (a) 95Al₂O₃-5Nb₂O₅ e (b) 50Al₂O₃-50Nb₂O₅, moídos por SPEX (esferas de aço) em diferentes tempos de moagem e seus padrões.

Fonte: Próprio autor

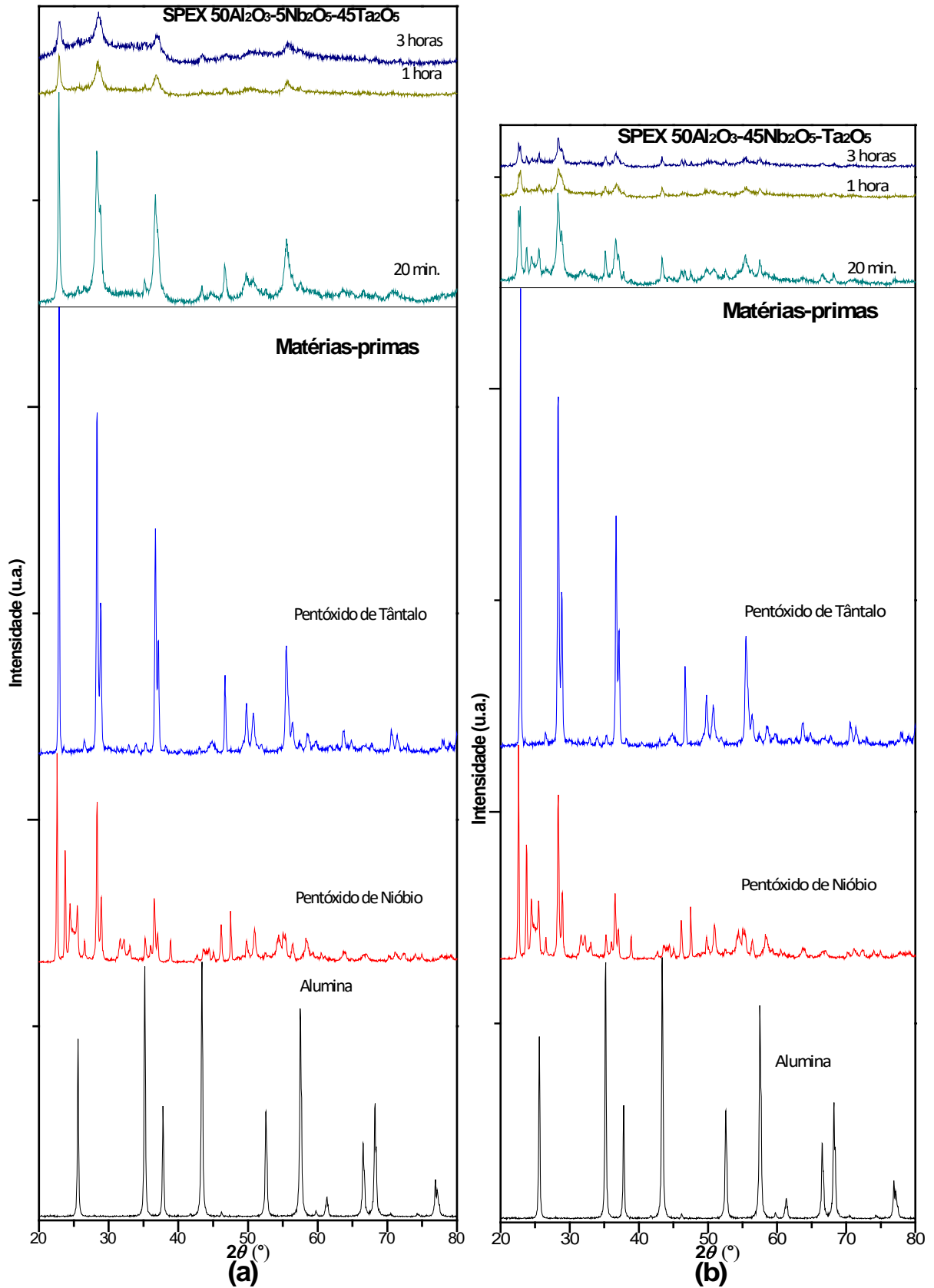


Figura 23 - DRX dos pós moídos por SPEX (esferas de aço) em diferentes tempos de moagem e seus padrões: (a) 50Al₂O₃-5Nb₂O₅-45Ta₂O₅ e (b) 50Al₂O₃-45Nb₂O₅-5Ta₂O₅,

Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 mostra os efeitos da composição química e do tempo de moagem nos valores da largura total à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal das fases presentes (Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5) em misturas dos pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$, processadas por moinho SPEX. Notou-se que os valores de FWHM foram preferencialmente aumentados com o tempo de moagem prolongado dessas misturas de pós durante processamento em moinhos planetário e SPEX, com exceção da mistura dos pós $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ onde o pico de principal de Nb_2O_5 em pós moídos por 180 min voltou a ter valor de FWHM do pico de Nb_2O_5 sem moagem, sugerindo que os defeitos microestruturais gerados durante a moagem foram aniquilados e, como consequência, a decomposição da solução sólida supersaturada. Observou-se a tendência da posição do pico (113) de Al_2O_3 ser deslocada para a direção de menores ângulos de difração para tempo de moagem prolongado, com exceção para as misturas de pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ que aumentaram os valores dos ângulos com o aumento do tempo da moagem. Ao contrário, o pico (011) do Nb_2O_5 foi preferencialmente deslocado para a direção de maiores ângulos de difração. Mesma tendência foi observada para o pico principal do Ta_2O_5 . Estes resultados sugerem que tais fatos podem ter ocorrido devida a fragmentação contínua das partículas frágeis e a dissolução iônica de Nb, Ta e Al na estrutura cristalina do Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , a fim de formar soluções sólidas supersaturadas.

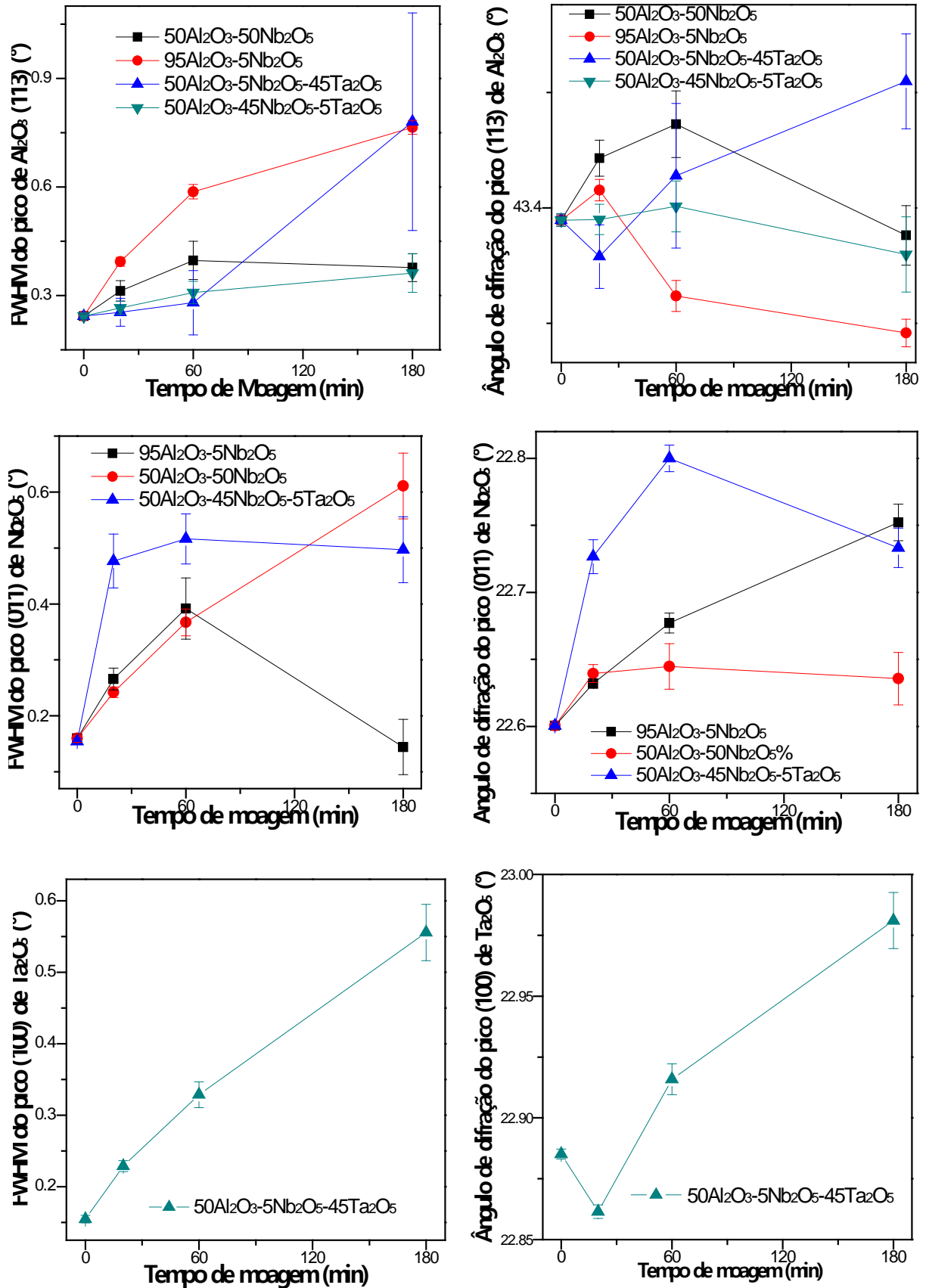


Figura 24 - Efeito do tempo de moagem nos pós moídos por SPEX (esferas de aço) para os valores de FWHM e de ângulo de difração dos picos: (113) de Al₂O₃, (011) de Nb₂O₅ e (100) de Ta₂O₅.

Fonte: Próprio autor.

O efeito do tempo de moagem nos valores da célula unitária e nos parâmetros de rede de Al_2O_3 e Ta_2O_5 das misturas dos pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) processadas por moinho SPEX estão apresentados na Figura 25. O alumínio, nióbio e o tântalo possuem raios atômicos/iônicos (pm – picômetros) de 143/54, 146/69 e 200/64, respectivamente. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária do Ta_2O_5 apresentaram maiores variações com o aumento do tempo de moagem do que aqueles medidos para a Al_2O_3 . Os resultados indicaram que os menores tamanhos do raio iônico do alumínio favoreceram sua dissolução iônica na estrutura cristalina do Ta_2O_5 , principalmente durante os tempos iniciais de moagem (em 20 min de moagem o volume da célula unitária do Ta_2O_5 teve aumento enquanto o volume de Al_2O_3 reduziu; porém, em tempos maiores, essas tendências foram alteradas). Todavia, esses resultados de DRX têm indicado que soluções sólidas supersaturadas de Ta_2O_5 e Al_2O_3 têm sido formadas durante o processamento dessas misturas por moinho SPEX.

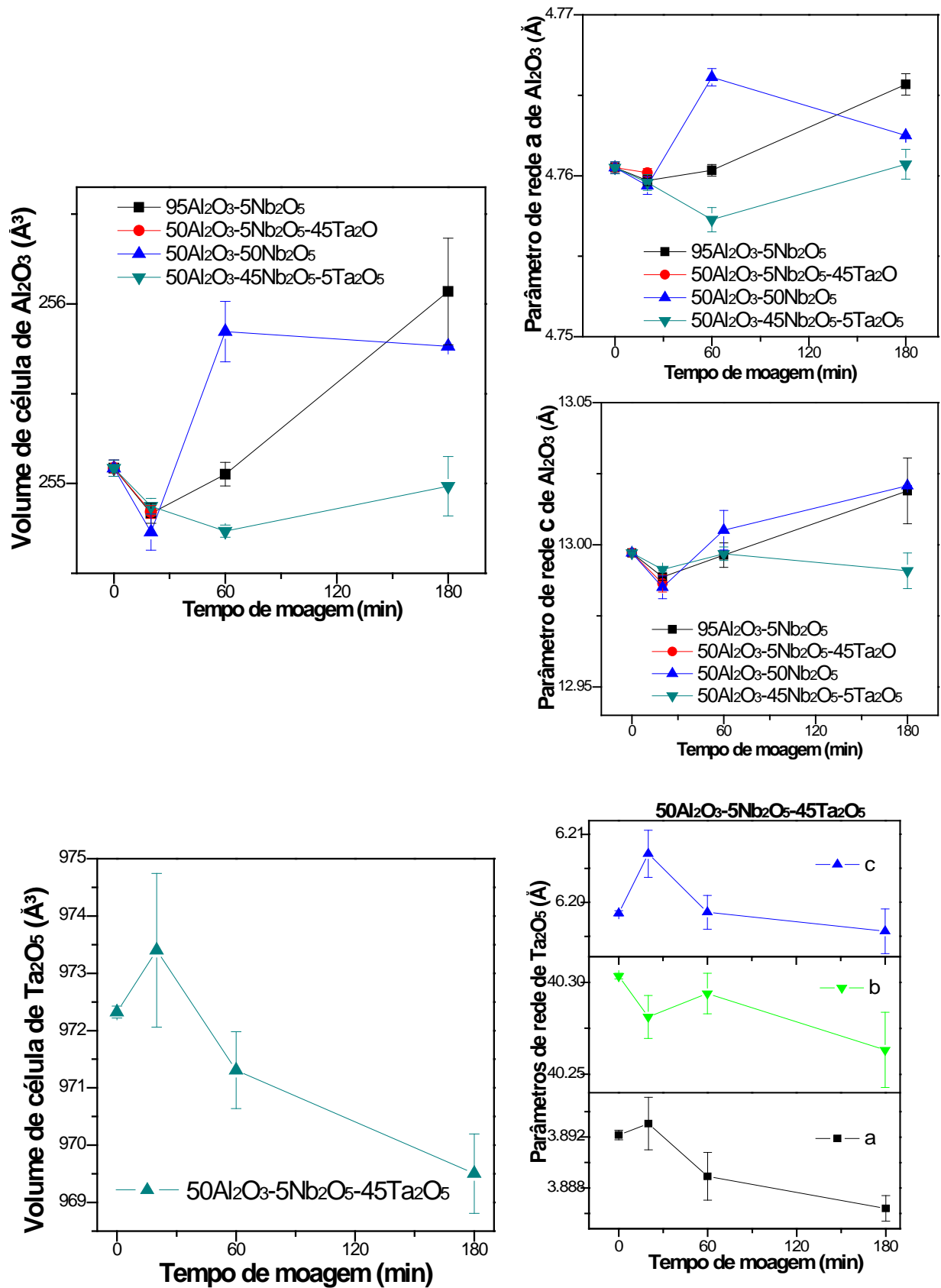


Figura 25 - Efeito do tempo de moagem nos pós moídos por SPEX (esferas de aço) para os valores de volume da célula unitária e de parâmetros de rede de Al_2O_3 e Ta_2O_5 .

Fonte: Próprio autor.

6.1.2 DRX dos Pós após Tratamento Térmico

1. Moinho Planetário: Os difratogramas de raios X das cerâmicas tratadas termicamente de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (moída por 20 min. e com tratamento térmico feito à 1000°C), $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (moída por 3 horas e aquecida à 800°C), $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (moída por 60 min. e aquecida à 800°C) e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ (moída por 20 min. e aquecida à 1000°C), previamente processadas no moinho Planetário, estão apresentados na Figura 26. Os resultados indicaram que, apesar do tempo curto de moagem (20 min. e 60 min.), foram identificados os picos de AlNbO_4 e AlTaO_4 (ver Apêndices, Figuras 49 e 50), os quais provavelmente foram formados durante o tratamento térmico dessas amostras. No entanto, somente picos intensos de Al_2O_3 e Nb_2O_5 foram encontrados na cerâmica $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$.

