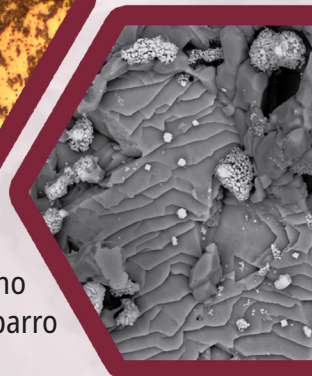
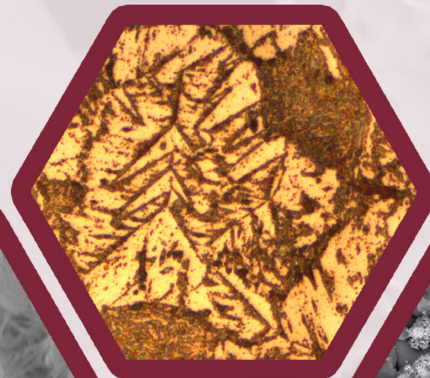
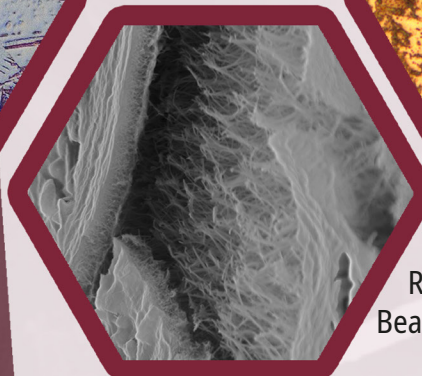
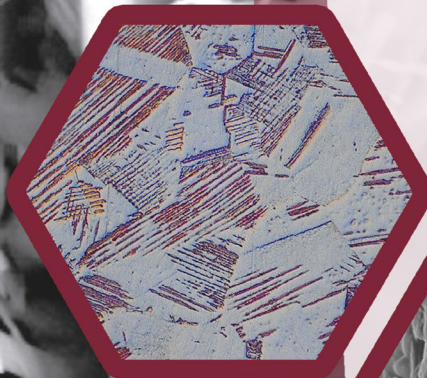


ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
ESCOLA POLITÉCNICA / COPPE  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANAIS  
3ª SEMANA METALMAT  
PAINEL PEMM 2017



*Editores*

Rodrigo M. de Carvalho  
Beatriz Rodrigues Canabarro  
Renata A. Simão  
Vitória F. Mattos

**ANAIS**  
**3ª SEMANA METALMAT**  
**PAINEL PEMM 2017**

**Apoio**

Gerdau S.A.

Tenaris

ESSS - Engineering Simulation and Scientific Software

CNPq

Hashtag Treinamentos



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica



**ANAIS**

# **3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

*Editores*

Rodrigo M. de Carvalho  
Beatriz Rodrigues Canabarro  
Renata A. Simão  
Vitória F. Mattos

Rio de Janeiro, 2019  
Editora E-papers



© 2019 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](mailto:secretaria@metalmat.ufrj.br)

ISBN 978-85-7650-591-4

## Capa

Arte original da capa: Diego do Nascimento Araújo.

Imagem de fundo: Alessandra Vieira Guimarães.

Hexágono 1 (da esquerda para direita): Leonardo Sales Araújo.

Hexágono 2: Beatriz Rodriguez Canabarro, *O Emaranhado do Niobato* (menção honrosa – Primeiro Concurso de Imagens 2ª Semana Metalmat e Painel PEMM 2016).

Hexágono 3: Lucas Kling, *“Árvore de natal magnética” – Domínio magnético em aço ferrítico após deformação plástica* (menção honrosa – Primeiro Concurso de Imagens 2ª Semana Metalmat e Painel PEMM 2016).

Hexágono 4: Matheus Campolina Mendes, *Carbetos de nióbio com morfologia alveolar em matriz austenítica* (prêmio de melhor imagem – Primeiro Concurso de Imagens 2ª Semana Metalmat e Painel PEMM 2016).

