

ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA / COPPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANAIS

7ª Semana Metalmat e Painel PEMM 2021

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello

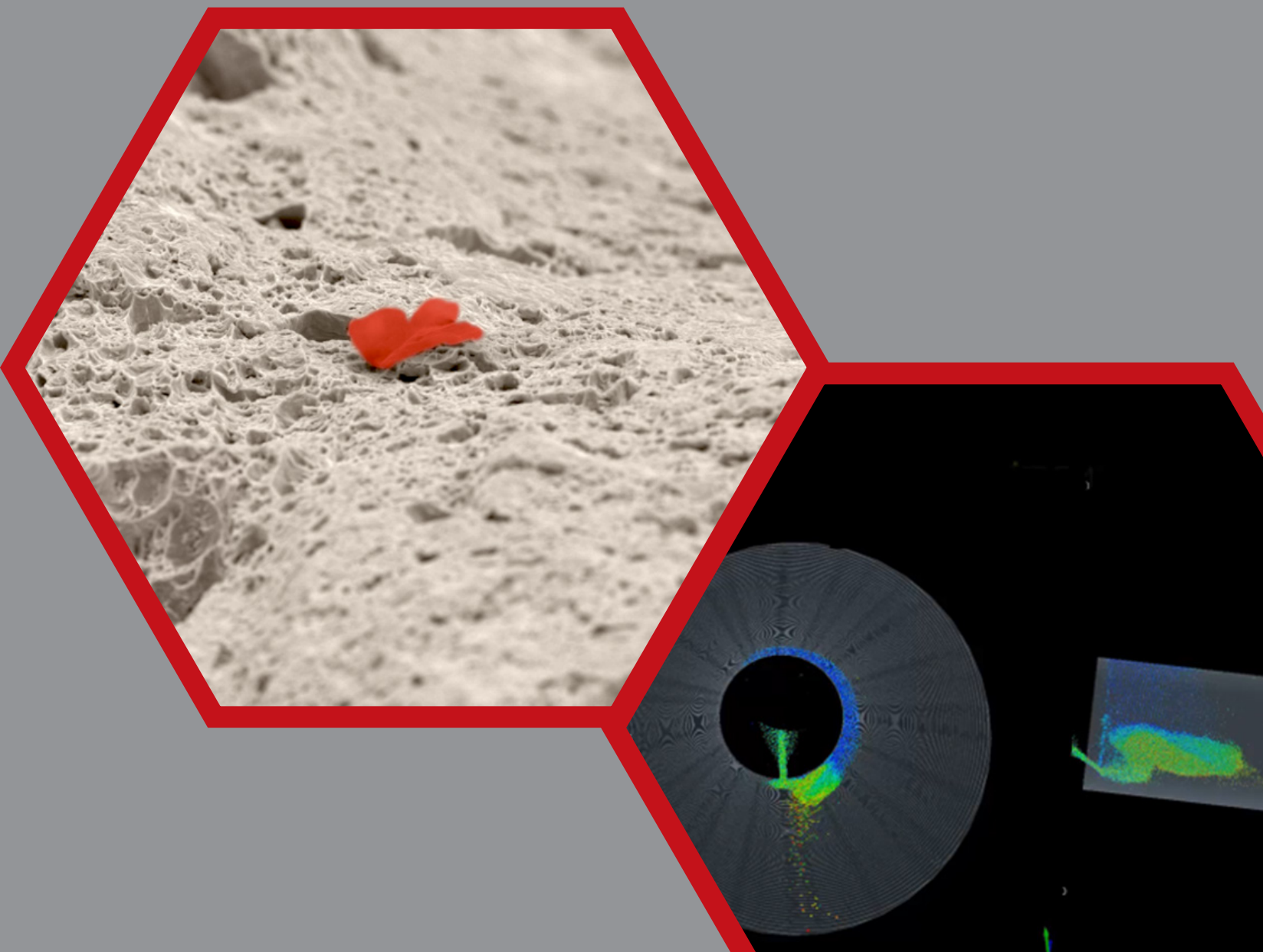
Editores

Cesar Giron Camerini

Hector Guillermo Kotik

Anderson de Farias Pereira

Javier Mauricio Anaya Mancipe



ANAIS

**7ª Semana Metalmat e
Painel PEMM 2021**

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello

Editores

Cesar Giron Camerini
Hector Guillermo Kotik
Anderson de Farias Pereira
Javier Mauricio Anaya Mancipe

Rio de Janeiro, 2023
Editora E-papers

© 2023 Depto./Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ.
Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ
Caixa Postal 68505, CEP 21941-972 Rio de Janeiro / RJ – Brasil
<http://www.metalmat.ufrj.br>
secretaria@metalmat.ufrj.br

ISBN 978-65-87065-72-4

Capa

Hexágono 1 (esquerda): Sergio Luis Gonzalez Assias, “Outono metalúrgico” (vencedora da categoria *Microscopia* do 6º Concurso de Imagens Científicas – 7ª Semana METALMAT e Painel PEMM2021).

Hexágono 2 (direita): Renan Cardoso Calmon, “Onda passando pelo mar” (vencedora da categoria *Simulação e Vídeos* do 6º Concurso de Imagens Científicas – 7ª Semana METALMAT e Painel PEMM2021).

Publicado por E-papers Serviços Editoriais
Rio de Janeiro, Brasil

<http://www.e-papers.com.br>
atendimento@e-papers.com.br

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ

Organização

Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais - Poli/COPPE/UFRJ

Comitê organizador

Prof. André Luiz Moraes Alves

Prof. Cesar Giron Camerini

Prof. Hector Guillermo Kotik

Prof. Ismael Vemdrame Flores

Anderson de Farias Pereira

Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes

Beatriz Rodriguez Canabarro

Brena Karolyne Nunes da Rocha

Daniel Relva Borges

Douglas Gama Caetano

Henrique Machado Alves

Javier Mauricio Anaya Mancipe

João Manoel de Serqueira Burgos

Jonas da Cruz Trajano de Souza

Leonardo Nicolas Delfino Lopes

Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria

Sergio Luis González Assías

Thales Santiago Medeiros Gama

Túlio Moreira Campos

Apoio

ESSS - Engineering Simulation and Scientific Software

Tenaris

SACOR Siderotécnica S.A.

ALTAIR

DFELX

Ternium

FAPERJ

Dedicamos estes anais, *in memoriam*,
ao Prof. João Marcos Alcoforado Rebello.

Agradecimentos

O evento foi realizado com apoio da
Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) –
Código de Financiamento 001 e do
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico (CNPq).
À Fundação Carlos Chagas Filho
de Amparo à Pesquisa
do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

A Semana Metalmat e Painei PEMM tem como objetivo integrar estudantes de graduação e pós-graduação, pesquisadores, engenheiros e professores para discutir desafios, oportunidades e perspectivas da área, bem como divulgar os trabalhos desenvolvidos nos diversos grupos de pesquisa do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, de forma a complementar a formação acadêmica de todos os participantes, discutir os desenvolvimentos atuais e direcionar a visão de futuro do departamento em conjunto com as instituições parceiras do evento.

11 Biomateriais

- 12 ESTUDO PRELIMINAR DE UMA NOVA FONTE DE BIOPOLÍMERO VISANDO APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

15 Cerâmicas Avançadas

- 16 COMBINAÇÃO DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E HR-DPC PARA A IDENTIFICAÇÃO DE FASE E CARACTERIZAÇÃO DA NANOESTRUTURA DE NIOBATO DE SÓDIO
- 18 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE CATALISADORES DE EQUILÍBRIO DE FCC POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO

21 Corrosão

- 22 CORROSION OF TENSILE WIRES OF FLEXIBLE PIPES COVERED WITH PA11 TAPES IN SIMULATED ANNULUS ENVIRONMENTS AT LOW CO₂ PRESSURE CONTAINING O₂
- 24 TÉCNICA DE PROCESSAMENTO DE DADOS OBTIDOS POR EBSD E A TRINCAMENTO ASSISTIDO PELO AMBIENTE EM AÇOS DA CLASSE API 5L X80 EM AMBIENTE SALINO SATURADO COM CO₂
- 26 MODELAGEM POR ELEMENTOS FINITOS DA TÉCNICA DE QUEDA DE POTENCIAL (POTENTIAL DROP) NA DETECÇÃO DE DEFEITOS INTERNOS E SUPERFICIAIS EM ARAMES DE AÇO CARBONO DE DUTOS FLEXÍVEIS
- 28 ESTUDO DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE AÇO CARBONO DE ALTA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM ÁGUA DO MAR – EFEITO DO HIDROGÊNIO EM COMPONENTES DE ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS
- 30 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DO AÇO ASTM A36 EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA

33 Metalurgia Extrativa, Tecnologia Mineral e Ambiental

- 34 VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COBALTO EM SOLUÇÕES DE SULFATO E A ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS E IMPUREZAS DO PROCESSO DE ELETRORRECUPERAÇÃO.
- 36 MODELAGEM DA ADSORÇÃO EM BATELADA CONSIDERANDO REAÇÃO INSTANTÂNEA E DIFUSÃO SUPERFICIAL
- 38 ESTUDO PRELIMINAR DE INFLUÊNCIA DO HIDRÓXIDO DE COBALTO NO CONTROLE DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA ELETRORRECUPERAÇÃO DO COBALTO.
- 40 SIMULAÇÃO PSEUDO-DINÂMICA INTEGRADA COM INFORMAÇÕES EM TEMPO REAL DE PRENSAGEM INDUSTRIAL DE CONCENTRADOS DE MINÉRIO DE FERRO
- 42 SULFATAÇÃO SELETIVA EM FORNO ROTATÓRIO: EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO
- 44 EXTRAÇÃO SELETIVA DE Mg DO LICOR SULFÚRICO MHP UTILIZANDO-SE MISTURAS DOS EXTRATANTES CYANEX 923 E CYANEX 272
- 46 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA LIXIVIAÇÃO SELETIVA DE COBRE E ZINCO EM CINZAS DE LATÃO
- 48 AVALIAÇÃO DA QUEBRA DE BRIQUETES COMBUSTÍVEIS PARA APLICAÇÃO NA QUEIMA DE PELotas VERDES
- 50 MODELAGEM E SIMULAÇÃO MULTICOMPONENTE E INTEGRADA DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO DE FERRO ITABIRÍTICO
- 52 MODELAGEM DO PELOTAMENTO DE MINÉRIO DE FERRO USANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS

55 Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

- 56 SIMULAÇÃO DE CRESCIMENTO DE GRÃO VIA CAMPO DE FASE (PHASE-FIELD)
- 58 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA ASSOCIADA AO CARBETO DE CROMO DE UM AÇO HP-NbTi COM ESTADO DE EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL I POR MICROSCOPIA MAGNETO-ÓTICA KERR

61 Soldagem e Ensaios Não Destrutivos (SE)

- 62 DETECÇÃO DE DEFEITOS EMPREGANDO A TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS A BAIXAS FREQUÊNCIAS PARA INSPEÇÃO DE TUBOS DE REFORMA A VAPOR
- 64 ANÁLISE PRELIMINAR DO USO DA TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS PARA AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 304

67 Superfícies e Filmes Finos

- 68 FILMES À BASE DE HMDSO: UMA PERSPECTIVA BIOLÓGICA PARA RECOBRIMENTOS HIDROFÓBICOS
- 70 REVESTIMENTO IDEAL PARA ÍMÃS PERMANENTES DE Sm-Co
- 72 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POR MICROSCOPIA DE FORÇA LATERAL USANDO A IGUALDADE DE JARZYNSKI
- 74 AVALIAÇÃO DA HIGROSCOPICIDADE DE MICROPARTÍCULAS DE MARFIM VEGETAL REVESTIDAS POR FILMES À BASE DA MISTURA DOS ÓLEOS DE SILICONE E COPAÍBA APLICADOS POR PLASMA FRIO

77 Materiais Poliméricos

- 78 AVALIAÇÃO DO GRADIENTE DE PROPRIEDADE EM PVDF POR MEIO DE ANÁLISE TÉRMICA
- 80 CHARACTERIZATION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE PERMANENT STRAIN AS A FUNCTION OF RELAXATION TIME
- 82 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO ENVELHECIMENTO DE PVDF EM AMBIENTES COM E SEM FLUXO
- 84 FIBRAS SUBMICROMÉTICAS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS SOBRE A MORFOLOGIA
- 86 CÉLULA DE PERMEAÇÃO PARA ANÁLISES EM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA EM POLIAMIDA 11 ENVELHECIDA
- 88 ESTUDO DO USO DE PLYGORSKITA FUNCIONALIZADA PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE Cr (III) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

91 Materiais Compósitos

- 92 TÉCNICA DE CORRELAÇÃO DE IMAGEM DIGITAL 2D PARA A CARACTERIZAÇÃO DA FRATURA DE JUNTAS ADESIVAS AÇO-COMPÓSITO
- 94 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO COM MATRIZ DE PVDF ENVELHECIDOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS
- 96 ANÁLISE TÉRMICA DE COMPÓSITO DE MATRIZ METÁLICA BASEADO EM LIGA Al-Si HIPEREUTÉTICA
- 98 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA BASEADOS EM LIGA Al-Si E TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

101 Métodos Matemáticos

- 102** APLICAÇÃO DE ELEMENTOS ELETROTÉRMICOS PURAMENTE RESISTIVOS NA SIMULAÇÃO DE PROCESSOS ERW
- 104** CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELO DEM PARA SIMULAÇÃO DE CHUTES DE TRANSFERÊNCIA COM MINÉRIO DE FERRO
- 106** DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA DESIGN DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA REFRAATÁRIAS COM ALTA RESISTÊNCIA MECÂNICA E ALTA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO À ALTAS TEMPERATURAS
- 108** CLASSIFICAÇÃO DE FASES DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA A PARTIR DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL
- 110** SIMULAÇÃO DA REMODELAGEM CELULAR ÓSSEA PARA ELABORAÇÃO DE MODELO BIOMIMÉTICO VISANDO IMPRESSÃO 3D

113 Índice de autores

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Biomateriais

Estudo preliminar de uma nova fonte de biopolímero visando aplicação em recuperação avançada de petróleo

Raíssa Takenaka Rodrigues Carvalho^{1*}, Luiz Carlos Magalhães Palermo², Claudia Elias Regina Mansur^{1,2}

*raissatakenaka@coppe.ufrj.br

¹Laboratório de Aditivos Poliméricos para a Produção de Petróleo (LADPOL), PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP). IMA-UFRJ, Cidade Universitária – Rua Moniz Aragão, 360, Bloco 8G-CT2, 21941-594 – Rio de Janeiro – RJ

Resumo

Todas as indústrias, inclusive o setor de petróleo e gás estão mudando as suas filosofias visando cada dia mais processos exploratórios com menor impacto ao meio ambiente e operações autossustentáveis. Nesse cenário que os biopolímeros surgem como promissores para recuperação avançada de petróleo via injeção de polímeros. Uma nova fonte de biopolímero foi proposta neste trabalho, extraído a partir de sementes de *Crotalaria juncea*, onde um planejamento experimental fatorial 2^3 foi realizado para identificar quais as variáveis do processo de extração influenciaram no rendimento e na reologia dos produtos finais. Duas equações que descrevem os modelos foram geradas com R^2 de 0,99 e 0,89. Ademais, as amostras dos experimentos foram caracterizadas quanto seus teores de matéria orgânica, proteínas e identificação das principais ligações químicas constituintes das moléculas.

Palavras-chave: Biopolímero, Extração, Caracterização, Tratamento estatístico, Reologia.

Introdução

Crotalaria juncea L. (ou crotalária) é uma leguminosa amplamente utilizada como adubo verde e culturas de cobertura para melhorar as propriedades do solo, reduzir infestação de ervas daninhas, erosão do solo e permitir o controle de algumas espécies de nematoides que danificam as plantações. Essa é uma estratégia de cultivo importante para melhorar a fertilidade do solo para um sistema agrícola sustentável. As sementes destas espécies são ricas de uma goma formada por polissacarídeos (biopolímeros) com alta massa molar compostos por várias unidades monossacarídicas (glicose, manose, galactose, xilose, etc) e, após dissolução ou dispersão em água aumentam a viscosidade da solução [1-3].

Devido a essa propriedade reológica que a goma foi selecionada para avaliação da sua aplicabilidade como polímero viscosificante para fluidos de recuperação avançada de petróleo (EOR), onde o aumento de viscosidade do fluido injetado, diminui a razão de mobilidade água-óleo, aumentando a eficiência de varrido e recuperação de petróleo [4].

Como estudo preliminar, o objetivo deste trabalho foi avaliar como as variáveis independentes (temperatura, concentração de NaCl e tempo) influenciaram nas variáveis dependentes (rendimento e viscosidade) no processo de extração da goma de crotalária utilizando um planejamento experimental fatorial 2^3 . Todos os materiais extraídos também foram caracterizados.

Materiais e métodos

➤ Planejamento experimental

Foi realizado um processo de extração aquosa com as sementes de *Crotalaria juncea*, seguido de precipitação em etanol, um não solvente da goma de crotalária para isolamento da mesma. O planejamento utilizado foi um fatorial 2^3 com 3 pontos centrais e as variáveis independentes estudadas foram temperatura, tempo de extração e concentração de cloreto de sódio (NaCl), e as variáveis dependentes foram rendimento (%) e viscosidade (cP), totalizando 11 experimentos. A Tabela 1 resume as condições destes experimentos.

A viscosidade dos biopolímeros extraídos foi analisada no reômetro DHR3 da TA instrument com 3000 ppm em água do mar sintética (injeção) com 32.000 ppm de total de sólidos dissolvidos (TDS) à 25°C sob taxa de cisalhamento de 7.3 s⁻¹.

➤ Análises de caracterização

Para caracterização das gomas extraídas foi utilizada a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no equipamento PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR espectrofotômetro com 20 scans em pastilha de KBr para detecção dos principais grupos funcionais presentes na estrutura da goma de crotalária.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para quantificar os teores de matéria orgânica e inorgânica presentes nas gomas através do

aquecimento das amostras até 800°C em atmosfera inerte no equipamento TA Instruments Q500 analyzer. O teor de proteínas também foi calculado a partir da análise elementar (CHN) e correlação do teor de nitrogênio com as proteínas.

Tabela 1 – Condições do planejamento experimental fatorial 2³ realizado.

Experimento	Concentração de NaCl (Molar)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
1	0,1	4	4
2	1,5	4	4
3	0,1	80	4
4	1,5	80	4
5	0,1	4	12
6	1,5	4	12
7	0,1	80	12
8	1,5	80	12
9	0,8	42	8
10	0,8	42	8
11	0,8	42	8

Resultados e discussão

Os resultados de rendimento e viscosidade dos produtos com dosagem de 3000 ppm em água de injeção oriundos das extrações realizadas no planejamento experimental da Crotalaria foram tratados no programa Statistica. Através da análise de regressão, análise de variância (ANOVA) e do teste de Fischer (F) realizaram-se os estudos de significância estatística do planejamento fatorial e após alguns ajustes foi possível gerar dois modelos preditivos e significativos com nível de confiança de 99% quando a variável de resposta foi o rendimento e de 89% quando a variável dependente foi a viscosidade.

Também foi possível gerar as superfícies de resposta e gráfico de contorno para esses modelos, os quais facilitam as avaliações de como cada fator e suas interações influenciaram no processo estudado, além da possibilidade de determinar as condições ótimas de extração.

A Figura 1 ilustra a superfície de contorno do modelo gerado para a viscosidade em relação as variáveis que foram estatisticamente significativas.

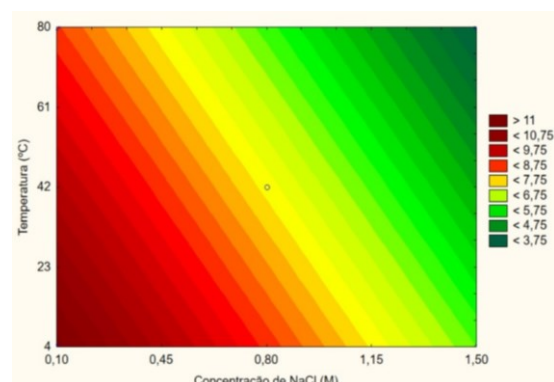


Figura 1 – Superfície de contorno em relação a viscosidade (cP) das gomas de Crotalaria extraídas.

Cabe destacar que a viscosidade é uma das propriedades mais relevantes para aplicação como biopolímero de injeção, pois é o aumento de viscosidade do fluido de injeção que favorece o arraste de uma maior quantidade de petróleo. O teor médio de matéria orgânica foi de 72 % m/m e de proteínas de 23% m/m e nos comprimentos de 871 e 816 cm⁻¹ foram identificadas as principais ligações glicosídicas β D-manose e α D-galactose, respectivamente.

Conclusões

O planejamento experimental realizado foi eficiente e após alguns ajustes foi possível gerar dois modelos estatísticos significativos e preditivos com as variáveis de resposta rendimento e viscosidade. De acordo com as superfícies de resposta geradas o rendimento máximo possível foi de 40% m/m e a viscosidade máxima alcançada nesta malha estatística estudada de 12 cP.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D em andamento registrado na ANP 20700-1 “Desenvolvimento de biopolímeros para aplicação em recuperação avançada de petróleo” (Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) / Shell Brasil / ANP), patrocinado pela Shell Brasil no âmbito da lei de P&D da ANP “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”.

Referências

- [1] J. Eo et al., *Agric. Ecosyst. Environ.*, **213**, 86 (2015).
- [2] R. Ordóñez-Fernández et al., *Eur. J. Agron.*, **95**, 1 (2018).
- [3] B. Abbastabar et al., *Food Hydrocoll.*, **43**, 259 (2015).
- [4] S. Xia et al., *Polymers (Basel)*, **12**, 1 (2020).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Cerâmicas Avançadas

Combinação de simulação computacional e HR-DPC para a identificação de fase e caracterização da nanoestrutura de niobato de sódio

Beatriz Rodrigues Canabarro^{1,2*}, Sebastian Velasco², Paulo Ferreira², Paula Mendes Jardim¹

*canabarro@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da CAPES

¹Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia, Av. Mestre José Braga s/n, 4715-330, Braga, Portugal

Resumo

O niobato de sódio tem sido largamente estudado devido às suas propriedades com potenciais aplicações tecnológicas. Contudo, a sua fase cristalina quando na forma nanométrica e as propriedades relacionadas a ela se mantém uma incógnita devido à possibilidade da existência de duas fases à temperatura ambiente. Uma das técnicas de caracterização utilizada para responder essa pergunta é o contraste de fase diferencial em alta resolução (HR-DPC) combinado a simulação computacional. A partir dessa combinação foi possível identificar a fase cristalina presente, além de outras características da nanoestrutura, como direção de crescimento, planos expostos na superfície e nos poros, bem como presença de vacâncias próximo a superfície.

Palavras-chave: HR-DPC, simulação computacional, nanoestrutura, NaNbO_3 .

Introdução

As perovskitas de NaNbO_3 vêm sendo estudadas devido à sua semicondutividade, piezoelectricidade e atividade fotocatalítica, além de ser um composto facilmente sintetizado e atóxico [1]. Com o intuito de utilizar esse material sintetizado de forma nanoestruturada para a potencial produção de um dispositivo piezofototrônico, é preciso caracterizar a morfologia, assim como a orientação cristalográfica dos nanocristais 1D.

Uma técnica de caracterização de nanomateriais que tem ganhado destaque por permitir a identificação de campos eletromagnéticos no interior da amostra, juntamente com informações estruturais dos materiais, é o contraste de fase diferencial (DPC). Ela é feita no microscópio eletrônico de transmissão (MET), através da utilização de um detector dividido em quatro ou mais segmentos diagonalmente opostos. Quando a amostra é analisada em resolução atômica utilizando o detector segmentado (HR-DPC), é possível observar o campo elétrico atômico, o que permite a observação de todos os átomos presentes na amostra, independente do seu número atômico (Z) [2,3]. No caso de amostras como o NaNbO_3 , composto por átomos de baixo Z (Na e O), e alto Z (Nb), esse tipo de análise é muito útil para a identificação das posições atômicas, além da análise de possíveis deslocamentos desses átomos que resulta na polarização espontânea da estrutura ferroelétrica. Apesar da fase mais comum do NaNbO_3 , à temperatura ambiente, ser antiferroelétrica (fase P),

alguns estudos recentes mostram que ele pode apresentar uma fase ferroelétrica, conhecida como fase Q, quando na sua forma nanométrica [4].

Nesse trabalho, foram simuladas imagens de HR-DPC relativas às duas fases possíveis, P e Q, do NaNbO_3 , para identificar a fase presente na amostra analisada em microscópio. A análise das imagens experimentais permitiu identificar a fase presente na amostra, além de identificar os planos presentes na superfície, a direção de crescimento das nanofitas, a presença de vacâncias próximo à superfície e o deslocamento dos átomos no interior da estrutura.

Materiais e métodos

Neste estudo, foi utilizado o software Dr. Probe [5] para a simulação das imagens de HR-DPC, pelo método *multislice*. Para isso foi necessário criar modelos das duas possíveis estruturas ortorrômbicas de NaNbO_3 (g.e. $P2_1ma$ e $Pbma$) a partir dos arquivos .cif (códigos ICSD 39624 e 97669, respectivamente), obtidos no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), orientados nos eixos de zona mais comumente encontrados experimentalmente. Foram utilizadas as condições do microscópio segundo o reportado por Haas *et al.* (2019)[6].

As amostras foram analisadas usando o microscópio eletrônico de transmissão ThermoFisher Titan Cubed Themis com 200 kV de tensão de aceleração. A partir das imagens dos segmentos subtraídos foi calculada a imagem de iDPC, a qual mostra a

posição atômica. Para comparar as imagens simuladas e as experimentais utilizou-se a ferramenta *Image Correlator* do ImageJ, para a análise da correlação entre as imagens e identificação da fase presente na amostra. Além disso, por meio do cálculo da Transformada de Fourier (FFT) das imagens em alta resolução, foram identificados os planos presentes na superfície do material e nos poros encontrados nas nanofitas, bem como a direção de crescimento das nanofitas.

Resultados e discussão

Analisando as imagens simuladas das duas fases, P e Q, é possível identificar que apesar das duas estruturas serem muito semelhantes, principalmente nos parâmetros de rede, existe uma diferença na organização dos átomos de oxigênio entre as duas. Esse parâmetro foi o principal para a diferenciação das duas estruturas na comparação com as imagens experimentais.

Analisando as imagens experimentais, foi possível identificar a orientação da amostra no eixo de zona $\langle 010 \rangle$ e, portanto, elas foram comparadas com as imagens simuladas no mesmo eixo de zona. Nesta orientação, a diferença entre as duas fases pode ser identificada pela posição dos átomos de O (destacados em verde na Figura 1), que na fase P apresentam dois átomos de oxigênio em algumas posições em que a fase Q apresenta apenas um.

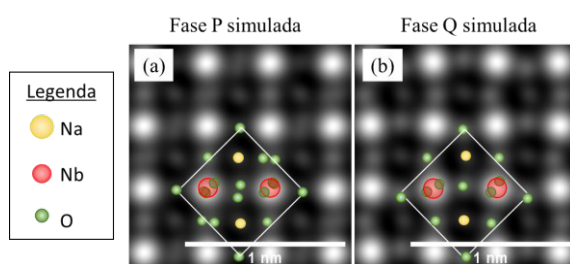


Figura 1 - Imagens de HR-iDPC simuladas para as duas fases no eixo de zona $\langle 010 \rangle$ com destaque das células unitárias em branco e os átomos que as compõem.

As imagens obtidas experimentalmente pelo HR-DPC da subtração dos segmentos do detector foram processadas para obtenção da imagem de iDPC (Figura 2 (a)) que mostra as posições atômicas da amostra. Comparando as imagens simuladas com as experimentais, foram obtidos os fatores de correlação de 0,90 e 0,93 para as fases P e Q, respectivamente, indicando a presença da fase Q.

A identificação de todos os átomos e sua organização dentro da amostra observada nas imagens experimentais também permitiu a identificação de vacâncias de sódio próximo à superfície das nanofitas.

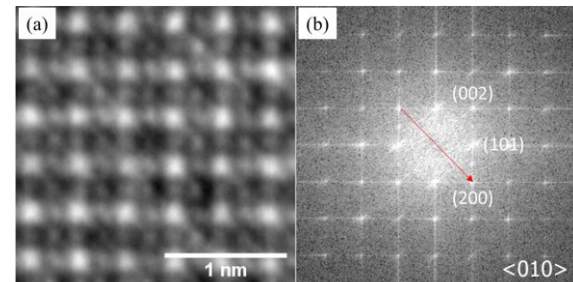


Figura 1 - Imagens experimentais iDPC (A) e FFT (B), destacando a direção de crescimento (seta vermelha).

Pela análise do FFT (Figura (b)) juntamente com a imagem de iDPC com menor aumento, foi possível identificar a direção de crescimento da nanofita na direção $[100]$, além da identificação da exposição dos planos (100), (001), (010) e (101) nas facetas da superfície e nos poros encontrados no interior das nanofitas. Sendo que os planos (010) e (101) estão presentes em extensões maiores que os outros planos.

Conclusões

A técnica de DPC aliada à simulação computacional permitiu a identificação da fase de NaNbO_3 , a observação de vacâncias de sódio próximo à superfície, além da direção de crescimento e dos planos presentes nas facetas e nos poros. Essas caracterizações são importantes para projetar as potenciais aplicações do material.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da CAPES - Print e ao Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia (INL).

Referências

- [1] K. Huang *et al.*, *Inorg. Chem. Front.* **2**, 965 (2015).
- [2] N. Shibata *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **50**, 1502 (2017).
- [3] N. Shibata *et al.*, *J. Ceram. Soc. Japan.* **127**, 708 (2019).
- [4] J. Koruza *et al.*, *Acta Mater.* **126**, 77 (2017).
- [5] J. Barthel, *Ultramicroscopy* **193**, 1 (2018).
- [6] B. Haas *et al.*, *Ultramicroscopy* **198**, 58 (2019).

Avaliação da contaminação de catalisadores de equilíbrio de FCC por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

Paulo Sergio da S. Carvalho^{1*}, Beatriz Rodrigues Canabarro¹, Anderson F. Pereira¹, Paula Mendes Jardim¹

*carvalhops@poli.ufrj.br

¹Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de refino do petróleo responsável pela produção da maior parte da gasolina mundialmente. O processo utiliza de catalisadores particulados constituídos de diversos componentes. O intuito do presente trabalho é analisar como metais contaminantes se depositam nos catalisadores de FCC e como estes se relacionam com seus componentes. Catalisadores de equilíbrio foram separados por densidade, gerando frações que correspondem aos níveis de contaminação do catalisador. As análises de MEV/EDS das frações dos catalisadores revelaram a existência de uma população de partículas com relação Si/Al mais baixa que o esperado, as quais se mostraram altamente contaminadas por Ni. Além disso, as análises de MET revelaram uma interação entre o alumínio e o níquel, levando a formação de uma nova fase.

Palavras-chave: FCC, Catalisadores, MEV, MET, EDS.

Introdução

O Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado é um dos principais processos utilizados para conversão do óleo bruto em produtos de maior valor agregado, como a gasolina. O processo utiliza de catalisadores particulados que, quando em contato com a carga oleosa vaporizada, promovem reações de craqueamento. Os ciclos contínuos aos quais estes catalisadores são submetidos levam a mudanças estruturais gradativas, que diminuem a atividade catalítica ao longo do tempo. Além disso, a contaminação por metais como níquel, ferro e vanádio ao longo do tempo também levam a diminuição da atividade do catalisador [1,2].

A fim de manter a atividade catalítica média na unidade, é realizada de forma contínua a troca de parte do inventário em circulação por catalisador virgem. O catalisador gasto retirado da unidade é chamado de catalisador de equilíbrio (e-cat), o qual é constituído de partículas de diversas idades e níveis de contaminação [3–6].

O intuito do presente trabalho é investigar, através de técnicas de microscopia eletrônica e análise de imagens, como os metais contaminantes se depositam nos catalisadores e como ocorre a evolução da contaminação ao longo do tempo de utilização dos mesmos. Além disso, busca-se identificar como os metais contaminantes interagem com os componentes do catalisador. As informações obtidas podem ser de grande relevância para o desenvolvimento da tecnologia de catalisadores de FCC.

Materiais e métodos

Um catalisador de equilíbrio foi cedido pela Petrobras e submetido ao procedimento de separação por densidade. No processo de separação por densidade, um líquido com densidade controlada através da adição de acetona PA a Diiodometano é misturado com o acatalisador num balão apropriado. As partículas do catalisador com densidade maior que a do líquido decantam para o fundo do balão, onde são retiradas. Este processo foi realizado até que o catalisador original tivesse sido separado em quatro frações com densidades crescentes. As amostras geradas foram designadas como ECAT1F1, ECAT1F2, ECAT1F3 e ECAT1F4, onde a F1 representa a fração com maior densidade e a F4 representa a fração com menor densidade, ou seja, as amostras mais e menos contaminadas.

As quatro frações do e-cat foram analisadas por DRX, FRX, BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) aliado à espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) aliado ao EDS e difração de elétrons. Para a análise de MEV (VERSA 3D Dual Beam, da FEI), as partículas do catalisador foram embutidas em resina e cortadas para revelar a seção transversal. As amostras foram recobertas com carbono antes de serem analisadas. Para a análise de MET, as partículas embutidas em resinas foram cortadas por ultramicrotomia, gerando fatias de 70 nm de espessura, que foram depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono.

Uma metodologia de análise digital dos mapeamentos obtidos no MEV foi utilizada a fim de

realizar uma quantificação visual dos elementos de interesse nos catalisadores, permitindo correlacionar a razão Si/Al das partículas com os níveis de contaminação por Ni.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o mapeamento de EDS obtido no MEV dos elementos alumínio (verde) e silício (laranja) para as frações 1 e 4. Parte dos resultados da quantificação visual dos mapeamentos foram condensados no histograma apresentado na Figura 2, referente à razão Si/Al de todas as partículas em todas as 4 frações do e-cat. A curva em vermelho representa um ajuste da curva bimodal a partir do histograma.

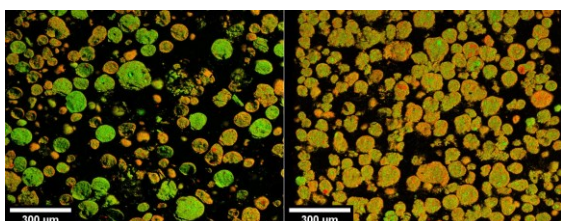


Figura 1 - Mapeamento de EDS dos elementos alumínio e silício. (esq) ECAT1F1, (dir) ECAT1F4.

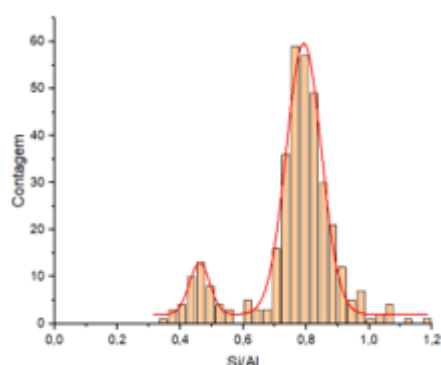


Figura 2 – Histograma da razão Si/Al de todas as partículas analisadas nas quatro frações.

É possível perceber pelas imagens apresentadas que existe na ECAT1F1 uma população de partículas com maior concentração de alumínio e outra população com maior concentração de silício. As partículas ricas em alumínio são menos frequentes conforme a densidade da fração diminui, sendo notável a ausência de tais partículas na fração menos densa (ECAT1F4). Foi observado pelo mapeamento de EDS do níquel que as partículas mais ricas em alumínio possuem maior concentração deste metal. O histograma apresentado na Figura 2 mostra que, de fato, as partículas possuem uma distribuição bimodal quanto à razão Si/Al.

A partir de um levantamento do histórico da unidade que gerou o e-cat, concluiu-se que a população de

partículas com razão Si/Al mais baixo é referente a resquícios do inventário circulante anterior da unidade, e, portanto, estavam em circulação há muito mais tempo que todas as demais partículas – o que justifica a maior contaminação por Ni.

A Figura 3 apresenta os mapeamentos de EDS dos elementos Al, Si e Ni obtido no MET (modo STEM). É possível observar a presença de níquel nas regiões ricas em alumínio. Esta observação é justificada, como foi confirmado pela difração de elétrons da região, pela formação da fase Al_2Ni_4O .

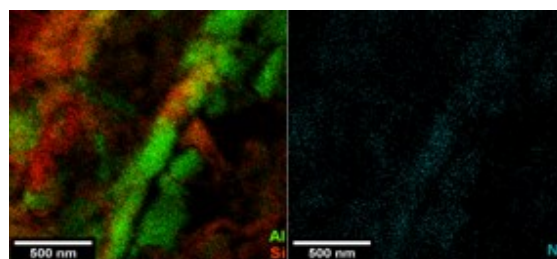


Figura 3 - Mapeamento de EDS dos elementos alumínio, silício e níquel obtido no MET (modo STEM) para a ECAT1F1.

Conclusões

As análises de MEV, em conjunto com a metodologia de quantificação visual, permitiram identificar a existência de populações com tecnologias distintas dentre as partículas do e-cat analisado. Além disso, as análises mostraram que as partículas supostamente mais antigas (ricas em alumínio), possuem maior concentração de níquel – o que demonstra o caráter cumulativo deste contaminante ao longo do tempo de utilização do catalisador. As análises de MET revelam a forte interação entre o níquel e o alumínio, levando a formação de uma nova fase.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, CNPq e Petrobras pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- [1] H. Jiang et al., *J. Catal.*, **361**, 126 (2018).
- [2] C. Senter et al., *Catalysts*, **9**, 831 (2019).
- [3] N. L. A. Souza et al., *Appl. Catal. A Gen.*, **560**, 206 (2018).
- [4] M. E. Z. Velthoen et al., *Chem. - A Eur. J.*, **26**, 11995 (2020).
- [5] F. Krumeich et al., *ACS Catal.*, **8**, 4591 (2018).
- [6] H. Jiang, *J. Catal.*, **382**, 31 (2020).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Corrosão

Corrosion of tensile wires of flexible pipes covered with PA11 tapes in simulated annulus environments at low CO₂ pressure containing O₂

Pedro Netto da Silva^{1,2*}, Érica Vidaurre Senatore¹, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes¹

*pedronetto@coppe.ufrj.br

¹Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

²Institute for Energy Technology, P.O. Box 40, NO-2027, Kjeller, Norway

Abstract

Tensile armour wire specimens were tensioned by four-point bending and exposed to simulated annulus environments containing CO₂. Some specimens were covered with a PA11 tape to reproduce the multilayer configuration of a flexible pipe annulus. Artificial sea water solutions at 25°C containing initially high concentrations of dissolved iron carbonate were used as electrolyte. O₂ was added to the gas mixture to simulate the ingress of aerated sea water in the annulus following an outer sheath breach during service. It was observed that the PA11 tapes protected the wires against general corrosion but did not prevent localised corrosion.

Keywords: corrosion, carbon steel, carbon dioxide, oxygen, flexible pipe

Introduction

In flexible pipes used in offshore production systems, the tensile armour consists of high strength steel wires, which correspond to the outermost metallic layers in the cross-section of the pipe (Figure 1). The antiwear layers are placed in between overlaying tensile wires to avoid contact and prevent wear. Polyamide 11 (PA11) is commonly used for this purpose.

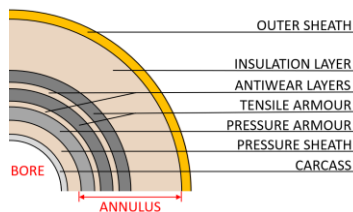


Figure 1 – Schematic illustration of the cross-section of a typical flexible pipe.

During operation, if carbon dioxide (CO₂) permeates from the bore and reaches the annulus, and if the annulus is filled with water (either condensed water or sea water), an environment which is corrosive to the steel wires is generated. However, because of the annulus configuration, the accumulation of corrosion products is fast, and supersaturation is quickly achieved. In the absence of oxygen, iron carbonate (FeCO₃) precipitates and forms a film on the steel surface, which will give a varying degree of corrosion protection. At 25°C and low CO₂ pressures, protective FeCO₃ films can be formed on carbon steels exposed to deaerated sea water supersaturated with FeCO₃ [1–3]. But these films are destabilised in the presence of oxygen and localised corrosion might occur [1,4]. Depending on the

geometry of these localised damages, they can act as stress concentrators and, under tensile loads, can function as preferential sites for crack initiation. Nevertheless, investigations on the corrosion behaviour of armour wires do not usually consider the effect of oxygen, even though annulus flooding with aerated sea water is one of the most common problems with flexible pipes [5]. The presence of antiwear layers is also rarely taken into account during these investigations, despite the differences that might exist between the bulk solution and the corrosive medium within the confined space between the metal surface and the polymer tape.

Materials and methods

Tensile wire specimens containing 0.7 wt% C were tensioned by four-point bending to 90% yield strength. Some specimens were covered with a 2 mm thick PA11 tape to reproduce the antiwear layer lining the tensile wires in a flexible pipes. The specimens were tested in simulated annulus environments containing CO₂ (Table 1). To mimic the ingress of aerated sea water into the annulus, O₂ was added to the gas mixture.

Table 1 – Summary of test conditions.

Test	Test solution	Steps	Duration
1	Sea water* ~2000 ppm Fe ²⁺	A - E	90 days
2	Sea water ~2000 ppm Fe ²⁺	A - G	180 days

All tests were carried out at 1bar and 25°C.

*Modified ASTM D1141, without KBr and NaF.

Gas composition in steps A, C - G: 10% CO₂, 90% N₂

Gas composition in step B: 10% CO₂, 20% O₂, 70% N₂

Results and discussion

Macroscopic images of the central region of some specimens used in the tests are shown in Figure 2. Without the PA11 tape (Figure 2a and 2c), significant corrosion occurred where the FeCO_3 film (formed during step A) was destabilised upon O_2 ingress (step B). A new FeCO_3 film was formed during subsequent steps (from step C onwards), but localised corrosion occurred, because this film was faultier and less protective than the film formed during step A due to the corrosion products deposited on the steel during step B. This was in good agreement with the results obtained by other authors [1,6]. These localised attacks, however, were relatively wide and shallow, with average depth to width ratios (D/W) around 0.05 (90 days exposure) and 0.1 (180 days exposure).

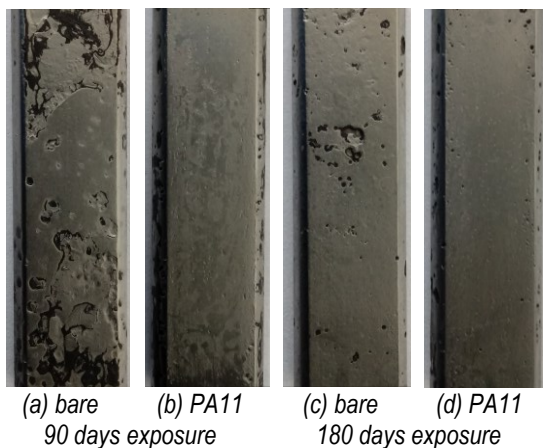


Figure 2 – Tensioned surface of specimens after testing.

The PA11 tape limited the access of the test solution to the tensioned surface of the specimens (Figure 2b and 2d), preventing large areas of the specimens from corroding at high rates. However, where the test solution could penetrate under the tape and reach the steel surface, localised corrosion occurred. Topographical analysis of these regions are shown in Figure 3. The colour scale indicates depth variations. Comparing Figure 3a and 3b, it is possible to observe that from 90 to 180 days of exposure the localised attacks increased in number and depth. This means that corrosion continued occurring after the removal of O_2 from the system, suggesting that the tapes limited the flow of bicarbonate/carbonate towards the steel surface and hindered the formation of FeCO_3 , even though the bulk solution became supersaturated with FeCO_3 again. The D/W of the localised attacks on specimens covered with PA11 tapes were up to 0.2 (90 days exposure) and 0.4

(180 days exposure). Nevertheless, no cracks were observed within the tested time frame.

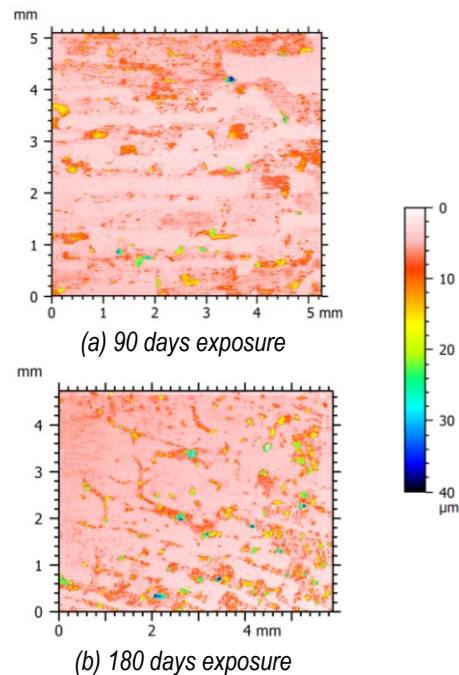


Figure 3 – Topographical analysis of the corroded surface of specimens tested with PA 11 tape.

Conclusions

The PA11 tapes protected the wires against general corrosion by limiting the contact of the steel surface with the test solution, but they did not prevent localised corrosion. Localised attacks under the tapes had a larger D/W than those observed on the wires directly exposed to the bulk solution, but no cracks were observed during the tested time frames.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge Shell Brazil for providing financial and technical support for this work.