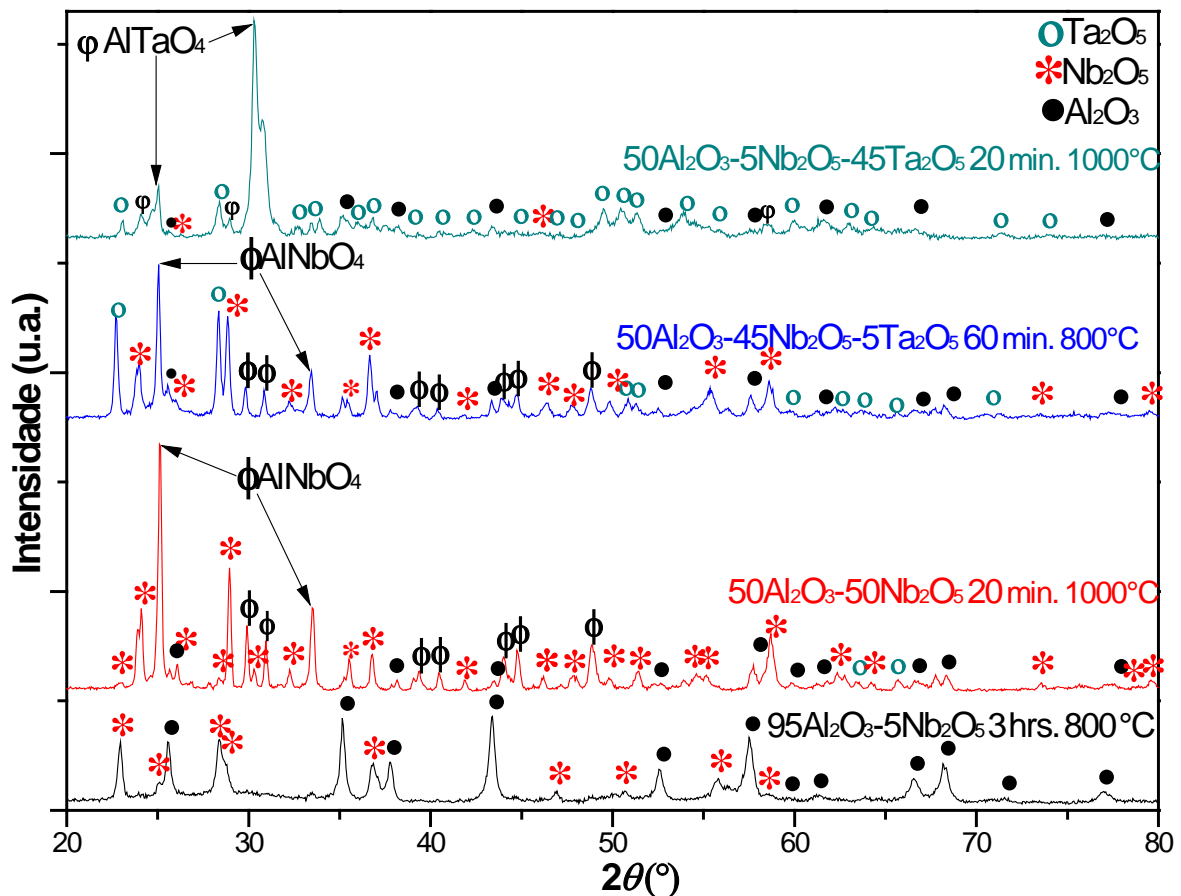


Figura 26 - DRX dos pós moídos por Planetário com tratamento térmico.
Fonte: Próprio autor

2. Moinho SPEX (esferas de alumina): Dando continuidade aos experimentos de moagem de alta energia no moinho SPEX e com o objetivo de produzir cerâmicas baseadas nas fases das mistura dos óxidos precursores, sem a formação de AlTaO_4 (segundo Gondim et al. (2015), visto que a fase AlTaO_4 pode ter contribuído para reduzir a atividade no reator CLC/CLR), objetivou-se encontrar parâmetros de processo para monitorar e evitar a formação da fase AlNbO_4 em tratamentos térmicos com baixas temperaturas, pois assim evitar a redução da porosidade/área superficial da pastilha cerâmica, conforme descrito na ver seção 4.4.3. Assim, as cerâmicas (%-molar) de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (moídas por 180 min. e aquecida à 600°C), $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (moída por 180 min. e aquecida à 600°C), $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (moídas por 180 min. e aquecida à 600°C) e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ (moídas por 180 min. e aquecida à 600°C) foram produzidas mediante tempos de moagem e temperaturas de tratamento térmico inferiores. A Figura 27 mostra os resultados de DRX dessas cerâmicas, as quais indicaram somente picos das fases dos seus óxidos precursores. No caso da cerâmica de $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, os picos de Nb_2O_5 ficaram mais definidos do que os das demais cerâmicas, o que provavelmente está relacionado com suas estruturas cristalinas mais distorcidas anteriormente. Resultados similares foram encontrados para as cerâmicas sem tratamento térmico a partir de misturas de pós previamente processadas no moinho SPEX com esferas de aço (ver Figuras 22 e 23).

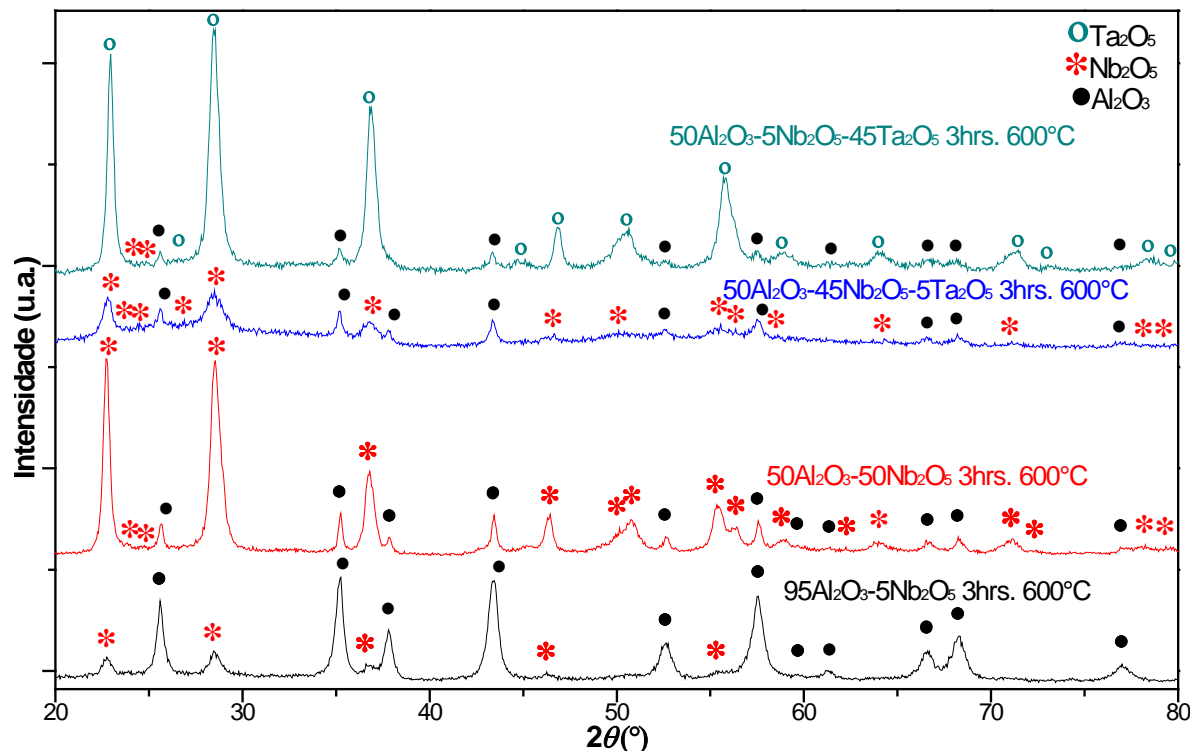


Figura 27 - DRX das cerâmicas $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ processadas no moinho SPEX por 180 min. e aquecida à 600°C .

Fonte: Próprio autor

6.2 ANÁLISES TÉRMICAS (DSC/TG) DOS PÓS MOÍDOS

Os resultados das análises térmicas estão separados em:

1. Moinho Planetário;
2. Moinho SPEX (esferas de alumina).

1. Moinho Planetário: A Figura 28 mostra os resultados das análises térmicas (DSC/TG) das misturas de pós processadas no moinho de bolas planetário de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) por diferentes tempos. Não foram observadas variações significativas na curva de DSC da maioria das amostras, com exceção da mistura de pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ processada por 5 horas em que foram notados picos entre 800 e 1000°C , sugerindo que os mesmos podem estar relacionados com a formação do composto AlNbO_4 (identificado na seção 6.1.2). Nessa faixa de temperatura (em torno de 900°C), as curvas de DSC das amostras de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresentaram alterações bem pequenas, sugerindo prováveis transformações de fase de AlNbO_4 (ou AlTaO_4 , dependendo da composição química) nesses pós. Em relação as análises de termogravimetria (TG), não foi notada uma alteração de massa significativa durante o aquecimento acima de 500°C . Porém, esses pós apresentaram uma perda de massa entre 200 e 500°C , o que não está relacionado com a formação do composto AlNbO_4 ou AlTaO_4 , pois estes foram formados em pós tratados termicamente a 800 e 1000°C . Em temperatura inferiores, 600°C , não se observou a formação dessa fase ternária (ver seção 6.1.2, Figura 27).

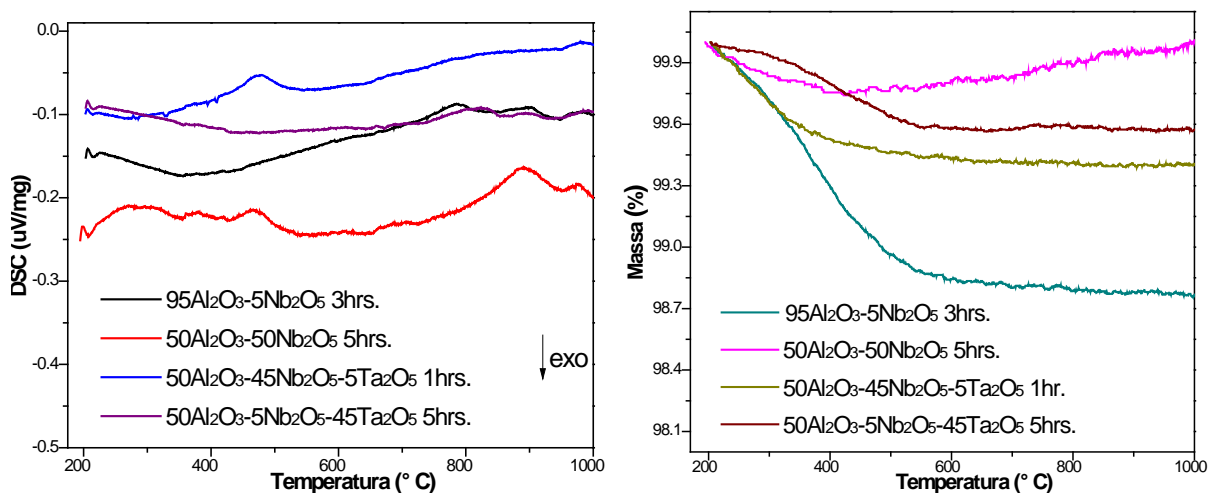


Figura 28 - Análises térmicas TG e DSC dos pós moídos por Planetário.
Fonte: Próprio autor.

2. Moinho SPEX (esferas de alumina): A Figura 29 mostra os resultados das análises térmicas (DSC/TG) das misturas de pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) processadas no moinho SPEX por 3 horas. As curvas de DSC desses pós indicaram a existência de uma região de liberação de calor entorno de 800°C . De acordo com os resultados de DRX, essa reação exotérmica pode estar relacionada com a formação do composto AlNbO_4 e/ou AlTaO_4 nesses pós. De forma similar ao comportamento da curva de TG dos pós moídos por moinho Planetário, não foram notadas alterações significativas da massa durante o aquecimento dos pós processados no moinho SPEX. Porém, a mesma perda de massa ocorrida entre 200 e 500°C e identificada nos pós processados no moinho planetário também ocorreu para os pós processados no moinho SPEX.

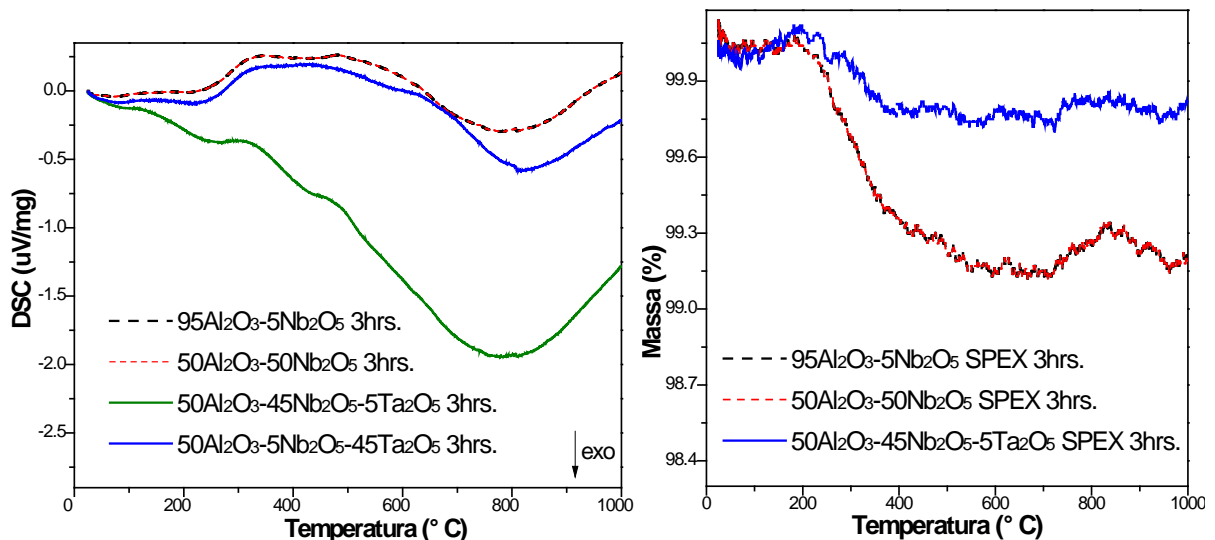


Figura 29 - Análises térmicas TG e DSC dos pós moídos por SPEX (esferas de alumina).
Fonte: Próprio autor.

6.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Os resultados das análises térmicas estão separados em:

1. Moinho SPEX (esferas de alumina);
 - 1.1. Microscopia Óptica;
 - 1.2. MEV-EDS.
 - 1.2.1. Pastilhas sem PEAD;
 - 1.2.2. Pastilhas com PEAD.
2. Moinho SPEX (esferas de aço).

1.1. Moinho SPEX (esferas de alumina) e Microscopia Óptica: A Figura 30 mostra o efeito da adição de grânulos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) na superfície de pastilhas dos pós de composição $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) moídos por 3 horas no SPEX (esferas de alumina) e processados (com tratamento térmico) com 0, 10 e 15% em massa de PEAD. Foi notada a presença de poros na superfície das pastilhas das amostras com PEAD, em decorrência da volatilização preferencial do PEAD durante o tratamento térmico. Na amostra sem PEAD, não se evidenciou a ocorrência de poros com os tamanhos e formatos encontrados nas superfícies das cerâmicas com PEAD. Como indicado com um “X” na Figura 30, a pastilha feita com 15% em massa de PEAD não apresentou resistência mecânica suficiente que permitisse seu manuseio subsequente, a qual fraturou e/ou fragmentou.

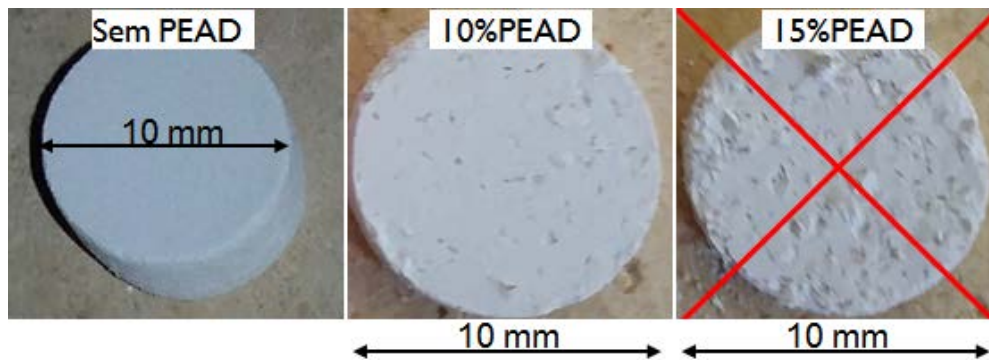


Figura 30 -Imagens das pastilhas de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ processadas com 0, 10 e 15% em massa de PEAD, com indicação da pastilha que quebrou/fragmentou.