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

<http://www.e-papers.com.br>  
[atendimento@e-papers.com.br](mailto:atendimento@e-papers.com.br)

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

---

S47

Semana METALMAT e Painel PEMM (3. : 2017 : Rio de Janeiro, RJ)  
Anais [recurso eletrônico] / 3 Semana METALMAT e Painel PEMM / organização Rodrigo M. de  
Carvalho ... [et al.]. – 1. ed. – Rio de Janeiro : E-Papers, 2019.  
recurso digital ; 19 MB

Formato: epdf  
Requisitos do sistema: adobe acrobat reader  
Modo de acesso: world wide web  
Inclui bibliografia  
ISBN 978-85-7650-591-4 (recurso eletrônico)

1. Engenharia de materiais - Brasil - Congressos. 2. Engenharia metalúrgica - Brasil - Congressos. 3.  
Livros eletrônicos. I. Carvalho, Rodrigo M de.

19-57626

CDD: 669  
CDU: 669



## **Organização**

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

## **Comitê Organizador**

Prof. Leonardo Sales Araújo

Profª Rafaella Martins Ribeiro

Profª Renata Antoun Simão

Prof. Rodrigo Magalhães de Carvalho

Larissa Chiesa de Souza

Maria Gabriela Cacho

Vitória Mattos Ferreira

## **Apoio**

Gerda S.A.

Tenaris

ESSS - Engineering Simulation and Scientific Software

CNPq

Hashtag Treinamentos

### *Agradecimentos*

O evento foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A presente publicação foi realizada com apoio do CNPq através da chamada ARC 2018, processo de número 401580/2018-0.

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

A Semana Metalmat e Painel 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.

### 9 Sessão Técnica 1

- 10 CURVAS DE RESISTÊNCIA AO CRESCIMENTO DE TRINCAS DE AÇO API X65 EM AMBIENTE ÁCIDO UTILIZANDO A TÉCNICA DE NORMALIZAÇÃO
- 12 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA MÁXIMA DE SATURAÇÃO MAGNÉTICA EM CHAPA DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL UTILIZANDO ELEMENTOS FINITOS
- 14 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FLUORADOS OBTIDOS A PARTIR 1,1,2 TETRAFLUORETANO POR RF-PECVD E PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS SUPERHIDROFÓBICAS
- 16 DETERMINAÇÃO DO CRESCIMENTO ESTÁVEL DE TRINCA EM AMOSTRAS COM TRINCAS CURTAS MEDIANTE O MÉTODO SPB MODIFICADO
- 18 ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE FINOS DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO A PREVISÃO DA DISPERSÃO DE MATERIAL PARTICULADO
- 20 AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X80

### 23 Sessão Técnica 2

- 24 AVALIAÇÃO DA INSERÇÃO DE NANOFIBRAS NATURAIS NA MATRIZ POLIMÉRICA DO UHMWPE
- 26 AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇO 9% NÍQUEL EM MEIO HIDROGENADO.
- 28 RESTAURAÇÃO DE MARCAÇÕES REMOVIDAS POR DESGATE POR EFEITO MAGNETO-ÓPTICO
- 30 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA MORFOLOGIA E ESPESSURA DA CAMADA DE NANBO3 1D SUPORTADO EM NB
- 32 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESLAMAGEM DE MINÉRIO DE FERRO ITABIRÍTICO EM HIDROCICLONE ESCALA PILOTO
- 34 MODELAGEM DA CAPACIDADE E POTÊNCIA DA PRENSA DE ROLOS
- 36 DETECÇÃO DE ENTALHES PRESENTES EM UM AÇO AUSTENÍTICO HP UTILIZANDO O ENSAIO NÃO DESTRUTIVO DE ULTRASSOM IMPLEMENTANDO REDES NEURAIS PARA SUA CLASSIFICAÇÃO.

### 39 Sessão Técnica 3

- 40 EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NAS ESCALAS MICRO E NANOMÉTRICA NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO
- 42 VERIFICAÇÃO NUMÉRICA DO ERRO DO MODELO MECANICISTA NA MOAGEM DE BOLAS
- 44 USO DO SISTEMA ROTATING CAGE ELETROQUÍMICO PARA AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM AMBIENTES DE CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

### 47 Sessão Técnica 4

- 48 ESTUDO DA TENACIDADE À FRATURA DE JUNTAS SOLDADAS COM DIFERENTES APORTES TÉRMICOS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 EM MEIO HIDROGENADO
- 50 ELETRO-OXIDAÇÃO DE EFLUENTE DE DRENAGEM DE FERTILIZANTES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)
- 52 CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO HP MODIFICADO AO NÍÓBIO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN
- 54 CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCA NA AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE CURVAS J-R DE AÇOS API X65 EM MEIO ÁCIDO