References

- [1] A. Dugstad et al., in *Int. Corros. Conf. Expo.*, NACE (2015), p. 1-11.
- [2] A. Dugstad et al., in *Int. Oilf. Corros. Conf. Exhib.*, Society of Petroleum Engineers (2018), p. 1-16.
- [3] M. Rogowska et al., *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **51**, 25 (2016).
- [4] N. R. Rosli et al., in *Int. Corros. Conf. Expo.*, NACE (2014), p. 1-16.
- [5] D. Fergestad e S. A. Løtveit (orgs.), *Handbook on design and operation of flexible pipes*, SINTEF Ocean (2017).
- [6] A. Dugstad et al., in *Int. Corros. Conf. Expo.*, NACE (2020), p. 1-15.

Técnica de processamento de dados obtidos por EBSD e a trincamento assistido pelo ambiente em aços da classe API 5L X80 em ambiente salino saturado com CO₂

Mariana Anastácia de O. Schwarc^{1*}, José Antônio da C. Ponciano Gomes¹

*mariana.oliveira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado CAPES.

¹Laboratório de Corrosão LABCORR, PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho analisa o trincamento assistido pelo meio em aços ferríticos-bainíticos (X80) da classe API 5L, em ambiente de NaCl 3,5% saturado por CO₂. Além de realizar uma caracterização microestrutural baseada em processamento de dados obtidos por EBSD (Electron backscatter diffraction) de forma a apoiar em uma melhor interpretação dos mecanismos de trincamento assistido pelo meio. Obtendo resultados satisfatórios quanto a presença de grãos ferríticos com maior intensidade de desorientação.

Palavras-chave: Fragilização por Hidrogênio, aços da classe API 5L, ambiente salino saturado por CO₂.

Introdução

O estudo dos mecanismos de corrosão deve ser bem apoiado em técnicas eletroquímicas e análises quantitativas, especialmente quando falamos de trincamento assistido pelo meio.

O EBSD tem se mostrado uma ferramenta relevante na compreensão da interação do trincamento com a orientação cristalográfica, a fração de grãos recristalizados, o grau de desorientação do contorno de grão e o grau de desorientação ou discordância presentes no material [1-3], que permitem melhor compreensão dos mecanismos de trincamento assim como melhorias no design das ligas.

Materiais e métodos

As amostras foram extraídas de duas seções de tubo de aço API 5L grau X80 de espessuras nominais de 18 mm e 20 mm fabricados pelo processo UOE a partir de chapas TMCP. (Thermo mechanical Control Process).

A solução NaCl3,5% saturada com CO₂, com borbulhamento constante de CO₂ durante ensaio foi utilizada para realização de ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) de forma a calcular, de acordo com a norma ASTM G129, a susceptibilidade ao trincamento assistido pelo meio.

A técnica de EBSD foi realizada no instituto nacional de metrologia (INMETRO) no equipamento FEI NOVA NANOLAB 600 equipado com detector EBSD da bruker. Foi utilizado os parâmetros de step size 1 µm, distância de trabalho de 10 mm e tensão de 20kV. As análises dos dados de EBSD foram realizadas usando a ferramenta gratuita do Matlab chamada MTEX para processamento dos dados.

Resultados e discussão

A análise por microscopia ótica realizada na superfície dos aços em estudo é apresentada na Figura 1. Segundo a literatura, a classe de aços API 5L de elevada resistência mecânica pode ser constituído dentre outros microconstituintes, por ferrita, ferrita bainítica, bainita, agregado ferrita carboneto e microconstituente AM. Com exceção dos dois últimos, os demais são microestruturas ferríticas com diferentes graus de densidade de desorientação dificilmente diferenciadas por técnicas de microscopia ótica. Observa-se que ambos os materiais são majoritariamente ferríticos e o X80A apresenta agregado ferrita carboneto.

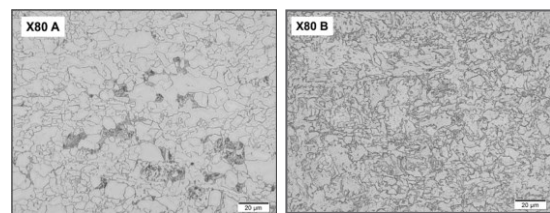


Figura 1 – Imagem de MO. Nital 2%

Os resultados do ensaio BTD refletido pela razão de redução de área (RRA) é apresentado na Tabela 1. De maneira geral, quanto menor o valor de RRA, menor a ductilidade do material. Observa-se que apesar dos materiais serem classificados como X80, o X80A é mais susceptível ao trincamento.

Tabela 1 – Razão de redução em área (RRA).

Aço	RRA (Razão de Redução de área)
X80A	0,45
X80B	0,87

Apesar de ambos os materiais apresentarem microestrutura majoritariamente ferrítica é possível diferenciar as fases em relação ao seu grau de desorientação média dentro de cada grão, de forma a correlacionar a relação da microestrutura com o trincamento induzido pelo meio.

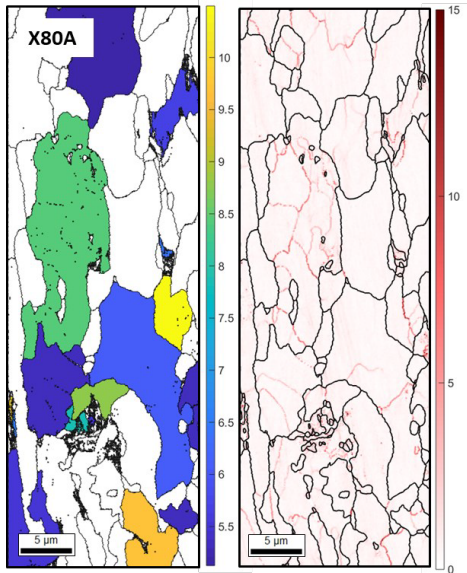


Figura 2 – Perfil do ângulo de desorientação e perfil KAM gerado para os aços API 5L X80 A.

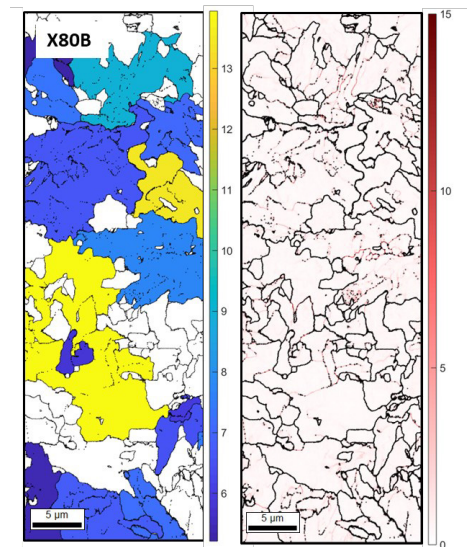


Figura 3 – Perfil do ângulo de desorientação e perfil KAM gerado para os aços API 5L X80 B.

A Figura 2 e Figura 3 apresentam a proposta de forma qualitativa para utilização do GOS e KAM na determinação da fração das fases ferríticas. Observa-se que o mapa KAM permite observar os contornos de subgrãos e correlaciona-los com a intensidade GOS, referente aos grãos com elevada intensidade de contornos de subgrão. Define-se grãos com GOS inferior ou igual a 5° para designar

os grãos de ferrita com baixa densidade de desorientação e grãos com GOS superior a 5° para designar grãos de ferrita com elevada densidade de desorientação. Desta forma obtêm-se os valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Processamento de dados EBSD.

Aço	%ferrita com baixa densidade de desorientação	%ferrita com elevada densidade de desorientação
X80A	53,32	44,94
X80B	35,17	63,70

Observa-se que o X80B apresenta maior fração de ferrita com elevada densidade de desorientação, está livre de microconstituintes AM e agregados ferrita carboneto, conseqüentemente apresenta maior resistência a trincamento induzido pelo meio.

Conclusões

O material A se mostrou mais susceptível que o material B quanto ao trincamento induzido pelo meio, e este apresenta menor fração de ferrita com elevada densidade de discordância.

A técnica de EBSD se mostrou promissora na identificação de parâmetros que possam apoiar uma melhor interpretação dos mecanismos de trincamento, através da identificação da fração de grãos ferríticos com maior intensidade de desorientação.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da CAPES. E ao INMETRO pelo apoio na realização das análises de EBSD.

Referências

[1] Ji, Liu et al. 2010. EBSD study on transverse tensile X80 grade pipeline steel. Calgary, Alberta, Canada: Proceedings of the 8th International Pipeline Conference IPC 010, 2010. IPC2010-31251.

[2] M.A. Bonad et al. 2015. Texture, local misorientation, grain boundary and recrystallization fraction in pipeline steels related to hydrogen induced cracking. s.l.: Materials Science & Engineering A, 2015. Vols. 620 (97-106). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.009>.

[3] Z. Shiqia et al. 2019. Understanding the effect of niobium on hydrogen-induced blistering in pipeline steel: A combined experimental and theoretical study. s.l.: Corrosion Science, 2019. Vol. 159 (2019) 108142. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108142>.

Modelagem por elementos finitos da técnica de queda de potencial (*potential drop*) na detecção de defeitos internos e superficiais em arames de aço carbono de dutos flexíveis

Emanuel S Campos^{1*}, Gil R V Pinheiro¹, José A C P Gomes¹

*emanuelseixas@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da CAPES

¹Laboratório de Corrosão - Labcorr, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Arames de aço carbono presentes no espaço anular de dutos flexíveis são suscetíveis a defeitos associados a corrosão, a depender do ambiente formado neste espaço. Os defeitos podem ser superficiais, tais como um *pite* ou trincas do tipo SCC (*stress corrosion cracking*), ou internos como trincas do tipo HIC (*hydrogen induced cracking*). Portanto, torna-se necessário utilizar técnicas não invasivas, tais como a queda de potencial (*potential drop* - PD) para detecção, monitoramento e medida desses defeitos. A viabilidade dessa técnica foi averiguada por modelagem por elementos finitos (FEM). Os defeitos reproduzidos foram tanto internos, quanto superficiais e as repostas encontradas apontam a possibilidade de detectá-los utilizando PD com aplicação de corrente contínua.

Palavras-chave: Aço carbono, trincas, queda de potencial, FEM.

Introdução

O espaço anular de um duto flexível é constituído por espaços vazios e arames de aço carbono helicoidalmente dispostos e envoltos por materiais poliméricos. Uma das consequências disto, é uma baixa razão entre o volume livre (V) e a superfície exposta de aço carbono (S). Durante a operação, esse volume tende a ser preenchido por água condensada e gases (CO_2 , H_2S) provenientes da permeação através da camada interna de polímero. Alguns autores, relatam a possibilidade de infiltração de água do mar com possível presença de O_2 , caso ocorra um dano no polímero externo] [1,2]. A combinação desses gases com a presença de um eletrólito torna esse ambiente corrosivo para os arames de aço. Em presença de CO_2 , é provável a ocorrência do trincamento do tipo SCC [3]. Já em teores detectáveis de H_2S , é possível a formação das trincas do tipo HIC [4,5]. Portanto, é necessário criar e implementar uma metodologia não intrusiva que auxilie nos processos de monitoramento, detecção e mensuração desses possíveis defeitos, tornando a operação mais segura e rentável.

Para tanto, o presente trabalho utilizou a técnica de PD na inspeção de defeitos superficiais e internos simulados em arames de aço carbono, semelhantes aos encontrados em dutos flexíveis em condições operacionais. Os resultados foram obtidos mostraram a viabilidade dessa técnica na detecção e determinação da geometria dos defeitos.

Materiais e métodos

Os testes foram realizados no ambiente do software COMSOL®, com o intuito de simular um teste DCPD (*direct current potential drop*), aplicando uma corrente de 10 A. Para o teste de detecção de defeitos internos, como trinca do tipo HIC, foi criado um modelo tridimensional (3D). Já para os defeitos superficiais, como trincas do tipo SCC foi executada uma simulação bidimensional (2D). Nos dois testes simulados as dimensões dos defeitos foram obtidas através de dados de testes laboratoriais e de campo. Em ambos os casos, o aço carbono foi o aço SAE 1065. Para fator de comparação, também foi avaliado o PD em amostras regulares, ou seja, sem a presença de defeitos. O teste DCPD busca avaliar alterações nos valores de densidade de corrente (J) causadas pelos defeitos, que podem ser obtidas de acordo com a Equação 1. O gradiente de potencial (∇V) é determinado ao medir o potencial elétrico superficial [6]. Na Figura 1(a) tem-se uma representação esquemática do ensaio DCPD. Onde os eletrodos 1 e 4 estão conectados a uma fonte externa e injetam corrente no material. Já os eletrodos 2 e 3 aferem o potencial superficial. Vale destacar que o eletrodo 3 é móvel, o que permite medir o potencial em diferentes posições, possibilitando a geração de uma imagem do gradiente de potencial superficial (Equação 1). Essa imagem além de detectar, ela indica fatores geométricos dos defeitos. Mostrando que o DCPD é uma ferramenta bastante adequada para a detecção defeitos internos ou superficiais.

$$J = -\sigma \nabla V \quad (1)$$

onde: σ = condutividade elétrica do material.

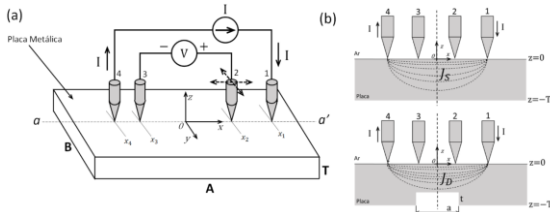


Figura 1 – Representação esquemática do ensaio PD. Adaptado de [6].

Já a Figura 1(b) indica o comportamento das linhas de densidade de corrente no material. A imagem mostra que um defeito interno ou superficial gera descontinuidades elétricas e variações na área de condução, gerando um aumento da densidade de corrente, que na maioria dos casos independem da geometria do defeito. Para o teste simulado a injeção de corrente elétrica deu-se por um par de eletrodos posicionados em uma das superfícies do arame, com o intuito de aferir o potencial elétrico ao longo da superfície do material. Por convenção, a posição zero foi adotada como o centro do defeito e os eletrodos de injeção de corrente foram posicionados em pontos equidistantes da superfície.

Resultados e discussão

O gráfico apresentado na Figura 3 mostra o gradiente de potencial na linha dos eletrodos de injeção de corrente (eixo x) em um arame com trinca interna HIC e um sem defeito. Observando as curvas, percebe-se que o gradiente de potencial do arame com a trinca apresentou pontos de inflexão diferentes em comparação a curva do arame sem defeito. Outro detalhe observado na curva do material com defeito de HIC é que no intervalo entre $x = -4$ e 4 mm, o gradiente apresenta-se superior quando comparado ao arame sem defeito e seu valor permanece praticamente constante. Uma possível explicação é que a trinca diminui a seção reta transversal, o que provoca o aumento da densidade de corrente no entorno dela, aumentando o gradiente de potencial. Em testes futuros as trincas terão tamanhos muito próximos a largura do arame. Com o intuito de observar se ocorrerá anormalidades nas linhas de densidade de correntes.

Já a Figura 4 temos o resultado do teste simulado em 2D, que comparou os gradientes de potencial de um arame com a presença de algumas trincas superficiais do tipo SCC e um arame sem defeito. Semelhante ao teste anterior, observa-se na imagem da Figura 4 que a curva do arame com defeito apresentou pontos de inflexão diferentes quando comparados a curva da amostra sem defeito. Nota-

se também que os valores de gradiente no intervalo em $x = -2$ e 2 mm, onde as trincas estão posicionadas, apresentou um potencial superior quando comparado a amostra sem defeito. A explicação para tais diferenças em relação ao gradiente de potencial é semelhante a apresentada no caso anterior.

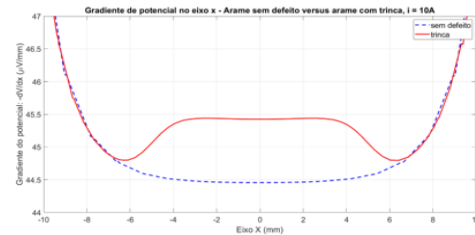


Figura 3 – Curvas do gradiente de potencial dos arames com uma trinca interna (HIC) e sem defeitos.

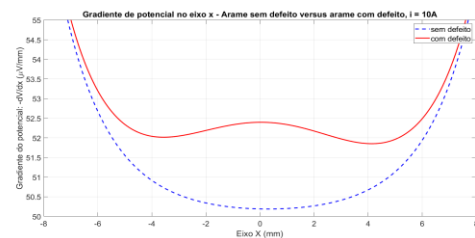


Figura 4 – Curvas do gradiente de potencial dos arames com uma trinca do tipo SCC e sem defeitos.

Conclusões

Os resultados encontrados por simulação indicam a viabilidade da técnica de PD na detecção de defeitos interno e superficiais, bem como na determinação das suas posições e geometrias. No entanto, esses resultados precisam ser confrontados com testes em escala de laboratório para que possamos confirmar/validar a utilização desta técnica em defeitos em arames de aço carbono.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Petrobras e BG/Shell, pelo apoio.

Referências

- [1] A. Rubin., T. S. Nielsen.,M.H.Haarh.,J.Gudme., confer&expo,NACE, Salt Lake City, 2012.
- [2] N. Désamais et al., Proc. Int. Offshore Polar Eng. Conf., 1033 (2007).
- [3] T. Campos.,M. Seiersten.,J.Gomes., S.Palencar confer&expo,NACE, Houston, 2019.
- [4] Z. Liu et al., Appl. Surf. Sci., **440**, 974 (2018).
- [5] A. A. Saleh et al., Int. J. Hyd., **41**, 12424 (2016).
- [6] G.Pinheiro.,V.Silva.,G.Santos.,J.Gomes.,J.Amaral., Simp Bra Aut Int, Ouro Petro,(2019).

Estudo de Proteção Catódica de Aço Carbono de Alta Resistência Mecânica em Água do Mar – Efeito do Hidrogênio em Componentes de Armaduras de Tração de Dutos Flexíveis

Julio da S. Lira^{1*}, Samara C. da Silva¹, Eduardo A. de Souza¹, Alysson H. S. Bueno², José A. C. P. Gomes¹

**juliolira@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES*

¹*Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

²*Universidade Federal de São João Del-Rei, UFSJ, 36307-352, São João Del Rei, MG*

Resumo

Dutos flexíveis consistem em camadas metálicas e poliméricas e são utilizados em áreas “offshore” no transporte de óleo e gás. Eventualmente, pode-se ter uma falha na capa externa de polímero e o arame de tração entra em contato direto com a água do mar que é um meio bastante corrosivo para os materiais metálicos. Nas condições de uma proteção catódica atuando no metal, coloca-se o mesmo em uma região de imunidade termodinâmica e em uma situação de superproteção evita-se a corrosão livre do metal, porém a evolução de hidrogênio como produto da redução da água e juntamente com tensões atuando no duto e tensões residuais, o material pode absorver hidrogênio e trincar. Dessa forma, este trabalho visa analisar a fragilização pelo hidrogênio de um aço carbono de alta resistência mecânica, utilizado em armadura de tração, submetido a PC em água do mar sintética.

Palavras-chave: arame de tração, duto flexível, meio marítimo, proteção catódica, permeação de hidrogênio.

Introdução

Dutos flexíveis são amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás [1]. Muitos dos quais são instalados em áreas “offshore”, em condições que são altamente corrosivas devido à presença de água do mar. Um duto flexível possui uma estrutura complexa, que consiste em camadas de materiais metálicos com funções de suportar as tensões provenientes da pressão interna, peso próprio, pressão hidrostática e tensões residuais e de polímeros com a principal função de vedar e evitar o contato direto das camadas metálicas com o fluido transportado ou a água do mar [2].

Contudo, devido à difusão dos fluidos internos, falhas de válvulas de alívio e/ou dano da camada de polímero externa, o espaço anular de um duto flexível pode ser preenchido com água, podendo o aço componente da armadura sofrer corrosão [1].

A proteção catódica é considerada um recurso termodinâmico que tem como objetivo anular a taxa de corrosão do metal [3]. Para a proteção de tubulações submersas, os sistemas por corrente impressa são os preferíveis [4]. Quando a PC é implementada de forma inadequada, especialmente quando superdimensionado, o potencial de redução do hidrogênio fica mais positivo do que o potencial aplicado e isso pode aumentar o risco de degradação do hidrogênio durante o serviço, causando uma fratura imprevisível que pode ter consequências graves. Portanto, é realmente necessário estudar a suscetibilidade dos aços

tubulares a fragilização por hidrogênio sob proteção catódica [2].

Materiais e métodos

O material a ser estudado é o aço carbono FI-42 usado em armaduras de tração de dutos flexíveis. O meio é água do mar sintética. A proposta será dividida nas etapas a seguir: Caracterização metalográfica, ensaios eletroquímicos, ensaios mecânicos e ensaios de permeação.

Em um estudo anterior para certificação e caracterização dos materiais realizado externamente, foi analisado o lote de fio chato do aço FI-42 para a retirada dos corpos de prova. Esses arames identificados como FI-42B são especificados para uso nas armaduras de tração de dutos flexíveis.

Além disso, nesse trabalho será verificado as segregações na microestrutura que o material possivelmente possui devido as etapas de sua produção como um dado adicional para interpretar futuros resultados. Para isso, o corpo de prova será cortado a cada 0,5 mm ao longo de seu comprimento em direção longitudinal e será realizado uma análise metalográfica, utilizando microscópio ótico e MEV, dessas seções cortadas.

Para a etapa de ensaios eletroquímicos serão aplicadas as seguintes técnicas eletroquímicas: Resistência à polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica em água do mar sintética em temperatura ambiente.

Para a etapa de ensaios mecânicos as amostras serão expostas ao teste de baixa taxa de

deformação (BTD) e U-bend em solução de água do mar sintética e polarização catódica a -800 e -1100 mV Ag/AgCl em temperatura ambiente. O ensaio de BTD será realizado primeiramente ao ar, com objetivo de promover uma linha de base para a avaliação da resposta mecânica do aço sem nenhuma influência do meio.

Para a etapa de ensaios de permeação as amostras serão expostas ao teste permeação de hidrogênio com e sem efeito de tração em solução de água do mar sintética e polarização catódica a -800 e -1100 mV Ag/AgCl em temperatura ambiente.

Resultados e discussão

As análises químicas foram realizadas por espectroscopia por emissão ótica segundo a norma ASTM A751. Foi realizada também a análise química via combustão para análise de carbono e enxofre, segundo a norma ASTM E1019. A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas das amostras analisadas nesse trabalho.

Tabela 1 – Análise química dos materiais recebidos.

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni
FI-42B	0,63	0,74	0,196	0,05	0,031

Mo	S	P	Cu	Al	Fe
<0,002	0,0048	0,014	0,013	0,052	Bal.

Para comparação de resultados com o material estudado, o aço X-65 foi utilizado para o ensaio de permeação de hidrogênio sob proteção catódica de -800 e -1100 mV (Ag/AgCl). Foi realizado uma triplicata com soluções de NaOH 0,1M e água do mar sintética nos compartimentos anódicos e catódicos, respectivamente. A Figura 1 ilustra a curva de permeação obtida sob proteção catódica de -1100 mV (Ag/AgCl) e a Tabela 2 mostra os valores obtidos de fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{SS}), coeficiente de difusão (D_{eff}), permeabilidade (P) e solubilidade (C_H) em três corpos de provas submetidos as mesmas condições descritas.

Tabela 2 – Resultados da permeação do aço X-65 em água do mar sintética sob proteção catódica de -1100 mV (Ag/AgCl).

	CP1	CP2	CP3
J_{SS} (mol/cm ² .s)	5,425E-06	5,905E-06	6,181E-06
D_{eff} (cm ² /s)	6,263E-07	7,393E-07	1,272E-06
P (mol/cm.s)	1,60E-06	1,71E-06	1,82E-06
C_H (mol/cm ³)	2,555	2,316	1,433

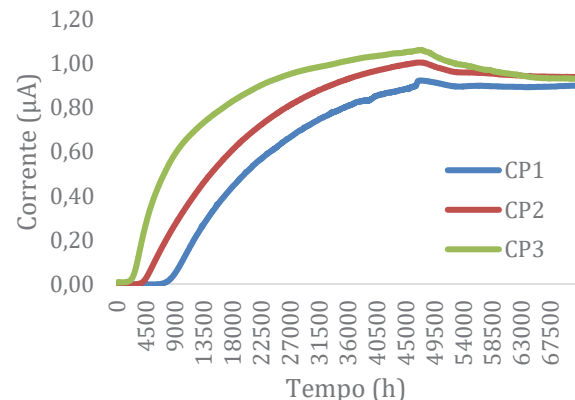


Figura 1 – Curva de permeação do aço X-65 sob proteção catódica de -1100 mV (Ag/AgCl).

Conclusões

De acordo com os dados da análise química, o arame FI-42B pode ser classificado como SAE-AISI 1060/1065.

A partir dos resultados obtidos com aço X-65 nas condições descritas adicionalmente com os demais ensaios a serem realizados, terão-se dados para poder comparar e interpretar quanto e como o hidrogênio permeia no aço carbono de alta resistência, se o material perde resistência mecânica e se o material tensionado afeta na absorção de hidrogênio.

Agradecimentos

A todos os envolvidos do Labcorr e a CAPES pelo apoio.

Referências

- [1] E. S. Skilbred et al., Nace International C2020-14489, 1 (2020).
- [2] Zhang, T. et al., Corrosion Science 0010-938X, 1 (2017).
- [3] R. W. Evitts, G. F. Kennell. *Protective Measures And Surface Engineering*. 3 ed. SK, Elsevier Inc. (2018).
- [4] H. Ivanov, *Corrosion Protection Systems in Offshore Structures*, Projeto de Graduação. Williams Honor College/The University of Akron, Akron, US (2016)

Análise do comportamento corrosivo do aço ASTM A36 em água do mar sintética

Evellyn O. B. de Lima^{1*}, Eduardo A. de Souza¹, Elisa J. Kassab¹, Simone L. D. C. Brasil², José A. C. P. Gomes¹

**evellynbrazil@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES.*

¹*Laboratório de Corrosão - Labcorr, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

²*Escola de Química, CT - UFRJ, 149, 21941-909, Bloco E - Sala E-201 - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ.*

Resumo

O aço-carbono é um material metálico muito utilizado na engenharia. No entanto, quando está sujeito a sofrer alterações que possam interferir na sua eficiência, como ser exposto a ambientes corrosivos, necessita de técnicas de controle de corrosão para manter sua integridade. Água do mar é um meio com elevada corrosividade, e por serem condutores, utiliza-se a técnica de proteção catódica, na qual consiste basicamente em aplicar uma sobretensão catódica na superfície do metal, deslocando o potencial para a região de imunidade no diagrama de Pourbaix. Neste trabalho, iniciou-se o estudo do comportamento do aço-carbono ASTM A36 em água do mar sintética (ASTM D1141) através da metodologia de OCP e de perda de massa. O ensaio de proteção catódica está em processo, por isso ainda não se pode discutir resultados.

Palavras-chave: ASTM A36, proteção catódica, água do mar sintética.

Introdução

Os custos com a corrosão são um fator muito importante para empresas, uma vez que, levando em consideração os diversos setores produtivos no Brasil, seja estimado em torno de 3,5 % a 4% do PIB anual [1]. O controle da corrosão é, dessa forma, um item de grande relevância, visto que os custos podem ser evitados, se as práticas de proteção anticorrosiva forem adequadamente implantadas no projeto das estruturas e equipamentos, incluindo as manutenções requisitadas.

A proteção catódica (PC) é uma técnica eletroquímica aplicada em estruturas metálicas expostas a ambientes corrosivos, como a água do mar, e que objetiva conter a taxa de corrosão. O princípio da PC é deslocar o potencial do eletrodo para o chamado domínio de imunidade termodinâmica do ferro [2-3]. Existem dois mecanismos de aplicação de PC: galvânica ou por corrente impressa.

No presente trabalho o objetivo é analisar a técnica de proteção catódica em estruturas submarinas a partir da aplicação de sobretensão catódica, com potências entre -750 e -810mV em relação ao eletrodo referência (RE) de Ag/AgCl, para o aço ASTM A36. Para isso, os testes iniciais de potencial a circuito aberto (OCP) e de perda de massa estão sendo realizados com a finalidade de obter resultados para serem comparados com a técnica de PC. Adicionalmente, análises físico-químicas (pH, condutividade iônica (CI) e teor de íons ferrosos) também foram monitoradas com o tempo.

Materiais e métodos

Testes eletroquímicos em bancada para o aço A36 em água do mar sintética (ASTM D1141) foram executados durante 14 e 27 dias de imersão, em regime estático, a 25°C e com aeração natural. Foram utilizadas 06 células eletroquímicas de 500 ml, sendo 03 células com 14 dias de imersão e 03 com 27 dias de imersão. Cada célula foi montada com um RE de Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho de aço A36. Estas células foram conectadas a um potenciostato multicanal para registro do OCP.

Medidas de OCP foram monitoradas com o tempo. Seguindo com as mesmas condições, ensaios de perda de massa em triplicata também foram realizados com o objetivo de obter a taxa de corrosão do aço A36 de acordo com a ASTM G1 e ASTM G31.

Como as medidas de íons ferrosos ($[Fe^{2+}]$) por fotometria e condutividade iônica exigem a coleta de pequenas alíquotas da solução, decidiu-se realizar as medidas em intervalos de tempo maiores para evitar o consumo da solução. Assim, os parâmetros físico-químicos de pH e $[Fe^{2+}]$ foram monitorados a cada 07 dias e o de condutividade iônica apenas no início e no final do ensaio.

As amostras utilizadas nos ensaios de bancada tinham como dimensões 2,26 cm² de área superficial e 0,15 cm de espessura.

Resultados e discussão

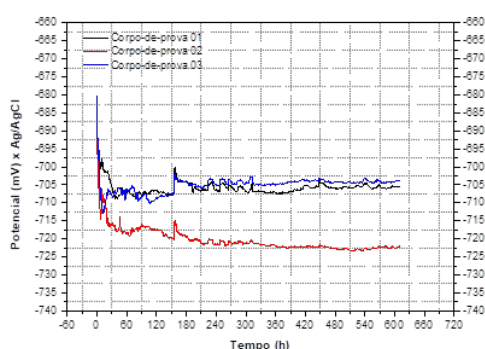
A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros de pH, $[Fe^{2+}]$ e de CI da água do mar sintética nos intervalos de tempo de 14 e 27 dias.

Tabela 2 – Relação dos parâmetros físico-químicos do ensaio.

Dias	pH	Condutividade (mS/cm)	[Fe ²⁺] x ppm
0	7,85	43,93	-
7	7,85 ± 0,06	-	0,69 ± 0,27
14	7,88 ± 0,08	-	0,80 ± 0,65
21	7,78 ± 0,04	-	0,58 ± 0,31
27	7,55 ± 0,13	40,12 ± 3,27	1,48 ± 0,93

O aumento da concentração de íons [Fe²⁺] ao longo do ensaio pode ter sido ocasionado pelo processo de corrosão do aço carbono A36. O decaimento do pH pode ser atribuído a absorção do CO₂ presente no ar atmosférico. Por sua vez, a Cl manteve-se em torno de 40mS/cm durante o período de ensaio.

A Figura 2 mostra o resultado em triplicata do OCP do aço A36 em água do mar sintética no intervalo de tempo de 27 dias de imersão.

**Figura 2** – OCP do aço A36 em água do mar sintética - 27 dias de imersão.

O resultado da técnica de OCP mostrou que o potencial se manteve na faixa de $-720 < E < -700$ mV (Ag/AgCl) durante 27 dias nas condições do ensaio. Esse resultado aponta a possibilidade da utilização da técnica de proteção catódica pelo método potencioestático (controle de potencial), pela aplicação do potencial catódico de -750 mV/Ag/AgCl, sem que ocorra a inversão de polaridade com o tempo.

Em relação ao ensaio de perda de massa, obteve-se a taxa de corrosão conforme a Tabela 3.

O resultado de taxa de corrosão no intervalo de 14 dias de imersão foi de $0,173 \pm 0,030$ mm/ano, valor superior ao encontrado para 27 dias de imersão ($0,152 \pm 0,030$ mm/ano). Essa diferença provavelmente pode ser atribuída em função de uma barreira mecânica de óxido formada na superfície metálica, que dificultou o acesso da solução corrosiva no metal de base, levando a uma taxa de corrosão menor no tempo de 27 dias. No entanto,

quantitativamente, os valores de taxa de corrosão ao final de 27 dias de imersão ficaram na faixa de corrosividade alta de acordo com classificação da taxa de corrosão do aço-carbono segundo Norma NACE-RP-07-75.

Tabela 3 – Taxa de corrosão do aço A36 em água do mar sintética nos intervalos de tempo de 14 e 27 dias de imersão.

Tempo (dias)	Corpo de prova	Taxa de corrosão (mm/ano)	Média	Desvio padrão
14	01	0,144	0,173	0,030
	02	0,173		
	03	0,203		
	04	0,162		
27	05	0,139	0,152	0,012
	06	0,154		

Conclusões

O aumento de [Fe²⁺] e a diminuição do pH indicaram uma evolução da corrosividade do meio com o tempo de imersão.

Os resultados de OCP obtidos na faixa de $-720 < E < -700$ mV (Ag/AgCl) foram importantes para verificar a viabilidade da aplicação da técnica de PC pelo método potencioestático no potencial de -750 mV sem que ocorra a inversão de polaridade.

Os valores de taxa de corrosão mostraram valores de corrosividade alta ($0,152 \pm 0,030$ mm/ano), evidenciando a necessidade da aplicação da técnica de proteção catódica no controle do processo corrosivo do aço-carbono A36 em água do mar sintética.

Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro e a equipe do Labcorr.

Referências

- [1] Corrosão e Proteção Anticorrosiva dos Metais do Solo. Cepel (2006). http://cepel.br/pt_br/sala-de-imprensa/noticias/trabalho-do-cepel-sobre-corrosao-tem-potencial-para-gerar-economia-de-milhoes-por-ano.htm. (Acessado: 10 jan. 2021).
- [2] J. Britton e M. L.Taylor, *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies Production and Transmission*, 1 ed., A.M. El-Sherik (Org.). Woodhead Publishing., Sawston (2017) p. 593-612.
- [3] H. Ivanov, *Corrosion Protection Systems in Offshore Structures*, Projeto de Graduação, Williams Honor College/The University of Akron, Akron, US (2016).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

**Metalurgia Extrativa,
Tecnologia Mineral e Ambiental**

Voltametria cíclica do cobalto em soluções de sulfato e a análise da influência de aditivos e impurezas da eletrorrecuperação

Danielle Costal de Castro^{1*}, Achilles Junqueira Bourdot Dutra¹

**danielle.costal@coppe.ufrj.br*, bolsista de mestrado do CNPq

¹Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A crescente demanda por cobalto ampliou os investimentos no setor industrial de obtenção do metal, a exemplo se destaca o de eletrorrecuperação. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo realizar testes de voltametria cíclica e eletrorrecuperação, observando os efeitos dos aditivos e das impurezas do processo industrial, a fim otimizar a produção de cobalto metálico. Os resultados de voltametria que indicaram a maior eficiência foram: LSS (20-50 mg·L⁻¹), H₃BO₃ (10-30 g·L⁻¹), Na₂SO₄ (50 -100 g·L⁻¹) e CoCl₂ (5-30 g·L⁻¹). Em relação aos testes de eletrorrecuperação, as adições de 50 mg·L⁻¹ de LSS, 10 g·L⁻¹ de H₃BO₃, 50 g·L⁻¹ de Na₂SO₄ e 5 g·L⁻¹ de CoCl₂ proporcionaram os melhores resultados de eficiência de corrente (96%) e consumo energético (1,95 kWh·kg⁻¹). Ademais, a adição de 50 ppm de Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Mg²⁺ causou à redução na taxa de deposição do Co.

Palavras-chave: voltametria cíclica, eletrorrecuperação, cobalto metálico.

Introdução

A aplicação de novas metodologias, em conjunto com a avaliação dos interferentes industriais presentes no processo de eletrorrecuperação de Co, são importantes para a otimizar o processo de obtenção na sua forma metálica. Dessa maneira, é necessária a introdução de aditivos que controlem ação dos efeitos dos interferentes nos valores de consumo energético e eficiência de corrente e nos aspectos da morfologia do depósito [1–5].

Nesse contexto, os aditivos mais utilizados no processo de eletrorrecuperação de Co são o lauril sulfato de sódio (LSS); responsável por reduzir a tensão superficial no depósito; o Na₂SO₄; responsável pelo aumento da condutividade da solução; o H₃BO₃; responsável por controlar o pH na interface eletrodo/solução e o CoCl₂; aditivo capaz de controlar a redução do íon Co²⁺. Referente às impurezas, as que se destacam na literatura são as inorgânicas (Ni, Cu, Mg, Mn e Zn) e orgânicas (Cyanex 272 e Exxsol D-80) [1,4,6].

Ademais, técnicas analíticas, como a voltametria cíclica (VC), corroboram para a criação de novas metodologias de eletrorrecuperação, pois permitem estimar os valores de eficiência de corrente e consumo energético, bem como observar os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução.

Materiais e métodos

A metodologia aplicada consistiu na pré-análise dos aditivos e suas faixas de concentração, via VC, seguido de um planejamento de experimentos

fatorial 2⁴ para a eletrorrecuperação, sendo utilizada a melhor condição obtida pela análise de voltametria e, por fim, um estudo voltamétrico dos efeitos das principais impurezas metálicas do processo industrial.

O sistema eletrolítico, para a eletrorrecuperação e VC, consistiu em uma solução de sulfato de cobalto de concentração 60 g·L⁻¹ de Co, pH 4 e temperatura igual a 60°C. A VC foi realizada em um sistema de 3 eletrodos constituídos pelos eletrodos: eletrodo de trabalho (aço inoxidável 304), contraeletrodo (Ti/RuO₂) e de referência (Ag/AgCl). A velocidade de varredura igual a 20 mV·s⁻¹. A Tabela 1 apresenta os aditivos e suas faixas de concentrações adicionadas separadamente nas soluções.

Tabela 1 – Concentração de aditivos inseridos em uma solução de sulfato de cobalto para as análises de voltametria cíclica

Aditivos (CoSO ₄ ·7H ₂ O)	Concentração (g·L ⁻¹)
H ₃ BO ₃	5 a 70
Na ₂ SO ₄	50 a 100
LSS	0,01 a 0,05
NaCl	1 a 3
CoCl ₂	1 a 50

O processo de eletrorrecuperação, com tempo de eletrólise de 6 horas, foi elaborado por um planejamento de experimentos fatorial 2⁴ (Tabela 2). Os eletrodos utilizados foram o aço inoxidável 304 e o titânio revestido com dióxido de rutênio (Ti/RuO₂) dispostos a uma distância horizontal entre eles de

2,5 cm. A densidade de corrente aplicada ao sistema foi de $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tabela 2 – Concentração de aditivos inseridos em uma solução de sulfato de cobalto.

Aditivos	Mínimo ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Máximo ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PC ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
H_3BO_3	10	30	20
Na_2SO_4	50	100	75
LSS	0,02	0,05	0,03
CoCl_2	3	30	17,5

*PC: ponto central

Os depósitos gerados foram analisados macroscopicamente e microscopicamente por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados e discussão

As melhores faixas de concentração observadas por VC, para serem utilizadas no estudo estatístico, foram LSS ($20\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), H_3BO_3 ($10\text{-}30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) Na_2SO_4 ($50\text{-}100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e CoCl_2 ($5\text{-}30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Outro ponto observado foi que os aditivos LSS e H_3BO_3 promoveram um aumento significativo da eficiência de corrente do sistema eletrolítico. Entretanto, a ação de H_3BO_3 foi eficaz até a concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pois maiores concentrações promoveram a diminuição da eficiência de corrente.

Para o processo de eletrorecuperação o ensaio composto por $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de LSS, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CoCl_2 obteve os melhores resultados de eficiência de corrente (96%) e consumo energético ($1,95 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Em relação a morfologia dos depósitos formados, essa condição, caracterizada por ter a maior concentração de LSS, diminuiu a presença de *pites* e favoreceu a formação de estruturas compactas e alongadas. Já a condição composta por $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de LSS, $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CoCl_2 , caracterizada pela maior concentração de H_3BO_3 , promoveu a produção de botões de cobalto claros. A Figura 1 (a) e (b) mostra os depósitos com essas matrizes experimentais diferentes.

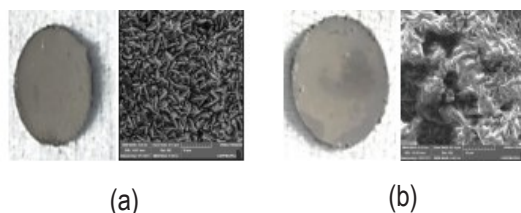


Figura 1 – Depósitos de cobalto produzidos pelas condições de ensaio (a) ação máxima de LSS e (b) ação máxima de H_3BO_3 .

Em relação aos resultados das impurezas por VC constatou-se que a introdução de 50 ppm de Fe, Ni, Cu e Mg na solução eletrolítica de Co prejudicou o processo de eletrorecuperação, diminuindo a eficiência de corrente, se comparado com o resultado de eficiência da solução na condição de concentração mínima dos aditivos e sem impurezas (representado por 1 na Figura 2). Contudo, a adição de 50 ppm de Mn proporcionou o aumento da eficiência de corrente (Figura 2).

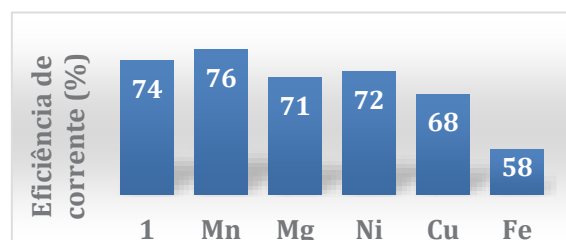


Figura 2 – Influência da adição de 50 ppm de impurezas metálicas em uma solução de CoSO_4 ($\text{Co } 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) com a adição de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de LSS, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CoCl_2 , a 60°C , pH 4 e velocidade de varredura $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na eficiência de corrente.

Conclusões

A introdução de aditivos e impurezas em soluções salinas de cobalto alteram os resultados operacionais de eletrorecuperação e morfologia do depósito. O aditivo que mais favoreceu o processo de eletrorecuperação foi o LSS, já que a sua ação máxima promoveu 96% de eficiência de corrente e $1,95 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de consumo energético, além de um depósito uniforme. Outro ponto relevante é que as impurezas do processo provocam a diminuição da eficiência de corrente, exceto o manganês.

Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq, ao PEMM/UFRJ e aos membros do Laboratório de eletroquímica aplicada.

Referências

- [1] I. Bhavan, *Indian Minerals Yearbook 2017: Cobalt. Part II: Metals & Alloys*, 55 ed., Civil Lines, Nagpur, Índia (2018).
- [2] F. Habashi, *Amalgam and Electrometallurgy Principles of Extractive Metallurgy*, 1 ed., Metallurgie Extractive, Quebec, Canadá (1999).
- [3] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2 ed., Wiley John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA (2001).
- [4] J. Ilu et al., *Hydrometallurgy* **178**, 19 (2018).
- [5] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, 2 ed., Chapman and Hall, Nova Iorque, EUA (1984).
- [6] K. G. Mishra et al., *Hydrometallurgy* **65**, 97 (2002).

Modelagem da adsorção em batelada considerando reação instantânea e difusão superficial

Caio Girão Rodrigues^{1*} e Marcelo Borges Mansur¹

*caio@metalmat.ufrj.br

¹Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, DMM-Poli-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A modelagem clássica da adsorção em batelada envolve sistemas de equações diferenciais parciais de resolução numérica complicada. Neste trabalho, cujo objetivo é simplificar tal modelagem matemática, foi desenvolvido um modelo simplificado mediante aproximação dos perfis intrapartícula por funções quadráticas incorporando difusão superficial nos poros do adsorvente e reação química instantânea. O modelo obtido é formado por uma equação diferencial ordinária, facilmente integrada pelo método Runge-Kutta de 4ª ordem. Exceto em tempos muito curtos, o modelo simplificado gerou perfis de concentração idênticos ao do modelo clássico.

Palavras-chave: adsorção, reação instantânea, difusão superficial, modelagem, hidrometalurgia.

Introdução

Adsorção é um método de purificação que usa partículas sólidas altamente porosas e elevada área superficial no tratamento de soluções diluídas. É aplicada no polimento de efluentes para adequação à legislação ambiental. A modelagem clássica da adsorção em batelada envolve sistemas diferenciais parciais (EDP) de resolução numérica complexa e trabalhosa. Dada a impossibilidade de mensuração experimental das concentrações intrapartícula no adsorvente, um modelo matemático foi desenvolvido por Sousa [1] considerando perfil de concentração quadrático, com base em observações empíricas de Vermeulen [2]. As concentrações intrapartícula médias são calculadas, logo dependentes apenas do tempo, sendo usadas no fechamento do balanço de massa global do sistema. O modelo obtido é formado por equação diferencial ordinária (EDO) mais fácil de ser resolvida e reproduziu o modelo clássico para tempos superiores a 30 s. Contudo, a adsorção é um processo demorado, comumente levam-se horas e às vezes dias para atingir o equilíbrio. Logo, consideram-se ambos os modelos equivalentes. Como até então o efeito de difusão superficial não havia sido considerado, o objetivo deste trabalho é incorporá-lo para se obter um modelo contendo todos os efeitos fenomenológicos da adsorção.