Fonte: Próprio autor.

Para as outras pastilhas processadas com ou sem adição de PEAD, notou-se um comportamento similar ao evidenciado para a cerâmica de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ e apresentado na Figura 30; ou seja, as pastilhas sem PEAD apresentaram aspectos superficiais muito parecidos e a ausência de poros com formatos (tamanhos) apresentados pelas pastilhas processadas com PEAD. Assim, pode-se entender que uma maior quantidade de poros foi gerada para uma maior quantidade de PEAD acrescentado na pastilha. Entretanto, esse aumento da porosidade contribuiu para a redução da resistência mecânica, até atingir um determinado teor desse polímero que, ao ser volatilizado da pastilhas, fraturando-as e/ou fragmentando-as ao serem manuseadas.

A Figura 31 mostra uma imagem obtida a partir do uso da técnica de microscopia óptica, a qual mostra a presença desses poros que ocorreram em pastilhas processadas com PEAD e que apresentam formatos irregulares (Figura 31).

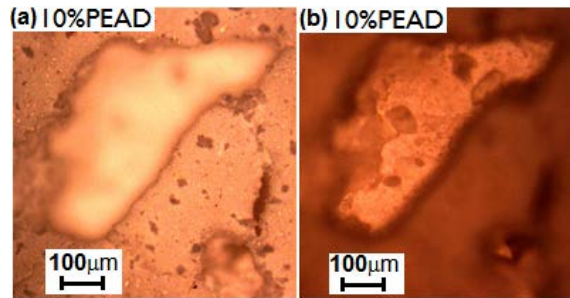


Figura 31 -Imagens da pastilha de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ processada com 10% em massa de PEAD, obtida por microscopia óptica sem uso da função de foco estendido: **(a)** com poro desfocado e **(b)** com topografia desse poro.

Fonte: Próprio autor.

As Figuras 32 a 35 mostram imagens de microscopia óptica obtidas com uso de função de foco estendido, das superfícies das pastilhas cerâmicas $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) processadas no SPEX. Nessas imagens estão apresentadas a **(a)** pastilha que apresentou maior proporção de PEAD, que não fragmentou/fraturou e **(b)** a pastilha sem PEAD.

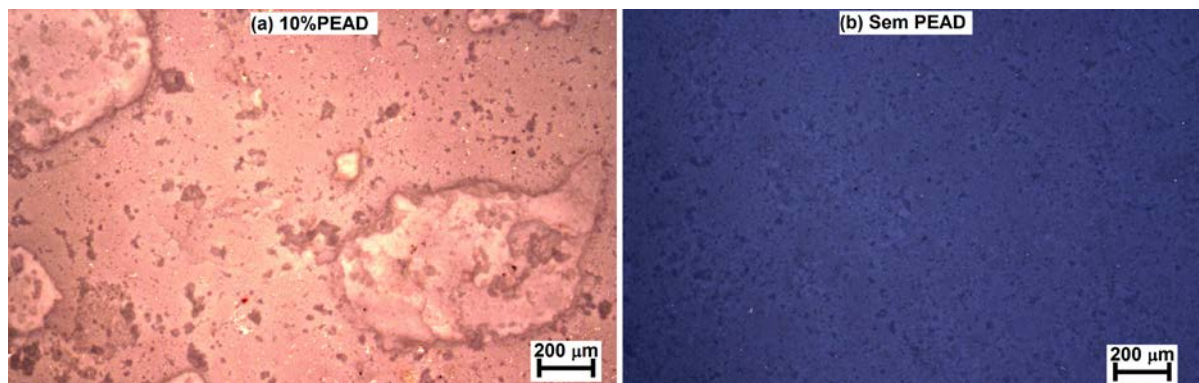


Figura 32 -Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ processadas: **(a)** com 10% PEAD e **(b)** sem PEAD.

Fonte: Próprio autor.

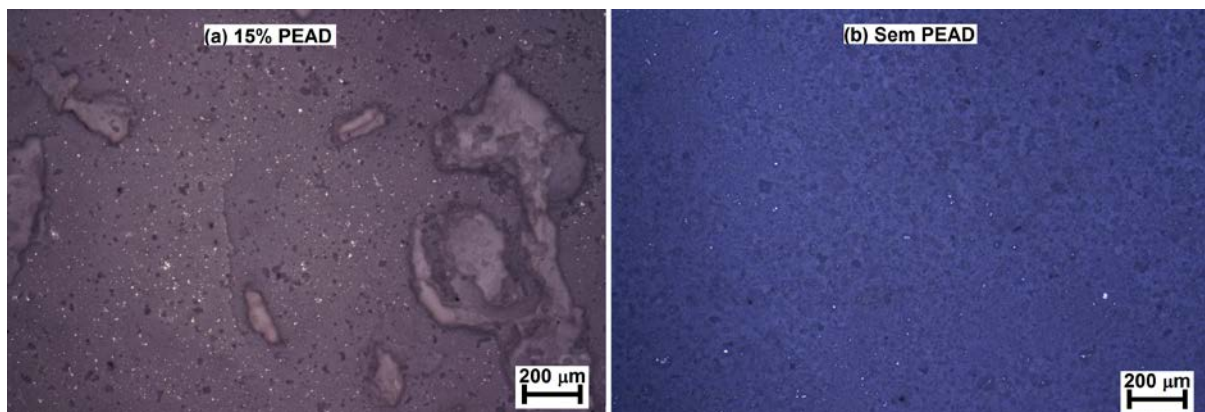


Figura 33 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ processadas: **(a)** com 15% PEAD e **(b)** sem PEAD.

Fonte: Próprio autor.

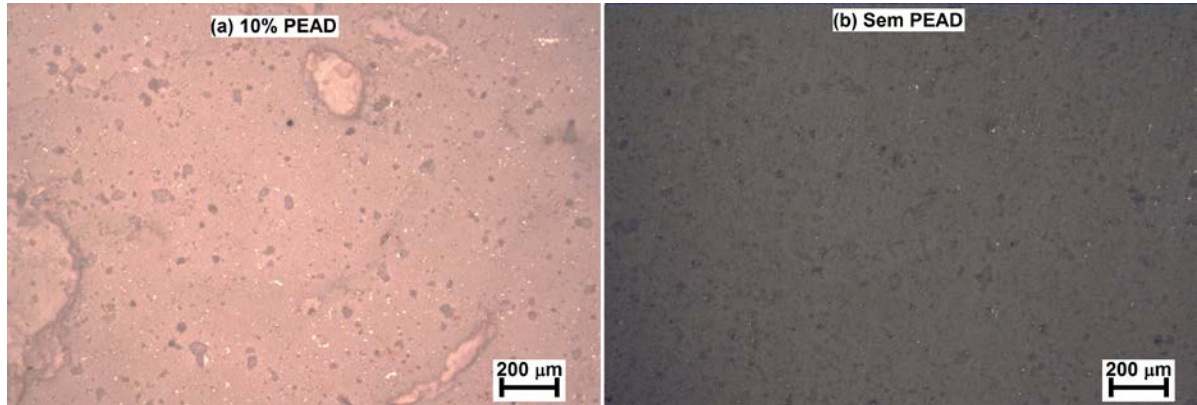


Figura 34 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ processadas: **(a)** com 10% PEAD e **(b)** sem PEAD.

Fonte: Próprio autor.

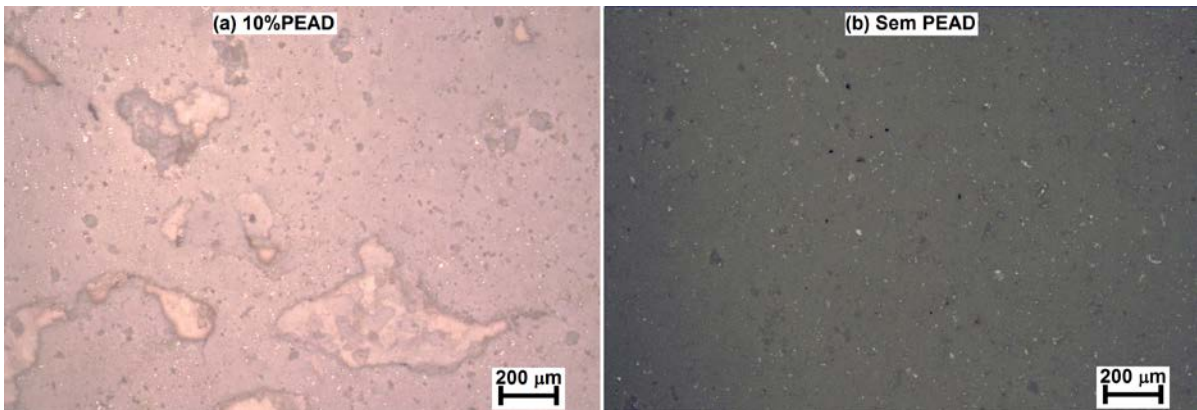


Figura 35 - Imagens de microscopia óptica (com uso da função de foco estendido) da superfície das pastilhas de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ processadas: **(a)** com 10% PEAD e **(b)** sem PEAD.

Fonte: Próprio autor.

1.2.1. Moinho SPEX (esferas de alumina) e MEV-EDS para pastilhas sem PEAD: O efeito do processamento das misturas de pós com esferas de alumina (por 3 horas no moinho SPEX) na microestrutura das cerâmicas de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) estão apresentados na Figura 36. A imagem de MEV (nos modos de elétrons retroespalhados) mostra a presença de partículas significativamente grandes e com formatos arredondados, além de partículas finas que estão dispersas pela superfície da pastilha.

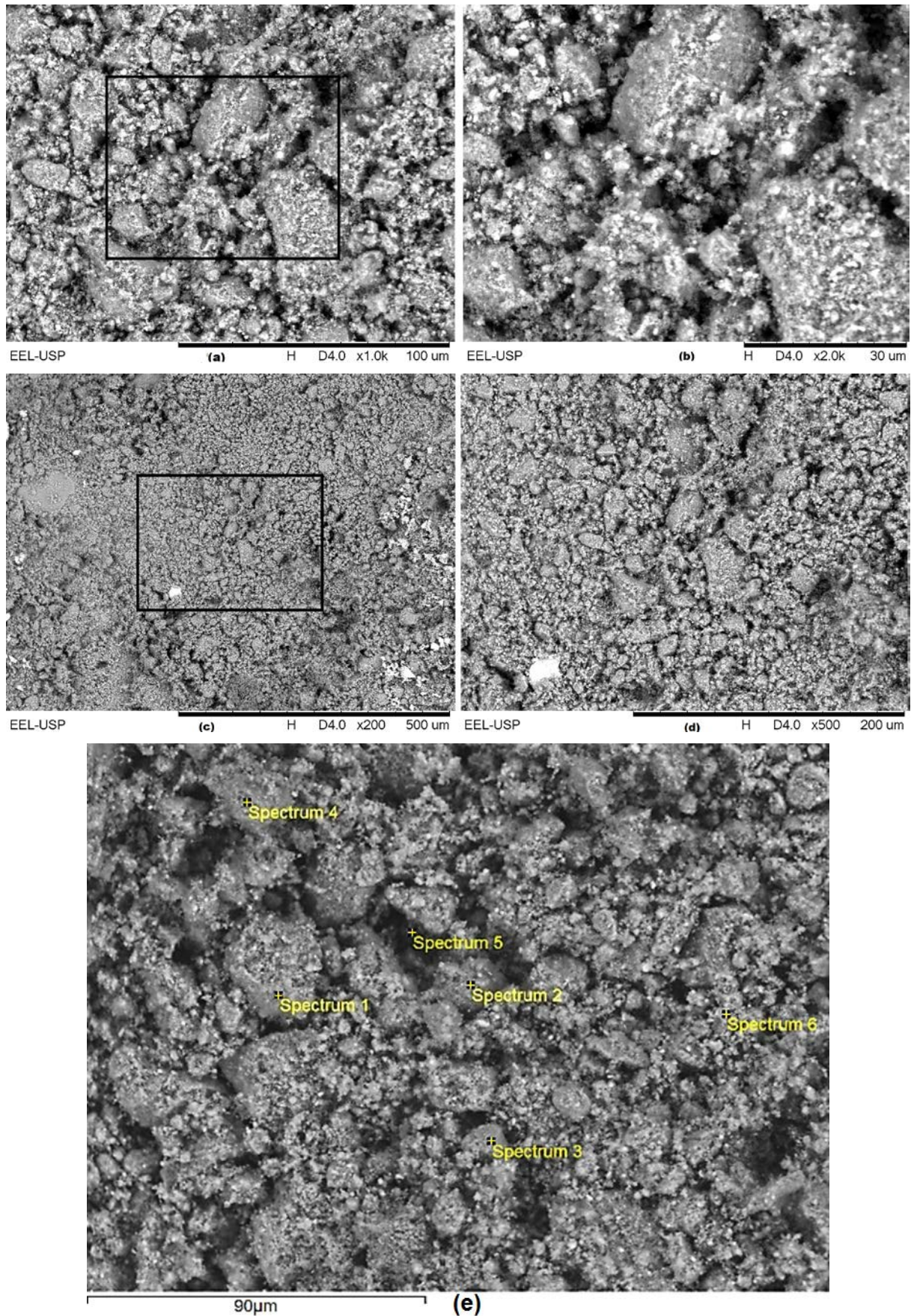


Figura 36 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 95Al₂O₃-5Nb₂O₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e (e) MEV-EDS da mesma.

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 3 mostra os resultados de EDS da cerâmica $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas. De acordo com os valores calculados a partir de 6 pontos de análises, os valores médios (%-at.) dos elementos (Nb, Al e O) se aproximaram das suas respectivas relações teóricas na cerâmica $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar), o que sugere que ocorreu uma distribuição elementar adequada realizada durante a moagem.

Tabela 3 - Análise EDS da pastilha processada de composição $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas com dados dos 6 pontos de análise de acordo com a Figura 36-e.

Elemento	% atômica						Média (desvio)	% atômica teórica de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6		
Oxigênio	71,555	35,984	66,683	71,065	34,373	70,387	58,34 (18,03)	60,784
Alumínio	27,463	60,032	31,638	26,07	65,627	28,47	39,88 (17,96)	37,255
Nióbio	0,982	3,984	1,679	2,864	0,000	1,143	1,78 (1,43)	1,961

Fonte: Próprio autor.

A Figura 37 mostra as imagens de MEV da cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas. Notou-se uma diferença significativa da microestrutura formada em comparação com a cerâmica $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ que, apesar de mesma rota de processamento (Figura 36), apresentou partículas aparentemente mais finas, sem a formação de poros profundos e nem a ocorrência pronunciada das partículas grandes. Os resultados de EDS desta cerâmica, mostrados na Tabela 4, indicaram que sua distribuição atômica não ficou próxima da sua porcentagem teórica.

Tabela 4 - Análise EDS da pastilha processada de composição $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas com dados dos 6 pontos de análise de acordo com a Figura 37-e.

Elemento	% atômica						Média (desvio)	% atômica teórica de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6		
Oxigênio	77,323	61,089	43,802	66,916	59,615	48,729	59,58 (12,15)	66,666
Alumínio	22,397	38,326	56,196	31,349	31,616	44,970	37,48 (11,89)	16,667
Nióbio	0,000	0,000	0,002	1,735	8,769	6,302	2,80(3,81)	16,667
Tântalo	0,280	0,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,14(0,24)	0,000

Fonte: Próprio autor.