- 56 ESTUDO SOBRE OS EFEITOS DO SURTO SIMULADO DE TEMPERATURA SOBRE A MICROESTRUTURA DE AÇOS AUSTENÍTICOS GRAU HP ENVELHECIDOS EM SERVIÇO.
- 58 DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO DE MANUSEIO PARA ANÁLISE DE ESCOAMENTO DE MATERIAIS PARTICULADOS, USANDO MÉTODO DE ELEMENTOS DISCRETOS

## **61 Sessão Técnica 5**

- 62 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/NEGRO DE FUMO/ALUMINA FABRICADOS POR EXTRUSÃO
- 64 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PIRÓLISE NA RECUPERAÇÃO DE NI, CO, FE E MG NA SULFATAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL
- 66 TRATAMENTO DE CELULOSE MICROFIBRILADA POR EXPLOSÃO DE VAPOR D'ÁGUA, PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS
- 68 DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR BASEADO NA TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS PARA A CARACTERIZAÇÃO NÃO-DESTRUTIVA DOS DIFERENTES ESTADOS DE ENVELHECIMENTO DE UM AÇO AUSTENÍTICO HP
- 70 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO DESGASTE DA CALHA ROTATIVA NA DISTRIBUIÇÃO DE CARGA DO ALTO FORNO

## **73 Sessão Técnica 6**

- 74 FILMES DE FEPT PARA DISPOSITIVOS DA SPINTRÔNICA
- 76 ANÁLISE NUMÉRICA DE ESCALONAMENTO DE MOINHOS VERTICAIS USANDO O MODELO MECANICISTA UFRJ
- 78 SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO CINÉTICO DOS ESTÁGIOS INICIAIS DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS METÁLICOS

### 81 Sessão de Pôsteres 1

- 82 AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AMBIENTES CONTENDO CO<sub>2</sub>
- 84 CARACTERIZAÇÃO DE BATERIA RECARREGÁVEL DE LÍTIO DE VEÍCULOS HÍBRIDOS VISANDO SUA RECICLAGEM
- 86 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO RESÍDUO DO PVDF TERMICAMENTE ENVELHECIDO PELO MÉTODO DE OSAWA-FLYNN-WALL
- 88 ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGA ZRNBMN PARA APLICAÇÃO NUCLEAR
- 90 AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DE NANOBASTÕES DE TiO<sub>2</sub> E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES DE SORÇÃO DE HIDROGÊNIO DE NANOCOMPÓSITOS MGH-TiO<sub>2</sub> PRODUZIDOS VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA
- 92 VIABILIZAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) COMO FILAMENTO PARA IMPRESSÃO 3D FDM
- 94 AVALIAÇÃO DE SISTEMAS NANO-TiO<sub>2</sub>/IBUPROFENO PARA LIBERAÇÃO DE FÁRMACO
- 96 PREPARAÇÃO DE SEMENTES DE JARINA (PHYTELEPHAS MACROCARPA RUIZ & PAV.) PARA TRATAMENTO A PLASMA FRIO
- 98 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS CORPOS DE PROVA DE FLUÊNCIA ROMPIDOS EM DIFERENTES TEMPOS DE ENSAIO
- 100 AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DE ARCABOUÇOS POROSOS FABRICADOS POR ESTEREOLITOGRAFIA
- 102 MORFOLOGIA E INVESTIGAÇÃO MICROESTRUTURAL POR AFM DE LIGANTE CAP 50/70 COM MODIFICADOR EM DIFERENTES CONDIÇÕES
- 104 DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE CLOREXIDINA PARA USO CONCOMITANTE NO TRATAMENTO DE DOENÇA PERIODONTAL