Desenvolvimento do modelo simplificado

O modelo foi desenvolvido com base nas seguintes considerações: (i) a fase aquosa é um fluido isotérmico e incompressível contendo adsorbato em concentração inicial e pH conhecidos; (ii) as partículas são perfeitamente esféricas com sítios de reação distribuídos homogêaneamente em seu interior; (iii) a reação é instantânea, i.e., tem-se equilíbrio local; (iv) o equilíbrio obedece a isoterma

de Langmuir; (v) mistura perfeita, i.e., a transferência de massa externa ocorre somente num filme fino ao redor das partículas adsorventes; e (vi) o pH da fase externa é constante. O desenvolvimento do modelo encontra-se detalhado em Rodrigues [3].

Pelo balanço de massa global, a concentração do adsorbato na fase aquosa C é dada por [4]:

$$C = C_0 - \frac{m_{ads}}{\rho_s V} [\bar{c} + \rho_s \bar{q}] \quad (1)$$

onde: C_0 = concentração inicial do adsorbato, m_{ads} = massa de adsorvente, ρ_s = densidade do adsorvente, V = volume, \bar{c} = concentração média do adsorbato nos poros do adsorvente e \bar{q} = concentração média do adsorbato adsorvido no adsorvente. As concentrações médias intrapartícula são calculadas respectivamente por:

$$\left(1 + \frac{\rho_s b q_m}{(1+b\bar{c})^2}\right) \left(\frac{k_e R}{5} + D_p + \frac{\rho_s D_s b q_m}{1+b\bar{c}}\right) \frac{d\bar{c}}{dt} = \frac{3k_e}{R} (C - \bar{c}) \left\{ D_p - \frac{\rho_s D_s b q_m}{(1+b\bar{c})^2} \left[1 - \frac{8k_e b R^3}{15(1+b\bar{c})} \frac{C - \bar{c}}{\frac{k_e R}{5} + D_p + \frac{\rho_s D_s b q_m}{1+b\bar{c}}} \right] \right\} \quad (2)$$

$$\bar{q} = \frac{b q_m \bar{c}}{1+b\bar{c}} \quad (3)$$

onde: b e q_m = constantes de Langmuir, k_e = coeficiente de transferência de massa externa, R = raio da partícula, D_p = coeficiente de difusão do adsorbato nos poros e D_s = coeficiente de difusão superficial. A eq. (2) é uma equação diferencial ordinária e pode ser integrada numericamente pelo método Runge-Kutta de 4ª ordem (usando Mathcad), enquanto a eq. (3) é a isoterma de Langmuir.

Resultados e discussão

Os perfis de concentração adimensionais na fase aquosa externa $Y = C/C_0$, nos poros do adsorvente $y = \bar{c}/C_0$ e adsorvido na superfície do adsorvente $w =$

$\bar{q}\rho_s/C_0$ foram calculados com o modelo simplificado (ode, Figura 1a) e também com o modelo clássico (pde, Figura 1b) para fins de comparação. As simulações foram realizadas fixando-se todos os parâmetros adimensionais em 1, exceto o termo de difusão superficial $D_{sp} = D_s/D_p = 10$. Observa-se que as concentrações na fase aquosa externa e nos poros do adsorvente se igualam no equilíbrio em ambos os modelos, enquanto a concentração do adsorbato adsorvido no adsorvente aumenta, logo ambos modelos parecem equivalentes e descrevem igualmente os comportamentos no sistema.

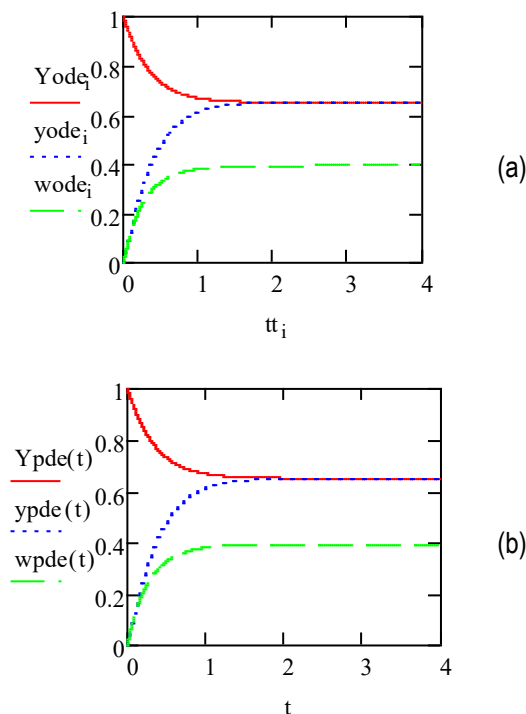


Figura 1 – Comparação entre os perfis de concentração calculados com (a) o modelo simplificado (ODE) e (b) o modelo clássico (PDE), com difusão superficial.

Para avaliar a acurácia do modelo simplificado em comparação ao modelo clássico, a razão entre os perfis de concentração obtidos por ambos os modelos é mostrada na Figura 2 (a) e (b). Observa-se que os modelos diferem apenas em tempos muito curtos, tal como obtido por Sousa [1]. No tempo inicial as concentrações intrapartícula são próximas a zero, logo qualquer variação numérica pode resultar em erro relativo, mas de valor absoluto suficientemente pequeno para não causar alteração significativa no perfil de concentração externa como observado nas simulações da Figura 1. Como a adsorção demora a alcançar o equilíbrio, a baixa acurácia em períodos muito curtos não compromete o modelo simplificado. Logo, pode-se assumir que ambos são equivalentes.

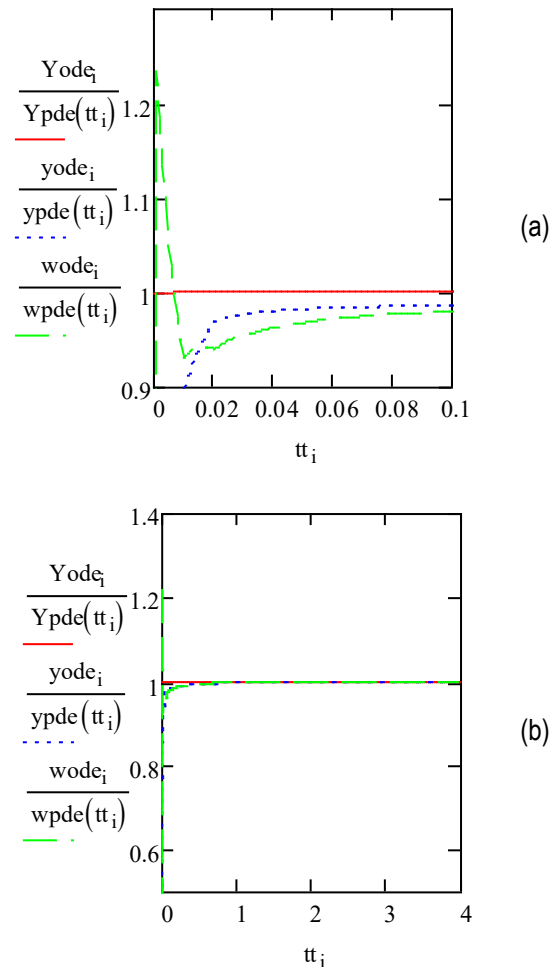


Figura 2 – Razão entre os perfis de concentração calculados com o modelo simplificado (ODE) e o modelo clássico (PDE) com difusão superficial. (a) representa uma visualização aproximada de (b) no intervalo inicial.

Conclusões

Um modelo simplificado aproximando os perfis intrapartícula por funções quadráticas foi desenvolvido incorporando difusão superficial nos poros do adsorvente e reação química instantânea. Exceto em tempos muito curtos, o modelo gerou perfis de concentração idênticos ao modelo clássico, mas o modelo simplificado é muito mais simples de ser resolvido numericamente que o modelo clássico.

Referências

[1] P. L. Sousa, *Modelagem da adsorção em batelada empregando-se aproximações quadráticas*, Projeto graduação, UFRJ (2016).
 [2] T. Vermeulen, *Adv. Chem. Eng.*, **2**, 147 (1958).
 [3] C. G. Rodrigues, *Modelagem fenomenológica de adsorção em batelada incorporando difusão superficial*, Projeto graduação, UFRJ (2021).
 [4] M. B. Mansur et al., *Braz. J. Chem. Eng.*, **12(2)**, 88 (1995).

Estudo preliminar de influência do hidróxido de cobalto no controle das condições operacionais da eletrorrecuperação do cobalto

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos^{1*}, Achilles Junqueira Bourdot Dutra¹

*fabiano.mafra@coppe.ufrj.br

¹Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, sala F215B, bloco F, Centro de Tecnologia, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

No processo eletrolítico de obtenção do cobalto, o controle do pH é de suma importância para gerar depósitos com boa eficiência de corrente, propriedades e morfologia adequada. O objetivo deste trabalho foi investigar as melhores condições de eletrólise capazes de manter o pH do eletrólito constante durante o experimento. Para tal, foram realizados testes com reciclo do reagente CoSO_4 utilizando polpa de Co(OH)_2 como restaurador do pH no reator. Foi observado aumento do pH final no reator de 2,12 para 3,20 nos testes de eletrólise de 2 h variando-se o fluxo de alimentação de 0 até $11 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Nos testes de 6 h houve aumento de 2,13 para 3,16 com fluxos de 11 a $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ficou evidente a importância do Co(OH)_2 para controlar o pH no reator, com influência direta do fluxo de alimentação na morfologia, eficiência de corrente, consumo energético e pH final da eletrólise.

Palavras-chave: cobalto, pH, hidróxido, eletrólise, reciclo.

Introdução

Durante a eletrorrecuperação do cobalto, o pH do eletrólito diminui em consequência da geração de H^+ no anodo, fato já indicado em trabalho anterior [1] e na literatura [2]. A redução do pH provoca mudanças na morfologia do depósito e tensões causadas pela inclusão de hidrogênio nos interstícios do material, além de reduzir a eficiência de corrente do processo e consequentemente aumentar o consumo energético [3].

Considerando resultados de trabalhos anteriores com testes em batelada, este trabalho teve o intuito de encontrar as melhores condições de controle do pH a partir de eletrólise com reciclo de CoSO_4 .

Materiais e métodos

Foi preparada uma solução de sulfato de cobalto contendo $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Co, contendo como aditivos $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido bórico, $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato de sódio e $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de lauril sulfato de sódio. O pH inicial da solução foi ajustado em 4, valor que de acordo com Matsushima et al. [3] induz um mecanismo de deposição pela reação direta do íon Co^{2+} para cobalto metálico.

Testes de eletrólise com duração de 2 e 6 h foram realizados com reciclo de reagente, onde a solução de CoSO_4 recirculada do reator entra em contato com uma polpa de Co(OH)_2 em CoSO_4 sob agitação suave dentro de um tanque de condicionamento, visando à redução da concentração de H^+ e ao mesmo tempo repor o Co^{2+} , consumido pela eletrólise, na solução. A solução condicionada foi

alimentada no reator eletrolítico, cujo fluxo de entrada e saída foi controlado por uma bomba peristáltica. O fluxo de alimentação foi avaliado quanto à sua influência na morfologia, na eficiência de corrente, no consumo energético específico e no pH final do eletrólito, variando-se o fluxo de 0,6 a $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As densidades de corrente estudadas foram de 200 e $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Placas de aço inoxidável 304 e liga Pb-Sb-Ag (93-6-1%) foram utilizados como catodo e anodo, respectivamente. O diâmetro dos depósitos produzidos foi de aproximadamente 2 cm. O reator eletrolítico utilizado foi um béquer encamisado com fluxo contínuo de água quente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ proveniente de um banho termostático. O pH final foi medido em pHmetro digital com precisão de 0,01.

As Equações (1) e (2) representam a massa teórica a ser depositada, calculada pela lei de Faraday, e a eficiência de corrente, respectivamente. O consumo energético foi calculado segundo a Equação (3).

$$m_{teor} = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (1)$$

$$Ef = \frac{\text{massa depositada}}{\text{massa teórica}} \times 100 \quad (2)$$

$$CE = c \times \frac{V}{Ef} \quad (3)$$

onde M é a massa molar do cobalto, I a corrente aplicada, t o tempo de eletrólise, n o número de elétrons estequiométricos da reação de redução do cobalto, F a constante de Faraday, c a carga por quilograma de cobalto e V a diferença de potencial obtida no experimento.

Resultados e discussão

A Tabela 1 e a Figura 1 mostram os resultados obtidos nos testes de eletrólise com duração de 2 h.

Tabela 1 – Testes de 2 h a 60 °C e pH inicial 4 em soluções de sulfato com 60 g.L⁻¹ de cobalto.

DC* (A.m ⁻²)	FA* (mL.min ⁻¹)	EC* (%)	CE* (kWh.kg ⁻¹)	pH final
200	0,0	97,50	2,47	2,12
	0,6	98,39	2,45	2,22
	3,5	99,01	2,43	2,92
	7,0	99,24	2,43	2,98
250	7,5	96,85	2,68	3,01
	9,5	96,24	2,65	3,13
	11	97,03	2,63	3,20

*DC= densidade de corrente; FA = fluxo de alimentação; EC= eficiência de corrente; CE= consumo energético.

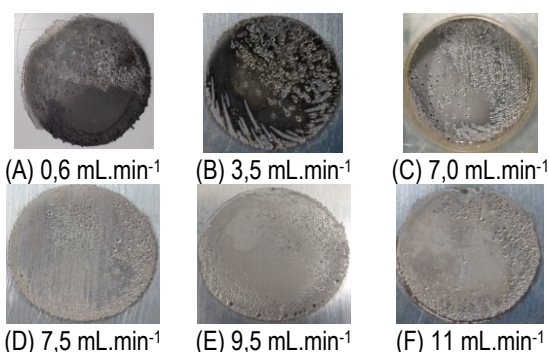


Figura 1 – Depósitos produzidos em 2 h a partir de 200 (A, B e C) e 250 (D, E e F) A.m⁻².

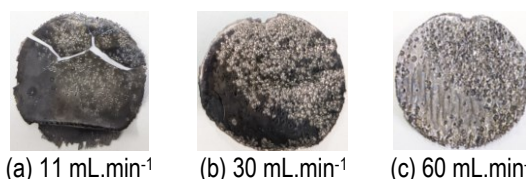
Inferiu-se da Tabela 1 que a elevação de 0 para 7 mL.min⁻¹ do fluxo de alimentação para o reator aumentou o pH final do eletrólito de 2,12 para 2,98 nos testes a 200 A.m⁻², enquanto a 250 A.m⁻² o aumento foi de 3,01 para 3,20 com fluxo de 7,5 a 11 mL.min⁻¹. Logo, o aumento do fluxo de alimentação contribuiu diretamente para diminuir a taxa de redução do pH durante a eletrólise. Além disso, houve aumento de aproximadamente 2 % de eficiência de corrente do teste em batelada (0,0 mL.min⁻¹) para o de reciclo com 2 h de eletrólise e ligeira redução no consumo energético.

Na Figura 1, ficou evidente a mudança na tonalidade de cinza escuro para prateado nos testes com fluxo mais baixo para prateado com fluxos mais elevados, devido ao maior pH final obtido em testes de eletrólise com fluxo maior. Foi possível notar, de 7,5 a 11 mL.min⁻¹, pites provocados por bolhas de hidrogênio, menos presentes nos depósitos produzidos a 250 A.m⁻², devido à maior taxa de

deposição do cobalto. A Tabela 2 e a Figura 2 explicitam os resultados obtidos nos testes de eletrólise por 6 h.

Tabela 2 – Testes de 6 h com 250 A.m⁻², a 60 °C e pH inicial 4 em soluções de sulfato com 60 g.L⁻¹ de cobalto.

FA (mL.min ⁻¹)	EC (%)	CE (kWh.kg ⁻¹)	pH final
11	80,86	3,20	2,13
30	96,93	2,35	2,44
60	99,60	2,19	3,16



(a) 11 mL.min⁻¹ (b) 30 mL.min⁻¹ (c) 60 mL.min⁻¹
Figura 2 – Depósitos produzidos por 6 h a partir de 250 A.m⁻².

Nas eletrólises com 6 h de duração, de acordo com a Tabela 2 e a Figura 2, o aumento no fluxo de alimentação de 11 para 60 mL.min⁻¹ levou a um aumento de aproximadamente 19 % na eficiência de corrente e a uma redução de 1 kWh.kg⁻¹ no consumo energético específico. O pH final aumentou de 2,13 para 3,16 nesta faixa. As morfologias dos depósitos foram semelhantes às obtidas nos testes com 2 h, porém com maior presença de pites no depósito produzido a 60 mL.min⁻¹.

Conclusões

Ficou evidente a importância da utilização do Co(OH)₂ em testes de eletrólise com reciclo para controlar o pH e manter a concentração de íons Co²⁺, influenciando o valor do pH final dos experimentos. O melhor resultado em relação à morfologia foi obtido com fluxo de alimentação de 9,5 mL.min⁻¹ no teste de eletrólise com 250 A.m⁻² por 2h. Em relação à eficiência de corrente, o melhor resultado foi obtido com 250 A.m⁻² por 6 h, tendo sido atingido o valor de 99,6 %, sob fluxo de 60 mL.min⁻¹.

Referências

- [1] F. A. C. M. Passos, *Estudo Estatístico do Efeito de Variáveis Influentes na Eletrorecuperação de Cobalto*, Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro (2019).
- [2] S. C. Das e T. Subbaiah, *Hydrometallurgy*, **12**, 317 (1984).
- [3] J. Matsushima *et al.*, *Electrochim.Acta*, **51**, 1960 (2006).

Simulação pseudo-dinâmica integrada com informações em tempo real de prensagem industrial de concentrados de minério de ferro

Túlio Moreira Campos^{1*}, Horacio Andrés Petit¹, Gilvandro Bueno², Luís Marcelo M. Tavares¹

**tulio_uca2013@poli.ufrj.br, bolsista de mestrado do CNPq.*

¹*Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

²*Complexo de Tubarão, Vale S.A, Av. Dante Michelini, 5500, 29090-900, Vitória, ES*

Resumo

Mundialmente conhecida como uma das pioneiras na aplicação da prensa de rolos em circuito de preparação de *pellet feed* de minério de ferro, a Vale S.A foi nos últimos anos o foco de estudos realizados pelos autores com a aplicação da modelagem matemática e simulações de processo como ferramenta preditiva em unidades industriais de tal processo. Embora avanços tenham sido apresentados, tal abordagem se limita ainda a uma aplicação *offline* e em estado estacionário. O presente trabalho aplica o modelo modificado de Torres e Casali proposto pelos autores em uma abordagem pseudo-dinâmica. A capacidade do modelo em prever as variáveis de desempenho da prensagem em tempo real é avaliada usando informações industriais. Resultados demonstraram a capacidade do modelo em dar suporte a melhores estratégias operacionais, além de garantir maior estabilidade do processo.

Palavras-chave: Prensa de rolos, *pellet feed*, pseudo-dinâmico, minério de ferro.

Introdução

A aplicação da prensa de rolos integrada com moagem de bolas em circuitos de preparação de *pellet feed* de minério de ferro, previamente à pelotização, adquiriu um alto nível de excelência nos últimos trinta anos no setor mineral. Dentre as várias aplicações, a Vale S.A, no Complexo de Tubarão (Vitória, ES), foi uma das pioneiras na aplicação da tecnologia [1] e tem hoje sete usinas de pelotização operando com essa configuração de circuito. Recentemente, trabalhos realizados pelos autores investigaram o processo de prensagem de *pellet feed* na aplicação de modelagem matemática e simulações de processo em escala industrial [2], demonstrando um enorme potencial de aplicação para atender uma série de demandas operacionais. Avanços na modelagem matemática e simulação do processo de prensagem de *pellet feed* se tornaram ferramentas fundamentais no auxílio a tomada de decisões e escolha de melhores estratégias operacionais. Entretanto, ainda que apresentando resultados promissores, essa ferramenta tem sido limitada a aplicações *offline* e com simulações em estado estacionário.

Avanços na digitalização de processos industriais e na facilidade de comunicação em tempo real entre modelos matemáticos e operações unitárias industriais vêm apresentando potencial de aplicação no setor mineral. Para etapas de prensagem de *pellet feed*, tal ferramenta seria capaz de mapear em tempo real o processo industrial e encontrar, de acordo com variações na alimentação da usina,

condições operacionais ótimas que proporcionem maior estabilidade à operação

Assim sendo, o presente trabalho tem como objetivo aplicar a simulação pseudo-dinâmica acoplada com informações em tempo real para descrever as variáveis de desempenho de um processo de prensagem de *pellet feed* de minério de ferro em uma das usinas industriais da Vale S.A.

Modelagem matemática

O modelo matemático utilizado no presente trabalho tem sua estrutura principal baseada no modelo de Torres e Casali [3] mas com uma série de modificações propostas pelos autores [2;4] para aprimorar a previsão do modelo quanto à potência consumida, capacidade e granulometria do produto. Trabalhos recentes dos autores [2] destacam a versatilidade do modelo e apresentam a validação do modelo em escala industrial para uma ampla faixa operacional e para diferentes equipamentos.

Metodologia

Definiu-se como estudo de caso a Usina 3 do Complexo de Tubarão da Vale S.A, sendo coletadas informações referentes a todo o circuito a partir do sistema supervisorio em um período de 20 meses e a cada 30 min. Informações foram coletadas de um total de cinco operações unitárias a montante da prensa de rolos, as quais foram: moagem de bolas, classificação em hidrociclones, espessamento, homogeneização e filtragem. Considerando todas as operações unitárias, um total de 36 variáveis

operacionais foram coletadas. Informações também foram coletadas a cada 4 horas, mas dessa vez referente a análises laboratoriais da granulometria da alimentação da usina e alimentação e produto da prensa de rolos.

Resultados e discussão

Informações coletadas ao longo do processo foram utilizadas para indicar potenciais flutuações no desempenho da prensa de rolos. Análises preliminares da geração de área superficial do produto da prensagem em relação à alimentação, apresentadas na Figura 1, demonstram que, embora exista um aumento significativo da redução de tamanhos proporcionada pela prensa de rolos, seu produto está ainda fortemente relacionado ao comportamento proporcionado por etapas operacionais a montante. Resultados levam ainda a concluir que pouca estabilidade é proporcionada pela prensa de rolos, onde valores de BSA (área superficial específica) do produto variaram de 1690 cm^2/g a 2050 cm^2/g .

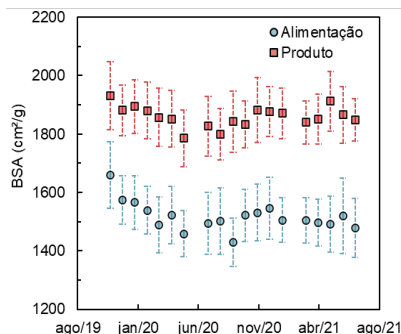


Figura 1 – Comparação entre área superficial específica (BSA) para alimentação e produto da prensa de rolos ao longo de 20 meses. Marcadores representam a média e linhas representam o desvio padrão para cada mês.

Resultados da Figura 1 levam a concluir que há uma melhora potencial a ser promovida na operação da prensa de rolos para garantir uma maior estabilidade do processo. Assim sendo, tomando como base a modelagem matemática da prensa de rolos aplicada de maneira pseudo-dinâmica e acoplada com informações em tempo real, a Figura 2 apresenta a comparação entre resultados medidos e simulados para a capacidade de produção (a) e potência consumida (b) da prensa de rolos em um período de 4 meses. Ambas as figuras demonstram a boa previsão proporcionada pelo modelo. De maneira geral, uma boa descrição do consumo de energia e da taxa de produção a partir da abordagem utilizada permitem avaliar potenciais cenários onde se deseja

aumentar a capacidade da usina e reduzir o consumo de energia do processo. Distribuições do erro absoluto entre valores medidos e simulados demonstraram um erro mediano de 9% para ambas as informações, destacando a boa aderência do modelo.

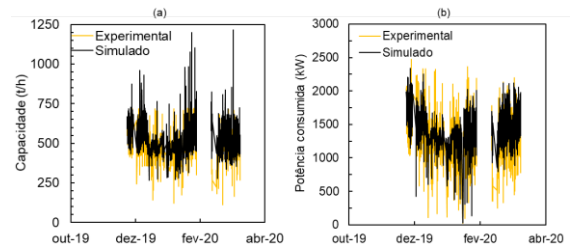


Figura 2 – Comparação entre resultados experimentais e simulados para a capacidade de prensagem (a) e potência consumida (b) em um período de 3 meses.

De maneira geral, os resultados mostrados na Figura 2 demonstram a versatilidade e potencial de aplicação do modelo matemático da prensa de rolos para descrição do processo de prensagem de *pellet feed* em escala industrial a partir de informações em tempo real. Tomando como base os resultados apresentados na Figura 2, vale ainda supor que aplicações do modelo como uma ferramenta de controle acoplada com informações em tempo real pode se mostrar importante no auxílio à tomada de decisões e melhoria contínua dentro do processo.

Conclusões

Uma análise da variabilidade observada no processo de prensagem de concentrados de minério de ferro em um longo período de tempo levantou potenciais aplicações de modelagem matemática e simulações de processo acoplados com informações em tempo real para fins de otimização. Resultados preliminares apontam o modelo modificado de Torres e Casali com potencial para descrever processos de prensagem em tempo real e a partir de simulações pseudo-dinâmicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Vale S.A pelo financiamento e pelo apoio técnico no desenvolvimento do trabalho.

Referências

- [1] F. P. Van Der Meer, in *AusIMM Conf. Iron Ore Resour. Reserv. Estim.*, Perth (1997), p. 1–15.
- [2] T. M. Campos et al., *Pow. Tech.*, **383**, 244 (2021).
- [3] Torres and Casali, *Miner. Eng.*, **22**, 1137 (2009)
- [4] T. M. Campos et al., *Miner. Eng.*, **140**, 105875 (2019).

Sulfatação seletiva em forno rotatório: efeito da temperatura de tratamento térmico

Joelma Barros Souza^{1*}, Achilles Junqueira Bourdot Dutra¹,
Iranildes Daniel dos Santos², Pedro Paulo Medeiros Ribeiro¹

*joelmabarros@coppe.ufrj.br

¹Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

²ITV/Vale S.A., Ouro Preto, MG.

Resumo

Com a crescente demanda mundial de níquel, tem-se a necessidade de novas rotas de beneficiamento e extração mineral para exploração dos depósitos a partir de minérios lateríticos cuja composição mineralógica inviabiliza a extração do níquel por meio das rotas já existentes. Para a recuperação de níquel, cobalto, ferro, magnésio e alumínio presentes no minério laterítico de níquel brasileiro, utilizou-se a rota híbrida de sulfatação seletiva com a etapa pirometalúrgica em forno rotatório, em que foram investigadas a melhor condição operacional univariável. Estabelecendo como parâmetro a temperatura para otimização do processo para a recuperação do Ni, objeto de interesse deste estudo, a temperatura de 700°C apresentou o melhor resultado, com recuperação de 73,3% Ni.

Palavras-chave: níquel, minério laterítico, rota híbrida, sulfatação seletiva.

Introdução

Existem três tipos de depósitos de níquel: nódulos magnesianos marinhos, sulfetos magmáticos e lateritas, porém, apenas os dois últimos são responsáveis pela a produção industrial do metal [1,2]. O níquel laterítico, estudo do presente trabalho, é formado a partir de um intenso intemperismo de rochas ultramáficas de idade cenozoica [3,4]. Entretanto, a fonte de níquel usual, os minérios sulfetados, estão se esgotando e diante disso, observou-se uma crescente produção de níquel a partir de minérios lateríticos, principalmente em 2016, onde atingiu cerca de 60% da produção mundial [5]. Com isso, o beneficiamento do minério laterítico de níquel brasileiro se faz importante para o abastecimento e crescimento industrial [6,7]. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito da temperatura de tratamento térmico na recuperação de níquel de amostras de minério laterítico por meio do uso da rota híbrida de sulfatação seletiva, com forno rotatório tubular na etapa pirometalúrgica.

Materiais e métodos

A sulfatação foi realizada em escala laboratorial, utilizando 10g de amostra com a adição de 10% (m/m) de água bidestilada e 50% (m/m) de ácido sulfúrico. Em seguida, a amostra foi levada ao forno rotatório tubular para o pré-tratamento térmico até 265°C por 60 min. Posteriormente, na etapa de tratamento térmico, realizou-se novo aquecimento até a temperatura de ensaio (de 620°C a 780°C) com tempo de residência de 20min, após atingir a temperatura estabelecida para que se determinasse

a melhor condição para a extração do níquel. As condições operacionais do forno rotatório para todas as etapas e testes foram: taxa de aquecimento de 20°C/min, vazão de nitrogênio de 1L/min e rotação de 1rpm.

Na última etapa, as amostras foram submetidas a lixiviação aquosa em polpa com relação sólido-líquido de 12,5% (m/m) por 30min e temperatura de 80°C. A mistura foi então filtrada sob vácuo e os resíduos lavados com água destilada. Mais detalhes sobre o processo podem ser obtidos em [3]. Os conteúdos de metais na solução concentrada e na água de lavagem, nomeadas como PLS RICO e PLS POBRE, respectivamente, como ilustrado na figura 1, foram determinados por espectrometria de absorção atômica e a recuperação calculada de acordo com a Equação (1).

$$R = \frac{ML}{(MR+ML)} \times 100 \quad (1)$$

onde: R é a recuperação porcentual, ML representa a massa do metal nos licores (concentrado + água de lavagem) e MR é a massa do metal no resíduo de lixiviação sólido.

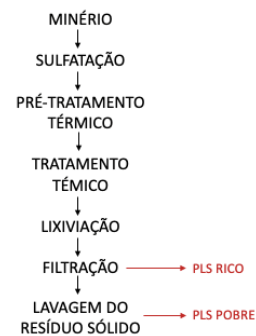


Figura 1 – Fluxograma simplificado das etapas dos processos empregados.

Resultados e discussão

Foram analisadas as concentrações de níquel, cobalto, ferro, magnésio e alumínio no PLS rico e no PLS pobre após a lixiviação para os testes descritos anteriormente. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 1 e 2. Nota-se que a lavagem do resíduo sólido se torna necessária devido à alta concentração de metais, mesmo após a lixiviação e filtração do licor concentrado.

Tabela 1 - Concentração de Ni, Co, Fe, Mg e Al no licor rico lixiviado (PLS rico) obtido após os testes da rota hidro-pirometalúrgica para diferentes temperaturas no forno rotatório.

Temperatura (°C)	Ni (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)
620	961	58	6470	2097	717
680	1009	62	3960	2380	709
700	1052	63	3791	2439	731
720	1035	66	1358	2237	618
740	1234	87	876	2942	543
780	1182	78	852	3097	404

Tabela 2 - Concentração de Ni, Co, Fe, Mg e Al no licor pobre lixiviado (PLS pobre) obtido após os testes da rota hidro-pirometalúrgica diferentes temperaturas no forno rotatório.

Temperatura (°C)	Ni (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)
620	197	12	1156	455	146
680	276	17	965	677	190
700	182	10	481	567	115
720	274	18	411	620	161
740	290	21	272	687	121
780	201	14	190	492	70

As recuperações de Ni, Co, Fe, Mg e Al para os testes da rota hidro-pirometalúrgica para diferentes temperaturas no forno rotatório podem ser observadas na Tabela 3. Percebe-se que a recuperação do níquel entre as temperaturas de 700°C a 740°C apresentou média superior a 70,0%, cobalto manteve recuperação acima de 91,0% até a temperatura de 740°C, apresentando queda para 83,7% na temperatura de 780°C. Ferro e alumínio, apresentaram tendência de queda com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O magnésio apresentou baixa recuperação na temperatura de 620°C, porém, manteve uma média de recuperação elevada nas demais temperaturas estudadas.

Tabela 3 - Recuperação de Ni, Co, Fe, Mg e Al para os testes da rota hidro-pirometalúrgica para diferentes temperaturas no forno rotatório.

Temperatura (°C)	Ni (%)	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Al (%)
620	72,74	91,76	36,09	44,89	3,10
680	69,58	92,07	22,26	76,30	2,70
700	73,25	91,99	20,42	77,74	2,65
720	70,57	92,38	8,81	76,20	2,25
740	70,38	92,76	4,99	74,26	1,31
780	60,58	83,68	4,50	73,77	0,85

Conclusões

A investigação da temperatura de tratamento térmico aplicada à rota de sulfatação seletiva em forno rotatório levou à recuperação de níquel na faixa de 70,0% em determinadas temperaturas, atingindo o valor máximo de 73,3% em 700°C. Entretanto, o cobalto apresentou recuperação elevada, superior a 90%. A verificação do grau de enchimento do forno rotatório não levou a mudanças consideráveis na recuperação dos metais. Faz-se necessário, posteriormente, a investigação de outras etapas do processo, como a concentração de ácido empregado na sulfatação e as variáveis da etapa de lixiviação, para aprimoramento da rota, principalmente, no que tange a recuperação do níquel.

Agradecimentos

Agradeço a toda equipe do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) e ao Instituto Tecnológico Vale (ITV).

Referências

- [1] S. Li. *Study of Nickelferrous Laterite Reduction*. Dissertação de Mestrado. McMaster University, Ontário (1999).
- [2] A. Oxley e N. Barcza, *Minerals Engineering* **54**, 2 (2013).
- [3] P. P. Ribeiro et al, *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science* **42**, 1739 (2021).
- [4] H. Silva e F. C. Braga, *Estudos Geológicos* **30**, 79 (2020).
- [5] P. Meshram et al, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **40**, 157 (2019).
- [6] US. Geological Survey, *Mineral commodity summaries* (2019).
- [7] R. Gomes, *Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Níquelândia*. Dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte (2010).

Extração seletiva de Mg do licor sulfúrico MHP utilizando-se misturas dos extratantes Cyanex 923 e Cyanex 272

Alexandre Silva Guimarães^{1*}, Marcelo Borges Mansur¹

*alexandre.lph@metalmat.ufrj.br, bolsista de pós-doutorado da CAPES

¹Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-958 Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A extração de Ca (0,5 g/L), Mg (3,1 g/L) e Ni (88 g/L) do licor sintético MHP foi avaliada no presente trabalho utilizando-se mistura dos extratantes Cyanex 923 (0,13 M) e Cyanex 272 (0,64 M). Foi verificado sinergismo nas extrações de Mg para $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,7$ ($1,1 \leq R_{\text{Mg}} \leq 3,3$). Comportamento oposto foi observado para Ca e Ni, obtendo-se antagonismo ($R_{\text{Metal}} < 1$) para $3 \leq \text{pH} \leq 6$. Ca foi rejeitado (98%) pela mistura dos extratantes, inviabilizando sua separação do Ni ($\beta_{\text{Ca/Ni}} < 1$). Em contrapartida, a extração de Mg é beneficiada em função do efeito antagônico das extrações de Ni. O efeito *crowding out* do Ni limita a faixa operacional de extração de Mg para $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$. Mg pode ser extraído (69%) seletivamente do licor ($\beta_{\text{Mg/Ni}} = 37$, $R_{\text{Mg}} = 3,3$, 50°C , um estágio de contatção e razão A/O = 1) em pH 5 com apenas 5,6 % de co-extração de Ni.

Palavras-chave: magnésio, níquel, cálcio, Cyanex 923, Cyanex 272.

Introdução

O produto da re-lixiviação ácida sulfúrica do precipitado de hidróxido misto (MHP) é um licor concentrado em Ni (70-90 g/L) contendo Co e várias impurezas, tais como: Ca, Co, Cu, Mn, Mg e Zn, em menores níveis de concentração [1]. A purificação de Ni e Co entre si e em relação aos contaminantes é realizada, tipicamente, por meio da técnica de extração por solventes. Cyanex 272 (C_{272}) é utilizado na extração seletiva de Zn (pH 2,5), Co, Cu e Mn (pH 3,9) em detrimento ao Ni [2]. O refinado obtido, além do Ni (99,9%), contém Ca (0,5 g/L) e Mg (3,1 g/L) cujas concentrações podem prejudicar a etapa de eletrorecuperação do Ni. O Ca pode precipitar ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) nos diafragmas que revestem os catodos de Ni restringindo o fluxo do licor MHP nas cubas eletrolíticas de Ni [3]. Já o Mg pode provocar alterações morfológicas e microestruturais nos produtos de Ni, modificando suas propriedades mecânicas (dureza e ductilidade), o que pode acarretar em dificuldade e até mesmo impedir a estripagem dos depósitos de Ni [4]. Diante dessas circunstâncias, o presente trabalho almeja avaliar a remoção seletiva de Ca e Mg do refinado da extração de Zn, Co, Cu e Mn utilizando-se a extração por solventes sinérgica com os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 923 (C_{923}).

Materiais e métodos

Preparo das soluções aquosa e orgânica

Um licor sintético sulfúrico foi preparado solubilizando-se em água destilada sais de grau analítico de sulfato de Ni, Ca e Mg (Synth, pureza

98%), obtendo-se uma solução de alimentação ($[\text{Ni}] = 88 \text{ g/L}$, $[\text{Ca}] = 0,5 \text{ g/L}$, $[\text{Mg}] = 3,1 \text{ g/L}$) similar ao licor de re-lixiviação do MHP após remoção de Zn, Co, Cu e Mn [2]. As soluções orgânicas foram obtidas diluindo-se os extratantes C_{272} (Solvay, pureza 85%) e C_{923} (Solvay, pureza 93%) em Exxsol D80 (querosene alifático). O ajuste de pH foi realizado mediante gotejamento de solução de NaOH (10 mol/L, Synth, pureza 99%).

Ensaios de extração por solventes

As soluções aquosa e orgânica foram adicionadas em razão de fases A/O unitária (A = volume da fase aquosa e O = volume da fase orgânica) a 50°C em um reator de vidro de 1L, o qual foi acoplado em um banho maria termostático (Kacil, RM-02) e a um agitador mecânico (Ika, RW-20M). A mistura das soluções foi agitada a 450 rpm durante 10 minutos. O tempo de separação das fases no reator foi de 5 minutos. A acidez do licor sintético MHP foi medida usando-se um eletrodo de pH com corretor de temperatura (Quimis, 0400 AS). Alíquotas de ambas as fases foram recolhidas em valores específicos de pH. A concentração de Ni, Ca e Mg nas amostras aquosas foi determinada quantitativamente por absorção atômica (GBC, XplorAA dual) e a concentração desses metais no extrato obtida por balanço de massa.

Resultados e discussão

O comportamento de extração de Ca, Mg e Ni do licor sintético MHP pela mistura dos extratantes C_{923} (0,13 M) + C_{272} (0,64 M) é mostrado na Figura 1.

Verifica-se que a ordem de extração dos metais é: Mg > Ni > Ca. As extrações de Mg aumentam com a redução de acidez do licor atingindo um máximo de 79% em pH 5,5. Em relação ao Ni, observa-se que suas extrações aumentam com a elevação do pH, atingindo 16% em pH 6. Já as extrações de Ca ocorrem em torno de 0,5-2,0% para $3 \leq \text{pH} \leq 6$, indicando sua rejeição pela mistura dos extratantes. Ocorre um aumento da competição de Ni e Mg pelos extratantes C_{923} e C_{272} para $\text{pH} > 5,5$. Como a extração de Ni se eleva com o aumento do pH e sua concentração é cerca de 28 vezes maior em comparação à do Mg, o Ni “lava” (ou substitui, i.e., efeito *crowding out*) o Mg extraído, promovendo o retorno de Mg ao licor MHP. Portanto, a extração de Mg é limitada pelo efeito *crowding out* do Ni para $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$. Observou-se sinergismo na extração de Mg ($R_{Mg} > 1$, Figura 1) pela mistura $C_{923} + C_{272}$ para $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,7$, exceto em $\text{pH} > 5,7$ como consequência do efeito *crowding out* do Ni. Antagonismo é verificado para Ca e Ni ($R_{Metal} < 1$) em toda a faixa de pH estudada.

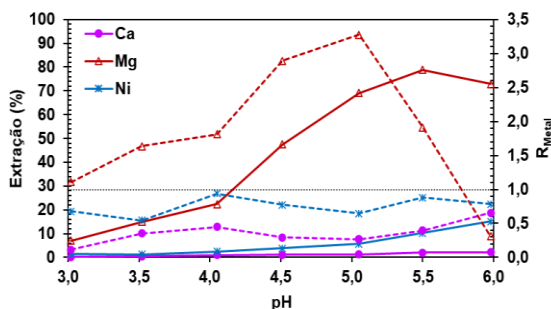


Figura 1 – Extração e efeito sinérgico de Ca, Mg e Ni pela mistura C_{923} (0,13 M) + C_{272} (0,64 M) a 50°C e razão A/O = 1 (linha contínua: extração; linha pontilhada: fator de sinergismo).

A seletividade da separação de Mg em relação ao Ni ($\beta_{Mg/Ni}$), favorecida pelo efeito antagônico das extrações de Ni, alcança um valor máximo de 37 em pH 5, conforme mostrado na Figura 2. Para $5,0 < \text{pH} \leq 5,5$, os valores de $\beta_{Mg/Ni}$ diminuem para 32 em decorrência do aumento das extrações de Ni, e em seguida para 15 em pH 6, devido ao efeito *crowding out* do Ni. Portanto, o pH ótimo de extração seletiva de Mg (69%) é 5 em decorrência dos maiores valores de $\beta_{Mg/Ni} = 37$ e $R_{Mg} = 3,3$. Nessas condições, apenas 5,6% de Ni são co-extraídos com o Mg. Em relação a separação Ca/Ni, verifica-se $\beta_{Ca/Ni} < 1$, sugerindo que a separação de Ca e Ni do licor sintético MHP pela mistura de C_{923} e C_{272} é inviável.

Inferese desses resultados que a completa extração de Mg do licor necessita de operações estagiadas e a remoção de Ca demanda o uso de outro circuito de extração, por exemplo, usando-se D2EHPA como extratante [5]. As etapas de reextração seletiva do Ni co-extraído com Mg assim como a reextração de Mg do extrato sinérgico e o circuito de extração com D2EHPA para remoção de Ca encontram-se em andamento.

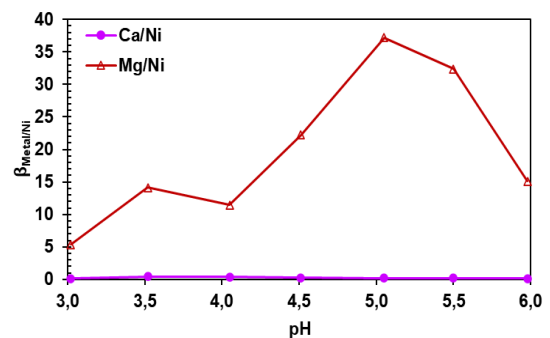


Figura 2 – Seletividade da separação Ca/Ni e Mg/Ni pela mistura C_{923} (0,13 M) + C_{272} (0,64 M) a 50°C e razão A/O = 1.

Conclusões

Mg pode ser extraído seletivamente (69%) do licor sintético MHP pela mistura de C_{923} (0,13 M) + C_{272} (0,64 M) em pH ótimo 5 com $\beta_{Mg/Ni} = 37$ e $R_{Mg} = 3,3$ (50°C e razão A/O = 1). A separação Ca/Ni é desfavorável ($\beta_{Ca/Ni} < 1$) e demanda utilização de outro circuito de extração para remoção de Ca. O efeito *crowding out* pode ser evitado pela seleção apropriada do pH de extração metálica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes, código de financiamento 001) e do CNPq (PQ 1C, Proc. nº 304018/2020-1).

Referências

[1] C. Williams et al., *Hydrometallurgy*, **138**, 92 (2013).
 [2] A. S. Guimarães et al., *Hydrometallurgy*, **150**, 177 (2014).
 [3] L. H. Santos et al., *Hydrometallurgy*, **156**, 263 (2015).
 [4] U. S. Mohanthy et al., *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 549 (2005).
 [5] A.S. Guimarães et al., *Hydrometallurgy*, **175**, 256 (2018).

Avaliação termodinâmica da lixiviação seletiva de cobre e zinco em cinzas de latão

Júlia Mont'Alverne Martins^{1*}, Alexandre Silva Guimarães¹, Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira¹, Achilles Junqueira Bourdot Dutra², Marcelo Borges Mansur¹

*julia.martins@nexaresources.com

¹ Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CT, 21941-598, (21) 3938-8519, Rio de Janeiro, RJ

² Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, CT, 21941-598, (21) 2290-1615 R-234, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Cinzas de latão ricas em Zn e Cu, lavadas com Na₂CO₃ para remoção de Cl e F, porém contendo ainda diversos contaminantes foram avaliadas através da elaboração de diagramas Eh-pH para a definição da estratégia de lixiviação, com o objetivo de gerar uma solução rica em Zn e/ou Cu minimizando a presença de contaminantes. Foram avaliadas as faixas de Eh de -2,5 a 2,5 V e de pH de -2,0 a 16,0, na temperatura de 60°C à pressão atmosférica, divididos em 3 sistemas para melhor visualização. Os diagramas Pourbaix investigados nesse estudo para a região de lixiviação ácida mostram pequenas áreas nas quais é possível haver alguma seletividade na lixiviação de Cu e Zn em detrimento aos demais contaminantes. A exceção é o caso do Fe, que pode ser evitada a sua dissolução nas condições: Fe²⁺/Fe₂O₃ e Cu²⁺/Cu₂O ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O em 0,4 ≤ pH ≤ 3,6.

Palavras-chave: Cinzas de latão, diagrama de Pourbaix, lixiviação, zinco, cobre.

Introdução

Resíduos de cinzas de latão são materiais com teores significativos de Zn e Cu, metais com valor econômico, o que torna esse material uma fonte secundária potencial para processamento industrial [1]. Porém, como esses resíduos contêm teores significativos de diversas impurezas, a rota de lixiviação direta de cinzas de latão em solução ácida sulfúrica pode resultar em licores ricos em Zn e Cu contaminados. Esses elementos podem ser deletérios ao processo de eletrorecuperação de Zn, portanto deve-se avaliar a melhor estratégia para o beneficiamento hidrometalúrgico desse material [2].