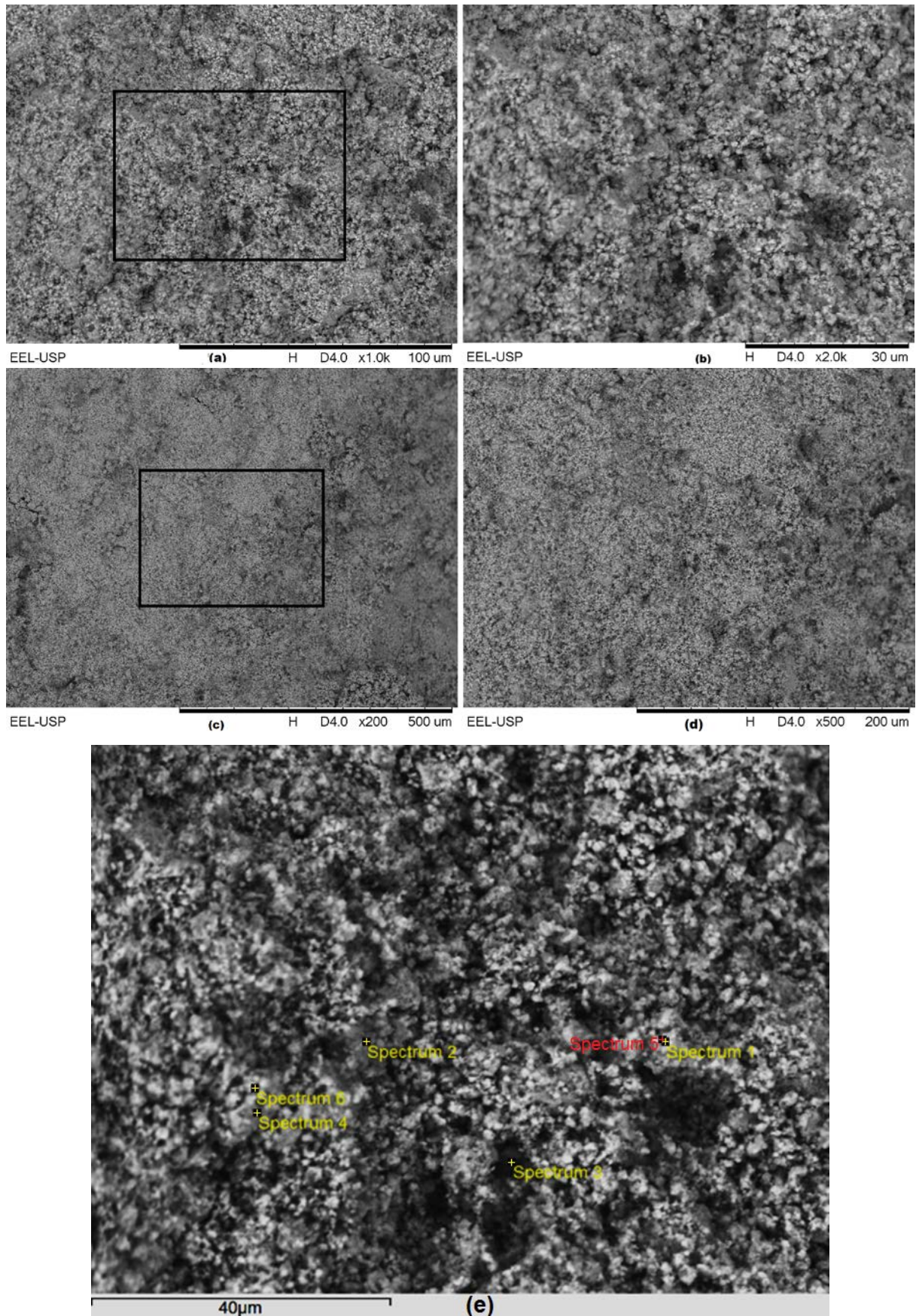


Figura 37 - **(a-d)** Micrografias por MEV da superfície da pastilha de 50Al₂O₃-50Nb₂O₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e **(e)** MEV-EDS da mesma.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 38 mostra as imagens de MEV da cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas. Apesar da sua microestrutura ser similar àquela da cerâmica $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 36), de mesma rota de processamento, pode ser notada a presença de partículas menores e uma distribuição mais homogênea de partículas maiores na superfície da amostra, em comparação ao observado na Figura 36.

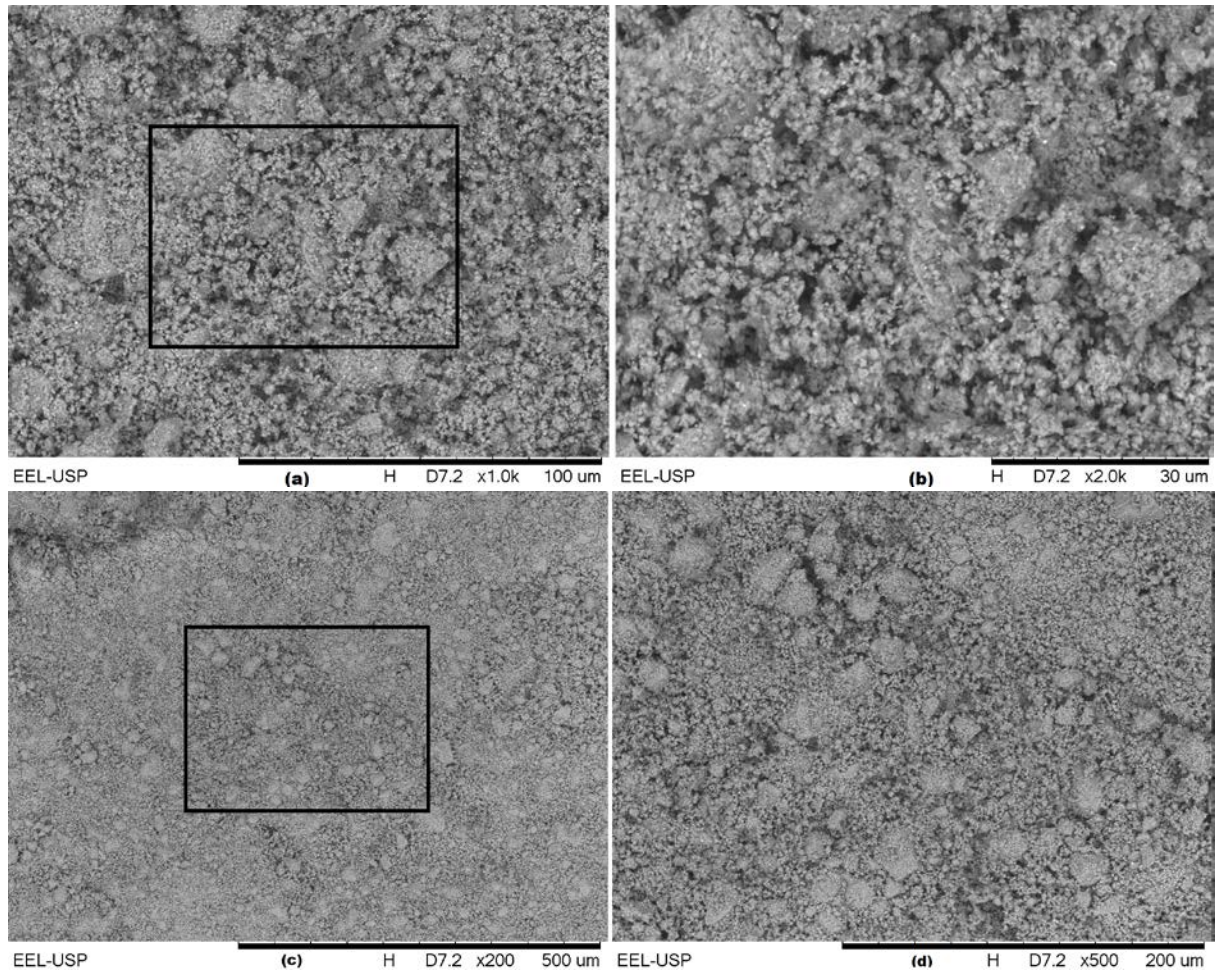


Figura 38 - **(a-d)** Micrografias por MEV da superfície da pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas.

Fonte: Próprio autor.

No caso da cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas, foi observada uma distribuição de partículas com formatos e tamanhos irregulares pela sua superfície, conforme está mostrado na Figura 39.

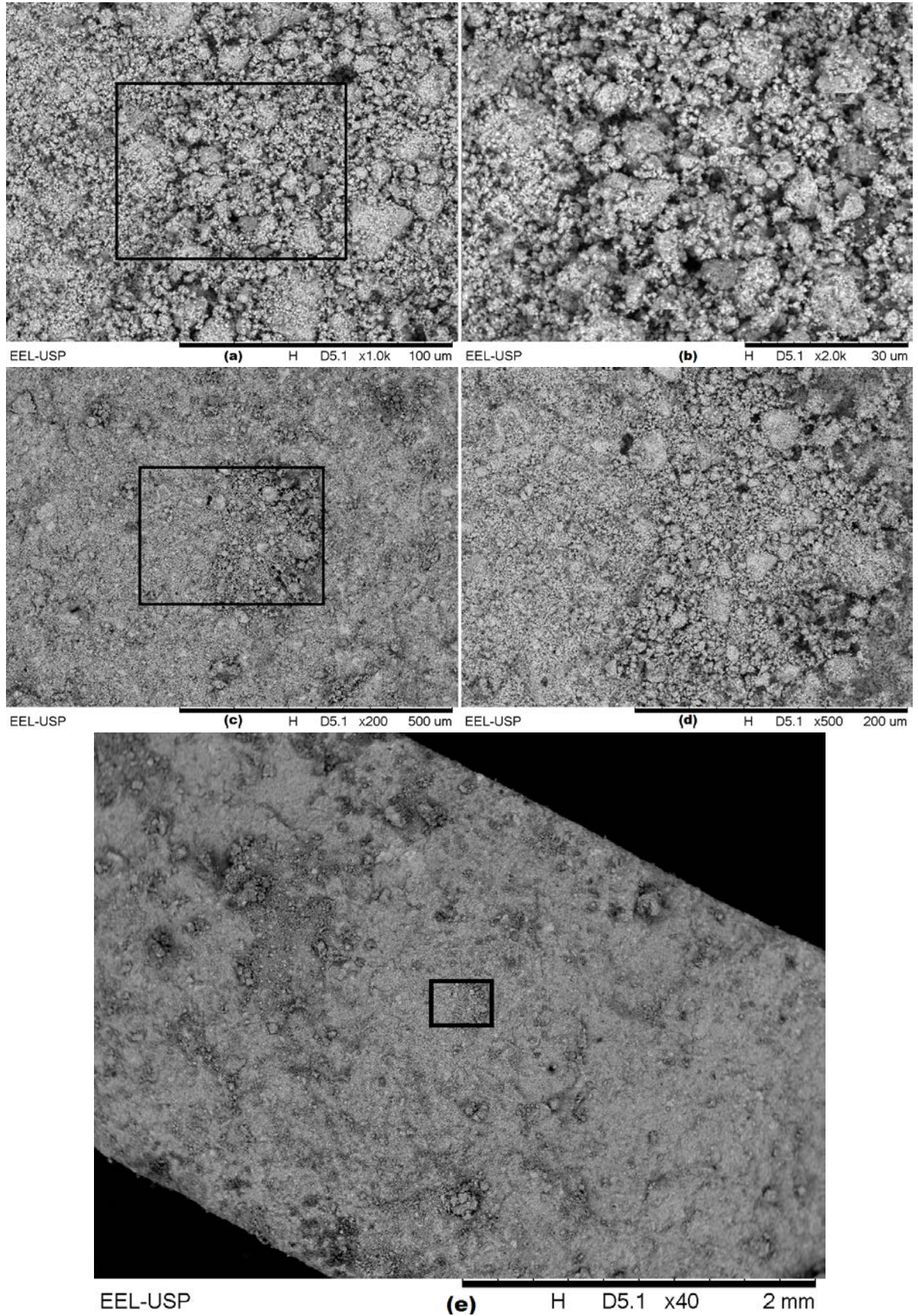


Figura 39 - **(a-e)** Micrografias por MEV da superfície da pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas.

Fonte: Próprio autor.

1.2.2. Moinho SPEX (esferas de alumina) e MEV-EDS para pastilhas **com PEAD:** O efeito da adição de grânulos de PEAD na microestrutura são mostrados nas Figuras 40 a 42. A Figura 40 mostra a superfície da pastilha de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas. Observou-se a formação de poros e trincas com a adição de 10% de PEAD. Ao manusear este material, notou-se uma maior fragilidade quando comparado com as pastilhas sem PEAD. No entanto, isso poderia ter sido gerado mesmo com tais corpos verdes durante sua manipulação. Ainda, observou-se o desprendimento de camadas (com formas de placas/laminas) da superfície, o que poderia ser decorrente saída do PEAD durante a etapa de tratamento térmico.

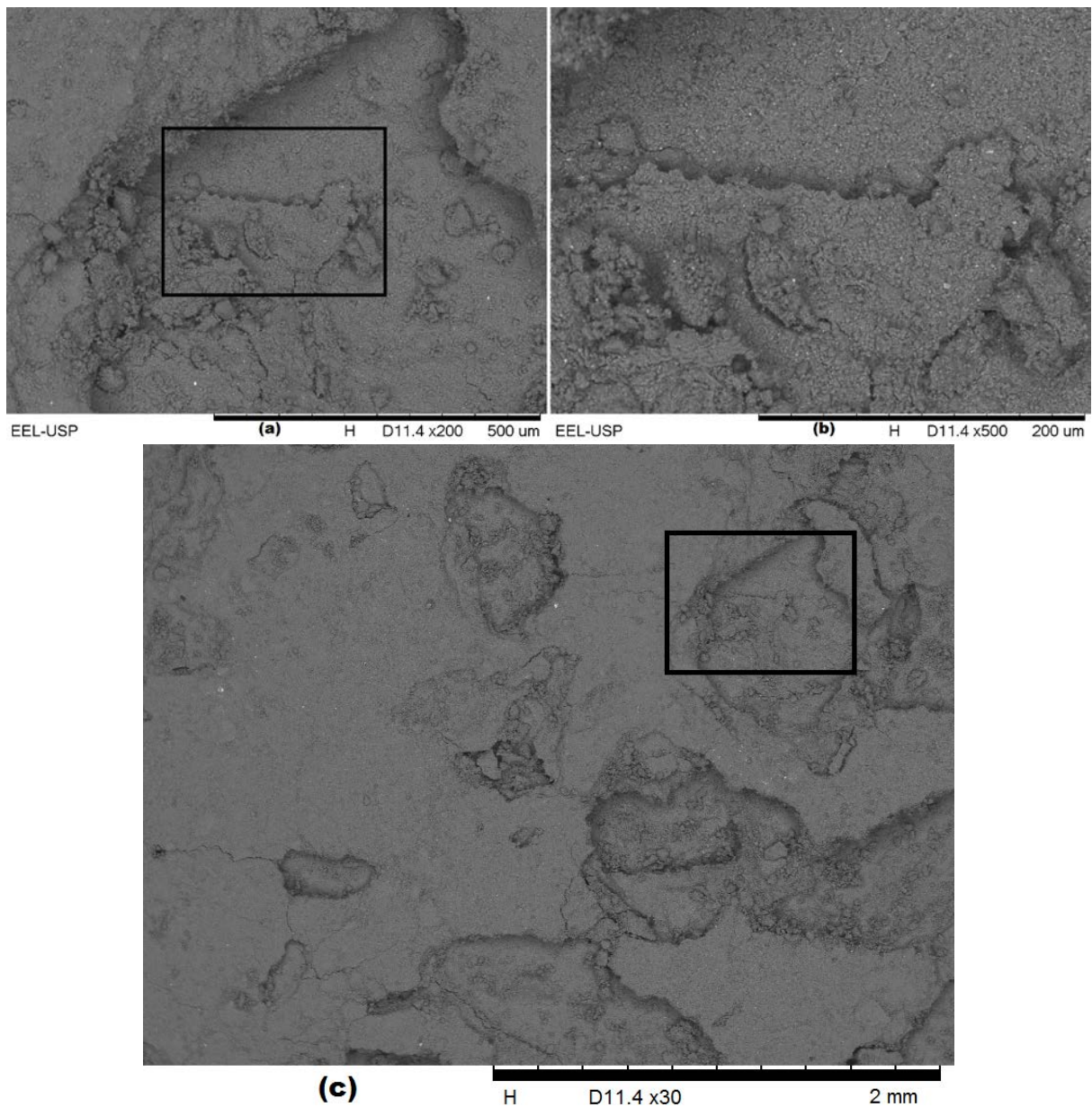


Figura 40 - (a-c) Micrografias por MEV da superfície da pastilha de $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 41 mostra ranhuras e descontinuidades com dimensões significativas foram identificadas na superfície da cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) previamente moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 15% de grânulos de PEAD. Esta amostra apresentou partículas de formato aparentemente mais arredondados e com tamanhos mais homogêneos em comparação com todas as outras cerâmicas (com e sem PEAD). A Tabela 5 mostra os resultados de EDS nos pontos mostrados na Figura 41-e, os quais indicaram que os valores médios da porcentagem atômica próximos da composição $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Tabela 5 - Análise de EDS da superfície da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 15% de grânulos de PEAD, a partir dos 5 pontos indicados na Figura 41-e.