### 107 Sessão de Pôsteres 2

- 108 ESTUDO DE PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO EM AÇO 9%NI TEMPERADO E REVENIDO
- 110 RELAXAÇÃO DE TENSÃO DO POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)
- 112 ANÁLISE DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM AÇOS IF COM DIFERENTES ADIÇÕES DE TITÂNIO, NIÓBIO E FÓSFORO
- 114 ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES FINOS BASEADOS EM TI-SI-O-N PARA UTILIZAÇÃO EM COLETORES SOLARES
- 116 DETECÇÃO DE DEFEITOS EM SUBSTRATOS DE AÇO CARBONO REVESTIDOS COM COMPÓSITOS ANTICORROSIVOS USANDO A TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS.
- 118 AVALIAÇÃO DO FERRITOSCÓPIO PARA QUANTIFICAÇÃO DE FERRITA DELTA EM AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX
- 120 SÍTIOS APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO NO AÇO 9NI
- 122 ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL INTERFACIALMENTE ATIVO DO PETRÓLEO
- 124 COMPORTAMENTO EM FLUÊNCIA DO AÇO 1CRMOV FORJADO PROCESSADO EM FORNO DE REFUSÃO A ARCO
- 126 SÍNTESE, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE BIOVIDRO NIOBO-FOSFATO POR PLD
- 128 ELABORAÇÃO DE NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS: SÍNTESE E RECOBRIMENTO
- 130 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM CHAPAS FINAS DE ZR EM FUNÇÃO DA ORIENTAÇÃO DE LAMINAÇÃO

### 133 Sessão de Pôsteres 3

- 134 ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO E FORMAÇÃO DE FILMES EM UM AÇO API 5L X80 METAL DE BASE E JUNTA SOLDADA
- 136 DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO-EROSÃO EM MEIOS CONTENDO CLORETO E CO<sub>2</sub> BASEADO NA METODOLOGIA DO JET IMPINGEMENT
- 138 CORROSÃO POR CRÉVICE EM REABILITAÇÕES DENTÁRIAS COM IMPLANTES
- 140 IDENTIFICAÇÃO DE DOMÍNIOS MAGNÉTICOS NA FASE FERRITA EM AÇOS DUPLEX
- 142 MODELAGEM CONSTITUTIVA DE UM POLÍMERO SEMICRISTALINO SENSÍVEL AO TEMPO
- 144 VERIFICAÇÃO DO LIMITE DE ESCOAMENTO POR CARREGAMENTO CÍCLICO EM POLÍMERO
- 146 UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE TERMOGRAFIA E DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA DETECÇÃO DE DEFEITOS EM COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO
- 148 NOVOS MATERIAIS MAGNETOS DUROS
- 150 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CONDUTORAS E DE ATENUAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DAS MISTURAS ENVOLVENDO PVDF/PMMA/PANI.DBSA A PARTIR DA POLIMERIZAÇÃO IN SITU EM DIFERENTES SOLVENTES.
- 152 CARACTERIZAÇÃO DE ARCABOUÇOS DE POLIÁCIDO LÁTICO (PLA) FABRICADOS POR IMPRESSÃO 3D VIA DEPOSIÇÃO DE MATERIAL FUNDIDO (FDM) E RECOBERTOS COM APATITA VIA SBF PARA APLICAÇÃO NA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA
- 154 ESTUDO DO GAP RESULTANTE DO AJUSTE MANUAL DA BASE DA IMPRESSORA 3D (FDM) PELO ISOLAMENTO DE UM ÚNICO PLANO NO G-CODE
- 156 ANÁLISE DA CRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA DO PHBV EM BLENDS COM PLA
- 158 ANÁLISE DE ASFALTENOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA
- 160 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E BIOLÓGICA DE ARCABOUÇOS DE PLA PRODUZIDOS POR IMPRESSÃO 3D COM DIFERENTES ESPAÇAMENTOS



**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

# **Sessão Técnica 1**

## Curvas de resistência ao crescimento de trincas de aços API X65 em ambiente ácido utilizando a técnica de normalização

João Teixeira Oliveira de Menezes<sup>1\*</sup>, Enrique Mariano Castrodeza<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Mecânica da Fratura, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A avaliação experimental da tenacidade à fratura dos aços estruturais de alta resistência e baixa liga (ARBL) utilizados na indústria do petróleo e gás requer a utilização de metodologias da Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP). Com o intuito de replicar as condições em que estes materiais operam, testes de tenacidade à fratura em ambientes agressivos devem ser realizados. No entanto, a instrumentação comumente utilizada (extensômetros de fratura) não pode ser empregada. Como solução, as curvas de resistência ao crescimento de trincas (*J-R* ou *CTOD-R*) podem ser determinadas através da técnica de normalização. Esta técnica é baseada na relação única entre carga, deslocamento da linha de aplicação da carga e comprimento de trinca e não requer instrumentação específica. Para fins de comparação, curvas *J-R* também foram determinadas pelo método da queda de potencial elétrico, apresentando resultados compatíveis.