A remoção seletiva de Cl e F foi investigada anteriormente mediante processo pirometalúrgico e lavagem seletiva com Na₂CO₃ [3]. Com o objetivo de dar sequência ao beneficiamento das cinzas de latão, e tendo em vista a ampla gama de impurezas presentes nesse material, o objetivo desse trabalho é avaliar a possibilidade de recuperação seletiva de Zn e Cu, a partir da lixiviação ácida com H₂SO₄ das cinzas de latão via rota hidrometalúrgica empregando-se diagramas termodinâmicos de Eh-pH, também conhecidos como diagramas de Pourbaix.

Materiais e métodos

Para esse estudo foi utilizada uma amostra composta de cinzas de latão de fontes diversas, submetida a tratamento prévio por lixiviação seletiva usando-se solução de Na₂CO₃ para remoção de Cl e F [3]. A composição química desse material pré-

tratado, analisada através de espectrometria de absorção atômica, à excessão de Cl e F, analisados por titulação e íon seletivo, respectivamente, é apresentada na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição química das cinzas de latão após a lixiviação com Na₂CO₃.

Espécie	Zn	Cu	SiO ₂	Cl	F	Outros*
(%)	50,1	18,9	14,8	0,0	0,2	< 3,0

*Ca+Al+Mn+Mg+Fe+Pb+Ni+Co+Ag+Ca

A avaliação termodinâmica foi realizada através da construção de diagramas Eh x pH com o auxílio do programa HSC Chemistry 6.1, baseando-se nas análises elementares das cinzas de latão (Tabela 1) e na identificação de fases majoritárias de Zn e Cu determinadas por DRX [3]. Variou-se o Eh de -2,5 a 2,5 V e o pH de -2,0 a 16,0, na temperatura de 60°C à pressão atmosférica divididos em 3 sistemas para melhor visualização das zonas de estabilidade de cada composto: Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O, Zn-Cu-Cd-Co-H₂O e Zn-Cu-Pb-Al-H₂O.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O. De maneira geral, assim como Zn e Cu, Fe e Ni podem ser dissolvidos em suas formas catiônicas Fe²⁺, Fe³⁺ e Ni²⁺ em solução ácida na região de estabilidade termodinâmica da água.

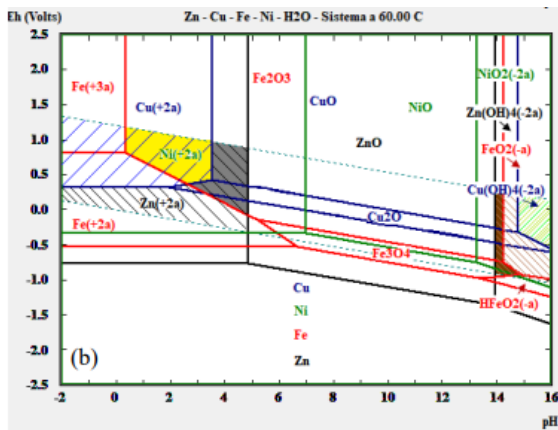


Figura 1 – Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O a 60°C e 1 atm.

Na zona hachurada em amarelo, verifica-se a região na qual é possível lixiviar o Zn e Cu em detrimento ao Fe (Fe^{2+}/Fe_2O_3 e $Cu^{2+}/Cu_2O \leq Eh (V) \leq O_2/H_2O$ em $0,4 \leq pH \leq 3,6$). Entretanto, não é possível ter seletividade em relação ao Ni nesse sistema.

Na Figura 2 é mostrado o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Cu-Cd-Co-H₂O. Pode-se observar que há possibilidade de dissolução dos óxidos de Cd e Co resultando na presença dos cátions Cd^{2+} e Co^{2+} na região de estabilidade termodinâmica da água em solução ácida.

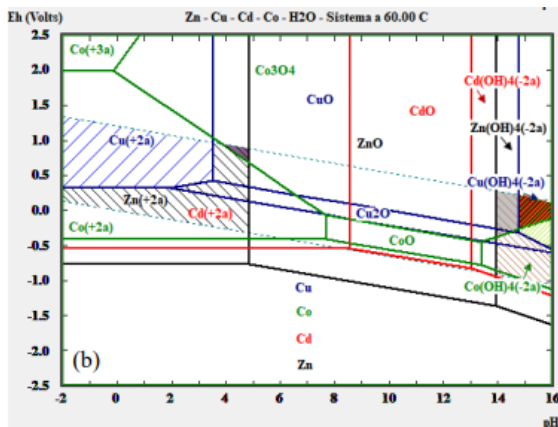


Figura 2 – Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Cd-Co-H₂O a 60°C e 1 atm.

A região hachurada em preto com preenchimento roxo corresponde a área de lixiviação seletiva de Zn em relação ao Cu e Co. É uma região muito estreita, o que seria difícil de controlar operacionalmente.

Não há região de lixiviação seletiva do Zn e Cu em relação ao Co e não há região de lixiviação do Zn em detrimento ao Cd, que tem uma região extensa de predominância dos íons Cd^{+2} .

Os diagramas Eh x pH do sistema Zn-Cu-Pb-Al-H₂O são apresentados na Figura 3.

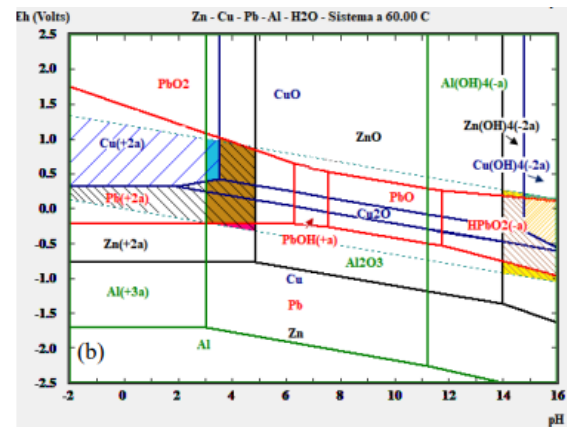


Figura 3 – Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Pb-Al-H₂O a 60°C e 1 atm.

Para esse sistema verifica-se a presença de regiões de lixiviação seletiva do Zn em detrimento ao Cu, Pb e Al (região rosa) e lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Al (região azul). Da mesma forma como é o caso do Co, ambas as regiões são muito estreitas e seriam de difícil controle operacional.

Conclusões

Os diagramas Pourbaix investigados nesse estudo para a região de lixiviação ácida mostram pequenas áreas nas quais é possível haver alguma seletividade na lixiviação de Cu e Zn em detrimento aos demais contaminantes. A exceção é o caso do Fe, que tem uma faixa mais ampla onde é possível lixiviar o Zn e Cu em detrimento a esse elemento. Portanto, essa faixa poderia ser usada como condição para a lixiviação das cinzas e posterior tratamento adicional para remover demais impurezas do licor sulfúrico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (código de financiamento 001) e ao CNPq (PQ 1C, Proc. nº 304018/2020-1).

Referências

[1] J. Antrekowitsch et al., *Handbook of Recycling*, 1 ed., Elsevier, Amsterdam (2014).
 [2] Y. Guozhu et al., in: *Global Symp. Recycling, Waste Treat. and Clean Technol.*, Rewas'99, Lulea, Sweeden (1999), p. 1503.
 [3] J. M. Martins et al., *Hydrometallurgy* **202**, 105619 (2021).

Avaliação da quebra de briquetes combustíveis para aplicação na queima de pelotas verdes

Bernardo Honigbaum^{1*}, Rodrigo Magalhães de Carvalho¹

*bernardo@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A utilização de briquetes combustíveis para substituir parcialmente o gás natural na queima de pelotas verdes é uma alternativa para as reduções de custos e impactos ambientais do processo. No entanto, eles são submetidos a diversas etapas de transferência durante seu manuseio, de sua produção até a usina de pelotamento, podendo causar sua degradação por quebra e abrasão. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a integridade de briquetes sujeitos a impactos, resultando em um modelo matemático mecanicista capaz de prever sua degradação quando submetidos a uma ampla gama de tipos e magnitudes de impactos. Os resultados indicam para maior probabilidade de quebra com o aumento da energia do impacto, gerando partículas menores. Análises preliminares apontam que briquetes podem ser modelados segundo a abordagem mecanicista da fragmentação de partículas. **Palavras-chave:** briquete, quebra volumétrica, abrasão, pelota verde.

Introdução

As etapas de endurecimento e queima das pelotas cruas ou verdes são responsáveis pelos maiores custos em uma usina de pelotamento. Geralmente, apenas gás natural é usado como combustível na queima das pelotas cruas para a produção das pelotas queimadas de minério de ferro, no entanto, recentemente, alternativas foram desenvolvidas visando redução dos custos do processo de queima e do impacto ambiental do processo ao substituir parte do combustível por partículas aglomeradas de carvão vegetal, denominadas briquetes combustíveis. Para isso, os briquetes devem ser alimentados sobre o leito de pelotas cruas no forno de endurecimento, o que representa um desafio pois deve-se compreender os efeitos de seu manuseio até sua alimentação no leito de pelotas.

A viabilidade de utilizar os modelos matemáticos já propostos [1,2] para descrição acurada dos mecanismos de quebra dos briquetes permitirão acoplar a simulações das operações de transporte e manuseio de briquetes usando o método dos elementos discretos, de forma a prever sua degradação quando submetidos ao processo em escala industrial [3].

Este trabalho propõe avaliar a integridade de briquetes quando submetidos a impactos (queda ou impacto), com o objetivo de obter um modelo matemático mecanicista capaz de prever sua quebra e degradação quando submetidos a uma ampla gama de tipos e magnitudes de impactos.

Materiais e métodos

Os briquetes foram submetidos a impactos repetidos para diversos níveis de energia, por meio de ensaios

de queda individual (ou auto fratura) e utilizando um projetor pneumático, desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) [4], com o objetivo de caracterizar a quebra volumétrica e a quebra superficial (abrasão) dos briquetes, que é definida quando ocorre uma perda mássica menor que 10%.

O ensaio de queda individual consiste em liberar os briquetes individualmente de uma altura definida (60 cm) sobre uma placa de aço. Já o dispositivo de projeção pneumática é utilizado para complementar o ensaio de auto fratura, para impactos de médias e altas energias. O equipamento é composto por uma pistola pneumática, responsável pela projeção das partículas sobre a placa de aço. Neste caso, é determinada uma pressão de ar de modo a impulsionar os briquetes sobre a placa de aço. A Figura 1 mostra o esquema dos ensaios realizados.

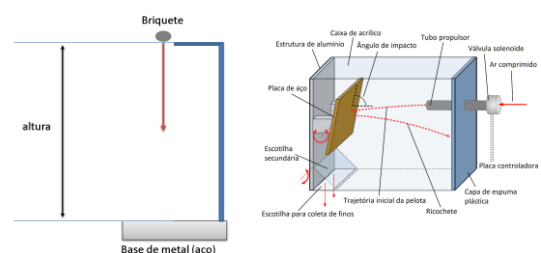


Figura 1 – À esquerda, esquema ilustrativo do ensaio de queda individual e, à direita, equipamento de projeção pneumática utilizado para os testes de impacto de médias e altas energias [3].

Foram consideradas 5 pressões diferentes, que resultaram nas energias de impacto da Tabela 1, calculadas a partir de registro do impacto com câmera de alta-velocidade e da equação (1).

$$E = v^2 / 2 \quad (1)$$

Uma amostra com 100 briquetes foi utilizada para cada ensaio, com a repetição do mesmo até 10 vezes, caso não tenha ocorrido quebra volumétrica. Os fragmentos gerados por quebra volumétrica e os finos de abrasão foram analisados por peneiramento separadamente.

Resultados e discussão

Foram realizados 6 ensaios, sendo 1 de queda individual (QI) e 5 com o projetor pneumático (PP). A Tabela 1 apresenta o resumo dos ensaios realizados e a energia específica de impacto a qual os briquetes foram submetidos. Nela também constam as alturas de queda equivalentes ao ensaio de queda livre (vácuo) e considerando a resistência do ar.

Tabela 1 – Especificação dos ensaios realizados.

Ensaio	E (J/kg)	Altura de queda (m)	
		Vácuo	Arraste
QI – 60cm	5,9	0,60	0,61
PP – 1,5 bar	7,4	0,75	0,76
PP – 2,0 bar	51,3	5,23	6,15
PP – 2,5 bar	100,2	10,21	14,05
PP – 3,0 bar	140,2	14,29	23,27
PP – 4,0 bar	221,7	22,60	72,36

A probabilidade de quebra volumétrica do briquete quando submetido a um impacto é mostrada na Figura 2. Nota-se que quanto maior a energia específica de impacto, maior a quantidade de briquetes que apresentam quebra volumétrica.

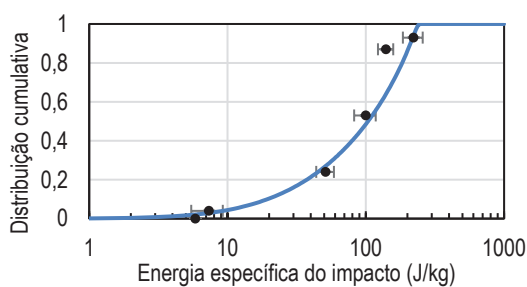


Figura 2 – Distribuição cumulativa dos briquetes que tiveram quebra volumétrica no primeiro impacto e ajuste usando a função log-normal truncada.

A Figura 3 mostra uma relação crescente entre a mediana percentual das massas perdidas nos ensaios de impacto (QI e PP) em função da energia específica de impacto do experimento.

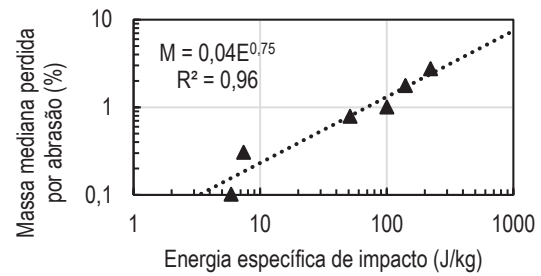


Figura 3 – Efeito da energia específica de impacto na massa mediana perdida por abrasão.

A granulometria do produto da quebra volumétrica diminui com E e pode ser calculada usando o modelo mecanicista e está apresentada na Figura 4.

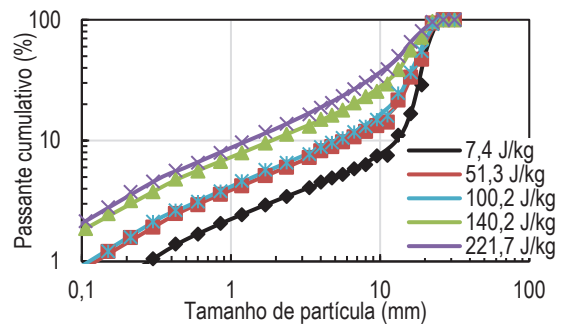


Figura 4 – Comparação entre a granulometria experimental (símbolos) e a calculada (linhas) após a quebra volumétrica, variando a energia de colisão.

Conclusões

As maiores energias de impacto resultaram em maior proporção de partículas de briquetes que sofreram quebra volumétrica e na redução da granulometria dos fragmentos. Adicionalmente, foi possível identificar o aumento da proporção de finos de abrasão gerados com a energia do impacto. Os resultados permitirão a previsão da degradação durante o manuseio dos briquetes em escala industrial quando acoplados ao método dos elementos discretos.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e com apoio da Vale S/A.

Referências

[1] L. M. Tavares et al., Inter. J. Min. Proc., **54**, 1 (1998).
 [2] R. M. Carvalho et al., Min. Eng., **43**, 91 (2013).
 [3] L. M. Tavares et al., Inter. J. Min. Proc., **112**, 1 (2012).
 [4] P. P. S. Cavalcanti et al., Powder Tech., **378**, 795 (2021).

Modelagem e simulação multicomponente e integrada de beneficiamento de minério de ferro itabirítico

Brena Karolyne Nunes da Rocha^{1*}, Túlio Moreira Campos¹, Thales Santiago Medeiros Gama¹, Luís Marcelo Marques Tavares¹

*brena.nrocha@metalmat.ufrj.br, aluna de mestrado

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Minérios são compostos, predominantemente, por componentes minerais com propriedades intrínsecas tipicamente muito distintas entre si. Entretanto, explorar plenamente as especificidades de cada componente durante o processo de beneficiamento mineral é um desafio que ainda não foi superado. O objetivo deste trabalho é demonstrar o comportamento diferencial dos principais componentes de minério de ferro itabirítico ao longo de todo o processamento mineral. Para isso, foi realizada a simulação integrada de uma usina industrial, apoiando-se na investigação do comportamento diferencial dos componentes e na modificação de modelos matemáticos tradicionais de quebra de partículas. A partir das simulações, pôde-se observar o efeito do comportamento multicomponente do minério ao longo do processo de beneficiamento.

Palavras-chave: modelagem, simulação, multicomponente, minério de ferro itabirítico.

Introdução

A indústria mineral está passando pelo desafio de lidar com depósitos com teores cada vez menores, que são fonte de instabilidades no processamento e de aumento de custos para manter a produção de concentrado. Com isso, fez-se necessário repensar os modos operacionais utilizados atualmente, encontrando-se nas diferenças de propriedades dos componentes minerais a oportunidade de reduzir custos. Avaliar novos modos operacionais é uma tarefa adequada para a simulação computacional, devido ao baixo risco operacional e melhor custo-benefício. Entretanto, o conhecimento sobre o comportamento multicomponente de minérios é limitado, e poucos softwares de simulação atuais possuem estrutura para lidar com diferentes componentes nos seus fluxos. Com a redução progressiva no teor dos minérios nos depósitos observadas na atualidade, essas limitações precisam ser superadas. O objetivo deste trabalho é realizar a simulação integrada multicomponente de uma usina industrial, adotando-se como estudo de caso a usina de Minas-Rio, unidade de negócio da Anglo American, que processa minério de ferro itabirítico.

Materiais e métodos

O minério de ferro itabirítico processado no Minas-Rio é formado por quatro tipologias de minério compostas, predominantemente, por quartzo e minerais de ferro. O fluxograma simplificado da usina

de beneficiamento do Minas-Rio é apresentado na Figura 1.

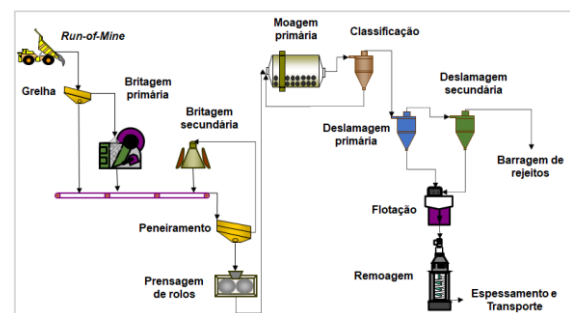


Figura 1 – Fluxograma simplificado da usina de beneficiamento de Minas-Rio.

Utilizou-se como ferramenta de ajuste e simulação o software comercial *Integrated Extraction Simulator* (IES), no qual foram implementados modelos validados para minério de ferro itabirítico [1–3] e modelos tradicionais modificados de britagem e moagem [4,5]. Foram realizadas amostragens industriais para coleta de amostras e validação da simulação, exceto do *Run of Mine* (ROM). As amostras foram submetidas a testes de quebra individual e quebra em leito [8], e ensaios de moagem em batelada, com misturas naturais e misturas artificiais, cujos componentes foram separados por separação magnética, gerando dois componentes: magnético e não-magnético. Também, utilizou-se resultados obtidos por trabalhos anteriores [6,7].

Resultados e discussão

Na validação da simulação integrada, considerando componente único, as curvas granulométricas da simulação se ajustaram muito bem aos dados experimentais. Um exemplo é mostrado na Figura 2.

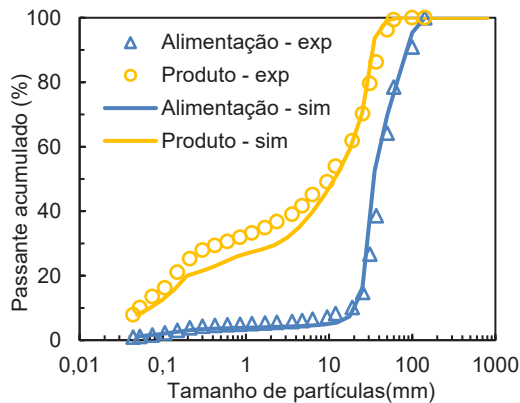


Figura 2 – Validação da simulação integrada com fluxos dos britadores cônicos.

Nos resultados dos ensaios de moagem multicomponente, observou-se que os componentes apresentam diferentes taxas de quebra quando submetidos à moagem individual ou moagem em mistura, com a mesma proporção volumétrica (Figura 3).

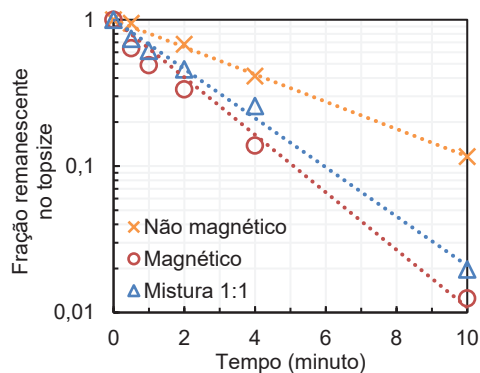


Figura 3 – Taxa de quebra dos componentes moídos individualmente e na mistura de proporção 1:1.

As simulações multicomponentes demonstraram que a composição do ROM afeta diretamente a taxa de alimentação e a capacidade dos britadores cônicos, bem como a alimentação e desempenho do moinho de bolas. ROMs com alta quantidade de itabirito compacto aumentam o consumo energético da usina e a geração de ultrafinos. ROMs compostos exclusivamente por itabiritos friáveis também não demonstraram ser a melhor opção para o desempenho da usina. Também se observou que a composição do ROM influencia nos componentes do

circuito úmido, uma vez que cada litologia apresenta diferentes quantidades de minerais de ferro e ganga [7]. As simulações multicomponentes do circuito úmido demonstram que minerais de ferro reportam preferencialmente ao fluxo de recirculação, fato observado por outros autores [9].

Conclusões

Os dados obtidos nas campanhas de amostragens possuem coerência suficiente para serem utilizados nas simulações em diferentes níveis. O IES se mostrou como uma excelente ferramenta para a realização do balanço de massa, tanto de circuitos abertos quanto de circuitos fechados e para ajuste dos modelos matemáticos. Os modelos utilizados foram bem ajustados aos dados experimentais. Para a redução do consumo energético nas operações de cominuição, é necessário estabelecer uma nova blendagem para a alimentação da usina. Observou-se o efeito do comportamento multicomponente do minério ao longo do processo de beneficiamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e à Anglo American pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- [1] T. M. Campos et al., *Miner. Eng.*, **140**, 105876 (2019).
- [2] T. S. M. Gama, *Simulação dinâmica e otimização de uma usina de agregados*, TCC. UFRJ, Rio de Janeiro (2020).
- [3] M. Narasimha et al., *Int. J. Miner. Process.*, **133**, 1 (2014).
- [4] W. J. Whiten, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 589 (1974).
- [5] J. A. Herbst e D. W. Fuerstenau, *Int. J. Miner. Process.*, **7**, 1 (1980).
- [6] L. P. Alves, *Ajuste do modelo Narasimha-Mainza à deslamagem de minério de ferro itabirítico em hidrociclones*, Dissertação de mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro (2019).
- [7] J. R. O. França et al., *Miner. Eng.*, **158**, 1 (2020).
- [8] L. Tavares, in *Handbook of Powder Technology*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- [9] L. P. Alves e L. M. Tavares, *An. do XXVII Encontro Nac. Trat. Minérios e Metal. Extrativa*, (2019).

Modelagem do Pelotamento de Minério de Ferro Usando o Método dos Elementos Discretos

Renan Cardoso Calmon^{1*}, Rodrigo Magalhães de Carvalho¹

*renanocalmon@poli.ufrj.br, aluno de mestrado

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A produção de pelotas verdes em discos ou tambores, chamada de pelotamento, é considerada a etapa mais importante no processo de pelotização, pois exerce influência direta nas propriedades mecânicas das pelotas queimadas e nos custos totais do processo. Apesar disso, existem, na literatura, poucos trabalhos que abordam os fenômenos de aglomeração que ocorrem neste processo, principalmente devido à dificuldade de manuseio das pelotas verdes. O presente trabalho tem como objetivo formular um modelo matemático para descrever o fenômeno de crescimento de pelotas verdes durante o processo de pelotamento. O modelo proposto acoplará a modelagem fenomenológica dos processos de aglomeração ao método dos elementos discretos. Para realizar simulações utilizando o modelo proposto será desenvolvida uma rotina computacional em linguagem Matlab.

Palavras-chave: pelotamento, aglomeração, método dos elementos discretos.

Introdução

Durante o processo de pelotamento finos de minério de ferro são alimentados, junto com uma certa quantidade de água, aglomerante e aditivos em um disco ou tambor onde sofrerão sucessivos rolamentos para dar origem às chamadas pelotas verdes. A previsão do desempenho desta etapa ainda representa um desafio nas operações de pelotização, sendo que diversas variáveis do processo tem um papel relevante na qualidade de produção das pelotas, tais como teor de umidade, velocidade de rotação, taxa de alimentação e inclinação do equipamento.

O método dos elementos discretos (DEM) é uma ferramenta computacional utilizada para simulação de partículas através da aplicação da segunda lei de Newton. Devido a sua capacidade de simular fluxos granulares, o DEM se tornou uma ferramenta muito utilizada na indústria mineral. Estudos recentes [1,2] mostraram que é possível utilizar o DEM para simular etapas do circuito de pelotamento, entretanto, são poucos os trabalhos que utilizam o DEM para descrever o mecanismo de aglomeração, que é responsável pelo crescimento e produção de pelotas verdes.

O presente trabalho tem como objetivo formular um modelo matemático que seja capaz de descrever o crescimento de pelotas verdes durante a etapa de pelotamento. O modelo proposto combina a abordagem mecanicista, baseada no método dos elementos discretos com modelos empírico-fenomenológicos para descrever o processo de crescimento de pelotas no ambiente DEM.

Materiais e métodos

Para realizar a validação do modelo proposto, foram realizados ensaios de pelotamento em escala de laboratório. Para produzir as pelotas verdes foi utilizado um pellet feed, cujas características físico-químicas são apresentadas em [3], e um tambor de acrílico com 190 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento, paralelo à horizontal e com frequência de rotação de 25,3 rpm. Cada ensaio foi dividido em 3 etapas. Na primeira etapa, adicionava-se 150 g de pellet feed no tambor e, após 2 minutos de operação, formavam-se as primeiras pelotas. Na segunda etapa, adicionava-se mais 150 g de pellet feed ao tambor e retornava-se a pelotas formadas. Após mais 2 minutos de operação, as novas pelotas eram retiradas e guardadas. Por fim, a terceira etapa era uma repetição da segunda. Ao final de cada etapa as pelotas eram cuidadosamente peneiradas de modo a preservar sua integridade.

Para realizar as simulações do modelo proposto, foi desenvolvida uma rotina computacional em linguagem Matlab que acopla o DEM com os modelos fenomenológicos de crescimento de partículas capazes de descrever os três principais mecanismos de crescimento de partículas nesse processo: nucleação, coalescência e bola de neve. O modelo de contato utilizado para simular a movimentação das pelotas foi o de Hertz-Mindlin acoplado ao modelo de coesão JKR. Para descrever o mecanismo de crescimento em bola de neve, foi utilizado o modelo proposto por [4], no qual a taxa de crescimento dos grânulos é proporcional ao tamanho da semente. Já para descrever a coalescência entre duas partículas, foi utilizado o modelo proposto por [5], que diz que a colisão entre

duas partículas resultará em coalescência somente se a camada de líquido ao redor delas conseguir dissipar completamente a energia da colisão.

No presente trabalho, o mecanismo de crescimento de bola de neve foi simulado em conjunto com o surgimento das sementes dado pelo mecanismo de nucleação.

Resultados e discussão

O cilindro de acrílico usado no pelletamento de laboratório é apresentado em seu estado inicial (Figura 1a) e após a primeira etapa (Figura 1b) onde se pode observar que a maior parte do pellet feed fica aderida a parede do tambor e que são formadas poucas pelotas.

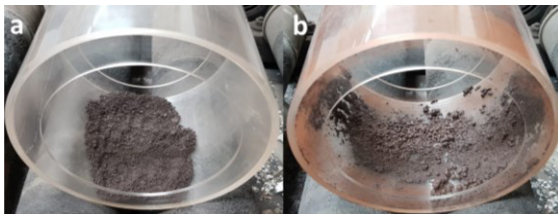


Figura 1 - (a) Pellet feed adicionado ao tambor para dar início à etapa 1 do ensaio. (b) Pelotas produzidas ao final da etapa 1, após 2 minutos de operação.

Na Figura 2 apresenta-se a evolução temporal do diâmetro médio das pelotas normalizado do experimento e respectiva simulação. As partículas geradas no experimento alcançaram o tamanho máximo de cerca de 8 mm. Uma análise detalhada dos resultados, revelou a presença de pelotas completamente esféricas, pelotas bi esféricas, resultante da coalescência de duas pelotas menores e pequenas sementes formadas pela aglomeração do pellet feed.

O resultado da simulação mostra tendência de aumento do diâmetro médio semelhante, embora apenas o mecanismo de crescimento bola de neve tenha sido simulado. Adicionalmente, as simulações demandam o ajuste de parâmetros tanto dos modelos cinéticos quanto de contato no DEM.

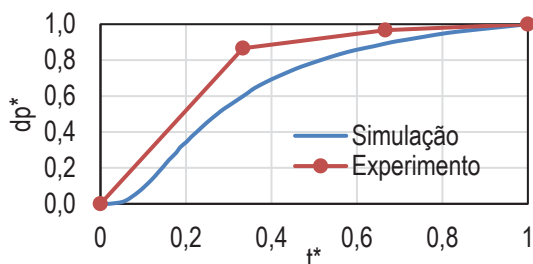


Figura 2 - Diâmetro médio normalizado das pelotas no interior do tambor ao longo do tempo normalizado t^* .

Adicionalmente, foi analisada a evolução do número de pelotas presentes no sistema (Figura 3), expresso pela normalização Np^* . Nesse caso, o resultado da simulação destoou do comportamento observado nos experimentos, onde nos primeiros dois minutos, alcançou-se um grande número de pelotas formadas, enquanto a simulação apresentou um aumento linear. Isso pode ser explicado pela ausência do mecanismo de coalescência nas simulações.

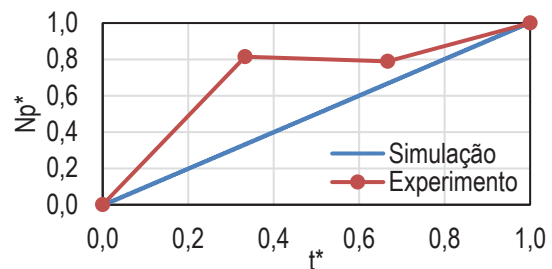


Figura 3 - Número normalizado de pelotas no interior do tambor ao longo do tempo normalizado t^* .

Conclusões

O modelo de crescimento proposto foi acoplado corretamente ao algoritmo do DEM e se mostrou capaz de descrever o crescimento em bola de neve de pelotas verdes e surgimento das mesmas pelo mecanismo de nucleação, apresentando a mesma tendência de crescimento do experimento. Simulações adicionais serão necessárias para calibração da versão completa do modelo, incluindo taxas de crescimento e o mecanismo de coalescência.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e da Vale S.A.

Referências

- [1] B. B. e Silva et al., Powder Technol., 332, 359 (2018).
- [2] D. Wang et al., Powder Technol., 283, 475 (2015).
- [3] L. M. Tavares e R. F. de Almeida, Powder Technol., 366, 497 (2020).
- [4] P. C. Kapur e V. Runkana, Int. J. Miner. Process., 72, 417 (2003).
- [5] B. J. Ennis et al., Powder Technol., 65, 257 (1991).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

Simulação de Crescimento de Grão via Campo de Fase (Phase-Field)

Juliana Castelo Branco Dreyer^{1*}, André Luiz Moraes Alves²

* dreyer.juliana@poli.ufrj.br, aluna de IC.

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

²PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O crescimento de grão é um fenômeno já conhecido em metalurgia e as propriedades mecânicas de muitas ligas são influenciadas pelo tamanho de grão apresentado na microestrutura, portanto, torna-se importante a previsão e acompanhamento desse fenômeno. Entre os fatores que influenciam o crescimento de grão, estão o material analisado, sua composição química e microestrutura prévia, a temperatura e o processamento ao qual submetesse o material. Este trabalho visa simular computacionalmente o crescimento de grão adotando-se a técnica de campo de fase (phase-field) através do software OpenPhase. Os resultados foram comparados com a lei parabólica para crescimento de grão, com a qual mostraram boa correspondência, atestando que as simulações estão ocorrendo como o esperado e que podem ser utilizadas para o modelamento do crescimento de grão.

Palavras-chave: Metalurgia Física, Simulação computacional, Crescimento de Grão.

Introdução

A microestrutura é fundamental no estudo das propriedades dos materiais. Portanto, um controle da evolução microestrutural se faz necessário. A evolução microestrutural de determinados metais ou ligas ocorre a temperaturas elevadas, o que dificulta sua análise experimental. Haja vista esta dificuldade, as simulações computacionais surgem como uma boa ferramenta para esse tipo de estudo. Várias técnicas de simulação computacional têm sido aplicadas à evolução microestrutural. Dentre elas, a que tem ganhado relevância na última década é a do campo de fase (phase-field) [1,2]. A técnica de phase-field aborda a interface difusa de Cahn e Hilliard [3] e já foi utilizada para simulações de crescimento de grão [4,5]. Seguindo esta linha, neste trabalho adotou-se o phase-field para a simulação do crescimento de grão. Por se tratar de um trabalho embrionário a simulação computacional não foi aplicada a um material real. Entretanto, comparou-se os resultados da simulação com a lei parabólica para crescimento de grão, teoria analítica já consolidada [6], a fim de se comprovar que as simulações ocorrem como esperado e que podem ser aplicadas para casos reais de crescimento de grão.

Materiais e métodos

A lei parabólica de crescimento de grão [6], equação (1), é comumente empregada no modelamento analítico do crescimento normal de grão. Ela foi adotada neste trabalho para a comparação com os resultados das simulações.

$$R(t) = \sqrt{(\mu \cdot \sigma \cdot \alpha)t + R_0^2} \quad (1)$$

onde: μ = mobilidade da interface, σ = energia da interface, α = fator geométrico, t = tempo, R_0 = raio médio no tempo 0 e $R(t)$ = raio médio no tempo t .

As simulações computacionais de crescimento de grão via phase-field em 2D foram realizadas no software OpenPhase [7] em ambiente Ubuntu para Windows. Utilizou-se os softwares ParaView para visualizar as microestruturas e Jupyter Notebook para construir os gráficos. Duas simulações foram realizadas neste trabalho. Em ambas, considerou-se 1800 grãos iniciais, uma grade de 300 μm x 300 μm x 1 μm com espaçamento de 1 μm , passo de tempo de 10^{-4} s, fator geométrico de 0,27 (valor condizente com o encontrado na literatura [4]), energia de interface de 0,24 J/m², variando-se apenas a mobilidade da interface. Sabe-se que a energia e mobilidade da interface são dependentes do material e da temperatura. A velocidade do crescimento dos grãos, por exemplo, sofre forte influência da mobilidade da interface [6], vide equação (2). Considerou-se aqui um crescimento de grão isotérmico, portanto, embora a mobilidade da interface tenha sido diferente em cada simulação, ela foi considerada constante em ambas. Essa variação da mobilidade da interface é análoga a uma variação na temperatura de tratamento térmico, portanto variá-la é uma boa maneira de testar a eficiência da simulação computacional para diferentes casos.

$$v = \frac{\mu \cdot \sigma \cdot \alpha}{2R} \quad (2)$$

onde: v = velocidade da interface e R = raio médio.

Resultados e discussão

Mostra-se na Figura 1 a evolução do raio médio ao longo do tempo, comparado com a lei parabólica para o crescimento de grão, equação (1), para os dois casos simulados, mobilidade da interface de $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ e de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$. As evoluções microestruturais simuladas desses casos são mostradas nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

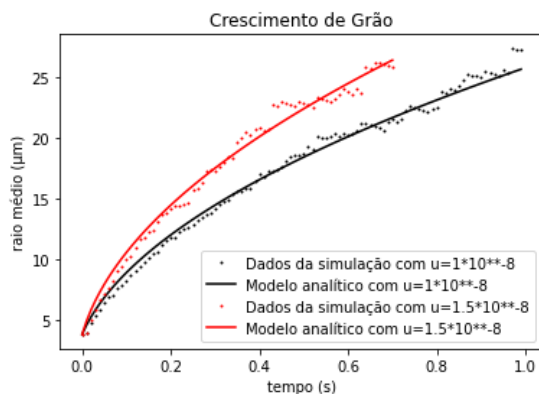


Figura 1 – Raio médio dos grãos em função do tempo. Pontos são resultados da simulação e as linhas sólidas são resultados do modelo analítico, equação 1. Em preto, mobilidade da interface de $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ e em vermelho mobilidade da interface de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$.

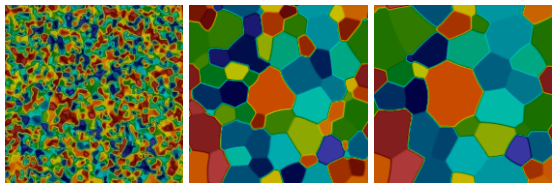


Figura 2 – Evolução microestrutural correspondente à simulação com mobilidade da interface de $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ na Figura 1. À esquerda $t = 0 \text{ s}$, ao meio $t = 0,5 \text{ s}$ e à direita $t = 1 \text{ s}$.

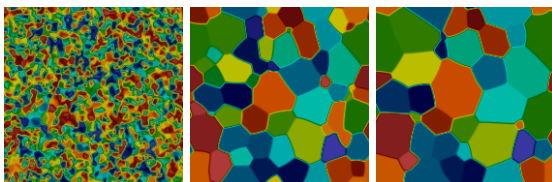


Figura 3 – Evolução microestrutural correspondente à simulação com mobilidade da interface de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ na Figura 1. À esquerda $t = 0 \text{ s}$, ao meio $t = 0,35 \text{ s}$ e à direita $t = 0,7 \text{ s}$.

Nota-se através da Figura 1 que o crescimento dos grãos foi mais rápido quando a mobilidade da interface foi maior, atingindo o mesmo tamanho de grão em aproximadamente 70% do tempo, o que está de acordo com a equação (2). Observando-se

as Figuras 2 e 3 no $t = 0 \text{ s}$, ambas as simulações apresentaram microestrutura inicial muito semelhante, entretanto atingiram microestruturas diferentes nos outros t , apesar de terem tamanho de grão médio semelhantes ao final.

Conclusões

Em ambas as simulações computacionais realizadas a lei parabólica de crescimento de grão apresentou boa coerência com os resultados de simulação. A relação entre a mobilidade da interface e a velocidade de crescimento dos grãos foi condizente com a equação (2), onde o aumento na mobilidade propiciou o atingimento do mesmo tamanho de grão em aproximadamente 70% do tempo. As microestruturas simuladas também foram obtidas em todos os casos, através delas pode-se extrair inferências sobre as possíveis microestruturas reais. Baseando-se nos resultados conclui-se então que as simulações estão funcionando conforme o esperado, validando a metodologia de simulação. Uma vez validada a metodologia de simulação, ela pode então ser adotada para o modelamento do crescimento de grão de casos reais, necessitando para tanto, dados desses materiais como a mobilidade e a energia da interface. Cabe ainda se destacar que aqui se considerou um crescimento de grão isotérmico e que esses parâmetros são fortemente influenciados pela temperatura. Variando-se esses parâmetros na simulação pode-se ainda testar o efeito de diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Agradecimentos

Agradeço a orientação do Prof. André Luiz Moraes Alves e a oportunidade de trabalhar com uma paixão pessoal que é a simulação computacional.

Referências

- [1] N. Moelans et al., in *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem*, Elsevier (2008), p. 268–294.
- [2] I. Steinbach et al., *Phys. D Nonlinear Phenom.* **3**, 135 (1996).
- [3] J. W. Cahn e J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **2**, 258 (1958).
- [4] M. Toloui e M. Militzer, *Int. J. Mat. Res.* **4**, 542 (2010).
- [5] P. Schaffnit et al., in *Mater. Sci. Forum*. Trans Tech Publications, Switzerland (2007), p. 1177–1181.
- [6] S. Mishra e T. DebRoy, *Materials Science and Technology* **3**, 253 (2006).
- [7] OpenPhase. <https://openphase.rub.de/>. (Acessado: 11 nov. 2021).

Caracterização magnética associada ao carbeto de cromo de um aço HP-NbTi com estado de evolução microestrutural I por microscopia magneto-ótica Kerr

Thiago T. M. Neves^{1,2*}, Clara J. Pacheco³, Gabriela P. Pereira^{1,2}

**thiagotmneves@Indc.metalmat.ufrj.br*, bolsista de mestrado – CAPES

¹*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil*

²*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ*

³*Instituto de Física, Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ*

Resumo

Tubos de fornos de reforma a vapor, produzidos com aço inoxidável austenítico resistente ao calor da classe HP, são expostos a diferentes condições de operação ao longo de seu comprimento, o que produz alterações microestruturais classificadas em diferentes estados de evolução microestrutural. Este trabalho tem o objetivo de estudar a resposta magnética associada aos carbetos de cromo, matriz e interface matriz-carbeto no centro de parede de um tubo de aço HP modificado ao nióbio e microligado ao titânio (HP-NbTi) para o estado I de evolução microestrutural. A identificação das fases presentes foi realizada por MEV e a caracterização magnética do material utilizando a microscopia Kerr através das análises qualitativa e quantitativa.

Palavras-chave: aço austenítico HP, estados de evolução microestrutural, tubo de reforma, microscopia Kerr.

Introdução

Os aços HP-NbTi são utilizados na fabricação de tubos de reforma a vapor, os quais apresentam estados de evolução microestrutural distintos ao longo de seu comprimento devido à temperatura de operação à qual a região está exposta. De acordo com a microestrutura observada estes estados foram classificados de I a VI [1]. Para o estado I foram identificadas as presenças de carbeto de cromo ($Cr_{23}C_6$) e de nióbio-titânio (NbTi)C na região interdendrítica da matriz austenítica [1,2]. Através da técnica de Microscopia de Força Magnética (MFM) foi identificado que o comportamento magnético varia de acordo com o estado de evolução microestrutural. No centro de parede, o comportamento ferromagnético foi observado no contorno dos carbeto de cromo no estado I, enquanto a matriz e o interior dos carbeto apresenta um comportamento paramagnético [2]. De acordo com Dille, et al. [3] a presença desta resposta magnética no estado I na região de contorno dos carbeto está associada a uma área de depleção de cromo na matriz austenítica na zona de interface, que a torna ferromagnética. Enquanto o estado de evolução microestrutural mais avançado possui uma matriz austenítica homogênea, e conseqüentemente, paramagnética.

Com base no efeito magneto-ótico Kerr Longitudinal, onde um campo magnético é aplicado paralelamente a superfície do material e ao plano de incidência de um feixe de luz linearmente polarizado, a microscopia Kerr permite observar o comportamento magnético dos materiais e classificá-los como

paramagnéticos ou ferromagnéticos através de imagens com identificação da presença de domínios magnéticos e do formato da curva de histerese. Além da definição do comportamento magnético é possível quantificar esta resposta em materiais ferromagnéticos por meio destas curvas [4]. O presente trabalho consiste na análise qualitativa, por meio de imagens e quantitativa, por meio das curvas de histerese obtidas para o efeito Kerr longitudinal do centro de parede de um tubo de reforma à vapor.

Materiais e métodos

Uma amostra de 5x5x3 mm foi retirada da seção transversal de um tubo de aço HP-NbTi com 90.000 h de operação e classificada como estado I de evolução microestrutural. Foi realizada a preparação por meio de lixamento e polimento mecânico, seguido de um polimento automatizado. As imagens de MEV foram obtidas utilizando o microscópio EVO MA25 da ZEISS®, no modo retroespaldado, com magnificação de 400x e 16,5mm de distância de trabalho (WD) para identificação da microestrutura na região analisada. A caracterização magnética foi realizada no microscópio magnético-ótico Kerr da Evicomagnéticos®, nos modos qualitativo, com imagens obtidas para os campos magnéticos aplicados de 300 mT e -300 mT, e quantitativo através do levantamento da curva de histerese no intervalo de ± 300 mT em uma área de 1,7x1,7 μm aproximadamente.

Resultados e discussão

Inicialmente foram identificadas as fases presentes nas amostras por meio das imagens de MEV, conforme demonstrado na Figura 1.a. Foram identificadas a presença de duas fases na matriz, uma escura, identificada como carbeto de cromo ($Cr_{23}C_6$) e uma clara como carbeto de nióbio ($(NbTi)C$). Uma vez identificadas, foi realizada a caracterização magnética qualitativa em diversos pontos da amostra, realizando um mapeamento da superfície. As Figuras 1.b, 1.c e 1.d apresentam, respectivamente, a topografia da região e as imagens obtidas para os campos de 300 e -300 mT, onde não é possível observar a presença de resposta magnética no material.