Elemento	% atômica					Média (desvio)	% atômica teórica de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ $50\text{Nb}_2\text{O}_5$
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5		
Oxigênio	62,961	74,637	61,100	70,598	67,902	67,44 (5,53)	66,666
Alumínio	16,250	15,070	20,140	11,370	16,767	15,92 (3,16)	16,667
Nióbio	20,789	10,294	18,760	18,032	13,560	16,29 (4,27)	16,667
Outros	0,000	0,000	0,000	0,000	1,771	0,35 (0,79)	0,000

Fonte: Próprio autor.

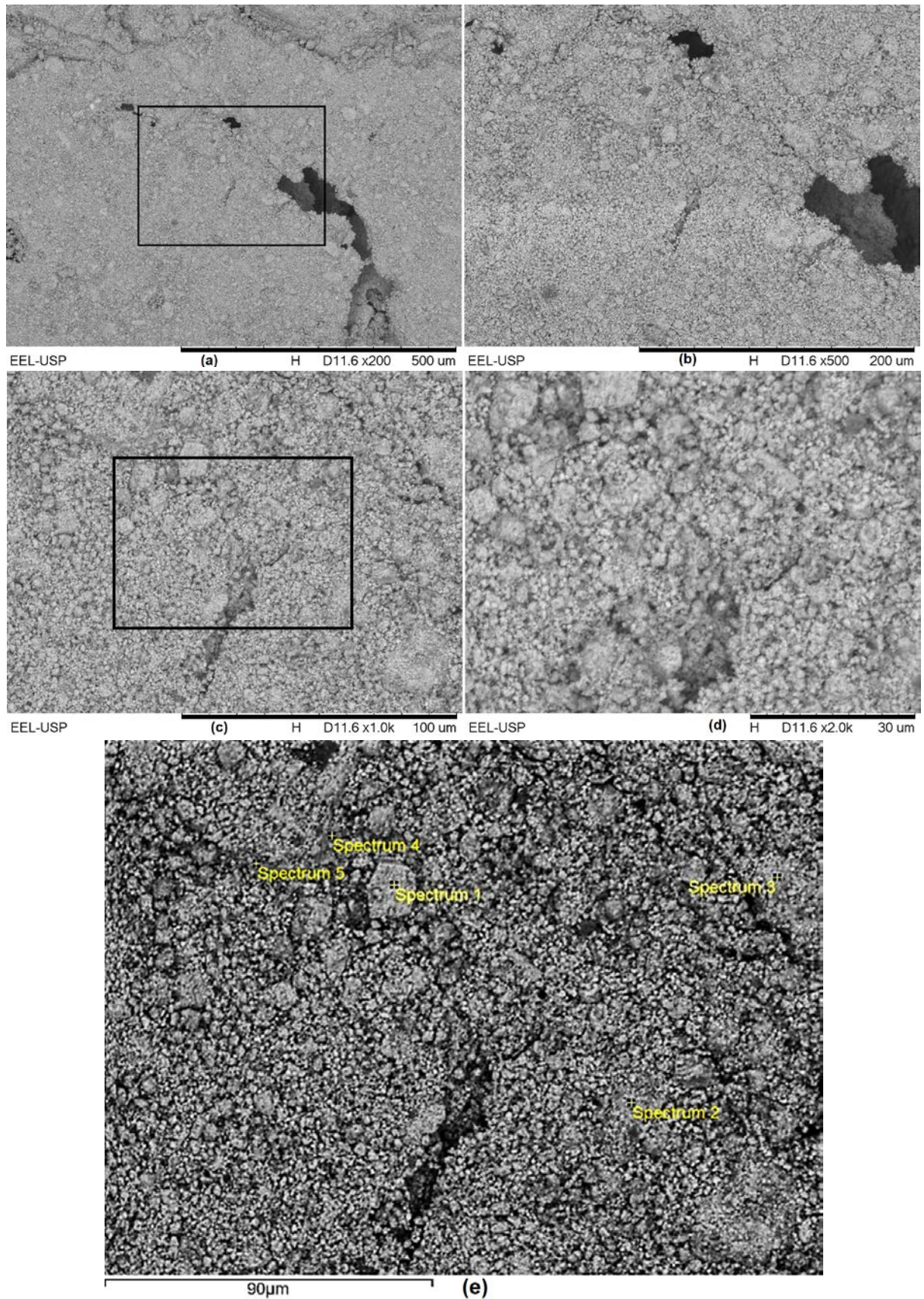


Figura 41 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha 50Al₂O₃-50Nb₂O₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 15% de grânulos de PEAD e (e) MEV-EDS da mesma.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 42 mostra a superfície da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD, a qual mostrou a presença de poros e a aglomeração de partículas maiores. Os resultados de EDS desta cerâmica estão mostrados na Tabela 6. Foram encontrados valores próximos da % atômica teórica da sua composição teórica.

Tabela 6 - Análise EDS da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD com dados dos 6 pontos de análise de acordo com a Figura 42-e.

Elemento	% atômica						Média (desvio)	% atômica teórica de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ $45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}$ $5\text{Ta}_2\text{O}_5$
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6		
Oxigênio	72,492	72,918	78,638	43,275	60,366	76,061	67,29 (13,33)	66,667
Alumínio	13,227	13,989	10,481	21,974	25,118	10,867	15,94 (6,12)	16,667
Nióbio	12,437	11,824	9,815	31,118	12,972	11,587	14,96 (7,99)	15,000
Tântalo	1,311	1,269	1,066	3,633	1,545	1,485	1,72 (0,95)	1,666
Outros	0,533	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,09 (0,22)	0,000

Fonte: Próprio autor.

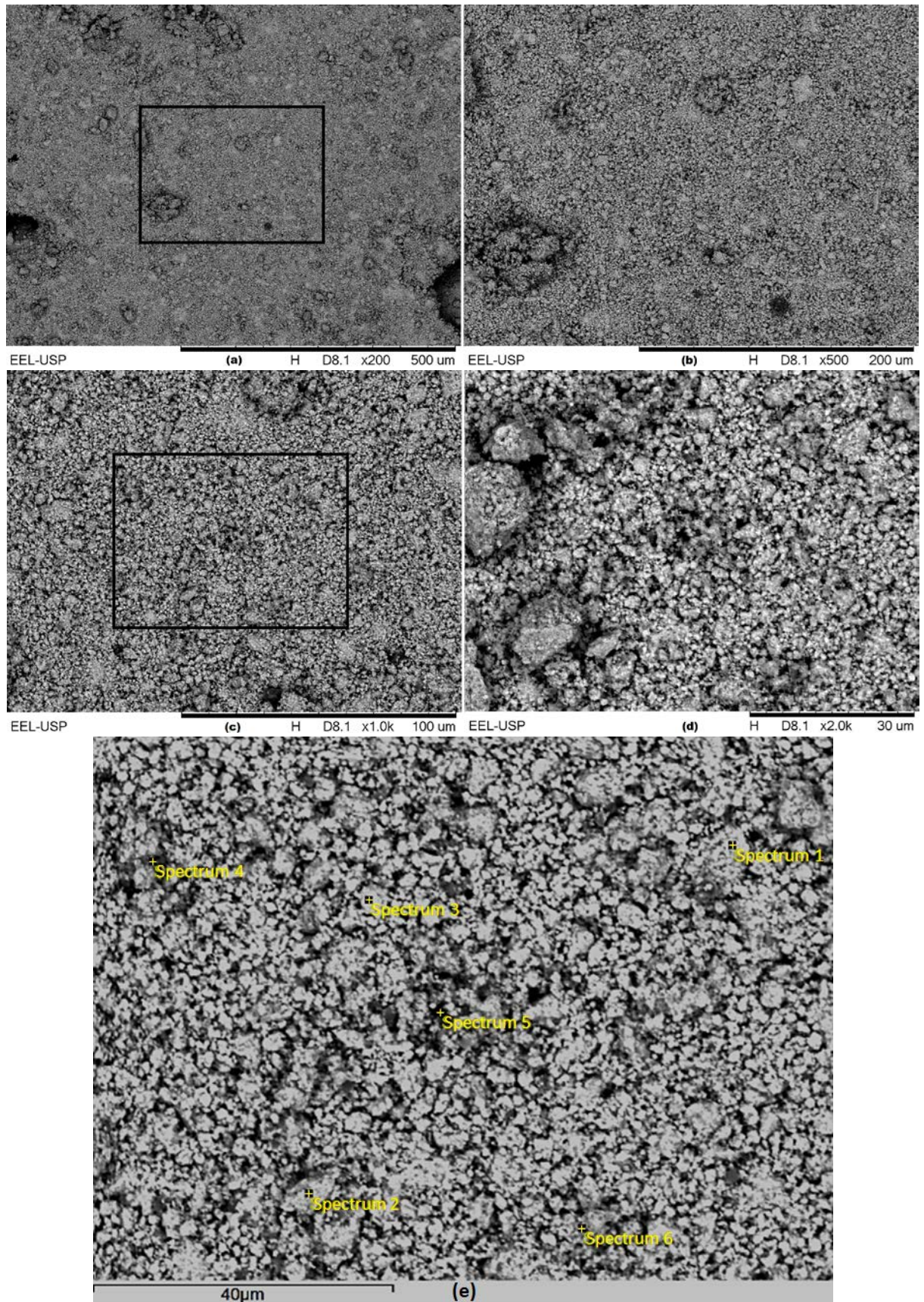


Figura 42 - (a-d) Micrografias por MEV da superfície da pastilha 50Al₂O₃-45Nb₂O₅-5Ta₂O₅ moída no SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e com adição de 10% de grânulos de PEAD e (e) MEV-EDS da mesma.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 43 mostra o efeito da adição de grânulos grosseiros de PEAD nas características da superfície da seção transversal da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ previamente moída por SPEX (esferas de alumina) por 3 horas. Os resultados indicaram que a adição de 5% de grânulos grosseiros de PEAD gerou poros grandes no interior da peça cerâmica.

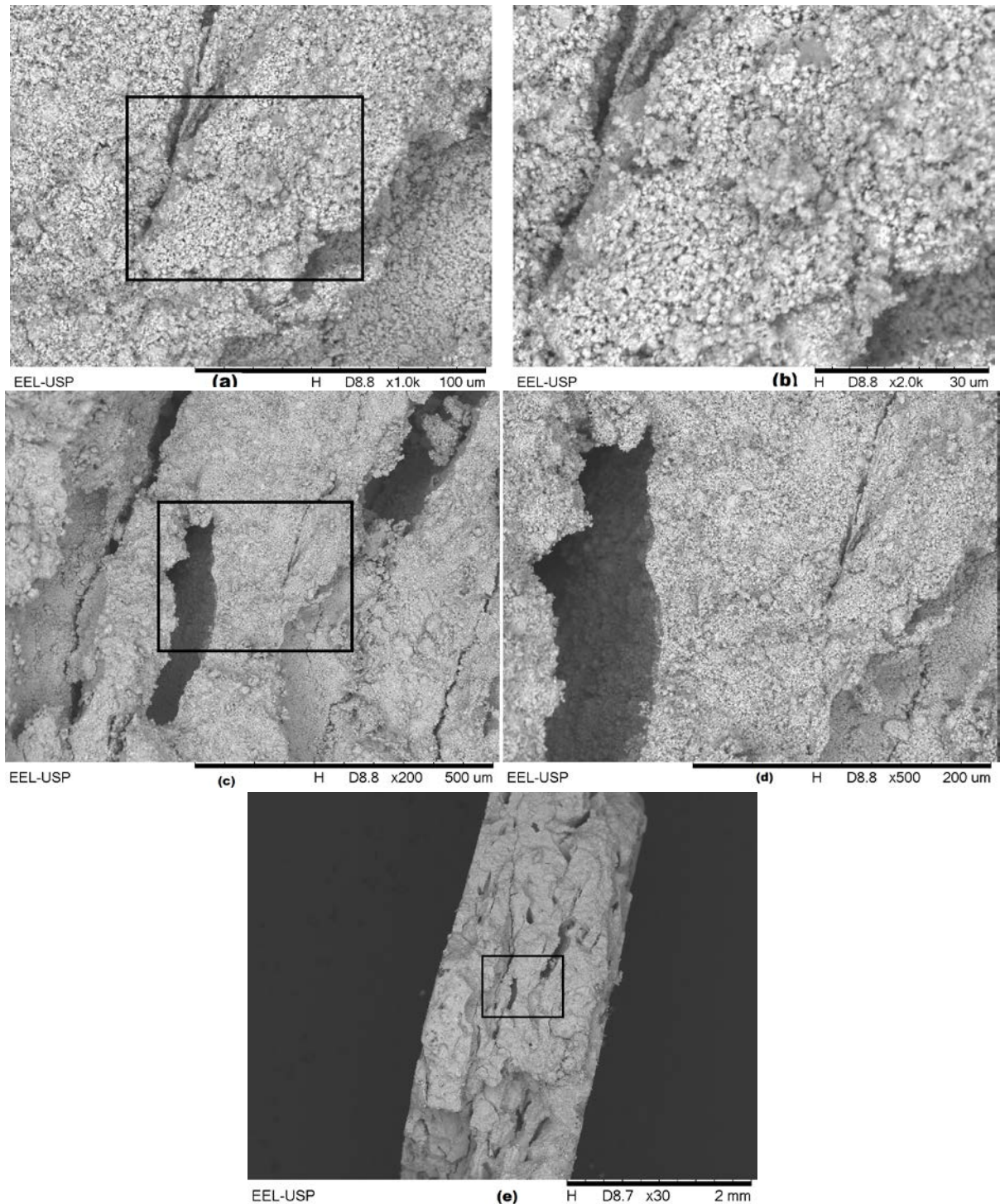


Figura 43 - (a-e) Micrografias por MEV da seção transversal da pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída por SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e processada com 5% de grânulos grosseiros de PEAD.

Fonte: Próprio autor.

2. Moinho SPEX (esferas de aço): A Figura 44 mostra a imagem de MEV (retroespalhado) da superfície da pastilha $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) aquecida à $600\text{ }^\circ\text{C}$, a qual foi processada no SPEX (esferas de aço) por 20 min e contém a adição de 1% massa de grafite (mediante moagem em álcool isopropílico por 20 min.). Notou-se a presença de partículas de grafite dispersas em partículas finas presentes na superfície da amostra.