**Palavras-chave:** Aços API, Tenacidade à fratura, Técnicas de normalização, Curvas *J-R*, Ambiente ácido.

### Introdução

Os campos de petróleo da camada pré-sal exigem a utilização de aços mais resistentes e tenazes, devido ao aumento no carregamento e à agressividade do ambiente. A presença de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> dissolvidos no óleo tornam a aplicação desses aços ainda mais complicada. A correta avaliação da integridade de tubulações de aços API atuando nesses ambientes requer a determinação da tenacidade à fratura desses materiais nessas condições, a qual deve ser realizada a partir de curvas *J-R* e/ou *CTOD-R*. No entanto, tais condições dificultam ou impedem a utilização de extensômetros de fratura, inviabilizando a aplicação do método da flexibilidade elástica. A técnica de normalização surge como alternativa, já que não requer instrumentação específica. Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade dessa técnica na avaliação de curvas *J-R* de aços API em ambiente agressivo, testes de mecânica da fratura foram realizados em corpos de prova de aço API X65 imersos em solução de água do mar sintética com H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, o método da queda de potencial elétrico também foi utilizado para comparação.

### Materiais e Métodos

Corpos de prova de flexão em três pontos SE(B) com  $W = 48$  mm e seção  $B \times 2B$  foram retirados de uma

tubulação de aço API grau X65 PSL2, com trincas posicionadas na direção L-C conforme especificado na norma ASTM E1823 [1]. Testes de tração foram executados de acordo com a norma ASTM E8M [2] resultando em  $\sigma_{LE} = 477$  MPa e  $\sigma_U = 539$  MPa. Os testes de fratura foram realizados com diferentes taxas de deslocamento e com os corpos de prova imersos em solução de água do mar sintética de pH  $5,4 \pm 0,1$ , pressão parcial de H<sub>2</sub>S 250 mbar e de CO<sub>2</sub> 750 mbar, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Antes de serem testados, os corpos de prova foram encharcados na solução saturada com H<sub>2</sub>S por 48 horas.

Para a determinação das curvas *J-R* foi utilizada a técnica de normalização e o método da queda de potencial elétrico. A técnica de normalização se baseia na relação única entre carga ( $P$ ), deslocamento da linha de aplicação da carga ( $LLD$ ) e comprimento de trinca ( $a$ ). Ernst et al. [3] mostraram que  $P$  pode ser descrita como uma função separável multiplicativa dependente de  $a$  e de  $LLD_{pl}$ . A Equação 1 descreve essa função.

$$P = G(a/W)H(LLD_{pl}/W), \quad \text{Eq. 1}$$

onde,  $W$  é a espessura do corpo de prova. Ao ser dividida pela função  $G$  a carga é normalizada ( $P_N$ ). Assim, torna-se dependente somente de  $LLD_{pl}$ , ou seja, do carácter plástico do material quando deformado [4]. A função multiplicativa dependente da capacidade de deformação do material ( $H$ ),

chamada de função de normalização, possui a seguinte forma:

$$\frac{P}{G(a/W)} = \frac{a+b(LLD_{pl}/W)+c(LLD_{pl}/W)^2}{d+(LLD_{pl}/W)}. \quad \text{Eq. 2}$$

A partir dos valores de  $P$ ,  $LLD$ , dos comprimentos de trinca físicos inicial ( $a_i$ ) e final ( $a_f$ ) e mediante utilização da relação descrita pela Equação 2, os valores dos comprimentos de trinca instantâneos ao longo do teste podem ser determinados.

O método da queda de potencial elétrico permite a medição do comprimento de trinca através da variação do potencial elétrico que ocorre devido a mudança na resistência elétrica pela diminuição do ligamento remanescente com o crescimento de trinca [5].

## Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os registros  $P$  vs.  $LLD$  para o aço API X65 PSL2 testado em ambiente agressivo sob diferentes taxas de deslocamento.

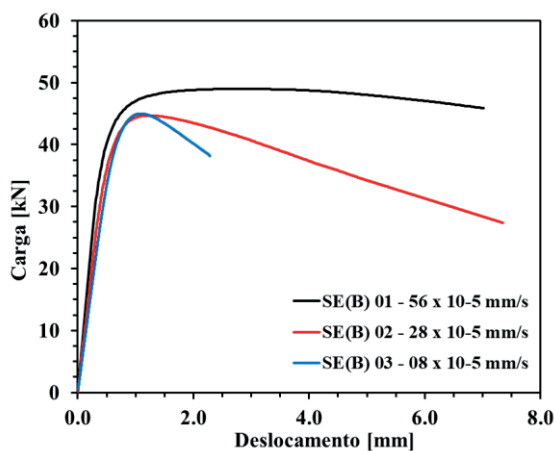


Figura 1 – Registros  $P$  vs.  $LLD$ .