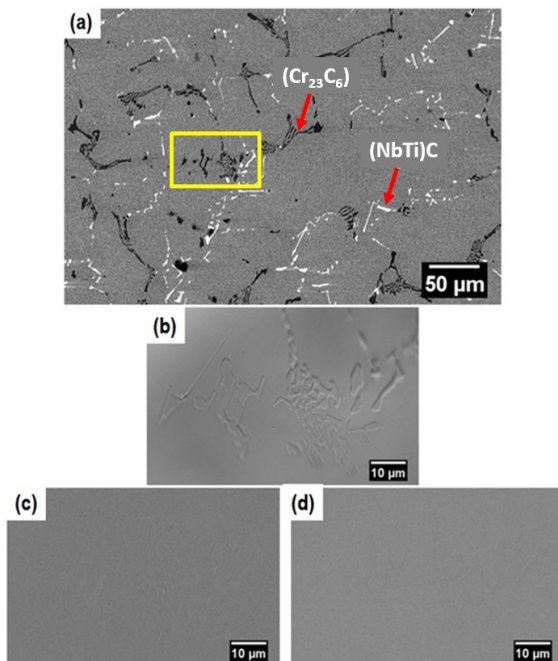


Figura 1 – a) Imagem de MEV do centro de parede do aço HP-NbTi no estado I, no modo restroespalhado, com identificação dos carbetos de cromo e nióbio presentes. b) Topografia obtida por microscopia Kerr com 100x de aumento. c) Análise qualitativa de 300 mT e d) Análise qualitativa de -300 mT.

As curvas de histerese foram obtidas no interior do carbeto de cromo, na matriz e na interface entre eles e relacionam o contraste da região selecionada com o campo magnético aplicado. A Figura 2.a indica as regiões selecionadas em um dos pontos e suas respectivas curvas. Foram tomadas 100 diferentes regiões, a fim de verificar diversos pontos da amostra. Como esperado, a matriz apresentou comportamento paramagnético em todas as regiões analisadas, comportamento este demonstrado na Figura 2.b. No interior dos carbetos a maior parte das

curvas obtidas também indicaram comportamento paramagnético, Figura 2.c. Já na interface entre o carbeto e a matriz o comportamento observado não é característico de material paramagnético e nem ferromagnético, Figura 2.d, não sendo possível afirmar que este comportamento esteja associado a influência da resposta magnética no contorno dos carbetos ou uma interferência gerada pela alteração da topografia na região medida.

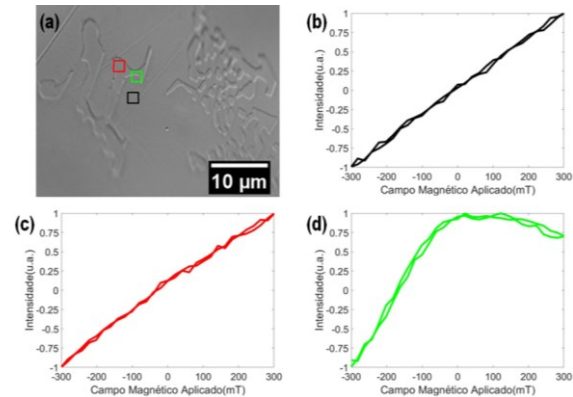


Figura 2 – (a) topografia da região analisada e as curvas de histerese obtidas (b) na matriz, (c) no interior dos carbetos de cromo e (d) na interface por microscopia magneto-ótica Kerr no intervalo de ± 300 mT.

Conclusões

Com base nos resultados qualitativos e quantitativos obtidos através da microscopia magneto-ótica Kerr é possível determinar que o interior dos carbetos de cromo, bem como a matriz austenítica, apresentam comportamento paramagnético.

Agradecimentos

A Petrobrás pelo fornecimento das amostras e a CAPES e a COPPETEC pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa.

Referências

- [1] F. dos S. Queiroz, *Caracterização microestrutural em função da temperatura em serviço de tubos de aço HP-modificados ao Nb e Ti envelhecidos em fornos de reforma a vapor*, Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro (2017).
- [2] M. P. Arenas et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **491**, 165578 (2019).
- [3] J. Dille et al., *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, **52**, 1260 (2021).
- [4] A. Hubert e R. Schäfer, *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures*, 3 ed., Springer US, New York (2009).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Soldagem e Ensaios Não Destrutivos

Detecção de defeitos empregando a técnica de correntes parasitas a baixas frequências para inspeção de tubos de reforma a vapor

Ana Carolina P. S. Brandão^{1*}, Ana Beatriz D. Fonseca¹, Clara Johanna Pacheco², Gabriela Ribeiro Pereira¹

**anabrandao@coppe.ufrj.br*, bolsista de mestrado da CAPES

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

²Instituto de Física, Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Aços austeníticos HP se destacam pela sua resistência mecânica a altas temperaturas e, por isso, são a matéria prima dos tubos de fornos de reforma a vapor. Durante a operação, o aço HP sofre envelhecimento e fluência, podendo levar a falhas em serviço, para isso, ensaios não destrutivos são utilizados na previsão de vida útil desses tubos. O objetivo desta pesquisa é avaliar a melhor frequência de operação da técnica de correntes parasitas para detecção de defeitos fabricados em um segmento de tubo de aço HP proveniente de forno de reforma a vapor. Foi desenvolvido um sistema de inspeção de correntes parasitas que possibilita a utilização de frequências mais baixas que equipamentos convencionais. Os resultados mostraram a melhor identificação do entalhe para as frequências de 500Hz e 1kHz.

Palavras-chave: Correntes parasitas, fluência, trinca, aço HP.

Introdução

Fornos de reforma a vapor são usados, em maioria, para produção de hidrogênio, por meio da reação de reforma que ocorre no interior de tubos de aço austenítico HP. Os tubos são projetados para operar de 850 a 900°C por 110.000h, podendo variar dependendo das condições de operação do forno. Durante a operação, fenômenos termomecânicos como o envelhecimento e a fluência ocorrem nos tubos, sendo a fluência o principal mecanismo de dano, podendo gerar vazios e trincas que se propagam até a falha do material [1].

Para planejar a retirada dos tubos dos fornos de reforma a vapor, antes que falhas em serviço ocorram, existem métodos analíticos que preveem a vida útil dos tubos, porém o grande número de incertezas atreladas as condições reais de operação podem levar a uma estimativa subestimada [1]. O uso de ensaios não destrutivos é um aliado nas inspeções em paradas de fornos pois pode avaliar a integridade real dos tubos.

O ensaio não destrutivo de correntes parasitas identifica variações no campo magnético decorrente da interação de uma bobina com materiais condutores e é utilizada para caracterização de materiais e para detecção de defeitos superficiais e subsuperficiais [2]. Por isso, este método vem sendo utilizado na linha de pesquisa de aços austeníticos HP tanto para caracterização do material [3], quanto para a detecção de defeitos [4].

O objetivo deste trabalho é avaliar a detecção de defeitos em tubos de reforma a vapor utilizando a

técnica de correntes parasitas a baixas frequências de operação. Para adaptar o uso da técnica já utilizada em trabalhos anteriores [4], este trabalho utiliza um novo sistema de inspeção de correntes parasitas desenvolvido no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), que possibilita a inspeção a frequências mais baixas que o Omniscan (equipamento de bancada mais utilizado na inspeção de correntes parasitas), que aceita frequência mínima de 1kHz. Esse quesito é importante para a identificação de defeitos subsuperficiais, pois menores frequências promovem uma maior profundidade de penetração das correntes parasitas [5].

Materiais e métodos

A amostra analisada consiste em uma seção de tubo de 30cm de aço austenítico HP-NbTi, cortado em meia cana contendo um entalhe, feito por eletroerosão em sua parede interna, de 4 mm de profundidade, 40 mm de comprimento e 0,5 mm de largura. A amostra esteve em operação por 90.000h a 900-1000°C e foi previamente caracterizada correspondendo ao estado de evolução microestrutural V.

A sonda de correntes parasitas utilizada foi desenvolvida integralmente no LNDC e consiste em uma bobina absoluta (*pancake*) de fio AWG 40 de 1985 voltas, acoplada a um *yoke* com ímãs permanentes de 300mT, que faz a saturação magnética parcial da camada de óxido na superfície do tubo [3,6].

O sistema de inspeção de correntes parasitas, também desenvolvido integralmente no LNDC, é constituído de uma placa eletrônica de captação e digitalização de dados, uma fonte de alimentação DC e uma rotina programada em MATLAB® para o processamento de dados. A montagem experimental pode ser vista na Figura 1, onde a sonda de correntes parasitas é conectada a placa eletrônica e posicionada na parede externa do tubo.

A placa eletrônica faz a leitura dos sinais elétricos de tensão e corrente da bobina da sonda durante o ensaio. Através de transformada rápida de Fourier (FFT) são extraídos os valores de amplitude e fase dos sinais.

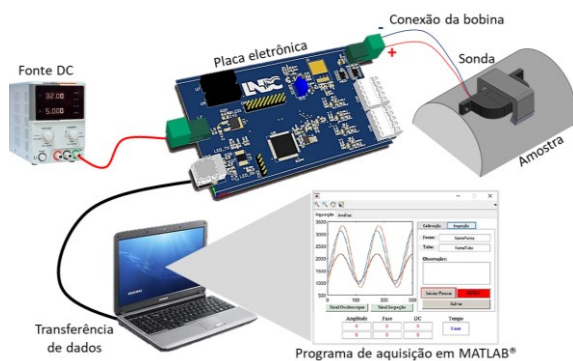


Figura 1 – Montagem experimental do ensaio mostrando a amostra, a sonda e o sistema de inspeção de correntes parasitas.

Resultados e discussão

Como resultado preliminar desta pesquisa, busca-se a seleção da frequência ideal de ensaio para a detecção do entalhe fabricado na amostra. A varredura foi feita longitudinalmente na região contendo o entalhe e a calibração do ensaio foi feita em uma região da amostra livre de defeitos. Foi escolhida a variável de amplitude de tensão do sinal elétrico da bobina como parâmetro que melhor distingue os resultados.

A Figura 2 apresenta os resultados dos sinais de diferentes frequências, onde os valores foram normalizados para fins de comparação. No gráfico de linha temos a amplitude da tensão relativa versus o número de pontos aquisitados, no qual pode-se ver as varreduras com frequências de 100, 200, 500 Hz e 1 kHz. Na altura do intervalo de pontos 15-25 é possível identificar a posição do entalhe pela representação de um vale. As frequências de 500 Hz e 1kHz apresentaram maior variação de sinal na inspeção do entalhe. Porém, os perfis dos sinais não apresentaram comportamento semelhante após o

vale identificado, isto pode ocorrer devido a amostra não possuir microestrutura homogênea.

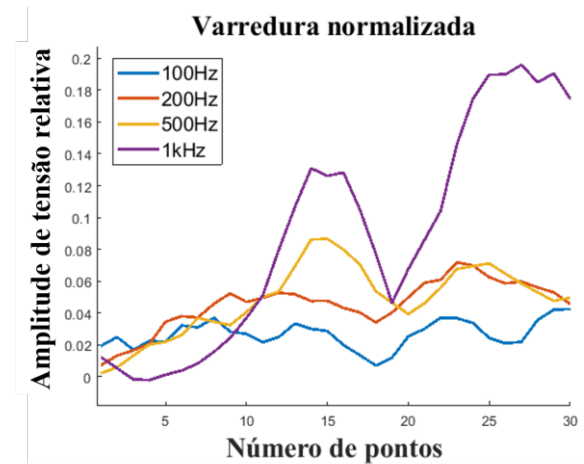


Figura 2 – Gráfico de linha: amplitude de tensão versus número de pontos da varredura.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos usando o sistema de inspeção de correntes parasitas foi mostrado que as frequências de ensaio que identificaram o entalhe foram de 500Hz e 1kHz, sendo o sinal com frequência de 1kHz mais intenso e menos ruidoso.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobrás pelas amostras cedidas e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências

- [1] I. Le May et al., *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, **66**, 233 (1996).
- [2] Iowa State University Center for Nondestructive Evaluation (CNDE), *Basic Principles of Eddy Current Inspection*. <https://www.nde-ed.org/NDETechniques/EddyCurrent/eddycurrenttest.html>. (Acessado: 10 out. 2021).
- [3] M. P. Arenas et al., *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, **127**, 98 (2018).
- [4] L. K. e Silva, *Detecção de trincas em aço do grau HP por correntes parasitas*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2018).
- [5] Iowa State University Center for Nondestructive Evaluation (CNDE), *Depth of Penetration and Current Density*. <https://www.nde-ed.org/Physics/Electricity/depthcurrentdensity.html>. (Acessado: 10 out. 2021).
- [6] J. M. A. Rebello et al., *AIP Conf. Proc.*, **1511**, 472 (2013).

Análise Preliminar do Uso da Técnica de Correntes Parasitas para Avaliação da Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304

Mauro Zampieri Louzada^{1,3*}, Clara Johanna Pacheco², Gabriela Ribeiro Pereira^{1,3}

*maurozamp@Indc.metalmat.ufrj.br, bolsista de Mestrado do CNPq.

¹Programa de Engenharia metalúrgica e de Materiais (PEMM), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

²Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, RJ.

³Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade do ensaio não destrutivo de correntes parasitas como uma nova alternativa para detecção da sensitização da estrutura de aços inoxidáveis austeníticos, visando sobrepujar as barreiras existentes para utilização *in situ* das metodologias atualmente empregadas, como a ASTM A262 e a Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciocinética (EPR). Neste estudo, uma amostra de aço AISI 304, sensitizada em laboratório, foi inspecionada com o auxílio de um equipamento de correntes parasitas e uma sonda comercial. Os resultados obtidos apresentaram uma variação significativa no ângulo de fase entre a amostra recozida e a sensitizada, indicando a possibilidade de aplicação desta técnica para avaliação da sensitização da estrutura de aços inoxidáveis austeníticos.

Palavras-chave: Sensitização, Ensaios Não Destrutivos, Correntes Parasitas, Aços Inoxidáveis, AISI 304.

Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas metálicas de grande destaque industrial, muito empregados em atividades que envolvam exposição a ambientes altamente corrosivos. Dentre as inúmeras classes de aços inoxidáveis existentes, destaca-se o aço inoxidável austenítico AISI 304, cuja composição química assegura uma elevada resistência à corrosão e excelente ductilidade e soldabilidade, associado ao seu baixo custo e disponibilidade no mercado [1].

Apesar de sua elevada resistência à corrosão, o aço AISI 304 se torna suscetível ao mecanismo de corrosão intergranular em decorrência do fenômeno de sensitização, responsável por promover alterações relacionadas à redução do teor de cromo nas regiões próximas aos contornos de grão [2].

Uma das metodologias utilizadas para o diagnóstico da sensitização deste aço é baseada na norma ASTM A262-15, que propõe a análise, via microscopia óptica, da superfície de uma amostra atacada com ácido oxálico 10% (H₂C₂O₄ . 2H₂O) [3]. Seu uso é limitado por consistir em um ensaio destrutivo e que não viabiliza a quantificação do grau de sensitização da estrutura do material.

Para sobrepujar esta restrição, utiliza-se a técnica conhecida como *Electrochemical Potentiodynamic Reactivation* (EPR), baseada na polarização do corpo de prova para avaliação de suas taxas de corrosão. Nesta metodologia, é possível realizar a

identificação e quantificação do grau de sensitização da estrutura do aço inoxidável, porém, através da realização de inspeções pontuais, dificultando a varredura de áreas superficiais extensas [4].

Considerando as limitações destas técnicas para inspeções *in situ*, o ensaio não destrutivo de correntes parasitas surge como uma possibilidade promissora, já sendo um procedimento bastante utilizado industrialmente e com possibilidade de inspecionar grandes áreas.

Visando propor uma nova alternativa de técnica para avaliação da sensitização e buscando adequar esta prática às novas demandas industriais provenientes do avanço da automatização de processos da indústria 4.0, este trabalho tem como objetivo o estudo da aplicabilidade do ensaio não destrutivo de correntes parasitas na avaliação da sensitização da estrutura de aços inoxidáveis austenítico AISI 304.

Materiais e métodos

Para produção dos corpos de prova que foram inspecionados pela técnica de correntes parasitas, cortou-se 2 amostras de uma placa de aço AISI 304, identificadas como AM1 e AM2, com dimensões de aproximadamente 80 x 90 x 15 mm cada. Realizou-se o tratamento térmico de recozimento em ambas as amostras durante o intervalo de 30 min, sob a temperatura de 1080°C e resfriamento ao ar.

Após o recozimento, direcionou-se a amostra AM2 para um novo tratamento térmico, com o objetivo de

promover a sensitização de sua estrutura. Nesta etapa, empregou-se a temperatura de 675°C durante o período de 24 horas e posterior resfriamento ao ar.

Tendo em vista a avaliação visual da sensitização do corpo de prova AM2, retirou-se uma nova amostra deste, com dimensões de 15 x 15 x 15 mm, para realização da etapa de metalografia, seguindo os procedimentos indicados pela norma ASTM A262-15 [3] para o ataque eletrolítico em ácido oxálico.

A caracterização magnética não destrutiva dos corpos de prova foi realizada com o auxílio do equipamento NORTEC 600 e uma sonda comercial ZETEC DT-4500-375, operando sob frequências de 1 a 5 kHz. Para auxiliar no sistema de aquisição de dados, um osciloscópio da marca TEKTRONIX - TDS 2022B foi acoplado ao equipamento de correntes parasitas (Figura 1). A inspeção ocorreu utilizando a metodologia de aquisição de dados ponto a ponto, atentando-se à influência dos efeitos de borda durante a inspeção.

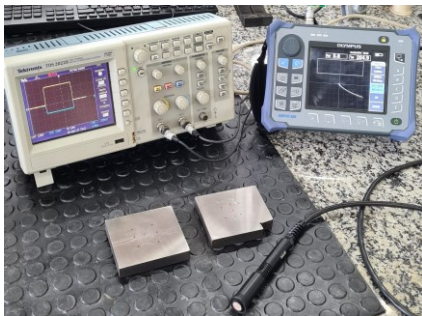


Figura 1 – Representação do sistema utilizado para realização das inspeções.

Resultados e discussão

Após a realização dos procedimentos definidos pela norma ASTM A262-15 [3], concluiu-se que o corpo de prova AM2 encontra-se na classificação “Ditch” (totalmente sensitizado), conforme apresentado na Figura 2, viabilizando seu uso para realização dos ensaios.

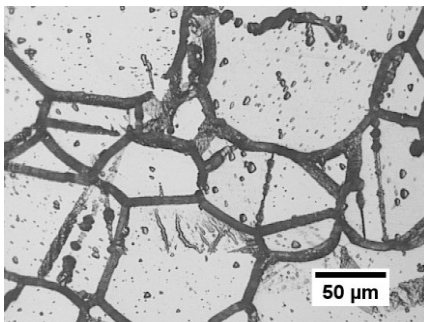


Figura 2 – Microscopia óptica da sensitização do corpo de prova AM2.

A partir dos resultados obtidos pelas inspeções com a técnica de correntes parasitas no corpo de prova recozido (AM1) e sensitizado (AM2), observou-se uma variação significativa entre as respostas do parâmetro de ângulo de fase obtidos, conforme apresentado na Figura 3 para frequência de 3kHz.

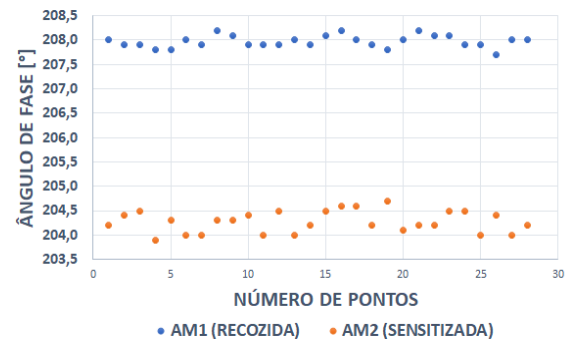


Figura 3 – Variação do ângulo de fase entre as amostras, sob frequência de 3 kHz e alimentação da sonda de 6 V.

A variação nas respostas observadas para o ângulo de fase está presente em todas as frequências de operação estudadas, porém, em diferentes intensidades e particularidades, destacando-se na frequência de 3 kHz.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos após diversas análises com alterações dos parâmetros de ensaio, comprova-se a viabilidade do ensaio não destrutivo de correntes parasitas para avaliação da sensitização da estrutura de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRJ pela estrutura fornecida, ao CNPq pelo apoio, à PROPMEC pela amostra fornecida e a todos os colegas do LNDC/COPPE/UFRJ que auxiliaram durante o desenvolvimento da pesquisa.

Referências

- [1] H. M. Carbó, Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações, Belo Horizonte (2008).
- [2] V. Gentil, Corrosão, 3 ed., LTC, Rio de Janeiro (1996).
- [3] A. A262-15, ASTM Int., 1,1 (2015).
- [4] W. L. Clarke et al., Intergranular Corros. Stainl. Alloy., 1, 99 (1978).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Superfícies e Filmes Finos

Filmes à base de HMDSO: Uma perspectiva biológica para recobrimentos hidrofóbicos

Soraya Nassar Sakalem^{1*}, Aline Vaz Pimentel¹, Camila Ferreira Gerardo¹, Renata Antoun Simão¹

*snsakalem@coppe.ufrj.br, bolsista de doutorado da FAPERJ

¹Laboratório de Superfícies e Filmes finos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Recobrimentos à base de HMDSO apresentam características hidrofóbicas, o que confere a eles uma ampla gama de aplicações. Neste trabalho, investigou-se algumas propriedades biológicas desses filmes, tais como a atividade bactericida, uma vez que esse tipo de propriedade pode ser indispensável para algumas aplicações. Os resultados obtidos sugerem que o tratamento com plasma de HMDSO conferiu uma leve atividade bactericida ao tecido, no entanto, quando o CO₂ é acrescentado ao plasma, essa propriedade torna-se ainda mais efetiva. Além disso, foi observado que o HMDSO apresentou um perfil citotóxico favorável frente as células epiteliais (HaCat).

Palavras-chave: HMDSO, citotoxicidade, bactericida, hidrofóbico.

Introdução

Recobrimentos à base de HMDSO tendem a aumentar a hidrofobicidade da superfície dos materiais nos quais eles são depositados [1]. Devido às suas propriedades hidrofóbicas, esse filme apresenta diversas aplicações, tais como sensores de umidade, camadas de proteção contra corrosão, filmes de barreira para alimentos e embalagens farmacêuticas, retardantes de chama, dentre outras [1,2].

Como dito, as aplicações desse filme são diversas, no entanto, não se sabe se suas características biológicas poderiam expandir suas aplicações ou até mesmo limitá-las. Então, diante desse questionamento, decidiu-se realizar alguns ensaios biológicos nos recobrimentos obtidos a partir de HMDSO e HMDSO com CO₂, verificando assim, sua possível aplicação como máscaras de proteção hospitalar.

Materiais e métodos

Filmes de HMDSO e HMDSO com CO₂ foram depositados em tecido pela técnica de deposição química em fase vapor (PACVD). Inicialmente foi realizado o tratamento com plasma de argônio para limpeza e ativação da superfície, e posteriormente realizou-se tratamento com plasma dos precursores em si, conforme condições descritas na Tabela 1:

Tabela 1 – Condições de deposição dos filmes

Gás precursor	Tempo (min)	Tensão de autopolarização (V)
HMDSO	40	-90
HMDO + CO ₂	40	-90

Após o tratamento à plasma, as amostras foram submetidas ao teste de molhabilidade, no qual foi utilizado um goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00.


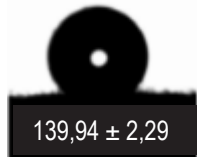
Além disso, as amostras foram submetidas a um ensaio de determinação da viabilidade microbiana em microplaca, que visa determinar se o material analisado tem capacidade de inibir o crescimento bacteriano.

Outro ensaio realizado, foi o de citotoxicidade. Nesse ensaio é avaliada a capacidade do filme de causar danos e lesões às células.

Resultados e discussão

Ambas as amostras apresentaram comportamento hidrofóbico, com ângulos de contato superiores a 120°, porém, a presença do CO₂ no plasma, apresentou maior hidrofobicidade, conforme observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Ângulo de contato com a água

Gás precursor do plasma	Ângulo de contato com a água
HMDSO	 123,66 ± 0,27
HMDO + CO ₂	 139,94 ± 2,29

Para a determinação da viabilidade microbiana em microplaca, realizou-se a incubação de bactérias gram-negativas e gram-positivas, por 24 e 48 horas e após esses períodos, avaliou-se a porcentagem de mortalidade bacteriana, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Ensaio de determinação da viabilidade microbiana em microplaca

Amostra	Escherichia coli		Staphylococcus aureus	
	% morte (24 horas)	% morte (48 horas)	% morte (24 horas)	% morte (48 horas)
Controle	0%	0%	0%	0%
HMDSO	0%	12%	0%	15%
HMDSO + CO ₂	1%	42%	0%	37%

Ao avaliar os resultados, observa-se que a presença do CO₂ no plasma de HMDSO confere ao filme maior efeito bactericida, pois apresentou um percentual superior de morte em ambos os tipos de bactérias gram-negativa (*Escherichia coli*) e gram-positiva (*Staphylococcus aureus*).

Como em 24 horas o percentual de morte de ambas bactérias permaneceu em 0%, decidiu-se levar a amostra de tecido recoberta com HMDSO e contaminado com a bactéria *Escherichia coli* para avaliar a integridade da bactéria, bem como o andamento do ensaio.

As imagens obtidas através do MEV apresentaram bactérias com morfologia íntegra e com algumas regiões apresentando produção de matriz proteica, característico de bactérias formadoras de biofilme, conforme mostrado na Figura 1.

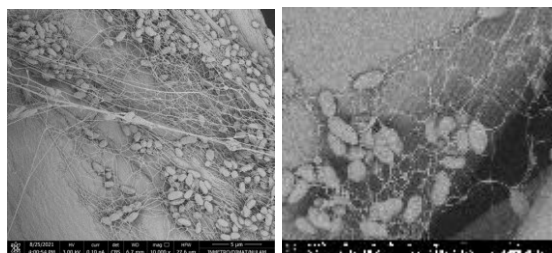


Figura 1 – Imagens de MEV do tecido de HMDSO apresentando formação de matriz proteica produzida pelas bactérias do tipo *Escherichia coli* após 24 horas de ensaio.

Já nos testes de citotoxicidade células epiteliais (HaCaT) foram expostas ao filme de HMDSO, que foi diluído em 6 concentrações diferentes: 125µg/mL, 62,5µg/mL, 31,25µg/mL, 15,62µg/mL, 7,81µg/mL e 3,90 µg/mL e posteriormente foi realizada a avaliação da viabilidade celular, conforme mostrado na Figura 2.

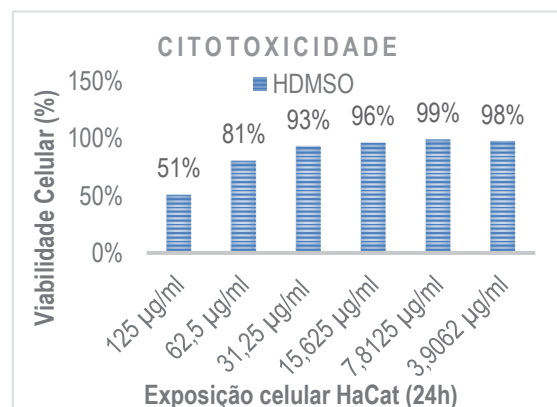


Figura 2 – Viabilidade celular em HMDSO em diferentes concentrações.

Os resultados do ensaio de citotoxicidade indicam que o HMDSO apresentou um perfil moderadamente tóxico na concentração de 125 µg/mL, com viabilidade celular de 51%, e um perfil levemente tóxico na concentração de 62,5µg/mL com viabilidade celular de 81%, enquanto nas demais concentrações foram observados perfis não tóxicos (>90%), apresentando viabilidade celular de 93%, 96%, 99% e 98%, respectivamente.

Conclusões

A presença do CO₂ no filme aperfeiçoou suas propriedades hidrofóbicas, bem como bactericidas. Verificou-se que, dependendo da concentração, o filme de HMDSO se mostra levemente tóxico para a célula estudada, no entanto ainda é preciso realizar o teste de citotoxicidade para o filme de HMDSO com CO₂, para maiores esclarecimentos acerca da aplicabilidade deles como máscara de proteção hospitalar.

Agradecimentos

Agradecemos ao laboratório BIOFAR, no CCS pela estrutura para a realização dos bioensaios, ao INMETRO, pelas imagens de MEV, e à FAPERJ pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] M. D. F. Albuquerque et al., Thin Solid Films, 564, 73 (2014).
- [2] F. Hilt et al., Appl. Mater. Interfaces, 8, 12422 (2016)

Revestimento ideal para ímãs permanentes de Sm-Co

Tainara Coutinho de Carvalho^{1,2*}, Vitoria Maria Tupinamba Souza Barthem², Renata Antoun Simão¹

*tainara@coppe.ufrj.br, bolsista de doutorado da CAPES

¹Laboratório de Superfícies, Filmes Finos e Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Nanomateriais Magnéticos, IF-UFRJ, CP 68528, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Indispensáveis na fabricação de produtos como, geradores e motores de alta eficiência, os ímãs permanentes de alta performance desempenham um importante papel em diversos ramos da indústria. Neste trabalho, filmes finos de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ foram depositados em substrato de Si (1 0 0) com objetivo de proteger os ímãs permanentes de alta performance contra a oxidação e, concomitantemente, aumentar a coercividade da bicamada formada. Os resultados de difração de raios X (DRX) indicam que a temperatura de cristalização dos filmes de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ é de 873K. Neste caso, o loop de histerese mostra um valor de coercividade de cerca de 4 T, cerca de duas vezes maior que os valores de coercividade relatados na literatura.

Palavras-chave: $(Gd_{1-x}Sm_x)-Co$, compostos intermetálicos, coercividade.

Introdução

Utilizados sobretudo no setor automobilístico e aeroespacial, as ligas de Sm-Co são responsáveis por suprir a demanda por ímãs de alta performance capazes de operar a temperaturas de trabalho mais elevadas e, que apresentam, concomitantemente, altos valores de produto energético [1].

Nos ímãs de Sm-Co, no entanto, os altos valores de coercividade podem ser significativamente reduzidos na presença de defeitos (regiões oxidadas). Neste caso, os defeitos, mesmo da ordem de alguns nanômetros são responsáveis pela nucleação e propagação da inversão da magnetização induzida por um campo magnético reverso.

Assim, tendo em vista o contexto narrado acima, a proposta deste trabalho consiste na deposição de uma camada protetora sobre o filme de SmCo, que terá a dupla função de impedir a oxidação da superfície e dificultar a inversão da magnetização.

O material selecionado para a camada de proteção é a liga intermetálica $GdCo_5$. Nesse caso, devido sua forte interação ferrimagnética, quando a liga de $GdCo_5$ for depositada sobre o filme de Sm-Co, os momentos do Co em ambas camadas se acoplam paralelamente, ao mesmo tempo, que ficarão fortemente acoplados antiparalelamente ao momento do Gd. Este processo acarretará num aumento no valor de coercividade do ímã de Sm-Co recoberto. Para aumentar a magnetização do $GdCo_5$ são adicionados 0.2% de Sm no sítio de Gd.

Materiais e métodos

Filmes com estequiometria de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ e espessura de 50 nm, foram depositados, por magnetron sputtering, em substrato de Si (1 0 0) com camada de aderência de Ta, depositada à temperatura ambiente. Os depósitos das camadas de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ foram feitos em diferentes temperaturas: 573 K, 773 K e 873 K.

O depósito da bicamada também foi testado. Para tanto, o filme de $SmCo_7$ foi depositado com uma camada de proteção de Ta com 7 nm e posteriormente foi submetido a tratamento térmico à 873 K por 30 min. Após o tratamento térmico, uma camada protetora de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ foi depositada à 573 K.

Para prevenir a oxidação dos filmes de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ uma camada de 15nm de Ta foi depositada em todas as amostras. Os depósitos foram igualmente feitos com pressão de base de 10^{-7} mTorr, pressão de trabalho 5 mTorr e fluxo de argônio de 38 sccm.

Resultados e discussão

A Figura 1(a) mostra o resultado de DRX da amostra de $(Gd_{0.8}, Sm_{0.2})Co_5$ depositado a 573 K. No difratograma não é possível associar os picos presentes com os picos da estrutura $CaCu_5$, o que indica que a temperatura de 573 K durante a co-deposição não foi suficiente para promover a cristalização da fase.

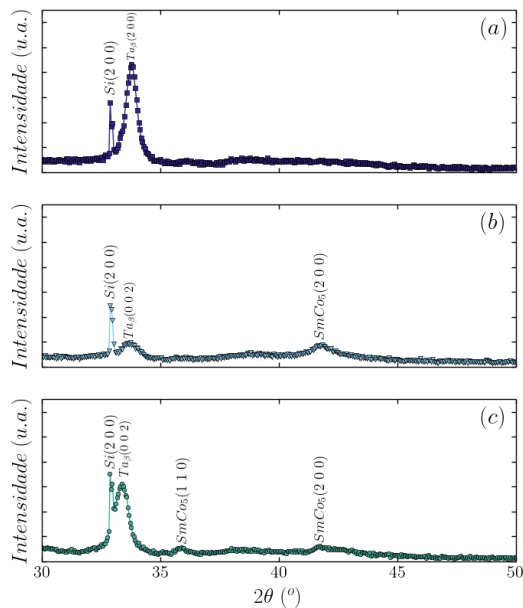


Figura 1 – Difratoograma dos filmes de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ depositados à: (a) 573 K, (b) 773 K e (c) 873 K.

Por outro lado, as Figuras 1 (b) e (c) mostram os DRX dos filmes depositados à 773 K e 873 K, respectivamente, onde é possível observar picos que podem ser associados a fase com estrutura $CaCu_5$ com picos nas posições cristalográficas (1 1 0) e (2 0 0). Embora a estrutura da fase $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ não esteja catalogada no banco de dados, estudos preliminares atribuem a formação da fase $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ a tal estrutura [2].

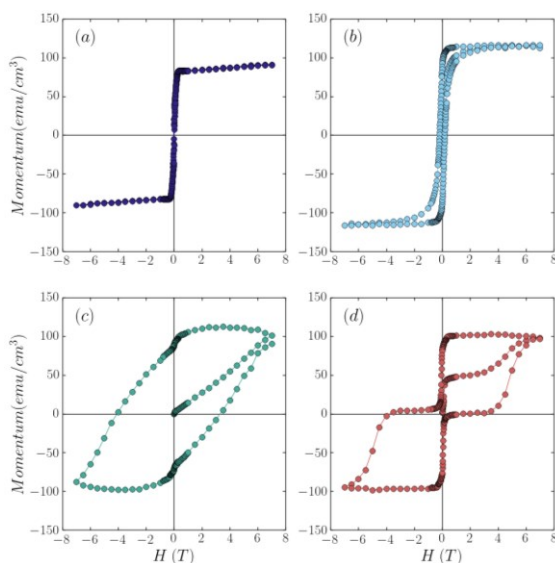


Figura 2 – MvsH dos filmes de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$, (a) 573 K, (b) 773 K e (c) 873 K (d) e da bicamada

A histerese da Figura 2(a), do filme de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ depositado a 573 K, apresenta um comportamento de um magneto mole, o que está de acordo com o sugerido no DRX que indica a formação da fase $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ amorfa. Por outro lado, a histerese da Figura 2(b), referente ao filme de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ depositado à 773 K, apresenta um valor de coercividade de 0.2 T. Enquanto que, a histerese da Figura 2(c), referente ao filme de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ depositado a 873 K, o valor da coercividade é de 3.8 T. Estes resultados corroboram com as análises de DRX, onde é possível identificar a presença de picos que podem ser relacionados à estrutura $CaCu_5$. No caso da Figura 2(c) a alta coercividade apresentada na curva de histerese sugere que a cristalização da fase de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$, neste caso, ocorreu de maneira mais significativa.

Na Figura 2 (d) é apresentada a histerese da bicamada $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ e $SmCo_7$, separadas por uma camada de 7nm Ta. Neste caso, é possível observar que não houve acoplamento magnético entre as duas camadas.

Conclusões

O valor de coercividade encontrado de $(Gd_{0.8},Sm_{0.2})Co_5$ depositada a 873 K (3.8 T) é significativamente superior aos relatados na literatura para o $GdCo_5$ (~ 2 T). Neste caso, considera-se a hipótese que alguns átomos de Sm podem estar atuando como impurezas nos contornos da fase principal induzindo assim um mecanismo de *pinning* na liga. Este aumento, no entanto, só pode ser observado na codeposição com temperatura de 873 K. Portanto, esta condição de depósito foi considerada ideal. Neste caso, acredita-se que a temperatura de 873 K foi capaz de favorecer a cristalização sem o crescimento acentuado dos grãos ocasionaram. A presença do Sm na liga mostrou-se fundamental tanto para aumentar a magnetização como para o aumento da coercividade da liga.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

Referências

[1] S. Liu, Chin. Phys. B **28**, 017501 (2019)
 [2] Q. Zhu et al., Journal of Rare Earths **31**, 415 (2013)

Caracterização de superfícies por Microscopia de Força Lateral usando a igualdade de Jarzynski

Yasmin Watanabe^{1*}, Rodrigo Capaz², Renata Simão¹

**ywatanabe@coppe.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq*

¹*Laboratório de Engenharia de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

²*Instituto de Física, UFRJ, CP 68528, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

A Igualdade de Jarzynski é um resultado inovador da mecânica estatística que nos permite obter a diferença de energia livre entre dois estados de um sistema por meio do trabalho realizado em processos fora do equilíbrio. Este trabalho busca aplicar a igualdade de Jarzynski para mapear a energia potencial de uma superfície, fazendo uso de dados obtidos por microscopia de força lateral (MFL). Para isso, foi construído um modelo de simulação para representar está técnica e verificou-se que a variação de parâmetros como velocidade de varredura, temperatura e energia de interação entre a ponta e a amostra resulta na presença de diferentes regimes de atrito. Por fim, concluiu-se que a aplicabilidade da igualdade de Jarzynski está atrelada aos regimes de atrito observados e, por consequência, aos parâmetros de varredura utilizados.

Palavras-chave: Jarzynski, microscopia de força lateral, termolubricidade, atrito.

Introdução

O surgimento da microscopia de força atômica (AFM) viabilizou a investigação do atrito na nanoescala, com o modo de operação conhecido como microscopia de força lateral (MFL). Apesar dos progressos na área, essa técnica ainda apresenta algumas barreiras no que diz respeito à obtenção de medidas com resolução atômica, entre elas o fenômeno de *stick-slip* que ocorre durante a varredura [1]. Entretanto, estudos mais atuais mostraram que, com o controle de certas variáveis do MFL, o regime *stick-slip* pode ser suprimido, dando origem a novos fenômenos como a termolubricidade [2].

Paralelamente, no campo da mecânica estatística, um resultado relativamente recente mostrou que é possível estimar a variação de energia livre entre dois estados de um sistema por meio do trabalho realizado em condições fora do equilíbrio. Essa relação, conhecida como a igualdade de Jarzynski [3] (equação 1), é consideravelmente simples e versátil, pois seu resultado independe da trajetória e da taxa de perturbação exercida sobre o sistema.

$$\langle e^{-W/kT} \rangle = e^{-\Delta F/kT} \quad (1)$$

onde k = constante de Boltzmann, T = temperatura e ΔF = variação de energia livre.

Sendo assim, a proposta deste trabalho é verificar a validade da igualdade de Jarzynski quando aplicada à técnica de microscopia de força lateral, visando a obtenção de informações a respeito da energia potencial da superfície analisada.

Metodologia

O desenvolvimento deste trabalho segue as etapas descritas no diagrama da Figura 1:

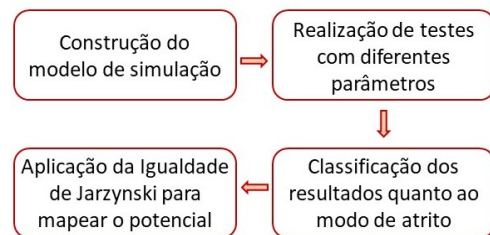


Figura 1 – Representação esquemática das etapas do trabalho.

O modelo de simulação foi construído pelos autores em linguagem de programação C, e faz uso do modelo de Prandtl-Tomlinson para representar o processo de varredura. Neste modelo a ponta do microscópio é descrita como um elemento elástico que interage com a superfície por meio de um potencial periódico [4]. Durante a realização de testes, foram variados os parâmetros de velocidade de varredura, temperatura e energia de interação entre a ponta e a amostra. Os resultados obtidos foram classificados de acordo com o regime de atrito observado. Tal procedimento deve-se ao resultado apresentado no trabalho de Pellegrini e colaboradores [5], que discutem a relação entre o regime de termolubricidade e a aplicabilidade da igualdade de Jarzynski.

Por fim, a igualdade de Jarzynski foi utilizada para mapear a diferença de energia livre entre dois

mínimos de potencial da superfície, fazendo uso dos resultados obtidos na simulação. Em sequência, forem feitas algumas considerações a respeito das condições necessárias para que a igualdade seja satisfeita nos diferentes regimes de atrito observados.

Resultados e discussão

Com a variação de parâmetros realizada foi possível observar a presença dos dois principais regimes de atrito descritos na literatura: *stick-slip* e termolubricidade. Um exemplo do mapa de força obtido para cada um desses casos encontra-se na Figura 2:

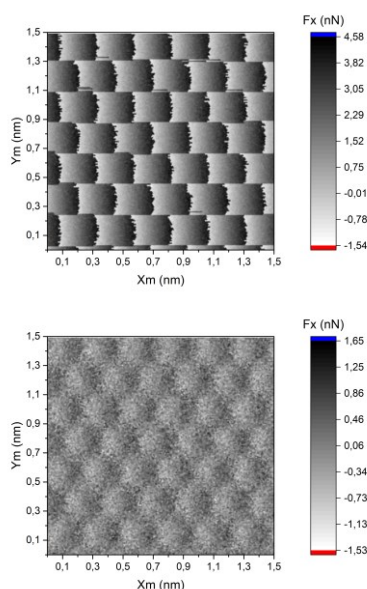


Figura 2 – Mapas de força lateral calculados para os casos que se encontram no regime *stick-slip* (acima) e de termolubricidade (abaixo).

Como é possível observar, o regime *stick-slip* é marcado pela presença de descontinuidades nos valores de força lateral medidos, que representam os momentos em que a ponta salta de uma posição para outra. Em contraste, no regime de termolubricidade, a ponta se move de maneira contínua pela superfície, o que resulta em menores valores de força lateral.

Com a construção e validação do modelo de simulação em diferentes condições de varredura, foram calculados os valores de trabalho associados com a movimentação da ponta do microscópio entre dois mínimos de potencial. Esses valores foram utilizados para calcular a diferença de energia livre ao longo do trajeto e o resultado para o caso do regime de termolubricidade é mostrado na Figura 3.

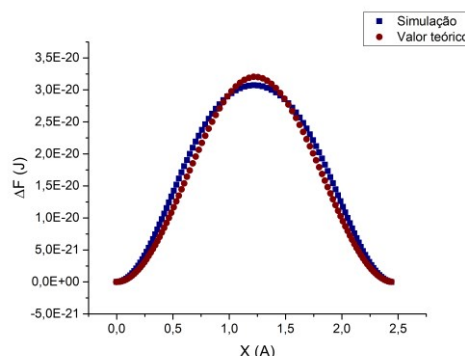


Figura 3 – Curva de energia obtida por meio dos resultados da simulação (azul) em comparação com os valores teóricos esperados (vermelho).

Nota-se que, para esse caso, os valores calculados com os dados da simulação encontram-se muito próximos aos valores teóricos esperados para a superfície em questão. Esse resultado é um importante indicador de que a igualdade de Jarzynski pode ser utilizada como ferramenta para determinar o potencial de uma superfície partindo de dados de MFL.

Para os casos que se encontram fora do regime de termolubricidade, como no modo *stick-slip*, esse método apresenta algumas limitações, associadas à movimentação descontínua da ponta ao longo da varredura. Sendo assim, torna-se necessário a realização de mais estudos para determinar como a igualdade de Jarzynski poderia ser aplicada de forma eficiente em tais casos.

Conclusões

Primeiramente, foi possível construir um modelo que represente o processo de varredura por microscopia de força lateral de forma satisfatória e com a variação dos parâmetros de simulação foram observados diferentes regimes de atrito. Em relação à aplicabilidade da igualdade de Jarzynski, as curvas de energia obtidas para o caso de termolubricidade se mostraram em concordância com os valores teóricos, mostrando que essa é uma técnica promissora para a determinação da energia potencial de superfícies.

Agradecimentos

A autora agradece ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] C. M. Almeida et al., Sci. Rep. **6**, 31569 (2016).
- [2] S. Kyrlov et al., Phys. Rev. E **71**, 065101 (2005).
- [3] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- [4] H. Holscher et al., Phys. Rev. B **57**, 4 (1998).
- [5] F. Pellegrini et al., Phys. Rev. B **99**, 075428 (2019).