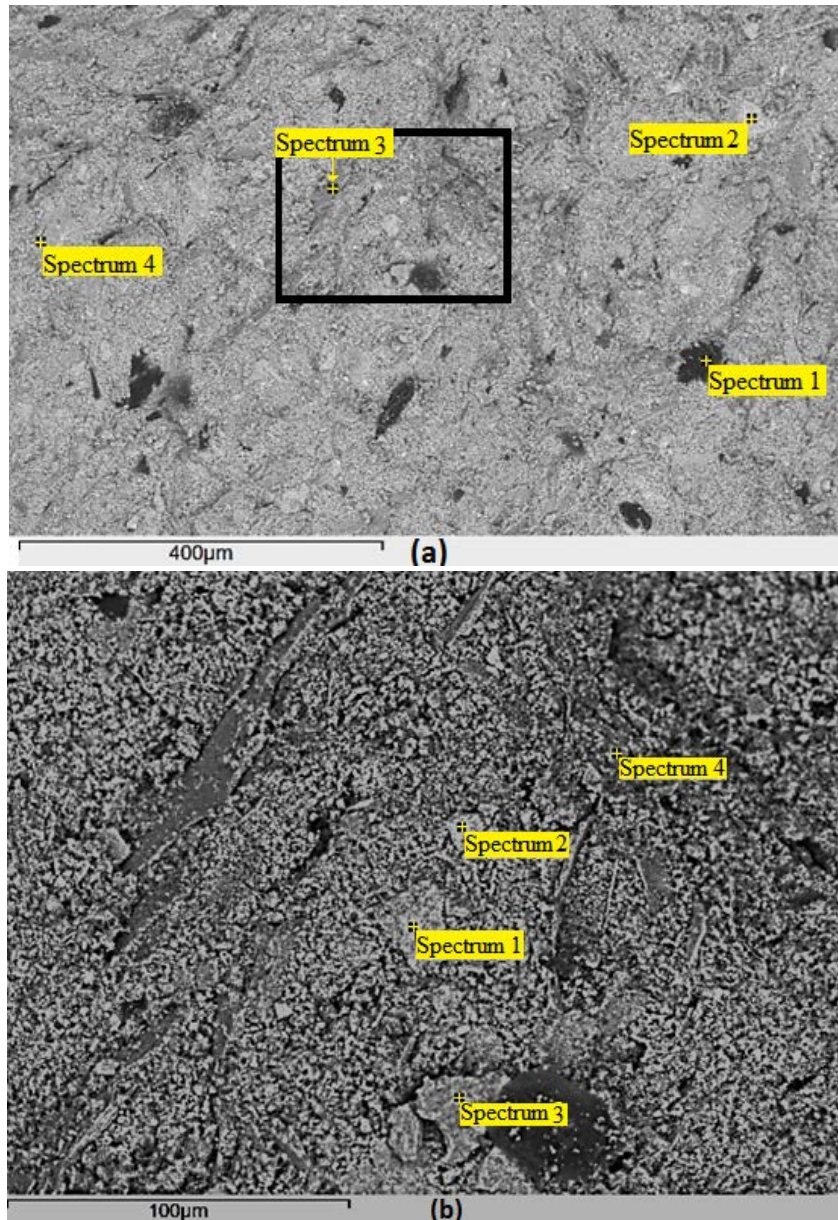


Figura 44 - (a-b) MEV-EDS da superfície da pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ no SPEX (esferas de aço) por 20 min. com subsequente moagem úmida para acréscimo de grafite (1% massa).

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 7 mostra os resultados de EDS da cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ processada no SPEX por 20 min. usando esferas de aço (seguido de moagem em meio líquido por 10 min. e com adição de grafite) e aquecida à 600°C , a qual evidencia sua contaminação com ferro ocorrida durante a moagem.

Tabela 7 - Análise de EDS da cerâmica de $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída no SPEX por 20 min. usando esferas de aço (seguido de moagem em meio líquido por 10 min. e com adição de grafite) e aquecida à 600°C .

Elemento	% em peso			% atômica	% em peso		
	Dado	Desvio padrão			Dado	Desvio padrão	% atômica
Figura 44-a				Figura 44-b			
Espectro 1	Carbono	90,337	0,518	94,955	0,000	0,000	0,000
	Oxigênio	5,219	0,490	4,118	39,591	1,040	70,909
	Alumínio	0,973	0,057	0,455	11,930	0,367	12,670
	Ferro	0,000	0,000	0,000	7,181	0,560	3,684
	Nióbio	3,471	0,221	0,472	41,298	0,987	12,737
Espectro 2	Carbono	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Oxigênio	45,877	3,704	78,056	35,672	1,038	75,336
	Alumínio	8,502	1,082	8,577	1,428	0,152	1,789
	Ferro	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Nióbio	45,621	3,576	13,367	62,900	1,031	22,876
Espectro 3	Carbono	0,000	0,000	0,000	7,730	7,791	17,879
	Oxigênio	38,132	1,095	71,479	31,812	3,632	55,236
	Alumínio	10,209	0,335	11,347	6,291	0,834	6,477
	Ferro	2,326	0,451	1,249	21,224	2,829	10,557
	Nióbio	49,333	1,053	15,925	32,943	3,567	9,850
Espectro 4	Carbono	0,000	0,000	0,000	13,242	1,334	22,571
	Oxigênio	52,867	0,693	79,635	49,391	0,979	63,200
	Alumínio	12,843	0,269	11,471	10,429	0,268	7,913
	Ferro	0,000	0,000	0,000	2,601	0,259	0,954
	Nióbio	34,290	0,669	8,895	24,337	0,663	5,363

Fonte: Próprio autor.

As amostras tratadas termicamente contendo grafite apresentaram maior fragilidade do que as pastilhas feitas sem adição de grafite (com 1 ou 5 % em massa), as quais fragmentaram/esfarelaram e/ou quebraram apenas com o manuseio. Assim, devido o adição de grafite não gerar poros na pastilha cerâmica e reduzir resistência mecânica, não foram feitas análises subsequentes nessas pastilhas, seguindo somente o estudo das pastilhas processadas com adição de PEAD.

6.4 ANÁLISES DE VOLUMETRIA (BET) E PICNOMETRIA DE HÉLIO

Os resultados das análises térmicas estão separados em:

1. Moinho SPEX (esferas de alumina);
2. Moinho Planetário.

1. Moinho SPEX (esferas de alumina): De acordo com Figura 45, o material que apresentou maior adsorção de gás nitrogênio na faixa de pressão relativa de 0,0 até 0,34 foi $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) com 10%-massa de PEAD, seguido por $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) com 15% PEAD, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) com 20% PEAD, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) com 10% PEAD e o material com menor adsorção foi $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) com 10%PEAD.

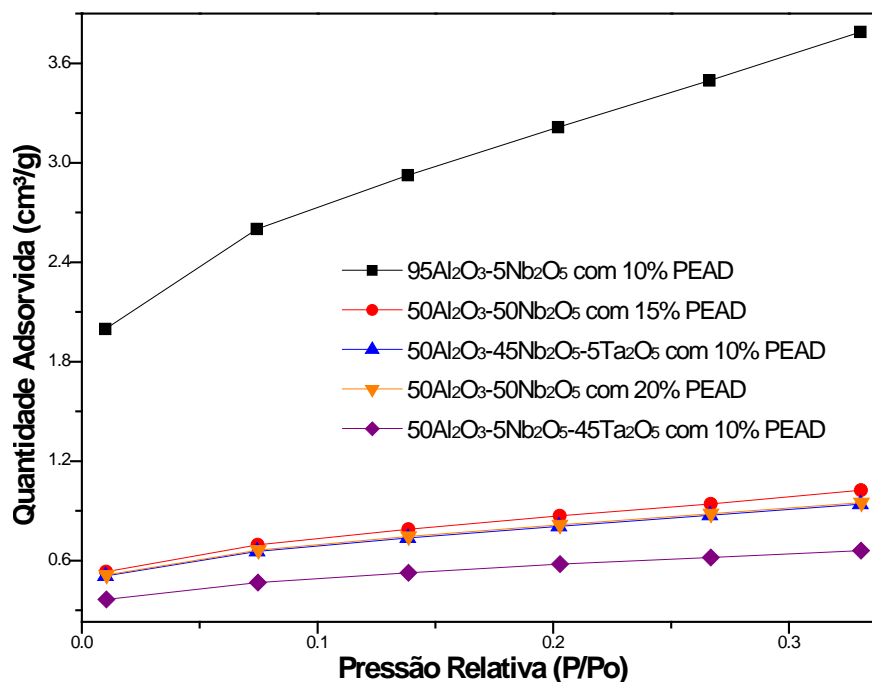


Figura 45 - Quantidade adsorvida em análises por Volumetria (BET) dos materiais moídos por 3 horas no SPEX e tratados termicamente por 600°C e suas correspondentes % em massa de PEAD: $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 10% PEAD; $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ 15% PEAD; $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ 10% PEAD; $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ 20% PEAD e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ 10% PEAD.

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 8 mostra os resultados da área superficial e do volume e tamanho do poro obtidos pelo método de volumetria BET das pastilhas $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) processadas no moinho SPEX, com e sem adição de PEAD. Os resultados têm sugerido que o uso de PEAD pode

contribuir para aumentar os valores dos tamanhos do poro. Além disso, a pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 15% e 20% de PEAD apresentou um aumento da área superficial quando comparado com a pastilha sem PEAD. Resultados similares foram encontrados para as pastilhas de $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 10% de PEAD. A pastilha de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ contendo adição de 20% de PEAD apresentou redução da área superficial em relação à pastilha de mesma composição feita com 15% de PEAD. Isto sugere que deve existir um teor limite para adição de PEAD entre esses valores. As pastilhas $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ são as que apresentam maior área superficial, em grande parte, por apresentar maior teor de alumina alfa.

Tabela 8 - Resultados de Volumetria por BET para amostras na forma de pastilha moídas por moinho SPEX (esferas de alumina) por 3 horas e aquecida à 600 °C.

Composição	Área Superficial (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ sem PEAD	2,7869 ± 0,0444	0,001141	10,184
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ 15%PEAD	3,0243 ± 0,0247	0,00122	10,277
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ 20%PEAD	2,8102 ± 0,0318	0,001153	10,324
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ sem PEAD	3,3286 ± 0,0492	0,001331	10,218
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ 10%PEAD	2,7792 ± 0,0297	0,001139	10,251
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ sem PEAD	2,1491 ± 0,0184	0,000822	10,218
$50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ 10%PEAD	1,9591 ± 0,0330	0,000814	10,305
$95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ sem PEAD	10,1122 ± 0,0813	0,003947	10,215
$95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 10%PEAD	11,2094 ± 0,1314	0,004523	10,229

Fonte: Próprio autor.

2. Moinho Planetário: A Tabela 9 mostra os resultados de volumetria (BET) e de picnometria de hélio das amostras (na forma de pós) $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ processadas no moinho Planetário. Exceto para a amostra $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$, os valores de densidade real das partículas foram reduzidos com o aumento do tempo de moagem, indicando que poros/defeitos têm sido gerados durante o processamento desses materiais. No entanto, quando comparado com os valores de área superficial, tais resultados sugeriram que o processo de moagem tem contribuído para o fechamento dos poros das partículas e/ou redução do tamanho contínuo

das partículas que são frágeis. Assim, as partículas menores apresentaram menor porosidade; logo, ocorreu um aumento da densidade real dessas amostras.

Tabela 9 - Resultados das análises por volumetria (BET) e picnometria a hélio para amostras na forma de pós moídas por moinho Planetário em diferentes tempos de moagem.

Composição	Tempo de moagem (min.)	Área Superficial (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)	Densidade Real (g/cm ³)
95Al ₂ O ₃ -5Nb ₂ O ₅	20	13,38	0,005298	3,675	4,4360
	180	13,32	0,005324	3,675	4,1268
50Al ₂ O ₃ -50Nb ₂ O ₅	20	4,647	0,001754	3,675	5,5357
	300	Não dado		3,125	4,7370
50Al ₂ O ₃ -45Nb ₂ O ₅ -5Ta ₂ O ₅	20	13,73	0,003503	3,675	4,9330
	60	8,391	0,00219	3,675	5,0643
50Al ₂ O ₃ - 5Nb ₂ O ₅ -45Ta ₂ O ₅	20	4,597	0,001027	3,675	7,8339
	300	Não dado		3,125	6,5096

Fonte: Próprio autor.

6.5 ANÁLISE ELEMENTAR POR FRX

Os resultados das análises térmicas estão separados em:

1. Pós de partida (matérias-primas);
2. Moinho SPEX (esferas de aço com ou sem Lixiviação).

1. Pós de partida (matérias-primas): A análise elementar por Fluorescência de Raios X (FRX) para os pós comerciais utilizados neste trabalho, Al₂O₃, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ apresentaram teores (%-massa) de 99,89, 99,85 e 98,58, respectivamente.

2. Moinho SPEX (esferas de aço com ou sem Lixiviação): Os resultados de FRX por dispersão de comprimento de onda das amostras 95Al₂O₃-5Nb₂O₅, 50Al₂O₃-50Nb₂O₅, 50Al₂O₃-45Nb₂O₅-5Ta₂O₅ e 50Al₂O₃-5Nb₂O₅-45Ta₂O₅ processadas no moinho SPEX com esferas de aço (com e sem lixiviação) estão mostrados na Tabela 10. Pode ser notado que os maiores valores de ferro foram medidos para a amostra contendo a maior quantidade de alumina, o que pode ser explicado pela maior dureza desse óxido em comparação com Nb₂O₅ e Ta₂O₅. Em todas as amostras avaliadas, os teores de ferro foram reduzidos após a lixiviação ácida, enquanto que os teores de Al₂O₃, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ foram mantidos próximos apenas para

amostra $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$, o que pode ter sido gerado pela dissolução dos óxidos de partida.

Tabela 10 - Resultados semiquantitativos de FRX das pastilhas sem tratamento térmico de pós moídos por SPEX (esferas de aço), com ou sem lixiviação (dados em relação a porcentagem em massa), os dados da %-massa teórica desses pós e a redução de ferro a partir do processo de lixiviação.

Pastilha	Componente	Massa teórica	Sem lixiviação	Com lixiviação	Redução de Fe
$95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$	Al_2O_3	87,94%	91,88%	95,12%	98,4%
	Nb_2O_5	12,06%	6,79%	4,73%	
	Fe	-	1,27%	0,02%	
	Outros	-	0,06%	0,13%	
$50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$	Al_2O_3	27,72%	37,74%	47,42%	46,7%
	Nb_2O_5	72,28%	62,11%	52,50%	
	Fe	-	0,15%	0,08%	
	Outros	-	0,00%	0,00%	
$50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$	Al_2O_3	26,46%	36,62%	40,62%	46,7%
	Nb_2O_5	62,07%	54,29%	50,35%	
	Ta_2O_5	11,47%	8,69%	8,87%	
	Fe	-	0,30%	0,16%	
	Outros	-	0,40%	0,16%	
$50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$	Al_2O_3	19,38%	27,91%	27,28%	30,9%
	Nb_2O_5	5,05%	5,46%	5,19%	
	Ta_2O_5	75,57%	65,94%	66,97%	
	Fe	-	0,68%	0,47%	
	Outros	-	0,00%	0,10%	

Fonte: Próprio autor.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados nesse trabalho, pode-se concluir que:

- A redução da intensidade dos picos de difração de raios X das misturas de pós foi mais acentuada com o aumento do tempo de moagem, seja durante o processamento no moinho planetário como no moinho SPEX, devido às quantidades de energia introduzidas durante a etapa de moagem, o que contribuiu para a formação de soluções sólidas supersaturadas;
- Fases foram formadas durante o tratamento térmico dos pós moídos por moinho Planetário:
 - O composto AlNbO_4 foi formado durante o tratamento térmico da mistura de pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%-molar) à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e na mistura de pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) à $800\text{ }^\circ\text{C}$.
 - O composto AlTaO_4 foi formado durante o tratamento térmico das misturas de pós de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-molar) à $1000\text{ }^\circ\text{C}$;
- Apenas as fases α - Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 foram identificadas em amostras de $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moídas por SPEX (esferas de alumina) e tratadas termicamente a 600°C ;
- O uso de PEAD contribuiu para a formação de poros durante tratamentos térmicos, enquanto que o processo de moagem contribuiu para a formação de poros internos das partículas;
- A técnica de caracterização por FRX-WDS foi eficaz para a determinação dos teores de Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e Fe das amostras de $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$, $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$;
- A lixiviação ácida reduziu os teores de ferro das amostras de $95\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $45\text{Ta}_2\text{O}_5$ processadas no moinho SPEX com esferas de aço.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de dar sequência ao desenvolvimento de materiais com potencial para uso em reatores CLC/CLR, em partículas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, devem ser consideradas algumas propostas para trabalhos:

- Utilizar alumina hidratada, ácido nióbbico e ácido tantálico como materiais de partida, para investigar se a área superficial será maior do que a obtida neste trabalho;
- Investigar a síntese e outra rota de processamento para a obtenção de cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$;
- Avaliar o comportamento de redução e de oxidação das cerâmicas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ tratadas termicamente e com a formação do composto AlNbO_4 , visto que em trabalho recente (BARBOSA et al., 2015) transportadores de oxigênio compostos de diferentes teores de Nb e AlNbO_4 suportados em Al_2O_3 apresentaram resultados promissores em relação a seletividade para a reforma do metano com produção de gás de síntese.

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, n. 1, p. 533–549, 2007.

ADANEZ, J. et al. Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion. **Ind. Eng Chem Res.**, v.45, n. 8, p. 2617-2625, 2006

ADANEZ, J. et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. **Progress energy and combustion science**, Zaragoza, Spain, v.38, n. 2, p. 215–282, 2012.