Avaliação da higroscopicidade de micropartículas de marfim vegetal revestidas por filmes à base da mistura dos óleos de silicone e copaíba aplicados por plasma frio

Yuri Ferreira da Silva^{1*}, Anderson Thiago Vasconcelos Veiga¹, Renata Nunes Oliveira², Giana Almeida Perré³, Patrick Perré⁴, Renata Antoun Simão¹

*yuri@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq

¹Laboratório de Engenharia de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Sistemas Particulados, DEQ-UFRJ, Km 7, BR 475, 23890-000, Seropédica, RJ

³Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement, Université Paris-Saclay, AgroParisTech, UMR SayFood, 91300, Massy, França

⁴Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux, Université Paris-Saclay, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie, 3 rue des Rouges Terres, 51110, Pomacle, França

Resumo

Apesar do baixo custo e durabilidade, os microlásticos empregados em produtos de cuidado pessoal oferecem riscos ambientais, o que tem motivado a busca por alternativas sustentáveis tais como o endosperma das sementes de marfim vegetal. Contudo, a higroscopicidade deste material o torna susceptível à degradação por micro-organismos. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de filmes aplicados por plasma frio sobre a higroscopicidade das micropartículas de marfim vegetal. A caracterização pelas técnicas de sorção dinâmica de vapor, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica permitiu observar que os filmes promovem uma redução da higroscopicidade das amostras relacionada ao recobrimento uniforme dos poros do material além de diminuir a rugosidade, associada à disponibilidade de sítios hidrofílicos na superfície.

Palavras-chave: marfim vegetal, plasma frio, DVS, microlásticos.

Introdução

O baixo custo e durabilidade das micropartículas abrasivas baseadas em polímeros sintéticos as tornaram populares como aditivos em produtos de cuidado pessoal, tais como loções, esfoliantes e cosméticos [1]. No entanto, estas partículas com diâmetro inferior a 5 mm oferecem riscos ambientais, o que motivou diversas restrições a seu uso em países como Estados Unidos, Inglaterra e França, por exemplo [2].

Após o uso doméstico, parte deste material não é retida nas estações de tratamento de esgoto, alcançando corpos de água adjacentes. As partículas suspensas são ingeridas por organismos aquáticos e conseqüentemente oferecem riscos à saúde humana, após alcançar níveis tróficos superiores da cadeia alimentar. Além disso, suas superfícies porosas e irregulares podem acumular compostos tóxicos e metais pesados, também nocivos à fauna aquática [1].

Neste contexto, micropartículas de marfim vegetal têm sido comercializadas como uma alternativa sustentável aos microlásticos [3]. Este material, insolúvel em água e biodegradável, é obtido a partir do endosperma de sementes de palmeiras nativas da Amazônia, do gênero *Phytelephas* [4]. Contudo, sua composição química baseada em manana,

polissacarídeo similar à celulose, o torna higroscópico e, conseqüentemente, susceptível à degradação por micro-organismos, limitando sua durabilidade [5].

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de filmes aplicados por plasma frio sobre a higroscopicidade das micropartículas de marfim vegetal. Para este fim, foi utilizada a técnica de sorção dinâmica de vapor (DVS), na qual as amostras são expostas a diferentes níveis de umidade relativa enquanto variações em massa são registradas por uma microbalança. Além disso, a morfologia das superfícies foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

Materiais e métodos

Para a obtenção das micropartículas, fragmentos de marfim vegetal foram moídos em um liquidificador industrial contendo água destilada (Figura 1).



Figura 1 – Sementes de marfim vegetal (esquerda), liquidificador industrial (centro) e micropartículas após peneiramento (direita).

Após a moagem, o material foi aquecido em estufa a 50 °C por 24 h e peneirado a fim de obter partículas entre 125 e 250 µm de diâmetro. Para a produção dos revestimentos, 400 mg de micropartículas foram imersos em uma mistura (1:1) de óleo de silicone e óleo de copaíba, a qual foi exposta a um jato de plasma frio (PlasmaPen™, PVA TePla America) por 30 s a 1,5 cm de distância. Após o tratamento, as partículas foram lavadas com água destilada e filtradas à vácuo. Em seguida, o material foi submetido a um banho ultrassônico em água destilada por 15 min e aquecidas em estufa por 20 min a 50 °C. Por fim, as amostras foram armazenadas em dessecador com sílica gel por pelo menos 24 h anteriormente à caracterização, realizada por DVS (DVS-HT, Surface Measurement Systems), AFM (Alpha 300 R, Witec) e MEV (FEI Quanta 200).

Resultados e discussão

Os resultados de DVS, MEV e AFM são apresentados na Figura 2.

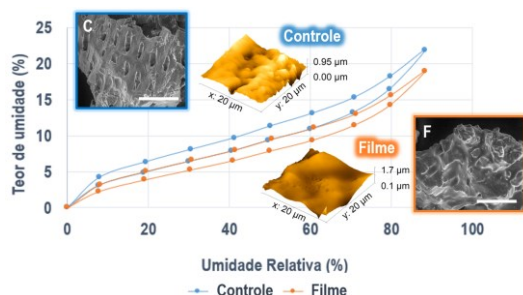


Figura 2 – Isotermas de sorção de umidade para amostras controle (C) e filme (F). Inserções: Imagens de MEV (escala = 100 µm) e AFM (Topografia, 20 x 20 µm²).

As partículas de marfim vegetal apresentaram isotermas de sorção de umidade com formato sigmoidal. Estas curvas, classificadas como Tipo II, são similares às observadas para outros grãos [6], alimentos com alto teor de amido [6] e materiais lignocelulósicos [7]. Além de demonstrar a higroscopicidade do material, este tipo de isoterma evidencia três mecanismos de adsorção de moléculas de água: a formação de monocamadas fortemente ligadas aos sítios hidrofílicos (-OH) disponíveis na estrutura, formação de multicamadas com interações menos intensas e condensação capilar, onde a água encontra-se fracamente ligada [6,7].

Como o marfim vegetal é composto principalmente por manana [4,5], um polissacarídeo abundante em grupos hidroxila, a formação de monocamadas é favorecida. Além disso, a estrutura microporosa observada na imagem de MEV pode estar associada

ao mecanismo de condensação capilar a níveis de umidade relativa elevados. A imagem de AFM, por sua vez, demonstra a rugosidade da superfície que também pode estar relacionada à disponibilidade dos sítios hidrofílicos.

Com a aplicação dos revestimentos, é possível observar isotermas de formato similar, no entanto, para os mesmos níveis de umidade relativa, as partículas apresentam teores de umidade inferiores. Esta redução na higroscopicidade indica que os filmes atuam como uma barreira à difusão de moléculas de água, visto que recobrem as partículas e seus poros de forma uniforme, conforme ilustrado na imagem de MEV. Além disso, a diminuição na rugosidade da superfície demonstrada por AFM indica uma menor quantidade de sítios hidrofílicos disponíveis para interação com as moléculas de água reduzindo a formação de monocamadas. Apesar da redução significativa na higroscopicidade, ainda é necessário otimizar a proporção dos precursores e o tempo de tratamento a plasma frio a fim de obter filmes mais eficientes como barreira à difusão do vapor de água.

Conclusões

Os filmes à base dos óleos de silicone e copaíba aplicados por plasma frio reduzem a higroscopicidade das micropartículas de marfim vegetal. Este resultado está associado ao recobrimento uniforme dos poros do material, indicando que os filmes atuam como barreira à difusão das moléculas de água. Além disso, a superfície dos filmes, de menor rugosidade, indica uma disponibilidade reduzida de sítios hidrofílicos.

Agradecimentos

Agradecemos ao apoio financeiro da CAPES e do CNPq e ao apoio técnico e infraestrutural dos laboratórios LGPM (CentraleSupélec) e INRAE (AgroParisTech).

Referências

- [1] C. Guerranti et al., *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **68**, 75 (2019).
- [2] E. Kentin e H. Kaarto, *Rev. Eur. Comp. Int. Environ. Law*, **27**, 254 (2018).
- [3] Composition Materials Co., *Tagua white scrub* (2020). <https://compomat.com/natural-white-grit-powder/>. (Acessado: 5 out. 2021).
- [4] Y. Chu et al., *Sci. Rep.*, **5**, 1 (2015).
- [5] Y. Ferreira da Silva et al., *Plasma Process. Polym.*, **17**, 2000035 (2020).
- [6] S. Arslan-Tontul, *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, **57**, 543 (2021).
- [7] G. Almeida et al., *J. Build. Eng.*, **19**, 320 (2018).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Materiais Poliméricos

Avaliação do gradiente de propriedade em PVDF por meio de análise térmica

Josefa Nágila Cabral de Souza^{1*}, Marysilvia Ferreira da Costa¹

*nagilacabral@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado do CNPq

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O PVDF é um polímero amplamente utilizado como barreira de pressão em linhas flexíveis. Sua função é evitar a migração dos fluidos transportados para camadas mais externas. Visto que o PVDF pode ser sensível a compostos nitrogenados, neste trabalho, um fluido padrão modificado com solventes dessa natureza, foi utilizado para envelhecer amostras do polímero expondo apenas uma de suas faces ao meio de envelhecimento. O efeito da difusão sobre a microestrutura e propriedades do polímero com o tempo de envelhecimento foi avaliado e verificou-se considerável variação da massa e formação de gradiente de propriedades ao longo da espessura das amostras.

Palavras-chave: barreira de pressão, PVDF, envelhecimento, gradiente de propriedades

Introdução

A barreira de pressão em linhas flexíveis é composta por uma camada polimérica e tem por função assegurar o confinamento dos fluidos e gases transportados, evitando que eles migrem para camadas mais externas, conferindo estanqueidade ao duto.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico fluorado e semicristalino. A combinação entre boas propriedades mecânicas, inércia química, assim como estabilidade apresentadas por esse polímero [1] o tornam um excelente material para a utilização nas linhas flexíveis. O PVDF apresenta polimorfismo, sendo a conformação α a fase de maior interesse para a composição da barreira de pressão onde alta pressão, acima de 34,5 MPa, e altas temperaturas, em torno de 130°C, estão envolvidas [2].

Materiais e métodos

Nesse trabalho foi usado um *grade* de PVDF comercialmente conhecido como Solef ® 60512, fabricado e comercializado por Solvay. Esse *grade* é largamente indicado para aplicações *offshore*.

Para constituir o meio de envelhecimento foi empregado uma mistura de solventes orgânicos baseada em [3], norma desenvolvida com o objetivo de qualificar materiais poliméricos empregados na Indústria de Óleo e Gás. De acordo com a norma, fluidos modelos foram desenvolvidos com base no parâmetro de solubilidade (δ) de um óleo cru *brent*, de modo que as formulações apresentassem um valor δ próximo ao do petróleo. Tendo em vista que o PVDF pode se mostrar sensível à presença de fluidos nitrogenados, para estudar o polímero nesse

meio, foram acrescentados à mistura-base dois componentes dessa natureza, a piridina e a anilina. Desse ponto em diante essa mistura será identificada como Norsok modificado.

As amostras foram imersas no fluido de maneira que apenas uma de suas faces ficasse exposta diretamente a mistura, sob uma temperatura de 120°C por até 100 dias. Após o envelhecimento, as amostras foram pesadas, para o acompanhamento da variação de massa, e seccionadas em 3 regiões R1, R2 e R3 ao longo da espessura, da mais externa para a mais interna. Cada região foi submetida a análise térmica de DSC para o monitoramento das mudanças microestruturais.

Resultados e discussão

A variação de massa é um indicativo da interação química entre polímero e fluido de envelhecimento. O ganho de massa elevado indica que polímero e fluido têm boa afinidade química entre si. A Tabela 1 mostra o comportamento da variação de massa ao longo do tempo de envelhecimento.

Comparando o efeito do ganho de massa do PVDF quando em contato com o Norsok modificado com outros fluidos já estudados na literatura [4–6] percebe-se que o Norsok modificado apresenta boa interação química com o PVDF, pois promoveu um ganho de massa relativamente elevado para esse polímero, superior a 4%.

Esse comportamento foi atribuído a presença dos fluidos nitrogenados na composição da mistura, pois eles são os que apresentam coeficiente de solubilidade mais próximos ao do polímero, 23,2 Mpa^{1/2}, 19 Mpa^{1/2} e 19,4 Mpa^{1/2}, respectivamente para o PVDF e os fluidos piridina e anilina [7].

Tabela 1 – Variação de massa em função do tempo.

Tempo (dias)	Variação de Massa (%)
7	2,49
31	4,84
60	4,48
100	4,31

Na Figura 1 estão dispostas as curvas para o primeiro aquecimento no DSC e pode-se verificar que ocorreram profundas mudanças tanto na microestrutura quanto na temperatura de fusão da porção cristalina do polímero. O ponto de fusão que para a amostra virgem se situava em torno de 173°C correspondente a uma predominância da conformação α [8], foi deslocado para valores acima de 184°C, claramente indicando que houve uma transição de conformações cristalinas. Dado que, embora a nova temperatura de fusão se assemelha ao valor reportado para a conformação γ [9], na metodologia não foi aplicada nenhuma rota conhecida que levasse a obtenção dessa conformação, o que sugere que β é a nova microestrutura presente [10].

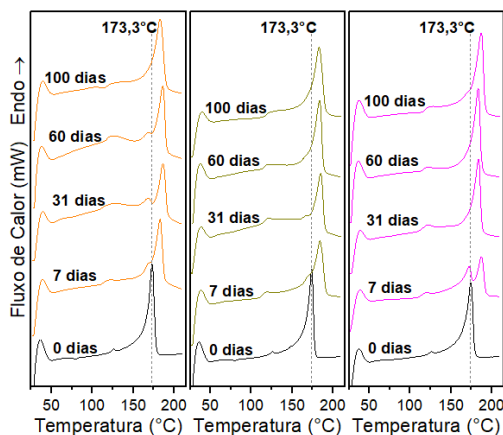


Figura 1 – Curvas de DSC para o 1º aquecimento (a) R1 (b) R2 e (c) R3.

Outro fenômeno observado foi o desenvolvimento de um gradiente de cristalinidade na espessura da amostra, que ao final dos 100 dias de envelhecimento foi de 45% para a referência, para aproximadamente 61, 63 e 67% para as regiões R1, R2 e R3, respectivamente, acarretando uma heterogeneidade nas propriedades e no comportamento do PVDF. Esse efeito foi atribuído a atuação do fluido sobre o polímero, visto que outros autores também se depararam com esse aumento na cristalinidade após o envelhecimento [4,11].

Para a segunda corrida de aquecimento realizada foi verificado que as mudanças nas curvas se mantiveram, o que indica que as alterações provocadas pelo Norsok modificado são permanentes e não podem ser recuperadas apenas por meio de tratamento térmico.

Conclusões

Uma quantidade considerável de fluido se difunde para interior do PVDF considerando a estabilidade química desse polímero. Esse fluido tem um profundo efeito sobre sua microestrutura, evidenciado pelas análises de DSC que detalharam as mudanças progressivas sofridas pelo polímero ao longo do tempo de envelhecimento e da região da amostra analisada, evidenciando a existência de um gradiente de propriedade ao longo da espessura do material e que pode impactar no seu desempenho como barreira de pressão. Destaca-se também que independente das novas conformações cristalinas presentes após o envelhecimento, elas podem trazer prejuízos a aplicação do PVDF em barreiras de pressão, uma vez que essas conformações contam com propriedades distintas das apresentadas pela fase α , tida como a ideal para a função.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro fornecido.

Referências

- [1] S. Ebnesajjad, *Fluoroplastics - Volume 1*, 1a., William Andrew, NY (2002).
- [2] API, API 17TR1 - Evaluation Standard for Internal Pressure Sheath Polymers for High Temperature Flexible Pipes, (2003).
- [3] Norwegian Technology Centre, NORSOK STANDARD: Qualification of non-metallic sealing materials and manufacturers (M- 170), (2001).
- [4] A. J. de J. Silva et al., *J. Mater. Sci.*, **51**, 9074 (2016).
- [5] G. L. de Oliveira, *Quimiomecânica de PVDF: Indentação Instrumentada e Carregamento Cíclico*, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2014).
- [6] P. Izák et al., *J. Memb. Sci.*, **296**, 131 (2007).
- [7] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*, 2a., Taylor & Francis, BR (2007).
- [8] M. Neidhöfer et al., *Polymer (Guildf.)*, **45**, 1679 (2004).
- [9] R. Gregorio e M. Cestari, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **32**, 859 (1994).
- [10] B. E. El Mohajir e N. Heymans, *Polymer (Guildf.)*, **42**, 7017 (2001).
- [11] D. Yang et al., *J. Memb. Sci.*, **409–410**, 302 (2012).

Characterization of polyvinylidene fluoride permanent strain as a function of relaxation time

Bianca Bastos dos Santos^{1*}, Iلسon Paranhos Pasqualino², Marysilvia Ferreira da Costa¹

*bianca@metalmat.ufrj.br, doctoral scholarship holder (CNPq)

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Tecnologia Submarina, PENO-COPPE-UFRJ, CP 68508, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

Abstract

Polyvinylidene fluoride is a semicrystalline polymer used in flexible pipes for oil and gas exploration. The mechanical behavior of these materials used in structural applications must be well understood and characterized. This paper reports the study of the effect of stress relaxation in the permanent strain of PVDF. Loading-relaxation-unloading-recovery tests were performed for a 0.06 target strain and different relaxation times. The permanent strain increased quickly with the relaxation time, tending towards a maximum value. These results revealed a time dependence in the PVDF permanent strain.

Keywords: polyvinylidene fluoride, stress relaxation, permanent strain.

Introduction

Polyvinylidene fluoride is a semicrystalline engineering polymer used in flexible pipes for oil and gas exploration [1,2]. Polymers exhibit different mechanical responses depending on the load environment, such as viscoelasticity, stress relaxation, yielding, etc., that can be considered when modeling its deformation behavior. Some tests were developed in the attempt to separate these responses in the development of constitutive models that can reproduce these behaviors.

Brusselle-Dupend [3] characterized the beginning of the viscoplastic behavior of polypropylene using loading-unloading-recovery tests with increasing target strains until a permanent strain could be measured. This method was reproduced by Gonçalez [1] in the characterization of the PVDF behavior to Holmes model [4] for semicrystalline polymers. Gonçalez [1] experimented with strain from 0.020 to 0.096 at 25°C, and the permanent strain was measured for strains from 0.06.

Kichenin [5] proposed a 3-step test as a single experiment to calibrate the constants to his model for polymer materials. In this experiment, the specimen is loaded with a fixed strain rate until a target strain. The strain is maintained until the stress stabilizes and the material is carefully removed from the equipment to measure the natural strain recovery. They found the same stress by the end of the stress relaxation step and the same permanent strain by the end of geometrical recovery for different strain rates.

The structural modifications promoted by the stress relaxation of PVDF were studied by Contreras et al. [2] that verified an increase of the constricted amorphous phase at the expense of its crystalline

phase. The free amorphous phase remained the same portion. These results suggest that the permanent strain for PVDF may be different in these two experiments.

This work evaluates the permanent strain of PVDF using an alternative experimental procedure to characterize the viscoplastic behavior of this polymer. This step is part of a broader mechanical characterization experimental campaign aiming to construct a constitutive model that can better predict the materials unloading behavior.

Materials and methods

The PVDF used is an oil and gas grade received as pellets and molded by compression molding into ASTM D638 type I geometry specimens [6].

To study and characterize the yield behavior of the PVDF, the 3-step experiment developed by Kichenin [5] was adapted to capture the effect of the relaxation time: the specimens were loaded up to 0.06 strain, where the strain is held for different periods: 0h, 0.5h, 6h, and 8h. After the desired time, the specimens were unloaded to 0N stress, and the grips were opened to ensure no interference of the machine in the strain recovery step.

The experiment was performed at 25°C with a universal test machine ZwickRoell Kappa Multistation using a $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ strain rate in the loading and unloading step. The longitudinal strain was measured by an optical extensometer.

Results and discussion

Figure 1 shows the stress-strain response of PVDF for the minimum (no relaxation) and maximum (8

hours) relaxation times applied. The permanent strain by the end of the test is highlighted in the graph. It can be noticed that the permanent strain after 8 hours of stress relaxation is 12,5% greater than the strain by the end of the unload without relaxation. The strain recovery step as a function of time is shown in Figure 2. After 8 hours of relaxation, the permanent strain is 2.6 times greater than the permanent strain without the stress relaxation step.

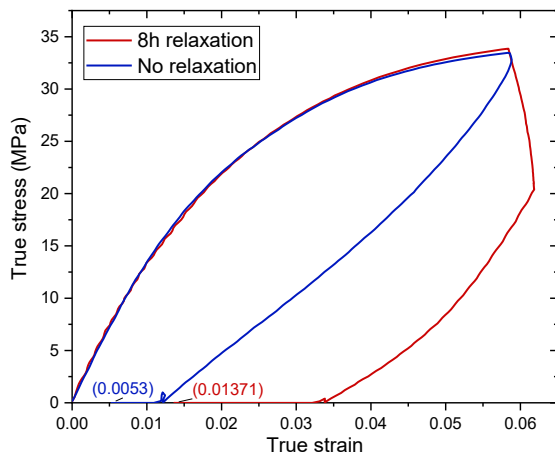


Figure 1 – Experimental stress-strain curves.

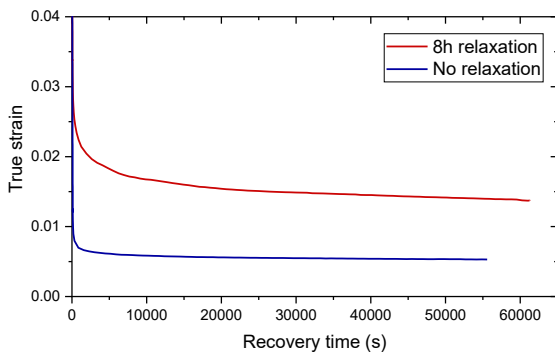


Figure 2 – Strain recovery as a function of time.

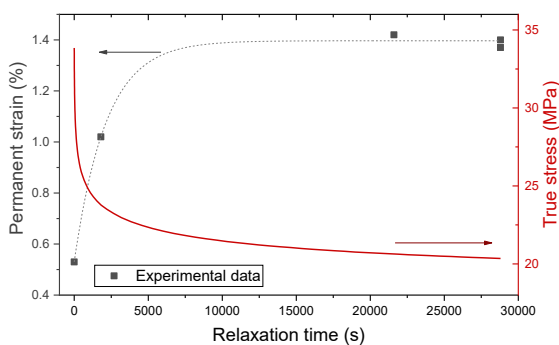


Figure 3 – Experimental permanent strain as a function of relaxation time at 0.06 strain.

The permanent strain as a function of the relaxation time at 0.06 strain is shown in Figure 3. The permanent strain rapidly increases with the relaxation time until a maximum value. As the stress relaxation follows an exponential decay, an exponential fit was applied to the experimental data and seemed to well represent this relation.

Stress relaxation tests performed for PVDF showed that the stress relaxation at the same target strain and with different initial strain rates tends towards the same stress values despite the different stress values required to reach the target strain, and despite the difference in the maximum stress. [1] Also, the 3-step experiment for medium-density polyethylene resulted in the same permanent strain for the loading performed in different strain rates and the same target strain [5]. It can be presumed that the maximum permanent strain for a target strain is independent of the strain rate and tends to the same value.

These results highlight the importance of considering the time influence also in the plastic behavior when modeling loading environments where the PVDF is subjected to stress relaxation.

Conclusions

PVDF showed a time-dependent permanent strain during stress relaxation, probably related to the structural changes as the decrease of the crystallinity degree.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by CAPES, CNPq, and FAPERJ.

References

- [1] V. Gonzalez, *Estudo do comportamento viscoplástico de polímero semicristalino aplicado na indústria do petróleo*, Doctoral Thesis. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro (2013).
- [2] M. M. Contreras et al., *Polym. Test.*, **68**, 153 (2018).
- [3] N. Brusselle-Dupend et al., *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 66 (2001).
- [4] D. W. Holmes et al., *Mech. Time-Dependent Mater.*, **10**, 281 (2006).
- [5] J. Kichenin et al., *J. Mater. Sci.*, **31**, 1653 (1996).
- [6] *ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2014).

Avaliação comparativa do envelhecimento de PVDF em ambientes com e sem fluxo

Bruno Dias Fonseca^{1*}, Antônio Pedro da Cunha Andrade Ponciano Gomes¹, Marysilvia Ferreira da Costa¹

*brunodias@poli.ufrj.br, bolsista PIBIT do CNPq

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Ensaio de envelhecimento acelerado são utilizados para avaliar a evolução de propriedades dos materiais em condição de uso. Tradicionalmente, esses ensaios são realizados pela imersão de corpos de prova no fluido de interesse, controlando-se parâmetros como pressão e temperatura. Em algumas aplicações, entretanto, como em tubulações de transporte de fluidos, existe um efeito adicional de fluxo que não é contemplado pelos ensaios de imersão. Neste trabalho, o PVDF, material que compõe a barreira de pressão de linhas flexíveis, foi envelhecido por imersão (meio estático) e utilizando um sistema RCA (*rotating cage autoclave* – dinâmico). Foram realizadas caracterizações por TGA, microdureza e inchamento. Os resultados obtidos até o momento mostram um envelhecimento semelhante nos dois casos, com uma absorção menor de extraíveis no envelhecimento dinâmico.

Palavras-chave: PVDF, RCA, polímero, envelhecimento

Introdução

As propriedades mecânicas dos polímeros estão diretamente ligadas a alguns fatores-chaves, como tamanho de cadeia, quantidade de plastificante e cristalinidade [1]. Quando submetidos a ambientes térmico e quimicamente agressivos esses materiais sofrem alterações nesses fatores-chave, afetando seu comportamento mecânico.

Para entender o comportamento dos polímeros ao longo de sua vida útil, são realizados ensaios de envelhecimento que simulam a degradação sofrida em sua utilização. Tradicionalmente, envelhecimentos são realizados de forma estática, por imersão de corpos de prova no fluido de interesse que, por sua vez, é submetido às condições de interesse. Entretanto, essa metodologia não leva em consideração o efeito do fluxo do meio que pode ser importante no envelhecimento (por exemplo no interior de dutos). Ensaio dinâmico são comumente utilizados em alguns estudos de materiais, como na corrosão de metais, onde o fluxo promove o arrancamento da camada de passivação a cisalhamentos muito intensos [2], mas ensaios dinâmicos envolvendo polímeros não são encontrados na literatura.

Assim sendo, é importante a comparação de ensaios de envelhecimento estático e dinâmico a fim de se verificar quão significativo é o impacto do fluxo nesses casos.

Materiais e métodos

Neste trabalho, foi utilizado um PVDF de *grade* industrial com esferas de polietileno em sua microestrutura, que atuam como plastificante, na forma de corpos de prova de (75 x 18 x 3) mm. Os corpos de prova foram usinados a partir de uma seção de duto extrudado. Os corpos de prova foram então submetidos a 2 envelhecimentos diferentes: em ambiente estático e em ambiente dinâmico. Exceto por esse fator, todas as outras condições de envelhecimento foram semelhantes: o envelhecimento ocorreu à temperatura de 100°C, o fluido de envelhecimento foi composto de 68% de heptano, 30% de tolueno e 2% de anilina, à pressão resultante do aquecimento do fluido à temperatura de teste, e os tempos de retirada foram de 15, 30 e 45 dias. Atualmente, o envelhecimento estático e caracterização de seus corpos de prova já foram concluídos, enquanto no envelhecimento dinâmico, até o momento, ocorreu apenas a retirada após 15 dias e todas as devidas caracterizações.

As caracterizações realizadas foram medição das dimensões dos corpos de prova para obtenção do volume, em triplicata; termogravimetria analítica (TGA), com intervalo de temperatura de 30°C a 800°C, a 10K/min; e microindentações, com taxa de carregamento de 600mN/min, carga máxima de 310mN e 8 indentações por amostra, em quadruplicata.

Resultados e discussão

Os resultados das caracterizações, até o momento, compreendem as 3 retiradas do envelhecimento estático e apenas a primeira retirada do envelhecimento dinâmico (15 dias).

O gráfico da Figura 1-A mostra um inchamento semelhante até 15 dias para os dois modos de envelhecimento. No ensaio estático, o inchamento continua aumentando até a retirada seguinte (30 dias), quando o material vai se aproximando de um estágio de saturação verificado por uma variação de volume menos intensa. Esse inchamento se dá pela absorção de massa do meio de envelhecimento, fenômeno corroborado pelo gráfico da figura 1-B. Nesse gráfico, nota-se um aumento intenso de massa nos primeiros 15 dias dos dois modos de envelhecimento. Em seguida, no envelhecimento estático, os extraíveis atingem um perfil de pouca variação, indicando que o material esteja numa etapa próxima à saturação.

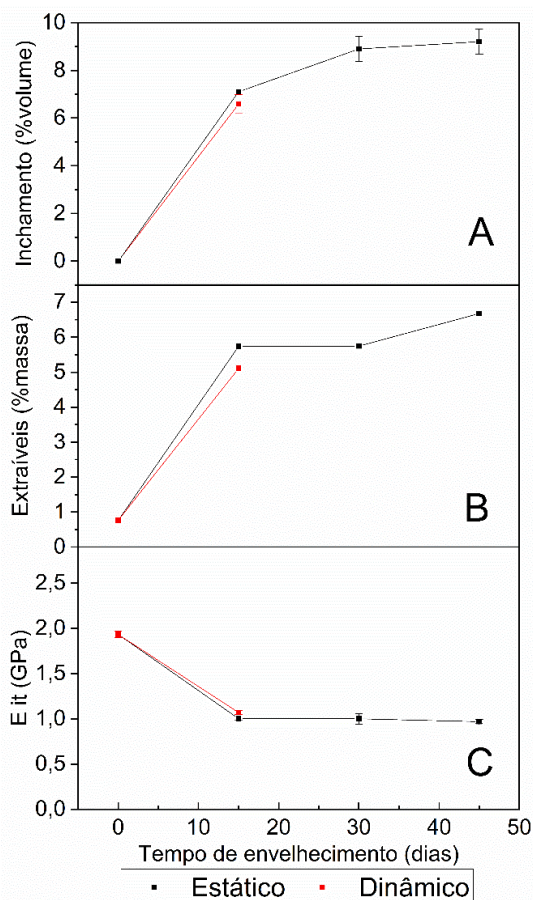


Figura 1 – Propriedades do material envelhecido após cada retirada da autoclave: inchamento de volume (A), quantidade de aditivos obtida no TGA (B), módulo obtido por microindentação (C).

Os componentes do meio absorvidos pelo material atuam como plastificante, reduzindo a interação das cadeias, causando assim um decréscimo das propriedades mecânicas do PVDF [3]. Esse fenômeno é evidenciado no gráfico da Figura 1-C, onde ocorre uma queda do módulo de elasticidade do material, obtido por ensaio de microindentação (Figura 1-C). A redução do módulo até os 15 dias de ensaio ocorre de forma semelhante para os dois modos de envelhecimento. Após esse período, no envelhecimento estático, o módulo de elasticidade apresenta pouca variação, indicando que o processo de absorção de componentes do meio esteja próximo à saturação.

Os resultados parciais do envelhecimento dinâmico acompanham os resultados do envelhecimento estático, com exceção de uma absorção de componentes do meio um pouco mais atenuada. A intensidade final dessa diferença de absorção só poderá ser confirmada com os resultados dinâmicos futuros

Conclusões

Amostras de PVDF de *grade* industrial foram envelhecidas em ambiente estático e dinâmico, num fluido com 68% de heptano, 30% de tolueno e 2% de anilina, a 100°C, e caracterizadas por medida de volume, TGA e microindentação.

Com os resultados obtidos até o momento, pode-se apenas comparar os envelhecimentos de 15 dias, que ocorreram de forma bastante semelhante entre os dois grupos. O envelhecimento estático apresenta uma possível saturação do material a partir dos 30 dias de envelhecimento, quando as propriedades medidas chegam a uma pouca variação ou estabilidade. Até o momento, o envelhecimento dinâmico permanece em execução.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] S. V. Canevarolo Jr, *Ciência dos Polímeros*, 2 ed., Artliber, São Paulo, SP, Brasil (2006).
- [2] K. D. Efirid, *Corrosion* **33** (1), 3 (1977).
- [3] G. L. de Oliveira, *Quimiomecânica de PVDF: Indentação Instrumentada e Carregamento Cíclico*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2014).

Fibras submicrométricas de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) produzidas por fiação por sopro em solução: avaliação dos parâmetros experimentais sobre a morfologia

Lucas Gomes Rabello^{1,2*}, Maira Rievers Nogueira Alves^{1,3}, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro², Paula Mendes Jardim³, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

**lucas.g.rabello@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES.*

¹*Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia - Biopoli, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ.*

²*Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Avenida Pedro Calmon n° 900, CP 21941-908, Rio de Janeiro, RJ.*

³*Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LSMC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ.*

Resumo

A técnica de fiação por sopro em solução permite a produção de fibras micro- e nanométricas para aplicações cuja elevada área superficial é fundamental. Por este motivo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos de alguns parâmetros de processamento na produção de fibras micro- e nanométricas de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) via fiação por sopro em solução, avaliando sua morfologia, orientação e diâmetro. Verificou-se que o aumento da concentração do polímero em solução melhorou significativamente a qualidade morfológica das fibras, ao passo que foi responsável pelo aumento em seu diâmetro. O efeito do aumento da pressão de ar induziu maior quantidade de defeitos nas mantas, reduziu o diâmetro das fibras (até 510 nm) e promoveu sua maior orientação.

Palavras-chave: PHBV, fibras submicrométricas, fiação por sopro em solução.

Introdução

Fibras contínuas submicrométricas, de diâmetro inferiores a 1 μm , e de morfologia livre de defeitos são fundamentais em aplicações cuja área superficial elevada é necessária, como em filtros, sensores, catalisadores, células solares e dispositivos biomédicos [1,2]. Aliado a isso, em 2009, Medeiros et al. [3] propuseram uma técnica para produção de fibras conhecida como fiação por sopro em solução (SBS), cuja força motriz para o estiramento de um polímero em solução injetada por uma fina agulha é o cisalhamento a partir de um fluxo de gás em alta velocidade. Desse modo, o efeito dos parâmetros experimentais, assim como o tipo de polímero utilizado, sua concentração em solução e a pressão do gás, tornam-se fundamentais para a morfologia final das fibras produzidas [3].

Neste sentido, esse trabalho tem como objetivo avaliar a morfologia, diâmetro e orientação das fibras de PHBV, um copolímero natural, biodegradável e biocompatível [4], produzidas pelo método de SBS variando a concentração da solução polimérica e pressão de ar.

Materiais e métodos

Foram produzidas mantas fibrosas de PHBV (ENMAT PHBV Resin Y1000P, TianAn Biologic Materials Co.; $M_n = 328.281$; $M_w = 953.654$) pelo processo de fiação por sopro em solução. As soluções foram preparadas a partir da solubilização

do polímero em clorofórmio (Sigma-Aldrich - C2432) sob agitação magnética a 500 r.p.m. e temperatura de 60 °C durante 2 horas. As mantas produzidas seguiram um planejamento fatorial 2^2 variando a concentração do polímero e a pressão de ar (Tabela 1) e utilizando uma taxa de injeção de 7,5 $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$, distância do coletor estático de 30 cm e uma agulha de 0,64 mm de diâmetro. Por fim, as mantas foram submetidas a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A qualidade, o diâmetro médio e a orientação das fibras foram avaliadas utilizando o software *ImageJ*.

Tabela 1 – Planejamento fatorial completo 2^2

Mantas	Concentração [%m/v]	Pressão de ar [kPa]
I	2	70
II	2	140
III	3	70
IV	3	140

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as imagens de MEV evidenciando as diferentes morfologias obtidas para cada manta e a distribuição do diâmetro das fibras. As amostras de 2% (I, II) apresentaram maior quantidade de defeitos, como pode ser visto pelo maior número de contas (estruturas esféricas associadas às fibras, indicadas por setas vermelhas) e placas (fibras fundidas pela má evaporação do

solvente, indicadas por setas amarelas) em comparação com as de 3% (III, IV), de melhor qualidade. Além disso, observou-se que com maior fluxo de gás (II, IV), houve uma maior presença de placas nas mantas. Estes tipos de defeitos ocorrem majoritariamente relacionados à diminuição da temperatura do gás devido sua expansão ao sair da agulha, o que resulta em taxas de evaporação do solvente mais lentas e, conseqüente, fusão das fibras em placas [1]. No entanto, sob pressão de ar elevada, as fibras formadas apresentaram uma distribuição de tamanho mais uniforme, além de menores diâmetros, próximos a 500 nm. O maior cisalhamento pelo fluxo de ar tende a induzir o estiramento das moléculas poliméricas em solução formando fibras de diâmetro reduzido e menor desvio [2].

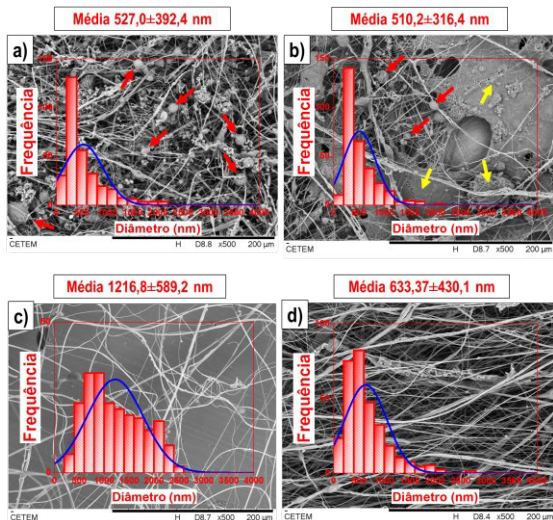


Figura 1 – Imagem de MEV (500x aumento) das mantas a) I, b) II, c) III e d) IV.

Em soluções mais concentradas, forças cisalhantes mais intensas serão necessárias para promover um mesmo estiramento das cadeias poliméricas e reduzir o diâmetro da fibra, dado o aumento de sua tensão superficial pelos emaranhamentos [1,2]. Tal efeito pode ser observado, uma vez que o aumento de apenas 1% na concentração de PHBV foi responsável pela elevação do diâmetro médio, ao ponto que a manta I obteve uma média acima de 1 µm. Os resultados da análise de variância (ANOVA) adotando um nível de significância de 5% (valor-p < 0,05) corroboram a discussão anterior, e indicam que tanto a pressão como a concentração foram extremamente significativos (valor-p = 0,000) na variação do diâmetro da fibra.

Por fim, é possível visualizar pelas curvas de distribuição de orientação (Figura 2) dos ângulos das

fibras (-90 até 90°), que, principalmente, as fibras de 3% tornaram-se mais orientadas com o aumento da pressão, exibindo um pico pronunciável próximo ao ângulo de 0°, relacionado ao alinhamento pelo arraste do fluxo de ar na direção de seu espalhamento quando em contato com o coletor sólido e estático [2]. Entretanto, para as soluções de 2%, acredita-se que o aumento significativo do número de defeitos em maiores pressões promoveu a redução da quantidade de fibras alinhadas.

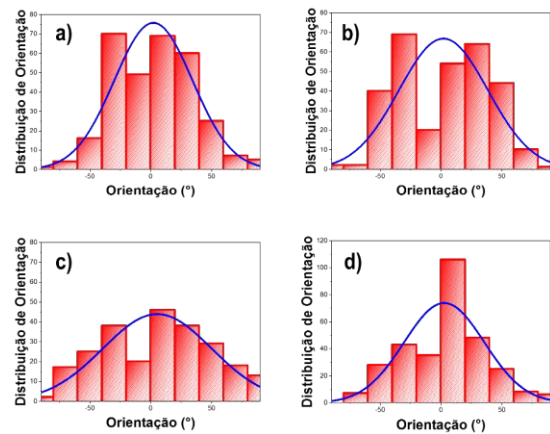


Figura 2 – Distribuição de orientação das mantas a) I, b) II, c) III e d) IV.

Conclusões

Os resultados mostraram que tanto a concentração da solução quanto a pressão do ar influenciam de forma significativa a qualidade, orientação e diâmetro das fibras de PHBV produzidas pela técnica de SBS. Com a combinação de pressão do ar e concentração mais elevadas, foi possível a obtenção de fibras com maior orientação e livre de defeitos. No entanto, o aumento da concentração levou a um aumento do diâmetro das fibras.

Agradecimentos

À CAPES pelo suporte financeiro; Ao professor Luiz Carlos Bertolino do CETEM pelas análises de MEV.

Referências

[1] J. L. Daristotle et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, 34951 (2016).
 [2] F. Trindade et al., J. Polym. Res., **27**, 205 (2020).
 [3] E. S. Medeiros et al., J. Appl. Polym. Sci., **113**, 2322 (2009).
 [4] M. A. Souza et al., J. Nanomater., **2014**, 56 (2014).

Célula de permeação para análises em alta pressão e temperatura em poliamida 11 envelhecida

Antônio Pedro A. da C. P. Gomes^{1*}, Marysilvia Ferreira da Costa¹

*apacpg@poli.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq.

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A poliamida 11 (PA11) é amplamente utilizada como barreira de pressão em tubulações flexíveis na indústria de óleo e gás, provendo estanqueidade à linha e protegendo as camadas metálicas da estrutura de espécies químicas nocivas como CO₂ e H₂S. Devido à permeação de gases através do polímero, é possível que estas espécies químicas alcancem a estrutura metálica causando corrosão. Dessa forma a determinação das propriedades difusionais ao longo do tempo de vida deste material é de extrema importância para determinar os possíveis riscos aos quais a tubulação está exposta. Como parte do trabalho mais amplo, foi projetado e construído um sistema para avaliação da permeação em corpos de prova de PA 11. Esse sistema é baseado na metodologia de *time lag*.

Palavras-chave: Permeação, Poliamida, Envelhecimento

Introdução

A permeação de espécies corrosivas como CO₂ e H₂S através de barreiras de pressão termoplásticas é um dos desafios encontrados no setor de óleo e gás, pois pode levar ao desgaste da estrutura e a falha do sistema [1]. A poliamida 11 (PA11) é um dos materiais amplamente utilizados nesta aplicação. Este material sofre processo de hidrólise ao entrar em contato com água em alta temperatura, se fragilizando durante a operação. Por isso seu fenômeno de degradação nas propriedades mecânicas e químicas foi amplamente estudado [2–5]. Porém, como menciona Lima [6], esses estudos desconsideram os fatores geométricos, exposição de apenas uma das faces ao meio agressivo, e os gradientes de temperatura encontrados ao longo da espessura do material, fatores relevantes quando se considera o nível de degradação que o material irá sofrer.

O estudo da permeação em condições similares as encontradas em estruturas submarinas, alta pressão e temperatura, são escassos. Isso ocorre pela dificuldade técnica para construção de um sistema de análise que suporte estas condições. Apesar disso, o número de estudos que analisam as propriedades difusionais de termoplásticos vem crescendo [7].

Neste trabalho será feita a análise da variação das propriedades difusionais em poliamida 11 considerando os seus processos de envelhecimento. Como parte do projeto, foi desenvolvida e construída uma célula de permeação

em aço, inicialmente desenvolvida para operar em até 100bar e a temperaturas de até 100°C. Caso a operação dos testes preliminares seja bem-sucedida, um sistema para maiores pressões e temperaturas será construído.

Metodologia

Planeja-se realizar o envelhecimento acelerado em alta pressão e temperatura de amostras de PA11 expondo apenas uma de suas faces ao fluido de envelhecimento, de acordo com a metodologia utilizada no mestrado do autor [8].

Após o envelhecimento, a permeação de CO₂ será analisada. A determinação das propriedades de permeação será feita através do método de *time-lag*, expondo a amostra a um gradiente de pressão e medindo o fluxo de passagem de gases pela medição da variação de pressão no sistema [9]. Para isso, será utilizada uma nova célula, desenvolvida para realizar o envelhecimento do material em maiores pressões e temperaturas do que os utilizadas no mestrado, Figura 1.

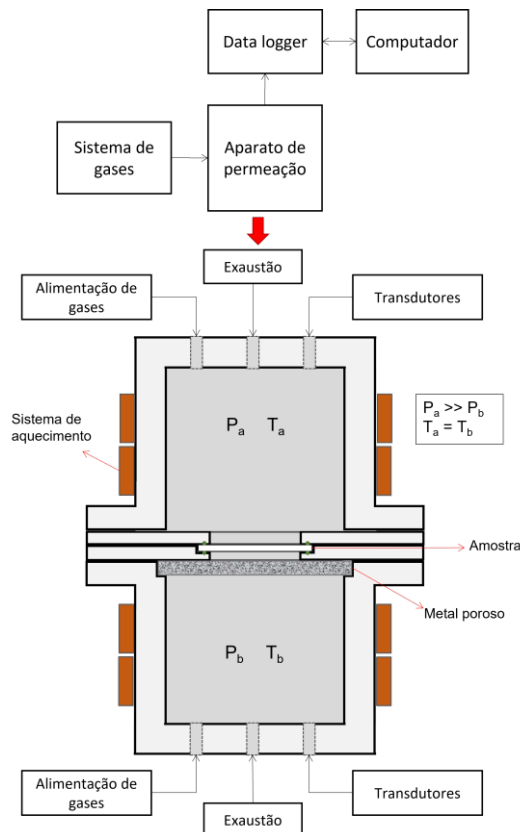


Figura 1 - Esquema do sistema de permeação, contendo a câmara de alta pressão (superior) e de baixa pressão (inferior)

O sistema consiste em 2 câmaras de aço 316L separadas por um suporte metálico composto por 2 discos do mesmo material que atuam como porta amostra. As câmaras se dividem entre a de alta pressão, parte superior, e a de baixa pressão, parte inferior. Em ambas existem entradas para a alimentação gases, exaustão e para os transdutores de pressão que estão ligados ao sistema de registro de dados que realiza o registro contínuo da pressão em ambas as câmaras. O aquecimento do sistema é feito por um conjunto de mantas de aquecimento aderidas a lateral das câmaras. Cada câmara possui um sistema de aquecimento próprio, possibilitando a operação do sistema em diferentes temperaturas.