ALI, A.-A.; BAUMLI, P; MUCSI, G. **Mechanical alloying and milling**. University of Miskolc, Hungary. Applied materials science and nanotechnology symposium. 2015. Disponível em: <http://www.uni-miskolc.hu/~microcad/publikaciok/2015/B1_Ali_AlAzzawi.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2016.

ALLIBERT, C. H. Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.19, n. 1, p. 2001.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS). **National historic chemical landmarks**. The Keeling curve. Disponível em: <<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/keeling-curve.html>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

AMPTEK, INC. **XRS-FP quantitative XRF analysis software**. Quantitative analysis. calibration method. Bedford, MA, USA. Disponível em: <<http://amptek.com/products/xrs-fp-quantitative-xrf-analysis-software/#7>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

AQUINO, T. F. DE. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina**. Dissertação 2007. 104 f. (Mestrado em Engenharia de Química) - Universidade de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2007.

ARCHER, D. Fate of fossil fuel CO₂ in geologic time. **J. Geophys. Res.**, vol.110, C09S05, doi:10.1029/2004JC002625, 2005.

AXT PTY LTD. **Mixer/Mill® 8000M – High Energy Ball Mill**. Disponível em: <<http://www.axt.com.au/wp-content/uploads/2014/05/Spex-MixerMill8000M-300.jpg>>. Acesso em: 16 nov. 2016.

BARBOSA, R. D. et al. Novos transportadores de oxigênio AlNbO₄/δ-Al₂O₃ seletivos a H₂ na geração de energia limpa, p. 10841-10848. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 20., 2014. **Anais...** São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2, 2015.

CABRAL, R. F. et al. Síntese e caracterização do compósito Al₂O₃ -YAG e do Al₂O₃-YAG e Al₂O₃ aditivados com Nb₂O₅. **Cerâmica**, v.58, n. 345, p. 14-19, 2012.

CAO, Y.; CASENAS, B.; PAN, W. P. Investigation of chemical-looping combustion by solid fuels: 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. **Energy & Fuels**, v.20, n.5, p. 1845–1854, 2006.

CAO, Y.; PAN, W. P. Investigation of chemical-looping combustion by solid fuels: 1. Process analysis. **Energy & Fuels**, v.20, n. 5, p. 1836–1844, 2006.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM). **Óxidos**. Produtos. Disponível em: < <http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/oxides.aspx>>. Acesso em: 07 nov. 2016.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais**. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, 2009.

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 Catalyst**, Bethlehem, United States of American, v. 217, n. 2, p. 468-477, 2003.

CHUANG, S. Y. et al. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Combustion and Flame**, v.154, n.1, p. 109–121, 2008.

CIMPEANU, V. et al. Selective oxidation of a pyrimidine thioether using supported tantalum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 1, p. 184-194, 2005.

DIEGO, L. F. et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**, v.83, n. 13, p. 1749-1757, 2004.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral - 2014**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>> Acesso em: 16 nov. 2016.

FAN, L.-S. **Chemical looping systems for fossil energy conversions**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

FERREIRA, L. M. **Avaliação da estabilidade do composto Ti₆Si₂B sob efeito da adição de cobre e tungstênio**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2016.

FERREIRA, V. **Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito Al₂O₃-NbC**. 2001. 151f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2001.

FRITSCH MILLING & SIZING, INC. **Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line**. Disponível em: <http://www.fritsch-international.com/fileadmin/_processed_/csm_P-7-premium-line_slider_5b1af0762a.png>. Acesso em: 16 nov. 2016.

GAYÁN, P. et al. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based Oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel** **87**, v. 87, n.12, p. 2641-2650, 2008.

GAYÁN, P. et al. Effect of support on the behaviour of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K. **Energy Fuel**, v.25, n. 3, p.1316-1326, 2011.

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal, RN: Editora Universitária da UFRN, 1995.

GONDIM, M. F.; MAESTRELLI, S. C.; RAMOS, E. C. T.; RODRIGUES, J. A. J.; RAMOS, A. S. Synthesis of TaAlO₄ compound and Al₂O₃-TaAlO₄ composite ceramic by mechanical alloying and their sintering. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2260-2265, 2015.

HOSSAIN, M. M.; LASA, H. I. de. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-a review. **Chemical Engineering Science**, v.63, n. 18, p. 4433-4451, 2008.

INCZÉDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A. M.; **Compendium of analytical nomenclature: definitive rules**, 3. ed. Oxford, UK: International union of pure and applied chemistry, 1998.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC): IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. In: METZ, B.; DAVIDSON, O.; DE CONINCK, H.C.; LOOS, M.; MEYER, L.J. (Ed.) **Prepared by working group III of the intergovernmental panel on climate change**. Cambridge university press, Cambridge, United Kingdom/New York, NY, USA, p. 442, 2005.

_____ **Climate Change 2007**: Synthesis report. IPCC; 2007.

_____ **Climate Change**. The third assesment report of the intergovernmental panel on climate change (IPCC). Cambridge, UK: Cambridge university press; 2001.

_____ **Climate Change 2014**: Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Core Writing Team; PACHAURI, R.K.; MEYER, L.A. (Ed.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Outlook 2007**. IEA Publications, France, 2007.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME (IEAGHG). IEAGHG Presentations. **3rd high temperature solid looping network meeting**. Disponível em: <<http://www.ieaghg.org/ieaghg-presentations?id=233:the-third-high-temperature-solid-looping-cycles-meeting>>. Acesso em: 23 fev. 2016. Escrito em: 14 jan. 2011.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of Chemical Terminology**, 2 ed. (the "Gold Book"). UK: Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

ISHIDA, M.; JIN, H. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.35, n. 7, p. 2469–2472, 1996.

ISHIDA, M.; JIN, H. A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics. **J. Chem. Eng. Jpn.**, v.27, n. 3, p.296–301, 1994.

ISHIDA, M.; JIN, H.; OKAMOTO, T. Kinetic behavior of solid particle in chemical-looping combustion: suppressing carbon deposition in reduction. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 2, p. 223–229, 1998.

JENKINS, R; GOULD, R.W; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry**, New York: Marcel Dekker, Inc., 1981.

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, n. 1, p. 208-215, 2007.

KERR, H. R. Capture and separation technology gaps and priority research needs. In: THOMAS, D. C.; BENSON, S. M. (Ed.) **Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations-results from the CO₂ capture project**. Oxford, UK: Elsevier, v.1, 2005.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

KNOCHE, K. F.; RICHTER, H. J. Improvement of the reversibility of combustion processes. **Brennstoff-Waerme-Kraft**, v. 20, n. 5, p. 205-210, 1968.

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

LEION, H.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Solid fuels in chemical-looping combustion. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 2, p. 180-193, 2008.

LEITE, D. W. **Obtenção de cermet Ni-ZrO₂ por moagem de alta energia**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2010.

LEWIS, W. K.; GILLILAND, E. R. **Production of pure carbon dioxide**. U.S. Patent n. 2,665,971, 1954.

LIMA, M. J. S. **Síntese e caracterização de TaC e óxidos misto de tântalo e cobre nanoestruturados a partir do precursor oxálico de tântalo através de reações gás-sólido e sólido-sólido a baixa temperatura**. 2013. 71 f. Dissertação (Mestrado Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2013.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quím. Nova**. São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

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

MATTISSON, T. et al. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.1, n. 2, p. 158-169, 2007.

MATTISSON, T.; JOHANSSON, M.; LYNDFELT, A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p. 736-747, 2006.

MONROE, R. **Comment on recent record-breaking CO₂ concentrations.** Measurement notes. Scripps Institution of Oceanography, University of California San Diego. Disponível em: <<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2016/04/20/comment-on-recent-record-breaking-co2-concentrations/>>. Acesso em: 02 de nov. 2016. Escrito em: 20 abr. 2016.

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.

NATIONAL OCEANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA-USA). National Centers for Environmental Information, **State of the Climate: Global Analysis for June 2016.** Publicado em: jul. 2016. Disponível em: <<https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201606>>. Acesso em: 13 nov. 2016.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chem. Rev.**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

OLIVIER, J. G. J. et al. **Trends in Global CO₂ emissions: 2015 Report.** The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency; Ispra: European Commission, Joint Research Centre. 2015.

OLIVEIRA, A. G. F de. **Estudo da influência da adição de níquel em alumina pela rota da metalurgia do pó.** 2015. 50 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, 2015.

PRADO, M. L. **Óxido de níquel aplicado a processos de combustão com captura de dióxido de carbono para mitigação do efeito estufa.** Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Química). 2014. 97 f. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, EEL-USP, Lorena, 2014.

REIMANIS, I. **Niobium oxide-metal based seals for high temperature applications.** Colorado School of Mines, Department of Metallurgical and Materials Engineering, USA, Disponível em: <<http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc884170/>>. Acesso em: 13 nov. 2016. Escrito em: 14 ago. 2006.

ROGELJ, J.; SCHAEFFER, M; HARE, B. **Timetables for Zero Emissions and 2050 Emissions Reductions: State of the Science for the ADP Agreement.** Disponível em: <http://climateanalytics.org/files/infosheet_timetables_for_zero_emissions_and_2050_emissions_reductions_20150211_final.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2016. Publicado em: fev. 2015.

RUBEL, A. et al. Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels. **Fuel**, v. 88, n. 5, p. 876–884, 2009.

RYDÉN, M.; LYNGFELT A.; MATTISSON T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers. **Energy Fuels**, v.22, n. 4, p.2585-2597, 2008.

RYU, H. J.; JIN, G.-T. Criteria for selection of metal component in oxygen carrier particles for chemical-looping combustor. **Korean Chem. Eng. Res.** (Hwahak Konghak), v.42, n. 5, p. 588-597, 2004.

SANTOS, C.; KOIZUMI, M. H.; DAGUANO J. K. M. F.; SANTOS, F. A.; ELIAS, C.N.; RAMOS, A. S. Properties of Y-TZP/Al₂O₃ Ceramic Nanocomposites Obtained by High-Energy Ball Milling. **Materials Science and Engineering A**, v. 502, n. 1-2, p. 6-12, 2009.

SCHUTZ, F.; MASSUQUETTI A.; ALVES, T. W. Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 16, n. 16, p. 3167-3186, 2013.

SCHWAB, N. V. et al. Fast direct determination of titanium dioxide in toothpastes by X-ray fluorescence and multivariate calibration. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v. 23, n. 3, p. 546-554, 2012.

SCRIPPS. Scripps Institution of Oceanography, University of California San Diego. **The Keeling Curve**. Disponível em: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/wp-content/plugins/sio-blumoon/graphs/co2_800k_zoom.pdf>. Acesso em: 19 out. 2016.

SHARMA, R.; DELEBARRE, A.; ALAPPAT, B. Chemical-looping combustion - an overview and application of the recirculation fluidized be reactor for improvement. [S.l.]: **International Journal of Energy Research**, 2014.

SILVA, B. R. **Obtenção de catalisadores suportados para hidrodessulfurização do óleo diesel**. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2016.

SILVA, K. L. **Estudos difratométricos de combustível nuclear UO₂-Gd₂O₃ preparado por moagem de alta rotação**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá, 2007.

SOUSA, R. M. F. et. al. Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações. **Educ. quím.**, Mexico, v. 24, n. 3, p. 343-346, 2013.

SOUZA, S. D. B. DE. **Estudo do comportamento térmico e reológico de amidos na conformação cerâmica de compostos multicamada com alumina, titanato de alumínio e dióxido de titânio**. 2011. 141 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Guaratinguetá, 2011.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

THOMAS, T. et al. **Combustion looping using composite oxygen carriers**. U.S. Patent n. 7,767,191, 2010.

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, IPEN, São Paulo, 2013.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (UNFCCC). **Celebrate the entry into force of the Paris agreement with us!** Escrito em: 24 out. 2016. Disponível em: <<http://newsroom.unfccc.int/paris-agreement/celebrate-the-entry-into-force-of-the-paris-agreement-with-us/>>. Acesso em: 30 out. 2016

WERMUTH, D. P. et al. Propriedades do aço ABNT 8620 sinterizado após moldagem de pós metálicos por injeção (MPI). In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 68., 2013. **Anais...** Minas Gerais: ABM, 2013.

XU, L. et al. Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, China, v. 9, n.4, p.1607-1611, 2008.

YOKOYAMA, M. **Obtenção e caracterização de compósitos e nanocompósitos de alumina-diamante**. 2008. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade São Francisco, USF, Itatiba, 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, Sweden, v. 20, n. 1, p. 34-44, 2006.

ZHAO, H. et al. Sol-gel-derived NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 898-905, 2008.

ZIMMER, A. **Influência da aspensão térmica por plasma e suas altas taxas de resfriamento na cristalinidade de fases do sistema Al₂O₃-TiO₂-Al₂TiO₅**. 2009. 105f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

ZUEV, M. G. Subsolidus phase relations in the Al₂O₃-Li₂O-Ta₂O₅ (Nb₂O₅) systems. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 424-426, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A - DRX dos pós comerciais com suas fichas

Seguem os difratogramas dos pós comerciais (pós sem moagem) de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 ajustados as suas fichas (descritas na seção 5.3.1, Tabela 2) nas Figuras 46, 47 e 48, respectivamente.

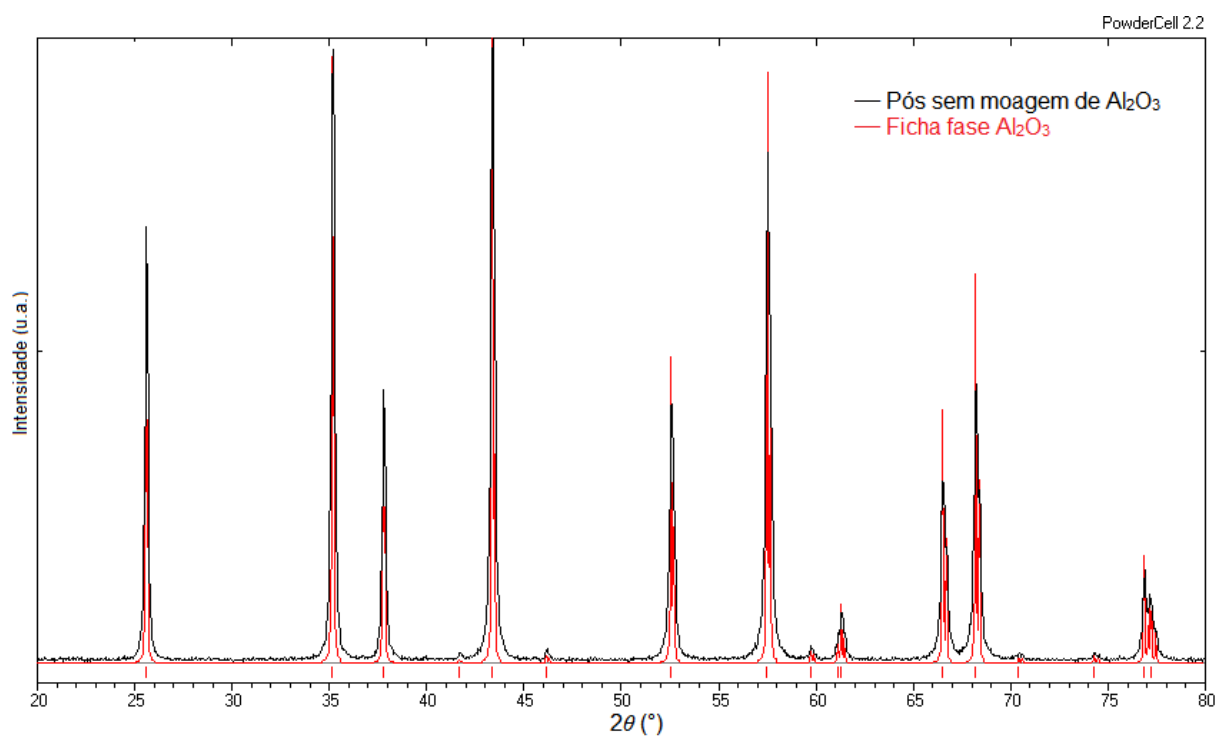


Figura 46 - Difratograma da alumina (preto) ajustado a sua ficha (vermelho).
Fonte: Próprio autor, obtido através do programa PowderCell 2.2.