O sistema de fixação da amostra consiste em dois discos metálicos com um furo passante expondo ambas as faces da amostra as câmaras de alta e baixa pressão. A vedação do sistema é feita por um conjunto de o-rings posicionados na amostra. Como o material é exposto a um gradiente de pressão a alta temperatura, existe a possibilidade da extrusão da amostra. Para evitar que isto aconteça, um suporte metálico poroso é posicionado abaixo da

amostra, em um assento localizado no topo da célula de baixa pressão [10].

Terminada a análise de permeação, as amostras serão removidas do aparato e seções ao longo de sua espessura serão cortadas e caracterizadas individualmente, permitindo realizar um mapeamento de propriedades como a cristalinidade, teor de voláteis e propriedades mecânicas no material [8], como mostrado na Figura 2. As mudanças nas propriedades serão correlacionadas com a variação nos dados de permeação.

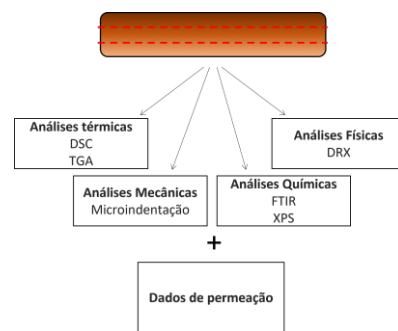


Figura 2 - Análises que serão realizadas para mapear as propriedades ao longo da espessura das amostras

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq pelo auxílio financeiro que possibilita a realização deste trabalho.

Referências

- [1] Y. Bai e Q. Bai, in *Subsea Engineering Handbook*, (2019), p. 885–918.
- [2] G. Serpe et al., *Polymer (Guildf.)*, **38**, 1911 (1997).
- [3] I. Merdas et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 419 (2003).
- [4] W. Romão et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 1777 (2009).
- [5] T. Mazan et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1 (2015).
- [6] H. Fiorenza de Lima et al., *Polym. Test.*, **81**, 106205 (2020).
- [7] H. U. Khalid et al., *Polymers (Basel)*, **12**, 31 (2020).
- [8] A. P. A. da C. P. Gomes, *Avaliação do gradiente de propriedades mecânicas de poliamida 11 envelhecidas*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2018).
- [9] B. Flaconnèche et al., *Oil Gas Sci. Technol.*, **56**, 261 (2001).
- [10] H. Fujiwara et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 13 (2020).

Estudo do uso de Palygorskita funcionalizada para potencial aplicação em processos de adsorção de Cr (III) em solução aquosa

Nathalia Oliveira A. dos Anjos^{1*}, Gabriela Moura dos Santos¹, Luiz Carlos Bertolino², Bluma Guenther Soares¹

*onathalia@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES

¹Laboratórios Integrados de Materiais Poliméricos e Colóides, LIMC/IMA/UFRJ, Av. Moniz Aragão 360, 21941-594, Rio de Janeiro - RJ

²Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon 900, 21941-908, Rio de Janeiro - RJ

Resumo

Palygorskita (PALY), $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, modificada por surfactante orgânico (3-(aminopropil)trietoxissilano, APTMS) e líquido iônico zwitteriônico (ZIL) foi usada para remover Cr (III) de solução aquosa. O argilomineral funcionalizado foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA), indicando sucesso na intercalação do ZIL e do APTMS no espaço intercamada e na superfície da palygorskita. A quantificação do íon metálico após adsorção foi realizada através da técnica de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), apresentando uma remoção elevada do elemento pelos compostos funcionalizados. Com isso, os resultados deste trabalho podem fornecer informações relevantes para o desenvolvimento de novos adsorventes eficazes para íons metálicos potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Palygorskita, Funcionalização, Adsorção, Íons metálicos.

Introdução

A Palygorskita é um argilomineral atrativo dentro da química de materiais, pois apresenta uma região interlamelar de grande interesse e baixo custo. Ademais, a possibilidade de funcionalização permite o ajuste das suas propriedades, ampliando as aplicações tecnológicas e agregando valor a esse abundante recurso natural [1,2].

Uma grande demanda para sua utilização é o tratamento de efluentes contaminados com íons metálicos potencialmente tóxicos, através do processo de adsorção, que se destaca por ser um método econômico, eficiente, seletivo e flexível [2]. O Cr (III) é um desses íons, que apresenta risco à saúde pública e ao meio ambiente se descartado incorretamente, pelo alto poder oxidante/reduzidor que facilita a conversão das suas espécies [3].

Destarte, esse trabalho propõe a funcionalização da Palygorskita com APTMS e ZIL, visando desenvolver materiais alternativos com alto poder adsorativo, focado na espécie de Cr (III), em solução aquosa.

Materiais e métodos

Os materiais utilizados foram: Palygorskita (acervo CETEM), APTMS (Sigma-Aldrich - 281778), 1,4-Butano sultona (Sigma-Aldrich - B85501), EDTA (Sigma-Aldrich - 431788), Tolueno Puro 100% (Synth - T1019.06.BJ) e Cloreto de Cromo (III) hexahidratado (Sigma-Aldrich - 27096).

O beneficiamento da amostra de Palygorskita foi realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) visando a eliminação de impurezas, onde a fração abaixo de 20 μ m (Paly Pura) foi separada.

A primeira modificação foi realizada com uma mistura de Paly Pura, tolueno e 10ml de APTMS, em refluxo sob agitação constante por 2h, à 45°C e atmosfera inerte, produzindo o composto Paly Silano [4]. Já a segunda modificação foi realizada com uma mistura de Paly Silano, água destilada e 0,25ml de butano sultona, em refluxo sob agitação constante, à 40°C por 4h e atmosfera inerte, produzindo o composto Paly ZIL [5]. Para ambas as funcionalizações, as amostras foram previamente sonicadas em seus respectivos solventes por 10 min e após a reação foram filtradas à vácuo e secas por 24h a 60°C na estufa. Para comprovar o sucesso das funcionalizações foi realizada a análise de FTIR e TGA.

Para os ensaios de adsorção foram adicionados 1g de argila em 50ml de solução de Cr (III) [100 mg/L] pH \approx 4, sob agitação constante de 150 rpm por 1 h, em temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi filtrada à vácuo e adicionado um excesso de EDTA, com aquecimento a 90°C por 5 min, para a formação de um complexo estável de coloração roxa, que permite a análise no UV-Vis [3].

Uma curva analítica foi construída a partir de soluções do complexo Cr(III)-EDTA em diferentes concentrações conhecidas, fixando uma absorvância máxima de 540 nm. Com isso, é viável

quantificar a quantidade de íons em solução, após os ensaios de adsorção, comparando com os padrões utilizados na construção da curva, e assim, pode-se calcular o percentual de remoção do elemento, expresso pela equação (1).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

onde: C_0 = Concentração inicial de efluente e C_f = Concentração final de efluente.

Resultados e discussão

As análises de FTIR e TGA da Paly Pura, da Paly Silano e Paly ZIL são mostradas na Figura 2.

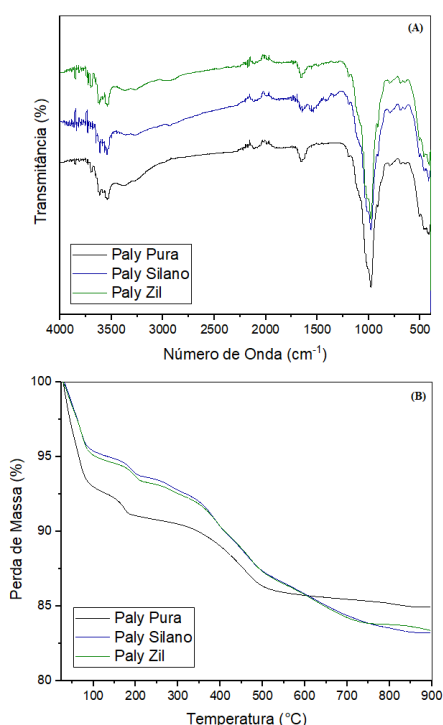


Figura 2 – FTIR (A) e TGA (B) comparativo da Paly Pura, Paly Silano e Paly ZIL.

No FTIR comparando a Paly Pura com a Paly Silano, observa-se em 3479 e 3410 cm^{-1} , bandas representativas das vibrações de alongamento simétrico e assimétrico dos grupos amino e, em 2924 cm^{-1} correspondente à vibração de alongamento C–H dos grupos CH_2 de APTMS [4]. Já para a Paly ZIL, observa-se uma banda de absorção em 1560 cm^{-1} correspondente à vibração de flexão NH_2 . Em $\sim 1200\text{cm}^{-1}$, a banda representativa do grupo sulfonato SO_3^- se sobrepõe à ligação Si-O-Si da palygorskita [5].

Em relação ao comportamento térmico da Paly Silano, nota-se uma rápida perda de peso de $\sim 5\%$ a

$\sim 300\text{-}420^\circ\text{C}$ que pode estar relacionada à decomposição térmica de APTMS em alta temperatura [4]. Para a Paly ZIL, uma redução de peso de $\sim 7\%$ a $200\text{-}520^\circ\text{C}$ foi observada, podendo estar associada com a decomposição da cadeia alquílica do argilomineral funcionalizado [5]. Estas observações indicam claramente a modificação da superfície da palygorskita por APTMS e ZIL.

Os resultados referentes às análises de adsorção para a Paly Pura, Paly Silano e Paly ZIL estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados dos testes de adsorção de uma solução de Cr (III) utilizando a Paly Pura, Paly Silano e Paly ZIL.

Amostra	C_0 [mg/L]	C_f [mg/L]	% Remoção
Paly Pura	100	45,34	54,56
Paly Silano	100	9,67	90,33
Paly ZIL	100	10,65	89,35

Como pode-se observar, as amostras de Paly Silano e Paly ZIL apresentaram percentual de remoção de 90,33% e 89,35%, respectivamente, indicando um melhor desempenho adsorptivo em relação à Paly Pura, que apresentou um percentual de remoção de 54,66%.

Conclusões

As funcionalizações da palygorskita com APTMS e ZIL foram obtidas com sucesso. Esses materiais apresentaram capacidade adsorptiva superior ao argilomineral sem modificação, com percentuais de remoção elevados. O conhecimento sobre as propriedades desses compostos funcionalizados é muito significativo para aplicação industrial e útil para potencializar as aplicações na adsorção e remoção de poluentes da água.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES e à FAPERJ, pelo apoio financeiro e ao LIMC/IMA/UFRJ e CETEM, pelo apoio tecnológico.

Referências

- [1] H. H. Murray, *Appl. Clay Sci.*, **17**, 207 (2000).
- [2] M. K. Uddin, *Chem. Eng. J.*, **308**, 438 (2017).
- [3] R. Soares et al., *Chem. Speciat. Bioavailab.*, **21**, 153 (2009).
- [4] A. Xue et al., *Appl. Clay Sci.*, **48**, 638 (2010).
- [5] L. Ma et al., *Chem. Eng. J.*, **283**, 880 (2016).

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Materiais Compósitos

Técnica de Correlação de Imagem digital 2D para a caracterização da fratura de juntas adesivas aço-compósito

Natália Rodrigues R. dos Santos^{1*}, Valber Azevedo Perrut², Eduardo Martins Sampaio³,
Ney Robson Ferreira Rohem³, Marysilvia Ferreira da Costa¹

*nataliarodrigues@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da FAPERJ

¹Laboratório de processamento e caracterização de materiais (LPCM), PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES), CEP 21941-915, Rio de Janeiro, RJ.

³Laboratório de Adesão e Aderência (LAA), UERJ, CEP 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Resumo

O objetivo desse estudo foi descrever o processo de propagação da trinca em juntas adesivas de aço-compósito de fibra de carbono e resina epóxi através da técnica de correlação digital de imagens 2D (2D-DIC). Para tal as imagens capturadas através do sistema óptico de aquisição de imagens foi comparado com os campos de deformação infinitesimal lagrangiano na direção ϵ_{yy} em modo de flexão em três pontos. Os resultados obtidos indicam que a fratura se deu início no material compósito e propagou para a região central do corpo de prova, seguido de uma falha na linha adesiva na região, possivelmente influenciada pela presença de defeitos e/ou deformações cisalhantes presentes na região.

Palavras-chave: juntas adesivas, correlação digital de imagens, DIC, fratura.

Introdução

A técnica de Correlação de Imagem Digital 2D (2D-DIC) é uma técnica óptica-numérica desenvolvida para obtenção de campos de deslocamento e deformações. Em função disto, a técnica é muito utilizada para evidenciar gradientes de deformações locais auxiliando no processo de mapeamento de trincas [1,2]. Neste trabalho, foi avaliada a progressão da falha de uma junta de aço-compósito durante ensaio de flexão a três pontos, utilizando a técnica de 2D-DIC.

Materiais e métodos

As juntas adesivas constituídas por fibra de carbono de alta resistência (tecido biaxial $\pm 45^\circ$) e resina epóxi foram laminadas manualmente na orientação de $0/90^\circ$ sob a superfície de chapas de aço carbono A36 $\frac{1}{4}$ " contendo um defeito central de dimensões $25 \times 25 \times 3,18$ mm de forma a obter juntas com adocamento de aproximadamente 15° . Os corpos-de-prova foram investigados usando a técnica 2-D DIC sob ensaio de flexão a três pontos. Foram ensaiados 5 corpos de prova, os quais foram flexionados sob controle do travessão a uma velocidade constante de 2 mm/min em uma INSTRON 5567, com célula de carga de 30kN.

Padrões de manchas aleatórias foram produzidos na superfície do material com auxílio de uma tinta spray [Tek Bond, Saint-Gobain]. O software eCorr v4.0 Digital Image Correlation (SIMLab, NTNU, Noruega)

foi utilizado para capturar os campos de deformação utilizando a frequência de 5 Hz e o Software Ncorr v1.2 [3], para o pós-processamento dos resultados. Assim, os campos de deformação obtidos pela técnica de DIC foram comparados com o processo de aquisição das imagens durante o ensaio para mapear o processo de progressão de falha.

Resultados e discussão

A curva representativa de carga versus deflexão contendo os pontos de análise de progressão de falha se encontra na **Figura 1**.

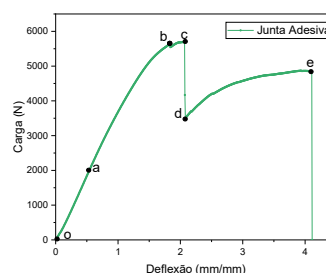


Figura 1 – Curva representativa de carga versus deflexão ensaio de flexão. As letras indicam onde foram obtidas as imagens de DIC mostradas na Figura 2.

A **Figura 2** mostra o campo de deformação infinitesimal lagrangiano ϵ_{yy} e as imagens correspondentes capturadas pelo sistema 2D-DIC conforme os pontos descritos na **Figura 1**.

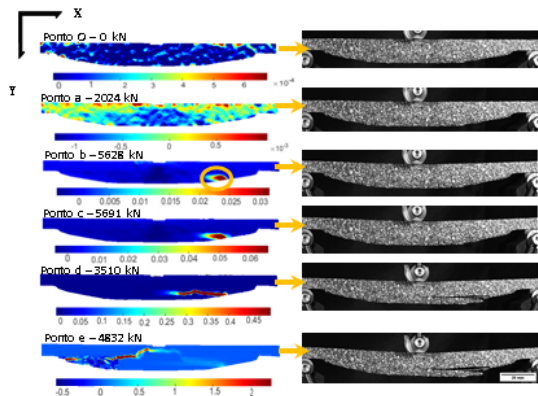


Figura 2 – Campos de deformação infinitesimal lagrangiano – ϵ_{yy} e a imagem correspondente capturada pelo sistema 2D-DIC sob diferentes cargas.

A **Figura 3** mostra a imagem da fratura do corpo de prova após o ensaio.



Figura 3 – Imagem da Fratura do corpo de prova obtido pelo sistema de aquisição de imagens do DIC.

A partir da análise da **Figura 2** é possível observar o desenvolvimento de deformações localizadas na região do compósito – Ponto b. Ao comparar os campos de deformações obtidos e as imagens capturadas se pode inferir que o início do processo de fratura tem início na região do Ponto b e à medida que a carga é aplicada, a trinca se propaga para a região central do corpo de prova (**Figura 2, pontos c e d**) até que atinge o ponto e, imediatamente anterior à ruptura, seguido da fratura (**Figura 3**).

A trajetória da trinca em direção à região central do corpo de prova pode ter sua explicação baseada no fato de que esta região, além de conter o defeito usinado, também está associada ao momento fletor máximo. Supõe-se que essa combinação de fatores faz com que a trinca se propague para essa região, diminuindo a rigidez local, como indicado pela queda abrupta da carga entre os pontos c e d, **Figura 1**. Não obstante, é possível que as deformações cisalhantes (**Figura 4**) e/ou defeitos presentes nessas regiões contribuam para o desenvolvimento do campo de deformações ilustrado no ponto e, **Figura 2** e, portanto, para o processo de fratura. Assim, uma trinca se propagou da extremidade esquerda em direção ao defeito usinado ao longo da

linha adesiva. A **Figura 4** mostra o campo de deformação infinitesimal lagrangiano na direção xy (ϵ_{xy}) desenvolvido no corpo de prova. Assim, é possível visualizar o campo de deformações cisalhantes produzidas pelo ensaio de flexão a 3 pontos.

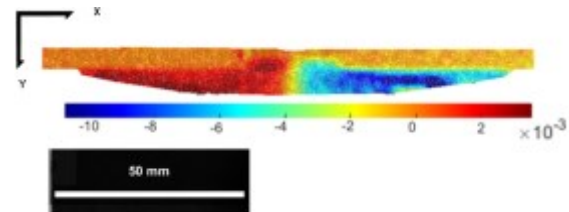


Figura 4 – Campos de deformação infinitesimal lagrangiano – ϵ_{xy} – Campos de deformação de cisalhamento.

Conclusões

A partir dos resultados experimentais é possível inferir que a técnica 2D-DIC é uma importante ferramenta ótica de análise sem contato capaz de detectar campos de deformação de forma minuciosa e assim ser utilizada para descrever a relação do histórico da carga com o caminho percorrido pela trinca através dos diferentes campos de deslocamento. Dessa forma, foi possível identificar com clareza o processo de fratura da junta adesiva. A trinca localizada no material compósito se propagou em direção a região central, que por sua vez reduziu a rigidez local da junta adesiva e por influência das deformações cisalhantes e/ou possíveis defeitos induzidos pelo processo de laminação resultaram na falha ao longo da linha adesiva da junta.

Agradecimentos

A FAPERJ, CAPES, Petrobrás, aos colaboradores do LPCM e do Laboratório de Adesão e Aderência da UERJ, campus Nova Friburgo.

Referências

- [1] J. Zhao et al., Eng. Reports **1**, e12038 (2019)
- [2] S. Roux et al., J. Phys. D: Appl. Phys **42**, 214004 (2009).
- [3] J. Blabers et al., Exp Mech **55**, 1105 (2015).

Estudo comparativo entre compósitos de fibra de carbono com matriz de PVDF envelhecidos em solventes orgânicos

Danyelle Costa^{1*}, Josefa Nágila Souza¹, Antônio Pedro Gomes¹, Marysilvia Costa¹

*danyellerc@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado Coppetec

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Os materiais compósitos têm se destacado como alternativa para diversas aplicações na indústria de óleo e gás, devido à sua baixa densidade e elevadas propriedades mecânicas. Para avaliar se o material é viável para esse uso, é necessário saber como suas propriedades variam quando expostos a ambientes severos. Neste trabalho dois compósitos de polifluoreto de vinilideno reforçados com fibra de carbono foram envelhecidos à 120°C em fluido padrão contendo hidrocarbonetos e modificado com solventes nitrogenados, comuns nos processos de exploração de petróleo. Pelas análises termogravimétricas (TGA) e *short-beam strength* verificou-se que a estrutura dos materiais estudados é mais afetada quando exposta ao fluido contendo compostos nitrogenados.

Palavras-chave: compósitos, PVDF, envelhecimento, TGA, *short-beam strength*.

Introdução

Materiais compósitos de matriz termoplástica atraem crescente interesse da indústria de óleo e gás (O&G) devido à sua baixa densidade e elevada resistência mecânica e à corrosão. O uso de tais materiais em dutos flexíveis é visto como uma alternativa para linhas metálicas rígidas e linhas flexíveis convencionais, sobretudo para utilização em águas ultraprofundas [1]. A resistência química e térmica do material diante das condições frequentemente encontradas em campo é crítica. O compósito de polifluoreto de vinilideno reforçados com fibra de carbono (CF-PVDF) está entre os materiais em qualificação para uso em temperaturas de até 120°C e pressão até 10.000 psi [1,2]. Este trabalho traz dados comparativos entre dois CF-PVDF de fabricantes diferentes com o intuito de avaliar a ação de solventes orgânicos sobre a estrutura desses materiais. Para tal, foi testada a resistência ao cisalhamento do material, a adesão matriz e fibra, e a quantidade de extraíveis após o contato com o fluido.

Materiais e métodos

Dois compósitos de matriz CF-PVDF reforçados com fibra de carbono unidirecionais com oito camadas, chamados de C₁ e C₂, fornecidos por empresas distintas foram envelhecidos em duas misturas de solventes orgânicos relevantes para a indústria de O&G, um fluido padrão contendo apenas hidrocarbonetos, M_H, e outra incluindo compostos nitrogenados além dos hidrocarbonetos, M_{H+N}.

As amostras com dimensões de 24x8x4 mm foram envelhecidas por até 100 dias na temperatura de 120°C e posteriormente submetidas à caracterização por análise termogravimétrica (TGA) e resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS-*interlaminar shear strength* ou *short-beam strength*) [3]. As análises de TGA foram obtidas em um TG 209 F3 Tarsus (Netzsch), com cerca de 10 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C com objetivo de monitorar as variações de extraíveis no material. Os ensaios de ILSS foram realizados de acordo com a norma ASTM D2344M em na máquina de ensaio mecânica universal modelo Instron 5567 [3]. A velocidade do travessão foi de 1 mm/min e a distância entre suportes foi 16 mm. A resistência em *short-beam* foi calculada pela equação (1).

$$F_{sbs} = 0,75 * \frac{P_m}{bh} \quad (1)$$

onde: F_{sbs} = resistência em *short beam*, P_m = carga máxima no teste, b = largura da amostra e h = espessura da amostra.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a porcentagem de extraíveis obtida pelo TGA em função do tempo de envelhecimento.

As amostras envelhecidas na mistura MH apresentaram um percentual extraível semelhante ou um pouco menor que a amostra não envelhecida, enquanto para as amostras imersas na mistura M_{H+N} o percentual de extraíveis foi superior, 4% para o compósito C₁ e 12% para C₂.

A maior retenção de fluido das amostras expostas à mistura M_{H+N} pode ser explicada pela presença dos compostos nitrogenados, uma vez que estes apresentam parâmetro de solubilidade mais próximo ao do PVDF quando comparados com os hidrocarbonetos [4,5].

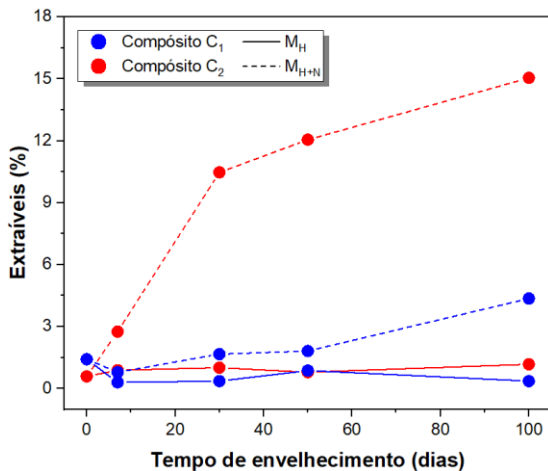


Figura 1 – Extraíveis obtidos por TGA.

A resistência em *short-beam* para os corpos de prova antes e após o envelhecimento é mostrada na Figura 2. Todos as falhas ocorreram por deformação inelástica, independente do fluido.

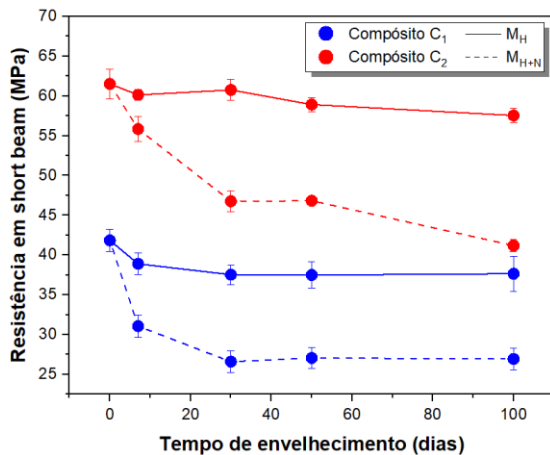


Figura 2 – Resistência em *short beam*.

Verifica-se uma variação de resistência entre os compósitos não envelhecidos, com 42 MPa para C_1 e 62 MPa para C_2 . A mistura com hidrocarbonetos, M_H , reduz a resistência em *short-beam* dos dois materiais durante o envelhecimento em até 10%. Em contrapartida, a mistura M_{H+N} reduz esta propriedade mecânica em aproximadamente 30% após 100 dias de imersão.

É importante ressaltar que este experimento testa a resistência do compósito ao cisalhamento, que está fortemente ligada à condição da matriz e à resistência de adesão fibra / matriz.

Embora os dois compósitos estudados tenham a mesma matriz e fibra, os *grades* de PVDF são de diferentes fornecedores e podem ser a causa da variação na resistência verificada ainda nos materiais virgens. Todavia, os processos de fabricação, as informações sobre o *grade* do PVDF e o tipo da fibra de carbono são informações proprietárias e não foram fornecidas pelos fabricantes.

Conclusões

A exposição dos compósitos de polifluoreto de vinilideno reforçados com fibra de carbono à mistura contendo apenas hidrocarbonetos apresentou uma variação discreta nas propriedades avaliadas quando comparada à exposição ao fluido de hidrocarbonetos com compostos nitrogenados. A queda na resistência em *short-beam* após o envelhecimento em M_{H+N} é corroborada pela maior retenção desta mistura nos materiais, evidenciada pela porcentagem de extraíveis obtida por TGA. Pode-se concluir que os compostos nitrogenados afetam os compósitos de ambos os fabricantes devido à maior compatibilidade química com o PVDF, material que compõe a matriz dos compósitos estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro fornecido.

Referências

- [1] M. Roseman et al., in *Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites*, 1a ed., Elsevier Ltd., Cambridge (2016), p. 233–57.
- [2] Strohm, TCP Concept and Materials. <https://strohm.eu/>. (Acessado: 15 out. 2021).
- [3] ASTM International, *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials*, (2016).
- [4] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*, 2ª., Taylor & Francis, Boca Raton (2007).
- [5] S. Ebnasajjad, *Fluoroplastics - Volume 2*, 1ª., William Andrew Inc, Norwich, NY (2002).

Análise Térmica de Compósito de Matriz Metálica Baseado em Liga Al-Si Hipereutética

Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria^{1*}, Anderson de Farias Pereira¹, Luciano Monteiro Rodrigues², Bojan Marinkovic², Paula Mendes Jardim¹

*phbarreto597@poli.ufrj.br, bolsista de IC (graduação) do CNPq

¹Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM/COPPE/UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Resumo

O presente trabalho realizou uma análise térmica da liga comercial de Al-Si hipereutética como recebida do fornecedor e com 15%, 20% e 30% em volume de Sílica Fundida durante o processamento por Metalurgia do Pó (*PM - Powder Metallurgy*). Dentre as etapas da *PM*, foi dado foco na etapa de sinterização devido à sua maior influência nas propriedades mecânicas do produto. Foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Difração de Raios-X (DRX) nas amostras enquanto corpo-verde (pó compactado) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) para observação do comportamento térmico durante a sinterização.

Palavras-chave: compósito de matriz metálica, sinterização com fase líquida, Al-Si, DSC.

Introdução

O uso do Alumínio tem sido crescente na indústria seja por ser um metal de baixa densidade, alta ductilidade ou por suas altas condutividades elétrica e térmica [1]. No entanto, em razão de seu alto coeficiente de expansão térmica (CET), o alumínio e suas ligas ainda apresentam limitações em aplicações que necessitam de controle dimensional rígido. Uma possibilidade para superar esta limitação seria a formação de compósitos de alumínio com reforços de baixa expansividade térmica, de maneira a reduzir o CET global do material. Neste sentido, propomos a produção de compósito de baixa densidade e baixo CET baseado na liga Alumix-231 e sílica fundida através da rota de metalurgia do pó, devido a sua facilidade de dispersão do reforço cerâmico.

Um fator a ser levado em consideração no processamento de ligas de Al para serem utilizadas em *PM* é sua elevada tendência a oxidação (a P_{O_2} acima de 10^{-50} atm em 600°C [2]), o que é prejudicial ao processo de sinterização devido à formação de alumina (Al_2O_3), material cerâmico menos reativo e de temperatura de fusão elevada (+2000 °C), dificultar o contato metal-metal e a difusão atômica entre as partículas. Em razão disto, a sinterização de ligas de alumínio é feita em atmosfera de nitrogênio [1] e usualmente a sinterização ocorre com formação de fase líquida intermitente, de maneira a evitar a oxidação e auxiliar na desestabilização da camada de óxido sobre a superfície das partículas [3], respectivamente.

Para a liga Alumix-231 – liga hipereutética de Al-Si com adições de Cu e Mg, utilizada como matriz neste estudo – a quantidade de fase líquida ótima para a sinterização é de 15% em peso (correspondente à temperatura de 560°C) [1]. O presente trabalho visa avaliar o efeito da adição de partículas de sílica fundida na capacidade de formação de fase líquida da liga Alumix-231. O comportamento térmico durante a sinterização da liga comercial como recebida foi comparado com misturas de Alumix-231 com 15, 20 e 30% de SiO_2 .

Materiais e métodos

Os pós de Alumix-231 (Al-15Si-2,5Cu-0,5Mg), liga comercial fabricada para utilização em metalurgia do pó pela Ecka Granules, com 1,5% p. do lubrificante, e de Sílica Fundida (SiO_2), fabricado pela Dupré Minerals, foram analisados primeiramente por MEV (associado com EDS) e DRX. Em seguida, os pós foram separados em quatro grupos: Alumix-231 puro e misturas de Alumix com 15, 20 e 30% em volume de SiO_2 fundida. Estas foram misturadas em moinho SPEX 8000M com adição de uma bola de zircônia por 30 min em via úmida para homogeneização da mistura. Os pós de Alumix-puro e das misturas compósitas foram compactados a 600 MPa em prensa uniaxial. As amostras de corpo-verde obtidas foram submetidas à análise de DSC em equipamento Perkin Elmer STA6000, em cadinho de alumina, com aquecimento da temperatura ambiente até 950 °C a 10 °C/min e utilizando fluxo de N_2 (20 ml/min). Foi utilizado o cadinho vazio como referência durante a análise DSC. Esta análise foi feita com triplicatas de cada amostra e visou

acompanhar a evolução de fase líquida com a temperatura de modo a otimizar a escolha da temperatura de sinterização do compósito. Foi possível traçar as curvas de DSC em unidade de calor específico (Cp) conforme descrito na equação (1):

$$\frac{dQ}{dt} = Cp \cdot m \frac{dT}{dt} \rightarrow Cp = \frac{(dQ/dt)}{m \cdot (dT/dt)} \quad (1)$$

onde “dQ/dt” é o fluxo térmico (medido durante a análise), “dT/dt” é a taxa de aquecimento e “m” é a massa da amostra. A partir da curva DSC, foram calculadas as áreas dos picos endotérmicos de fusão observados no gráfico para o cálculo da fase líquida presente. As curvas de fração de fase líquida apresentadas neste resumo consideraram as médias de todas as triplicatas de cada amostra e foram calculadas considerando a massa total do material. Deste modo, amostras com reforço cerâmico apresentaram patamares máximos relativos ao teor de cerâmico presente.

Resultados e discussão

As análises de DRX e MEV mostraram que o Alumix-231 consiste de partículas de formato irregular (entre 50-100 µm), com presença das fases Al, Si e Al₂Cu e a sílica fundida apresenta estrutura amorfa e partículas facetadas (entre 10-30 µm). As análises de EDS confirmaram a existência de dois grupos de partícula na liga Alumix-231: partículas de Al puro e partículas de Al-Si contendo Cu e Mg (liga mestra).

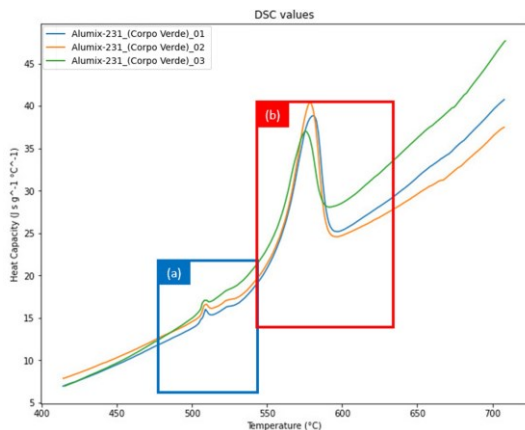


Figura 1 - Picos endotérmicos (para cima) típicos de DSC de Alumix-231 relativos à (a) fusão de particulado rico em elementos de liga (b) fusão da liga com composição nominal.

As curvas de DSC para a liga apresentaram dois picos endotérmicos principais, conforme observado na Figura 1. O primeiro, Fig.1(a), não foi observado nas amostras de 15% e 20% de SiO₂ e estaria relacionado com a fusão parcial das partículas de

liga mestra enquanto o segundo, Fig.1(b) – observado em todas as amostras - estaria relacionado à fusão da liga com composição nominal.

A figura 2 abaixo apresenta as curvas de fração de fase líquida em função da temperatura calculadas a partir das curvas de DSC convertidas para unidade de calor específico. As amostras apresentaram temperaturas de formação de 15% de fase líquida muito próximas (dentro de faixa de 10 °C entre si).

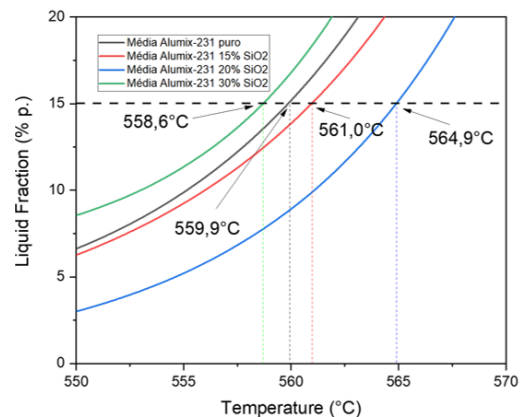


Figura 2 – Curva de fração de fase líquida com destaque na região de formação de 15%p. de fase líquida para as amostras de Alumix puro e corpo-verde com 15, 20 e 30%vol. de sílica fundida.

Conclusões

As curvas de DSC para os compósitos foram coerentes com o observado para a liga pura exceto para as amostras com 15 e 20% de SiO₂ (ausência do primeiro pico de fusão). A ausência deste pico para as frações intermediárias não apresenta explicação conhecida ou relato semelhante na literatura e provavelmente está relacionada a questões experimentais. As curvas de fração de fase líquida indicaram que a adição de SiO₂ ao Alumix-231 nos teores utilizados não teve efeito significativo na temperatura de formação de 15% de fase líquida no material, indicando a possibilidade de utilizar os mesmos parâmetros de sinterização reportados para a liga pura [1,3]. O comportamento de expansão térmica do compósito será analisado em estudo a parte.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

[1] S. S. Su et al., Mater. Chem. Phys., **139**, 775 (2013).
 [2] G. Schaffer et al., Acta Mater., **54**, 131 (2005).
 [3] D. W. Heard et al., J. Mater. Process. Technol., **209**, 5902 (2009).

Compósitos de Matriz Metálica baseados em liga Al-Si e Tungstato de Zircônio – Caracterização Microestrutural

Anderson de Farias Pereira^{1*}, Rafaela Magalhães Fazzi¹, Paula Mendes Jardim¹

*afpereira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado (CNPq)

¹Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM/COPPE/UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho visa o desenvolvimento e caracterização de um compósito de matriz metálica (CMM) de baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica (CET) baseado em liga de Al-Si hipereutética comercial (Alumix-231) e partículas de tungstato de zircônio. Compósitos com 30% vol. de tungstato foram produzidos via rota de metalurgia do pó a partir da mistura, compactação do corpo-verde e sinterização sob atmosfera de nitrogênio. Duas condições de mistura foram consideradas e a microestrutura do material foi analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas condições como recebido (pó), corpo verde e sinterizado para avaliar a distribuição de reforço, porosidade e distribuição de fases comparadas ao Alumix-231 puro.

Palavras-chave: compósito de matriz metálica, metalurgia do pó, MEV, alumix-231, tungstato de zircônio

Introdução

Compósitos de matriz metálica (MMC) baseados em alumínio e suas ligas têm se mostrado de grande interesse industrial, em especial nos setores em que a redução de peso é um fator preponderante, como as indústrias automotiva e aeroespacial. De fato, tem-se observado uma tendência no aumento do uso destes materiais como substitutos do aço e ferro fundido em veículos automotivos e estima-se que, no curto prazo, a substituição destes materiais por ligas e compósitos baseados em alumínio promova redução do peso de veículos entre 30% e 60% [1].

No entanto, em razão do elevado coeficiente de expansão térmica (CET) do Al e suas ligas, há ainda uma dificuldade na utilização destes materiais como substitutos ao aço ou ferro fundido em componentes que requerem elevado rigor dimensional. Esta limitação pode ser superada a partir do ajuste do coeficiente de expansão térmica global do material para valores próximos ou inferiores ao do ferro [2] através do desenvolvimento de materiais compósitos. A associação da liga metálica (matriz) com reforços com CET próximo a zero ou negativo permitiria a redução significativa do CET sem a necessidade de adições de teores significativos de cerâmicos (reduzindo, assim, potenciais efeitos deletérios de redução de ductilidade/tenacidade ocasionados pela presença de reforço junto à matriz metálica).

Neste contexto, propomos a produção de um compósito de baixa densidade e baixo CET baseado na liga Alumix-231 – liga comercial de Al-Si hipereutética desenvolvida pela Ecka Granules – com tungstato de zircônio (cerâmico com CET

negativo) através da rota de metalurgia do pó. O presente trabalho encontra-se em fase preliminar e visa a produção e caracterização de compósitos de Alumix-231 reforçados com 30%vol. de partículas de tungstato de zircônio de maneira a definir os parâmetros mais adequados para a mistura dos pós e sinterização do compósito.

Materiais e métodos

A liga comercial Alumix-231 (Al-15Si-2.5Cu-0.5Mg), de fabricação da *Ecka Granules* foi utilizada como matriz e partículas de ZrW_2O_8 comercial com pureza de 99,7% (*Alfa Aesar*) como material de reforço na produção dos compósitos. Os pós dos constituintes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, em seguida, foi realizada a mistura, compactação e sinterização dos pós compactados. Para a preparação do compósito, foi utilizada a quantidade de 30%vol. de tungstato de zircônio e a mistura dos pós de matriz e reforço foi feita a seco (em grau de moagem) e a úmido (a partir da dispersão do tungstato de zircônio em etanol por meio de banho ultrassônico e, em seguida, mistura com o pó de Alumix-231 com auxílio de agitador magnético). Posteriormente, os pós da matriz pura (ALX-231) e das misturas compósitas (CMM-Dry e CMM-Wet) foram compactados a 600MPa em prensa uniaxial e a sinterização foi realizada a 560°C em forno tubular com fluxo de N_2 . O procedimento de sinterização foi baseado no estabelecido previamente para a liga Alumix-231 [3,4]. Propôs-se neste trabalho a caracterização dos compósitos (corpos-verde e sinterizados) – avaliação da microestrutura da matriz, porosidade e distribuição

de partículas de reforço – por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Resultados e discussão

A análise MEV dos pós mostrou que a liga Alumix-231 é constituída de partículas de formato irregular com tamanho variando de 10 a 150 μm e o pó de tungstato de zircônio é constituído de partículas e aglomerados com tamanho variando entre 5 e 50 μm , o que está de acordo com a ficha do fabricante (que informa tamanho inferior a 200 mesh ou 70 μm). A figura 1 apresenta imagens de MEV da morfologia dos pós dos materiais constituintes do compósito. Análise MEV-EDS da microestrutura do corpo-verde de Alumix-231 puro foi coerente com o que é reportado na literatura, evidenciando a existência de partículas de alumínio puro e partículas de liga de Al-Si hipereutética (com presença de Mg em solução e intermetálicos ricos em Cu) [3,4]. Não foi observada diferença na microestrutura de poros da borda para o centro da pastilha da amostra compactada.

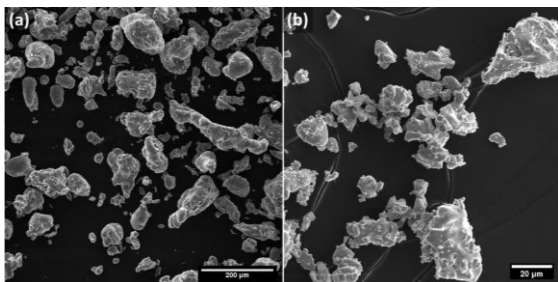


Figura 1 - Imagens de MEV de partículas de (a) Alumix-231 e (b) tungstato de zircônio.

A análise da microestrutura dos corpos-verde dos compósitos misturados a seco (CMM-Dry) e a úmido (CMM-Wet) indica que ambas as condições de mistura propiciaram boa dispersão das partículas de reforço ao longo do volume do compósito em nível macroscópico, como ilustrado na figura 2(a) para a amostra CMM-Wet, em que as regiões mais claras correspondem às partículas de ZrW_2O_8 . No entanto, análise em maior magnificação revela a presença de regiões de aglomerados de partículas de tungstato, indicando baixa dispersão do reforço em escala micrométrica, como ilustrado na figura 2(b).

As dimensões dos aglomerados no corpo-verde são maiores que as observadas para o pó do tungstato, sugerindo que as condições de mistura não apenas não foram eficazes para promover a quebra dos aglomerados originalmente presentes no material, como levaram a maior aglomeração das partículas de reforço. No entanto, não foi observada diferença perceptível entre as amostras compósitas

produzidas a partir de diferentes condições de mistura dos pós.

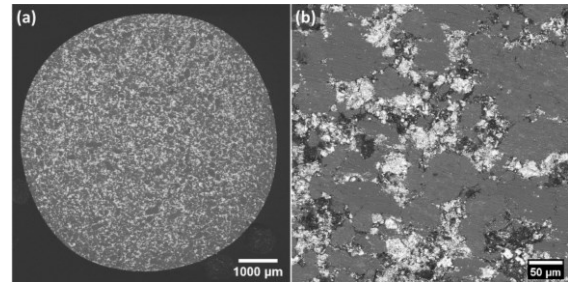


Figura 2 - Imagens de MEV de corpo-verde de compósito CMM-Wet (Alumix-231+ 30%vol. de ZrW_2O_8 misturado a úmido) observado por elétrons retroespalhados em (a) 30x e (b) 1000x de magnificação (regiões brancas correspondem às partículas de ZrW_2O_8).

As análises dos compósitos após a sinterização estão em progresso no momento e as imagens dos corpos-verde obtidas não permitiram determinar com clareza as regiões de poros presentes na amostra para comparação com o corpo-verde da liga pura (o que pode estar associado ao preenchimento dos poros maiores pelas partículas/aglomerados de tungstato).

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento indicaram sucesso parcial da etapa de mistura e compactação dos compósitos de Alumix-231 reforçados com tungstato de zircônio na distribuição das partículas de reforço junto à matriz metálica, não sendo identificada diferença entre as técnicas de mistura a seco e a úmido quanto ao grau de dispersão das partículas. A caracterização dos pós dos constituintes e do corpo-verde da liga pura foi condizente com o esperado pela literatura e informações dos fabricantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] US Department of Energy (DOE), Lightweight and Propulsion Materials. <https://www.energy.gov/eere/vehicles/lightweight-and-propulsion-materials>. (Acessado: 16 jan. 2020).
- [2] M. Pekguleryuz et al., in *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*, G. E. Totten et al. (orgs.), CRC Press, Boca Raton (2019), p. 743–62.
- [3] D. W. Heard et al., *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 5902 (2009).
- [4] A. F. Pereira et al., in *An. da 5ª Sem. Met. e Painel PEMM 2019*, R. M. Carvalho et al. (orgs.), E-papers, Rio de Janeiro (2020), p. 72–73.

ANAIS 7ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2021

Métodos Matemáticos

Aplicação de elementos eletrotérmicos puramente resistivos na simulação de processos ERW

Sergio Cordero Calvimontes^{1*}, Rafaella Martins Ribeiro¹

*sergio.cordero@coppe.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq

¹Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Para simular computacionalmente a interação entre um sistema termomecânico e um sistema elétrico, é necessário definir um modelo que acople o campo de temperaturas, o campo de deformações e o campo de correntes elétricas localizadas de forma independente do método numérico global de discretização (elementos finitos, volumes finitos, diferenças finitas, etc.). Apresenta-se sucintamente um exemplo de aplicação de elementos eletrotérmicos para calcular o comportamento térmico e elétrico dentro de uma unidade discretizada submetida à correntes elétricas, no contexto de um processo de soldagem por resistência elétrica (ERW).

Palavras-chave: Simulação computacional, diferenças finitas, ERW, Octave ®.