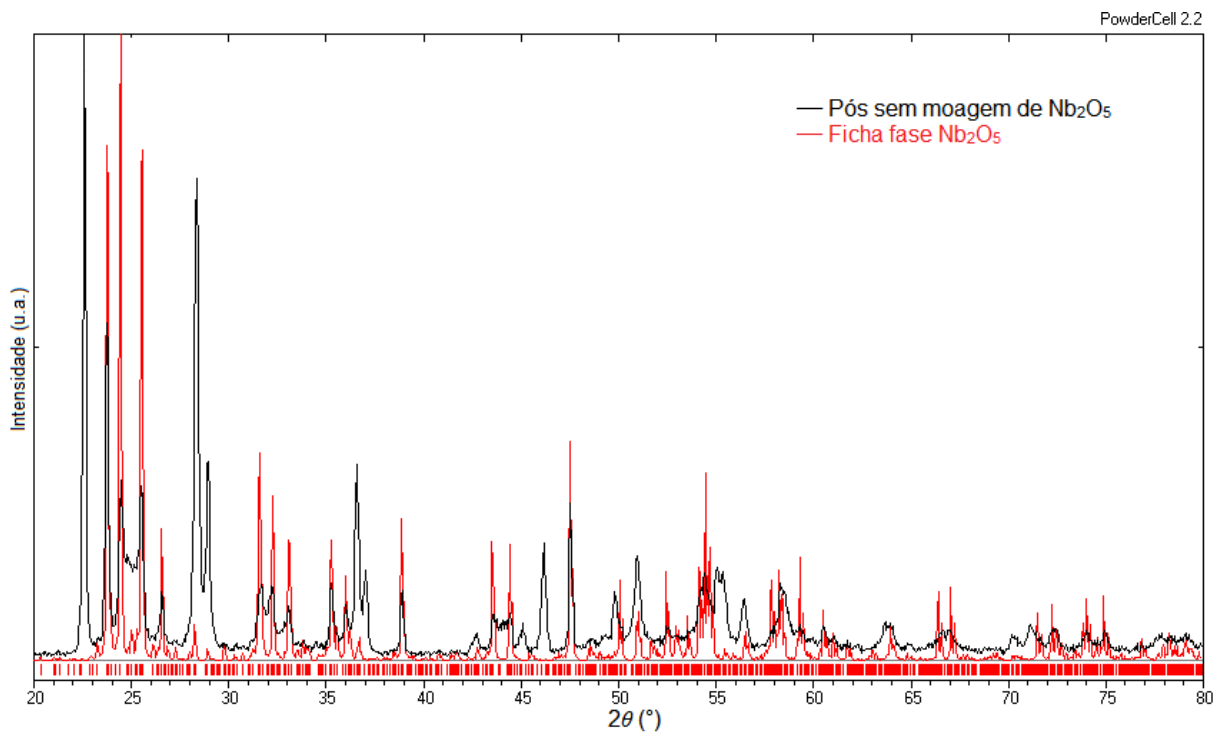


Figura 47 - Difratoograma de Nb₂O₅ (preto) ajustado a sua ficha (vermelho).
Fonte: Próprio autor, obtido através do programa PowderCell 2.2.

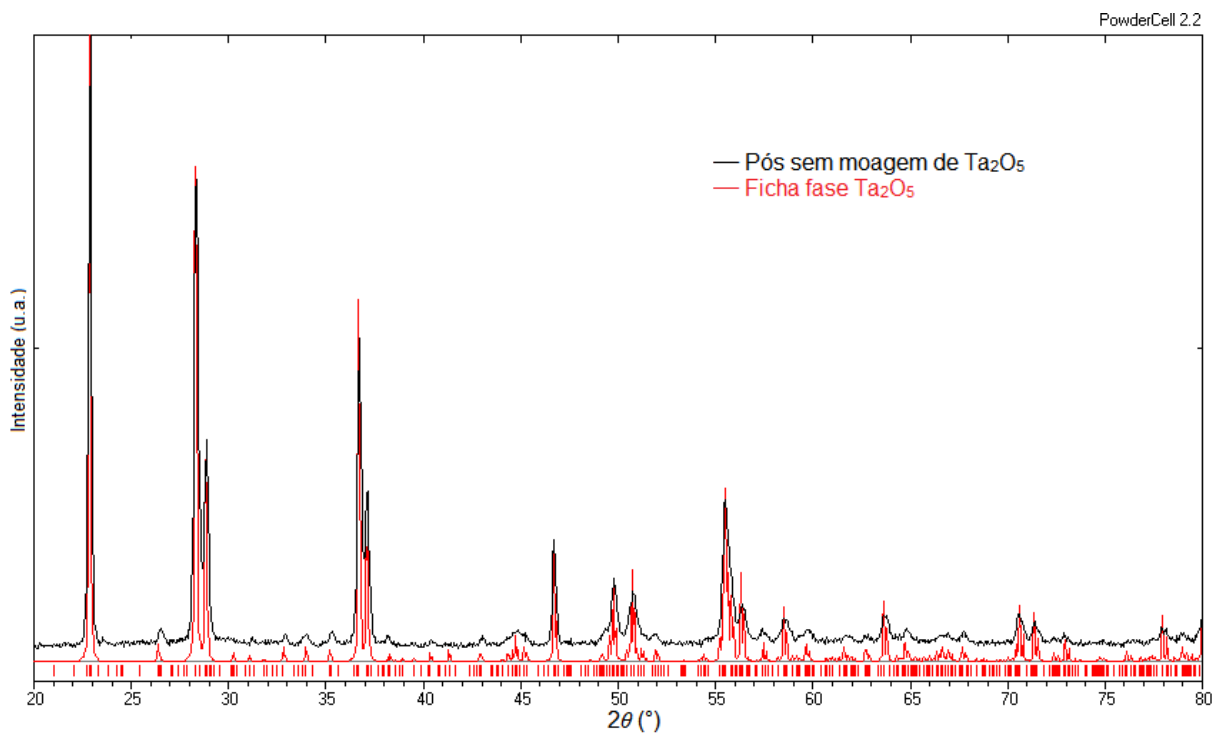


Figura 48 - Difratoograma de Ta₂O₅ (preto) ajustado a sua ficha (vermelho).
Fonte: Próprio autor, obtido através do programa PowderCell 2.2.

APÊNDICE B - DRX de pós moídos com fases encontradas

Segue os difratogramas de alguns pós moídos ajustados as fichas AlNbO_4 , AlTaO_4 ou ZrO_2 (descritas na seção 5.3.1, Tabela 2) nas Figuras 49, 50 e 51, respectivamente.

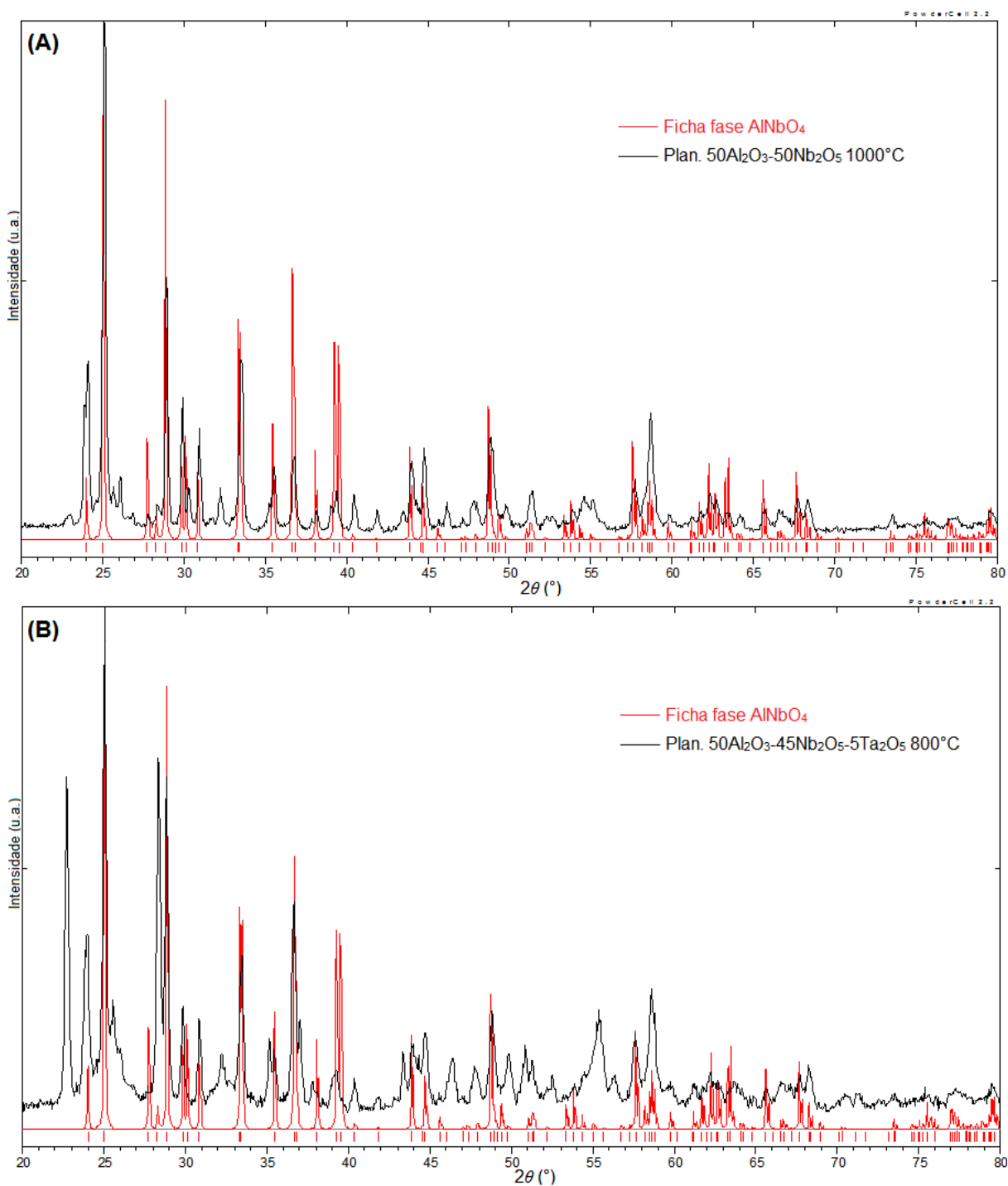


Figura 49 - A fase cristalográfica AlNbO_4 ajustada as cerâmicas: (A) $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída por 20 min. e com tratamento térmico feito à 1000°C e (B) $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída por 60 min. e aquecida à 800°C.

Fonte: Próprio autor, obtido através do software PowderCell 2.2.

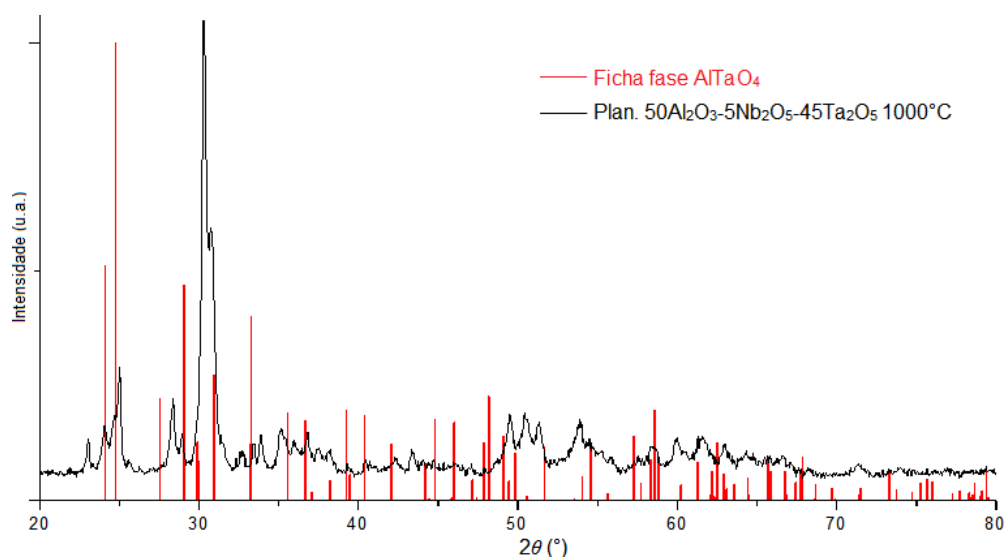


Figura 50 - A fase cristalográfica AlTaO_4 ajustada a cerâmica $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída por 20 min. e aquecida à 1000°C .

Fonte: Próprio autor, obtido com uso do software Origin.

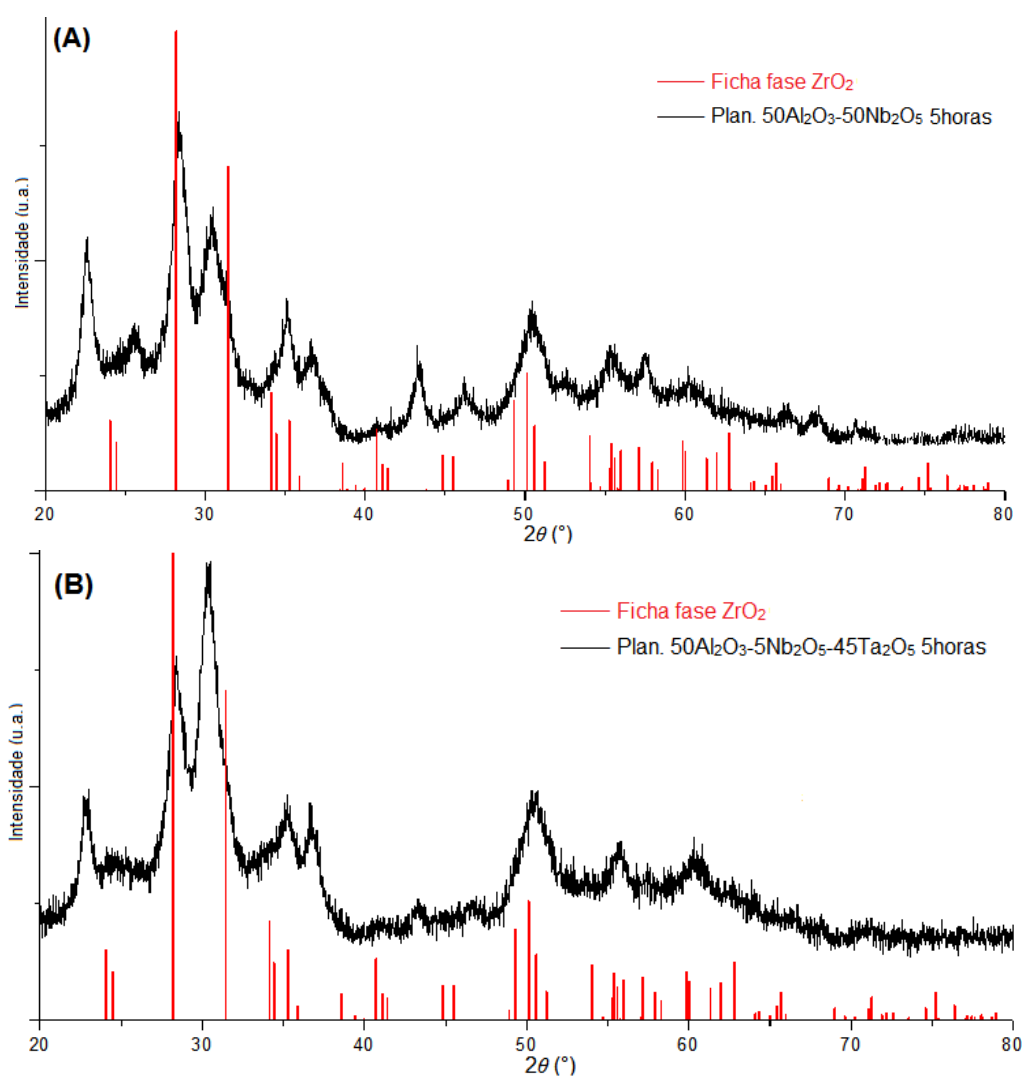


Figura 51 - A fase cristalográfica ZrO_2 ajustada as cerâmicas moídas por Planetário (sem tratamento térmico): (A) $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ moída por 5 horas. (B) $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}45\text{Ta}_2\text{O}_5$ moída por 5 hrs.

Fonte: Próprio autor, obtido com uso do software Origin.