Introdução

O processo de soldagem envolve a interação de três tipos de fenômenos físicos: Térmicos, mecânicos e microestruturais; casos mais específicos podem envolver fenômenos eletromagnéticos, químicos e diversos meios para transferência de energia [1]. O processo ERW (*Electric Resistance Welding*) envolve uma fonte de energia elétrica aplicada a um sistema termomecânico [2]. No caso unidimensional (\mathbb{R}^1), independente do método utilizado para discretização das equações de governo, a soldagem entre duas peças pode ser entendida como um circuito elétrico constituído por impedâncias em configuração em série, como mostrada na figura 1. Cada impedância está associada com uma unidade discretizada [3].

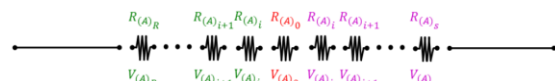


Figura 1 – Carga resistiva generalizada ERW em \mathbb{R}^1 .

Nota-se, na figura 1, que são usados elementos resistivos ao invés de impedâncias; o modelo está limitado a cargas puramente resistivas. As peças a serem soldadas (incluindo consumíveis como eletrodos revestidos ou metal de adição) podem ser representadas por arranjos de resistências, e o contato entre peças pode ser representado por resistências elétricas de contato [4]. A figura 2 mostra o mesmo exemplo, porém em \mathbb{R}^2 .

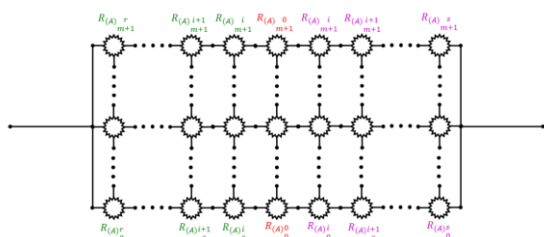


Figura 2 – Carga resistiva generalizada ERW em \mathbb{R}^2 .

O arranjo de resistências deve ser compatível com a estratégia do método de discretização (malha gerada). Assim, existe a necessidade de definir um elemento eletrotérmico constitutivo que permita o cálculo das correntes elétricas locais e que seja compatível com o cálculo dos ciclos termomecânicos das peças. A figura 3 apresenta duas alternativas:

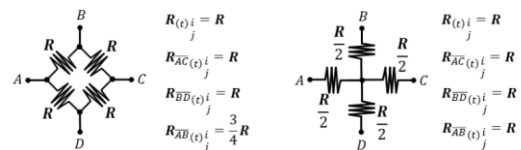


Figura 3 – Elementos eletrotérmicos resistivos em \mathbb{R}^2 .

Este raciocínio pode ser extrapolado para \mathbb{R}^3 conforme mostrado na figura 4. Note-se que o bloco fundamental de um elemento eletrotérmico em \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 ou \mathbb{R}^3 é um elemento constitutivo em \mathbb{R}^1 [3].

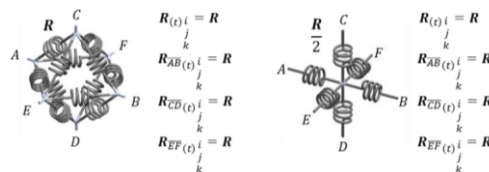


Figura 4 – Elementos eletrotérmicos resistivos em \mathbb{R}^3 .

Metodologia

Tendo definido o elemento constitutivo, puramente resistivo, resta descrever matematicamente o tipo de comportamento frente mudanças termomecânicas e elétricas: aplica-se um balanço de energia na unidade discretizada, atribuindo que o cálculo está aninhado dentro de um passo Δt do método de discretização global. Assume-se que não se trata de um elemento de contorno, permitindo desconsiderar perdas de calor por convecção ou radiação. Para cada passo temporal Δt as dilatações/contrações instantâneas devem ser atualizadas no modelo.

A equação 1 descreve o balanço de energia sobre uma unidade discretizada, não é necessário mostrar aqui as outras 3 equações do sistema:

$$\frac{\partial}{\partial t}(e_{(t)}m_{(t)}) = \frac{\partial}{\partial \bar{x}}\left(\bar{k} \frac{\partial T_{(t)}}{\partial \bar{x}}\right) + \frac{\partial g_{(t)}}{\partial t} \quad (1)$$

Os termos \bar{x} e \bar{k} são o vetor posição local (Euler) e o tensor condutividade térmica anisotrópica. Os termos $e_{(t)}$ e $m_{(t)}$ são a energia e massa total acumuladas instantâneas, respetivamente; nota-se que este produto é um valor conhecido em todo o domínio temporal do método de discretização global para cada unidade discretizada. Ou seja, a massa, energia, geometria e temperatura são valores conhecidos, transitórios para a unidade discretizada (Lagrange), mas valores constantes atualizados em cada passo temporal Δt . Este fato permite aninhar um método de discretização local adicional, dentro de uma unidade já discretizada por um método de discretização global; ambos os métodos podem ser diferentes. A geração de calor $g_{(t)}$, que envolve a corrente elétrica $I_{(t)}$, é o único termo do sistema local que precisa equações adicionais para determinar a distribuição das correntes elétricas por elemento [5].

Sendo o elemento constitutivo um elemento de \mathbb{R}^1 , é possível aplicar o método das diferenças finitas 1D na equação 1, descrito hierarquicamente na figura 5:

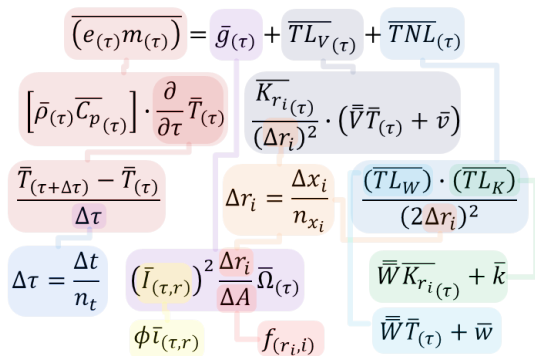


Figura 5 – Hierarquia do sistema de variáveis da discretização unidimensional.

Existe um sistema local semelhante para cada unidade discretizada, para cada passo temporal. Os tensores \bar{V} e \bar{W} são matrizes de coeficientes onde a precisão do método das diferenças finitas pode ser ajustada. A explicação completa de todos os termos do sistema da figura 5 pode ser encontrada na referência [3]. Note que as correntes elétricas $\bar{I}_{(\tau,r)}$ por elemento eletrotérmico deverão ser calculadas utilizando o métodos das tensões de nós (Kirchoff).

A aplicação desta teoria será realizada considerando um caso hipotético em \mathbb{R}^2 , com um único elemento eletrotérmico tipo “+” (alternativa à direita da figura 3) e condições de contorno de Neumann.

Resultados e discussão

Utilizou-se o GNU Octave ® para implementar o sistema da figura 5 e gerar o campo de temperaturas da figura 6 (a figura foi editada para introduzir mais detalhes). O tempo de simulação está por volta dos 7 [s] (processamento computacional + geração dos gráficos). O tempo simulado é exatamente 1 [s] (tempo transcorrido no processo de soldagem).

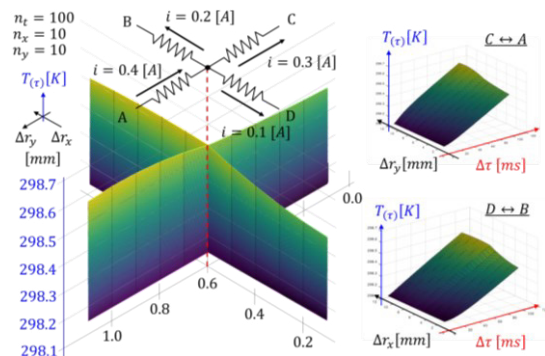


Figura 6 – Exemplo de elemento eletrotérmico em \mathbb{R}^2 .

Conclusões

É possível estabelecer o acoplamento entre um sistema termomecânico com um sistema elétrico; isto permite o cálculo de qualquer propriedade termo-dependente dentro de uma unidade discretizada. A figura 6 mostra um gradiente de temperatura como força motriz para transformações microestruturais; porém a validade deste modelo não está garantida por se tratar uma aproximação não conservativa, este exemplo apresenta apenas uma validação qualitativa do método. Embora, o modelo seja simples e robusto, não é paralelizável, problema que deverá ser estudado em trabalhos futuros.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro por meio da concessão da bolsa de doutorado.

Referências

- [1] A. P. Chakravarti et al., *Computational Welding Mechanics*, 1 ed., Springer Science Business Media, Inc., New York (1985).
- [2] American Welding Society, *Welding Handbook*, 9 ed., American Welding Society, Miami (1969).
- [3] S. C. Calvimontes, *Modelamento matemático do perfil de temperatura no processo de soldagem Flash-Butt nos aços DP600*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda (2018).
- [4] S. C. Calvimontes et al., in *ABM Proc.*, Editora Blucher, São Paulo (2019), p. 2290–303.
- [5] S. C. Calvimontes et al., in *ABM Proc.*, Editora Blucher, São Paulo (2019), p. 1739–47.

Calibração e Validação de Modelo DEM Para Simulação de Chutes de Transferência com Minério de Ferro

Henrique Peixoto de Souza Almeida^{1*}, Guilherme Pereira de Oliveira², Rodrigo M. de Carvalho¹

*henrique@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado do CNPq

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Vale S.A, Unidade Tubarão - Av. Dante Michelini 5500, 29090-900, Vitória, ES

Resumo

O escoamento de minério de ferro no interior de chutes de transferência (CT) é tema central no projeto desses equipamentos. O Método dos Elementos Discretos (DEM) é uma ferramenta de simulação de materiais granulares que tem sido usada para auxiliar o projeto de CT. Neste trabalho se propõe uma metodologia de calibração e validação de modelos DEM com o objetivo de modelar o escoamento de diversos minérios de ferro em contato com diversos revestimentos característicos da operação de CT. Os resultados das simulações demonstram que o modelo DEM foi capaz de reproduzir o comportamento operacional de um CT de um terminal portuário.

Palavras-chave: CT, método dos elementos discretos, minério de ferro.

Introdução

O escoamento de minério de ferro em CT é um tema central no projeto desses equipamentos. Responsáveis por redirecionar o fluxo de minério, CT são projetados caso a caso e dependem da experiência do projetista. Atualmente o DEM, uma ferramenta de modelagem e simulação de materiais granulares, permite que o projetista de CT tenha maior capacidade de análise e predição do seu funcionamento quando comparado com métodos tradicionais [1]. Nos últimos anos o DEM tem auxiliado a projetos de CT [2–4].

Este trabalho trata da elaboração de um modelo DEM capaz de reproduzir o escoamento de minério de ferro em CT de escala industrial, considerando suas diferentes propriedades como distribuição granulométrica, teor de umidade e suas interações com diferentes tipos de revestimentos de CT que viabilize a simulação de CT de grande porte.

Materiais e métodos

Neste trabalho foram utilizados três tipos de minério de ferro (*pellet feed*, *sinter feed* e granulado) com dois teores de umidade cada e cinco revestimentos (placas de cerâmica, borracha, ferro fundido e eletrodeposição 1 e 2). Para fins de brevidade serão apresentados os resultados do *sinter feed* com teor

de umidade de 6,5% em contato com a placa de ferro fundido. A metodologia proposta seguiu duas etapas, calibração e validação. Na primeira etapa o modelo DEM foi calibrado a partir dos resultados de ensaios em escala de bancada (Figura 1) com diversos dispositivos construídos nesta pesquisa. Após a calibração o modelo foi validado com um ensaio de escala piloto, (Figura 3B) em equipamento construído no LTM [3]. Essa etapa tem como função avaliar a capacidade de extrapolação do modelo.

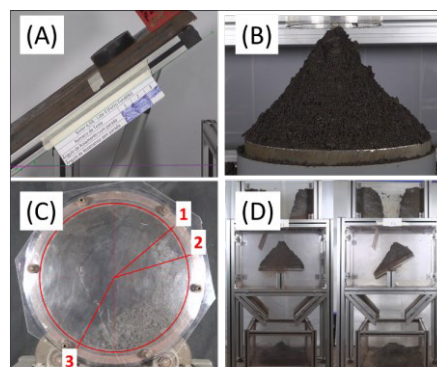


Figura 1 – Ensaio utilizados na etapa de calibração. (A) Plano inclinado, (B) ângulo de repouso, (C) tamboramento e (D) *draw down*.

O modelo consiste em uma população de partículas esféricas com diâmetro de 20 mm, com diâmetro cerca de 100 vezes maior que o diâmetro médio das partículas de minério, mas que permitirá a realização de simulações de grande porte como as realizadas neste trabalho. O contato é modelado por Hertz Mindlin com adesão JKR [5] e atrito de rolamento de tipo C [6]. O software comercial Rocky foi utilizado para realizar as simulações DEM. Na etapa de calibração, os parâmetros de entrada do modelo de contato foram ajustados de forma que as simulações (Figura 2) reproduzissem as respostas dos ensaios de calibração (Figura 1). O modelo calibrado foi submetido à simulação do ensaio de validação, (Figura 3A). Nesse ensaio o *sinter feed* é projetado por uma correia transportadora a uma velocidade de 2 m/s contra a placa de ferro fundido inclinada 32°, gerando acúmulo de material sobre a mesma.

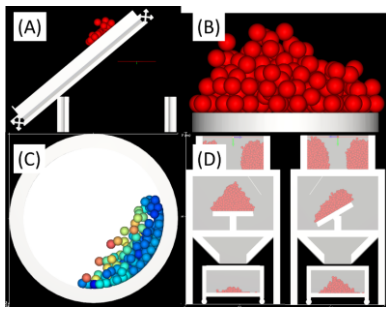


Figura 2 – Simulações DEM dos ensaios de calibração em escala de bancada.

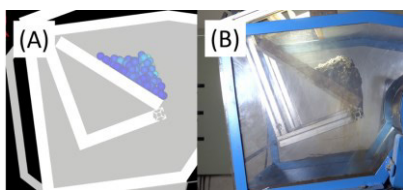


Figura 3 – (A) Simulação DEM e (B) ensaio de validação em escala piloto.

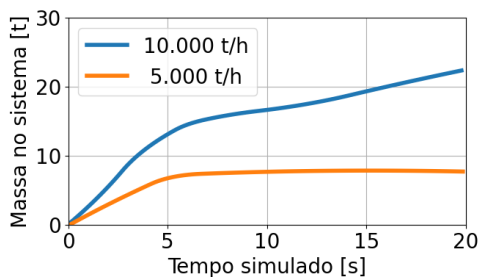


Figura 4 – Balanço de massa no interior do CT durante a simulação com o modelo DEM validado.

Resultados e discussão

O ensaio de validação com *sinter feed* acumulou 2,55 kg de material sobre a placa contra 2,45 kg obtido por simulação DEM. Portanto o resultado dessa etapa indica que o modelo foi validado. O modelo então foi utilizado para simular a operação do CT em escala industrial. Esse CT foi projetado para operar a uma taxa de projeto de 10.000 t/h com minério de densidade aparente de 3,5 t/m³. Entretanto, a experiência de campo diz que ao transportar *sinter feed*, cuja densidade aparente é de 2,1 t/m³, o CT apresenta entupimento a taxas acima de 5.000 t/h. A evolução da massa de minério contida no sistema obtido nas simulações DEM com o modelo validado para o CT é apresentada na Figura 4. Pode-se observar que na operação a 5.000 t/h não foi observado acúmulo de minério, ou seja, não ocorreu entupimento, conforme observado na operação industrial.

Conclusões

A metodologia de calibração deste trabalho aplicada ao *sinter feed* conseguiu obter um modelo DEM capaz de simular a operação de um CT em escala industrial. Portanto os experimentos de calibração em escala reduzida foram suficientes para descrever a mecânica do material e permitir a extrapolação para uma simulação de escala industrial.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado e à Vale S.A. / ITV Mineração pelo apoio à pesquisa.

Referências

- [1] A. P. Grima e P. W. Wypych, Powder Technol., **212**, 198 (2011).
- [2] D. Ilic et al., Miner. Eng., **157**, 106575 (2020).
- [3] G. P. De Oliveira, Metodologia Robusta Para Simulação De Chutes De Minério De Ferro Usando O Método Dos Elementos Discretos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro (2021).
- [4] L. Xie et al., Powder Technol., **288**, 65 (2016).
- [5] A. D. Johnson, K. L., Kendal, K., and Roberts, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., **324**, 301 (1971).
- [6] J. Ai et al., Powder Technol., **206**, 269 (2011).

Desenvolvimento de modelos de inteligência artificial para design de ligas de alta entropia refratárias com alta resistência mecânica e alta resistência à oxidação à altas temperaturas

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques^{1*}, Fernando Coelho de Jesus², Adriana da Cunha Rocha¹

**pedro-monforte@poli.ufrj.br*

¹PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

²Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

Resumo

As ligas de alta entropia refratárias (LAER) são materiais definidos por uma elevada entropia configuracional com excelentes propriedades mecânicas à altas temperaturas. Todavia, muitas vezes são vulneráveis à oxidação em altas temperaturas (OAT). Neste trabalho, para servir de apoio ao desenvolvimento de ligas com alta resistência mecânica e à OAT, são propostos dois modelos gerado por aprendizado de máquina capazes de prever o limite de escoamento e o ganho de massa das LAER a partir de sua composição química. Os modelos treinados foram utilizados para prever essas propriedades de 4683 diferentes composições químicas da família Al, W, Mn, Mo, Cr, Ti e Si, permitindo analisar a influência de cada elemento no desempenho dessas ligas.

Palavras-chave: Metalurgia, ligas de alta entropia, inteligência artificial, aprendizado de máquina.

Introdução

As ligas de alta entropia refratárias (LAER) vêm recebendo um grande destaque dentro do campo da metalurgia avançada por serem capazes de conservar suas excelentes propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, superando certas limitações de outros materiais refratários [1]. Essa capacidade se dá principalmente pelas propriedades únicas conferidas pela sua alta entropia configuracional, e pela ampla gama de composições químicas (CQ) possíveis para sua síntese. Todavia, essas ligas sofrem de uma limitação comum a outros materiais refratários: a vulnerabilidade à oxidação à elevadas temperaturas (OAT), um problema comum em aplicações com ambientes ricos em oxigênio.

Neste trabalho, propomos o uso de inteligência artificial para auxiliar no design de LAER com elevada resistência mecânica e à OAT. Para isso, desenvolveu-se um código em Python com dois modelos de regressão por aprendizado de máquina capazes de prever o limite de escoamento (LE) e o ganho de massa (m) calculado em ensaios de OAT de ligas com diferentes composições químicas. Para treinar os modelos, foram utilizados dados minerados de artigos recentes da literatura, os quais foram processados e alimentados no algoritmo "Gradient Boosting Regressor" (GBR), buscando atingir erros de no máximo 20%. Por fim, o modelo foi usado para prever os valores de LE e m de um conjunto de 4683 composições químicas artificialmente definidas com um conjunto de elementos de interesse (Al, W, Mn, Mo, Cr, Ti e Si) permitindo analisar a influência de cada um desses elementos nessas propriedades.

Materiais e métodos

Foi realizado um processo de mineração de dados de resultados experimentais de ensaios mecânicos e de OAT de LAER na literatura [1-3], constituindo um conjunto de 121 ligas que tiveram m determinado em diferentes temperaturas (T) e tempos de exposição (t), e um conjunto de 589 ligas que tiveram seu LE calculado à temperatura ambiente. A mineração foi feita de forma a obter um conjunto mais amplo e variado de composições químicas quanto possível. Para a remoção de valores extremos ("outliers"), foram eliminados todos os resultados com valores de m maiores que o terceiro quartil da distribuição de valores, que foi igual a 20 mg/cm². Já para os dados de LE , cujo intervalo de valores ficavam entre 66 e 3416 MPa, como a distribuição apresentou uma variância menor, nenhum outlier foi extraído.

Posteriormente, a partir das frações elementares de cada liga, foi calculado um conjunto de parâmetros teóricos cruciais para representar as propriedades físicas das LAER. Esses parâmetros são: a diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$), diferença de parâmetro de rede (Δa), diferença de temperatura de fusão (ΔT_m), diferença de raio atômico (δ), eletronegatividade de mistura (χ_m), parâmetro de rede de mistura (a_m), temperatura de fusão de mistura (T_m), raio atômico de mistura (δ_m) e entropia de mistura (ΔS_{mix}). A descrição analítica desses parâmetros pode ser encontrada em [4].

Com os parâmetros calculados, realizou-se o treinamento dos modelos com o algoritmo GBR implementado na biblioteca aberta *Scikit-Learn*. O

GBR foi selecionado após uma análise de desempenho entre diferentes algoritmos. Os dois indicadores de erro utilizados no trabalho foram o desvio padrão do erro (“RMSE”) e a média dos valores absolutos de erro (“MAE”), calculados usando a técnica de validação cruzada *10-fold* [5].

Os modelos treinados foram utilizados para prever o *LE* e o *m* de 4683 composições químicas diferentes com os elementos de interesse Al, W, Mn, Mo, Cr, Ti, Si. Essas composições foram definidas artificialmente variando sequencialmente a fração molar de cada elemento em 10%, considerando uma faixa possível de 0-40% por elemento.

Por fim, para analisar a influência de cada elemento nos resultados obtidos, foram calculadas e comparadas as frações médias de cada elemento entre as composições com *m* < 2,5mg/cm² e *LE* > 2200 MPa (composições de melhor desempenho), e depois entre as composições com *m* > 13mg/cm² e *LE* < 1000 MPa (composições de pior desempenho).

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os indicadores de erro dos modelos treinados, e a relação entre o erro e os valores extremos das variáveis *LE* e *m*. Observa-se que para o modelo preditor de *LE* foi possível atingir o critério de 20% de erro, todavia no modelo de *m* o erro encontrado foi de 0.5% acima do limite.

Tabela 1 – Indicadores de erros dos modelos.

Predição (y)	RMSE	MAE	$\frac{RMSE}{ \max(y) - \min(y) }$
LE (MPa)	416,7	316,7	12,4%
<i>m</i> (mg/c m ²)	4,11	2,9	20,5%

Com os modelos treinados, as propriedades das composições teste foram preditas, e as composições médias das ligas com melhores e piores desempenhos foram comparadas (Figura 1). A partir desse resultado, resume-se na Tabela 2 quais elementos favorecem ou prejudicam cada propriedade.

Como pode-se observar, os elementos W e Mo tiveram grande impacto no aumento de *LE*, mas também no de *m*, que é um resultado esperado já que as ligas baseadas nesses metais apresentam excelentes propriedades mecânicas, porém são muito vulneráveis à OAT. Já Al e Mn, metais CFC, também de forma esperada, apresentaram efeito contrário. Por outro lado, o Ti foi prejudicial para ambas as propriedades, enquanto Cr foi favorável às duas.

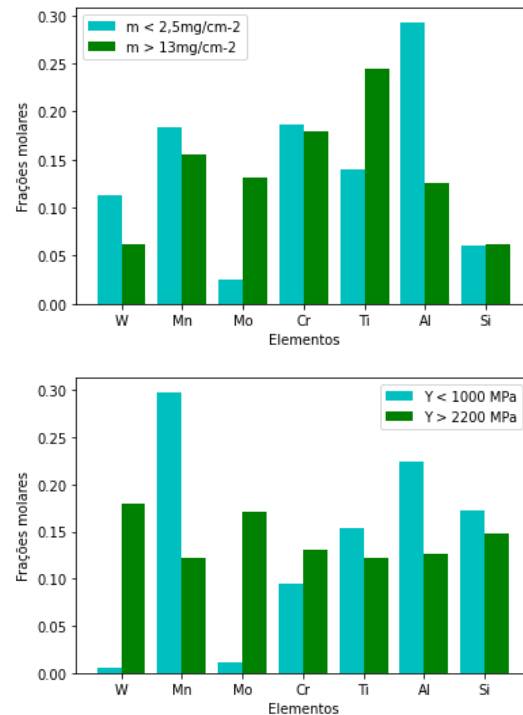


Figura 1 – Comparação entre a média das frações elementares das ligas com melhores e piores desempenhos em relação às variáveis *LE* e *m* preditas.

Tabela 2 – Relação dos elementos com as variáveis.

	Favorecem <i>LE</i>	Prejudicam <i>LE</i>
Favorecem resist. à OAT	Cr	Mn, Al
Prejudicam resist. à OAT	W, Mo	Ti

Conclusões

Os modelos desenvolvidos no trabalho deram origem à uma metodologia de análise que permitiu identificar a relação entre os elementos de um conjunto de 4683 composições diferentes de LAER com a sua resistência mecânica e à OAT, duas propriedades usualmente concorrentes e fundamentais para diversas aplicações industriais. O processo de validação mostrou que apesar dos erros dos modelos terem atingido o limite mínimo estipulado, para uma aplicação definitiva com maior confiabilidade de resultados eles precisam ser reduzidos em trabalhos futuros.

Referências

[1] B. Gorr et al., Ad. Eng. Mater. **23**, 2001047 (2021).
 [2] S. Veselkov, et al., Materials **14**, 10 (2021).
 [3] C. K. H. Borg et al., Sci Data **7**, 430 (2020).
 [4] L., Qiao et al., J. of All. Comp. **877**, 160295 (2021).
 [5] M. Khan, S. Noor, Agrotechnology **8**, 187 (2019).

Classificação de fases de ligas de alta entropia a partir de inteligência artificial

Fernando Coelho de Jesus^{1*}, Pedro Enrique Monforte Brandão Marques¹, Adriana da Cunha Rocha¹

* fernandocjesus@poli.ufrj.br

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Ligas de alta entropia são materiais avançados que podem apresentar alta tensão de escoamento e tenacidade a fratura comparáveis às melhores ligas comerciais. Em alguns casos, considerável ductilidade e manutenção da resistência mecânica em elevadas temperaturas, bem como resistência à corrosão que podem superar aços inoxidáveis e ligas de titânio. Por se tratar de ligas multicomponentes, há uma grande diversidade de composições químicas que podem ser exploradas. No presente trabalho, apresenta-se uma metodologia de predição de fases de ligas de alta entropia com composições químicas variadas, utilizando técnicas de classificação por inteligência artificial. Os resultados do uso da metodologia para treinar um modelo de classificação mostraram que foi possível atingir uma acurácia acima de 80% para os dados analisados.

Palavras-chave: Metalurgia, Ligas de Alta Entropia, Inteligência Artificial, Análise de dados.

Introdução

Pesquisas relacionadas a ligas de alta entropia (LAEs) são, atualmente, uma grande frente de expansão nas áreas de ciência dos materiais e engenharia. Ao contrário das ligas convencionais, que geralmente contêm uma baixa diversidade de elementos principais, LAEs compreendem cinco ou mais elementos principais, que conferem propriedades diferenciadas para esses materiais devido a efeitos como: a alta entropia configuracional, a difusão lenta, a distorção severa da rede cristalina, entre outros. [1]. Portanto, por causa do número de possibilidades de composições químicas, seria impossível analisar todas as ligas aplicáveis a um projeto por um método de tentativa e erro, realizando análises químicas e experimentais.

Em um trabalho anterior, foi desenvolvido um modelo de predição de propriedades de LAEs da classe de ligas de Cantor [2], limitada a um número restrito de elementos constituintes comuns para essa categoria. No presente trabalho, apresenta-se uma metodologia para gerar um modelo de predição capaz de classificar a composição de fases de LAEs de uma gama maior de composições químicas, incluindo, por exemplo, LAEs refratárias [1].

Materiais e métodos

Neste estudo, foram utilizados dados de LAEs a partir do banco de dados disponibilizado em [3], de onde foram extraídos e filtrados dados que contêm informações acerca de propriedade relevantes para gerar um modelo de classificação de fases: composição química, método de processamento,

densidade, módulo de Young e as fases presentes na microestrutura. Em acréscimo, a partir dos dados obtidos foram geradas novas variáveis para o modelo de classificação: diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$), diferença de parâmetro de rede (Δa), diferença de temperatura de fusão (ΔT_m), diferença de raio atômico (δ), eletronegatividade de mistura (χ_m), parâmetro de rede de mistura (a_m), temperatura de fusão de mistura (T_m), raio atômico de mistura (δ_m) e entropia de mistura (ΔS_{mix}). Mais informações sobre essas variáveis são apresentadas em [4]. Esses parâmetros foram definidos como variáveis preditivas, e as fases presentes na liga a classe a ser predita.

Após a geração de novas variáveis, essas foram padronizadas para reduzir a influência de escala entre elas. Posteriormente, o conjunto de treinamento foi submetido à um balanceamento de classes. O balanceamento constituiu uma etapa fundamental do projeto, visto que o conjunto de dados extraído do banco apresentava uma distribuição de fases muito dispersa (Figura 1). Para reduzir essa discrepância, os conjuntos de fases foram reagrupados segundo suas fases principais e secundárias, dando origem às novas classes: FCC (0), FCC BCC+ (1), BCC (2), FCC++ (3), BCC++ (4), BCC B2+ (5). A simbologia "+" ilustra que nessas ligas, além de suas fases principais, também são encontradas outras fases secundárias, mas estas foram desconsideradas no processo de classificação. Esse balanceamento primário foi feito manualmente, reduzindo consideravelmente o desbalanceamento do conjunto (Figura 2).

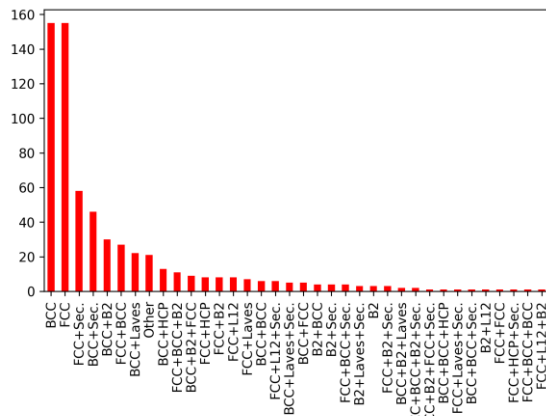


Figura 1 – Número de ligas por classe antes do balanceamento.

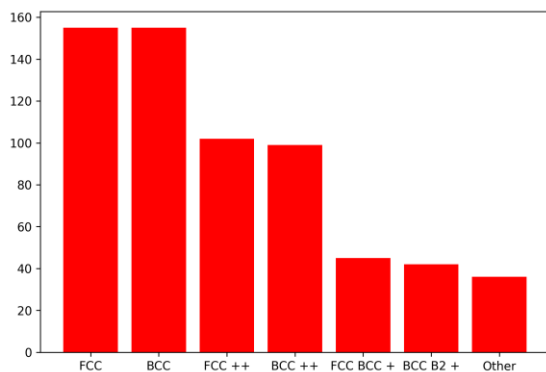


Figura 2 – Número de ligas por classe após o reagrupamento de fases.

Todavia, como essa nova distribuição de classes ainda apresentava um auto desbalanceamento, foi utilizada uma metodologia de sobre-amostragem através do algoritmo SMOTE (“Synthetic Minority Oversampling Technique”) implementado em Python [5]. Através dele, o conjunto final foi totalmente balanceado.

Com os dados preparados, foram realizados testes de classificação com diferentes algoritmos de treinamento, e o algoritmo “Support Vector Machine” (SVM) apresentou o melhor desempenho. Por fim, foi realizada uma etapa de validação, utilizando o método de validação cruzada 10-fold para calcular a acurácia do modelo e a sua matriz de confusão, que foi posteriormente analisada visualmente e quantitativamente

Resultados e discussão

Na Figura 3, pode-se observar a matriz de confusão do modelo SVM, com os valores em porcentagem. A acurácia do modelo calculada foi de 81%.

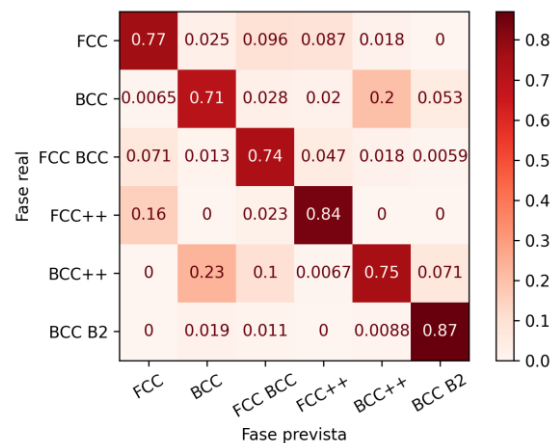


Figura 3 – Matriz de confusão do modelo de classificação Support Vector Machine, em porcentagem de agrupamento.

Observa-se a concentração de erros de classificação entre as classes que compartilham a mesma fase principal (p. ex. BCC e BCC++, FCC e FCC++). De modo geral, essa tendência ocorre devido à proximidade da composição química das ligas dessas classes, que muitas vezes podem ser diferenciadas apenas por pequenas variações na fração de poucos elementos, que podem causar a formação de fases secundárias em pequenas proporções (p. ex. adições de Ti) [4].

Conclusões

No presente trabalho, foi apresentado o desenvolvimento de um modelo de predição de fases de LAEs, com acurácia de 81%, que pode ser aplicado para uma ampla gama de composições químicas, incluindo LAEs de Cantor e refratárias. Entretanto, nota-se a necessidade de melhorias no método de classificação para ligas com as mesmas fases principais e diferentes fases secundárias, fazendo-se necessário encontrar parâmetros capazes de contrastar melhor a classificação de ligas com proximidade composicional. Ademais, se faz necessário, também, realizar uma análise mais criteriosa acerca dos efeitos do uso do algoritmo SMOTE no desempenho do modelo.

Referências

[1] Y. F. Ye et al., Mater. Today, **19**, 349 (2016).
 [2] P. E. M. B, MARQUES. In: 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020, (2020).
 [3] C. K. H. Borg et al., Sci. Data, **7**, 1 (2020).
 [4] L. Qiao et al., J. Alloys Compd. **877**, 160295 (2021).
 [5] N. V. Chawla et al., J. Artif. Intell. Res. **16**, 321 (2002).

Simulação da remodelagem celular óssea para elaboração de modelo biomimético visando impressão 3D

Adones Almeida Rocha^{1*}, Gabriella Neto Chagas¹, Hugo Costa Gonçalves², Rodrigo Magalhães de Carvalho³,
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

*adones.rocha@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES

¹Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

³Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Este trabalho teve como objetivo realizar a simulação computacional da remodelagem celular óssea para desenvolvimento de um modelo biomimético que simula a estrutura óssea trabecular. Utilizou-se o modelo matemático disponível na literatura para crescimento e interação entre as células, osteoblastos e osteoclastos, composto por um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem acopladas que foi resolvido usando método de integração de Runge-Kutta adaptativo. As derivadas espaciais foram aproximadas por Diferenças Finitas Centrais. Os resultados obtidos para o crescimento celular e de massa óssea são semelhantes aos da literatura para os mesmos parâmetros. O bloco obtido por simulação computacional foi convertido para o formato *stl*, para posterior fatiamento e impressão.

Palavras-chave: regeneração óssea, osteoblastos, osteoclastos, impressão 3D.

Introdução

A engenharia tecidual é uma área da medicina regenerativa que busca criar condições ideais para o reparo e a substituição de tecidos lesados. Nesta abordagem são fornecidos os elementos celulares requeridos, fatores de proliferação e de diferenciação celular, assim como os arcabouços tridimensionais (*scaffolds*), que providenciem a organização espacial e funcional de novos tecidos gerados [1].

Os arcabouços podem mimetizar a estrutura e função da matriz extracelular e atuar como suporte para as células aderirem, proliferarem e formarem o novo tecido. No caso da engenharia de tecidos ósseos, o arcabouço é então substituído pelo osso novo à medida que este primeiro for sendo biodegradado [1,2].

Na tentativa de se compreender todo o complexo metabolismo ósseo foram desenvolvidos alguns modelos matemáticos que descrevem a remodelagem constante deste tecido [3, 4]. Komarova e colaboradores [3] desenvolveram um modelo matemático que descreve a dinâmica populacional de células ósseas, com o número de osteoclastos e osteoblastos em uma unidade multicelular básica (BMU). Os autores resumem o efeito líquido dos fatores locais nas taxas de

produção das células, empregando uma aproximação da lei da potência.

Materiais e métodos

Com a abordagem de Komarova e colaboradores [3], torna-se possível a criação de um design de *scaffold* ou estrutura biomimética porosa/rugosa para a morfologia óssea trabecular, como sugerido por Fernández-Cervantes e colaboradores [2]. O modelo é dado pelo sistema de equações diferenciais abaixo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_C \nabla^2 C + \alpha_1 C^{g11} B^{g21} - \beta_1 C \quad (1)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \nabla^2 B + \alpha_2 C^{g12} B^{g22} - \beta_2 B \quad (2)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -k_1(r, t)(0, C(r, t) - \underline{C}) + k_2(r, t) - \underline{B} \quad (3)$$

Este modelo descreve a dinâmica da população espaço-temporal dos osteoclastos $C(r, t)$ e osteoblastos $B(r, t)$ no BMU. Além disso, as taxas de reabsorção óssea e de formação são proporcionais às densidades dos osteoclastos e osteoblastos, onde $(\underline{C}, \underline{B})$ são as concentrações de célula no estado estacionário e $Z(r, t)$ é a densidade da biomassa óssea. D_i representa o

parâmetro de difusão da densidade celular no BMU. Os mesmos parâmetros obtidos na literatura foram utilizados no presente trabalho, executando-se a resolução numérica via Runge Kutta adaptativo, disponível na função *edo45*, e Diferenças Finitas Centrais através do software *Matlab R2021a* (*MathWorks*).

Resultados e discussão

A Figura 1, apresenta os perfis de crescimento das células ativas de osteoclastos e osteoblastos com a resposta oscilatória do sistema, que elucida o caráter constante da remodelagem óssea. Parte-se das condições iniciais de $C(0) = 11,06$, $B(0) = 212,13$ e $Z(0) = 100$.

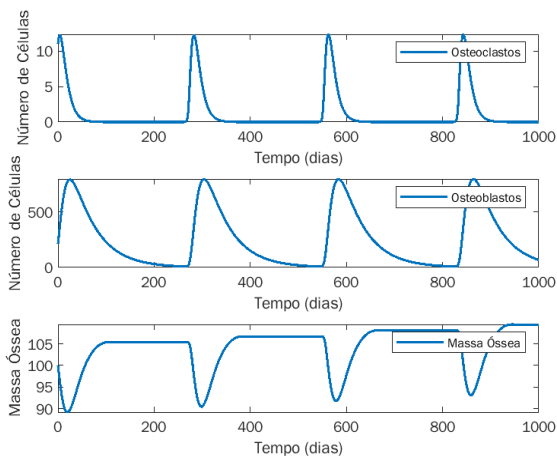


Figura 1 – Resultados oscilatórios produzidos pela variação dos parâmetros no número de células, onde $g_{11} = 1,1$, $g_{22} = 0$, $g_{12}=1,0$, $g_{21} = -0,5$, $k_1 = 0,093$ e $k_2 = 0,008$.

A Figura 2a apresenta a variação da massa óssea em duas direções adimensionais, em uma malha 81×81 . Estes valores foram convertidos para lacunas e blocos, binarização, que permitiram a elaboração do bloco em CAD, Figura 2b. Em termos gerais, os valores e perfis nos gráficos das Figuras 1-2 são semelhantes àqueles que foram baseados [3, 4], evidenciando adequada aplicação dos métodos numéricos escolhidos.

Nota-se que o bloco produzido representa a estrutura do osso trabecular em uma malha tridimensional $40 \times 40 \times 30$. Para dimensionar o bloco em tamanho real pode-se estabelecer uma relação com o tamanho médio dos poros do osso real ($>300 \mu\text{m}$). Salienta-se que a geometria dos biomateriais tem papel relevante na aceitação

destes pelo organismo. A biomimetização da morfologia pode favorecer muitos processos celulares, como por exemplo a formação de novos vasos sanguíneos (angiogênese), a maior adesão na interface osso-implante, entre outras [5].

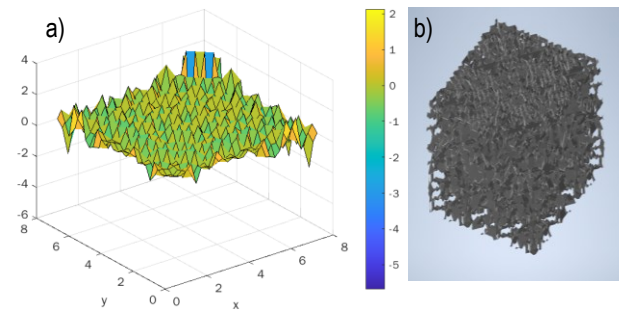


Figura 2 – a): resposta da densidade de massa óssea em dimensões genéricas; b): bloco elaborado para impressão 3D.

Conclusões

O presente trabalho objetivou simular os resultados para a dinâmica celular de remodelagem óssea. Como principais resultados os gráficos produzidos relacionados à quantidade de células e massa óssea foram obtidos através de integração numérica, Runge-Kutta adaptativo, para a variação temporal dos mesmos. Uma resposta espacial foi obtida utilizando a resolução por diferenças finitas, onde foi obtida a superfície após alguns ciclos de remodelagem, 1000 dias, que pode ser usado para simular estruturas através de técnicas de impressão 3D.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao pessoal do Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos - LEPPBio da Universidade Federal do Maranhão - UFMA por gentilmente ceder a licença do *Matlab R2021a* (*MathWorks*).

Referências

- [1] M. N. Collins et al., *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 1 (2021).
- [2] I. Fernández-Cervantes et al., *J. Mater. Sci.*, **54**, 9478 (2019).
- [3] S. V. Komarova et al., *Bone*, **33**, 206 (2003).
- [4] B. P. Ayati et al., *Biol. Direct*, **5**, 1 (2010).
- [5] J. M. Graham et al., *Math. Biosci. Eng.*, **9**, 281 (2012).

ÍNDICE DE AUTORES

- Achilles Junqueira Bourdot Dutra 34, 38, 42, 46
Adones Almeida Rocha 110
Adriana da Cunha Rocha 106, 108
Alexandre Silva Guimarães 44, 46
Aline Vaz Pimentel 68
Alysson Helton Santos Bueno 28
Ana Beatriz Dantas Fonseca 62
Ana Carolina Pereira Soares Brandão 62
Anderson de Farias Pereira 18, 96, 98
Anderson Thiago Vasconcelos Veiga 74
André Luiz Moraes Alves 56
Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes 82, 86, 94
Beatriz Rodrigues Canabarro 16, 18
Bernardo Honigbaum 48
Bianca Bastos dos Santos 80
Bluma Guenther Soares 88
Bojan Marinkovic 96
Brena Karolyne Nunes da Rocha 50
Bruno Dias Fonseca 82
Caio Girão Rodrigues 36
Camila Ferreira Gerardo 68
Clara Johanna Pacheco 58, 62, 64
Claudia Elias Regina Mansur 12
Danielle Costal de Castro 34
Danyelle Rodrigues da Costa 94
Eduardo Alencar de Souza 28, 30
Eduardo Martins Sampaio 92
Elisa Janzen Kassab 30
Emanuel Seixas 26
Érica Vidaurre Senatore 22
Evellyn de Oliveira Brazil de Lima 30
Fabiano Augusto Costa Mafra Passos 38
Fernando Coelho de Jesus 106, 108
Gabriela Moura dos Santos 88
Gabriela Ribeiro Pereira 58, 62, 64
Gabriella Neto Chagas 110
Giana Almeida Perré 74
Gil Roberto Vieira Pinheiro 26
Gilvandro Bueno 40
Guilherme Pereira de Oliveira 104
Henrique Peixoto de Souza Almeida 104
Horacio Andrés Petit 40
Hugo Costa Gonçalves 110
Ibson Paranhos Pasqualino 80
Iranildes Daniel dos Santos 42
Joelma Barros Souza 42
José Antônio da Cunha Ponciano Gomes 22, 24, 26, 28, 30
Josefa Nágila Cabral de Souza 78, 94
Júlia Mont'Alverne Martins 46
Juliana Castelo Branco Dreyer 56
Julio da Silva Lira 28
Lucas Gomes Rabello 84
Luciano Monteiro Rodrigues 96
Luís Marcelo Marques Tavares 40, 50
Luiz Carlos Bertolino 88
Luiz Carlos Magalhães Palermo 12
Maira Rievers Nogueira Alvares 84
Marcelo Borges Mansur 36, 44, 46
Mariana Anastácia de Oliveira 24
Marysílvia Ferreira da Costa 78, 80, 82, 86, 92, 94
Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira 46
Mauro Zampieri Louzada 64
Natália Rodrigues Rojas dos Santos 92
Nathalia Oliveira Almeida dos Anjos 88
Ney Robson Ferreira Rohem 92
Patrick Perré 74
Paula Mendes Jardim 16, 18, 84, 96, 98
Paulo Ferreira 16
Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria 96
Paulo Sergio da Silva Carvalho 18
Pedro Enrique Monforte Brandão Marques 106, 108
Pedro Netto da Silva 22
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro 42
Rafaela Magalhães Fazzi 98
Rafaella Martins Ribeiro 102
Raíssa Takenaka Rodrigues Carvalho 12
Renan Cardoso Calmon 52
Renata Antoun Simão 68, 70, 72, 74

Renata Nunes Oliveira 74
Roberto Carlos da Conceição Ribeiro 84
Rodrigo Capaz 72
Rodrigo Magalhães de Carvalho 48, 52, 104, 110
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré 84, 110
Samara Cruz da Silva 28
Sebastian Velasco 16
Sergio Cordero Calvimontes 102
Simone Louise Delarue Cezar Brasil 30
Soraya Nassar Sakalem 68
Tainara Coutinho de Carvalho 70
Thales Santiago Medeiros Gama 50
Thiago Tôrres Matta Neves 58
Túlio Moreira Campos 40, 50
Valber Azevedo Perrut 92
Vitoria Maria Tupinamba Souza Barthem 70
Yasmin Watanabe 72
Yuri Ferreira da Silva 74