Os pares de pontos  $J$ - $\Delta a$  obtidos pelas duas metodologias podem ser observados na Figura 2. O anexo 15 da norma ASTM E1820 [6] limita a aplicação do método de normalização a um certo crescimento estável de trinca ( $\Delta a$ ). Apesar de dois corpos de prova apresentarem valores de  $\Delta a$  maiores que o limite, as curvas  $J$ - $R$  obtidas por normalização apresentaram resultados similares aos do método da queda de potencial elétrico.

A partir da Figura 2 também é possível observar que as curvas  $J$ - $R$  e os valores de tenacidade à fratura são influenciados pela taxa de deslocamento. A tenacidade diminui com a diminuição da taxa de deslocamento durante os testes [7][8].

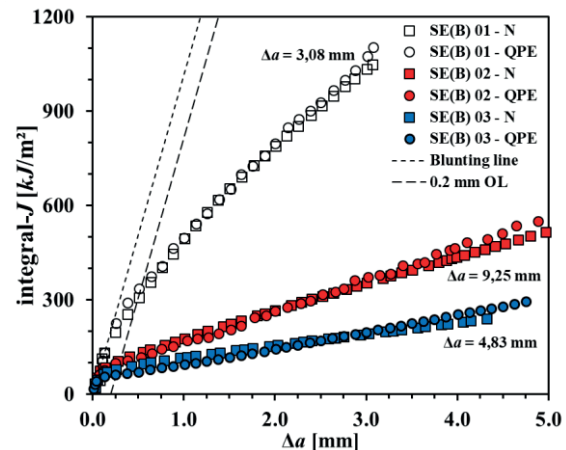


Figura 2 – Pares  $J$ - $\Delta a$  para os três corpos de prova.

## Conclusões

A técnica de normalização apresentou resultados satisfatórios na determinação de curvas  $J$ - $R$  para a combinação material-meio estudada, resultando em curvas similares às obtidas pelo método da queda de potencial elétrico. A tenacidade do material nesse ambiente é extremamente dependente da taxa de deslocamento durante os testes, indicando o efeito deletério desse meio na tenacidade do aço API X65 PSL2.

## Agradecimentos

Ao apoio oferecido pela CAPES e ao suporte do LabH<sub>2</sub>S/INT na realização dos ensaios.

## Referências

- [1] ASTM E1823-13, ASTM International, 2013.
- [2] ASTM E8/E8M - 11, ASTM International, 2011.
- [3] Ernst, H. A., Paris, P. C. and Landes, J. D., ASTM STP 743, 1981, pp. 476-502.
- [4] Herrera, R. and Landes, J. D., ASTM STP 1074, 1990, pp. 24-43.
- [5] Schwalbe, K.-H. and Hellmann, D., JTEVA. Vol. 9, No. 3, May 1981, pp. 218-221.
- [6] ASTM E1820-16, ASTM International, 2016.
- [7] Dietzel, W., *Metall. Mater. Trans. A*, 42A, 365-372.
- [8] Chong, T. V. S., Kumar, S. B., Lai, M. O. and Loh, W. L., *Eng. Frac. Mech.*, 131 (2014), pp. 485-503.



## Determinação da espessura máxima de saturação magnética em chapa de aço inoxidável superduplex através de simulação computacional utilizando elementos finitos

Mariana Burrowes M Guimarães<sup>1\*</sup>, César G. Camerini<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

\*mariana@metalmat.ufrj.br, aluna de mestrado, PEMM-COPPE-UFRJ

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da técnica magnética de correntes parasitas para inspeção de equipamentos fabricados com aços superduplex, foi realizado estudo através de simulação computacional por elementos finitos utilizando o software COMSOL. A técnica de correntes parasitas se presta, entre outras coisas, a avaliar a presença de fases deletérias no aço que podem diminuir sua eficiência quanto às características mecânicas e de resistência à corrosão. Para que o mencionado método magnético seja eficiente, é preciso no entanto, que a peça esteja na condição de saturação e, dependendo de sua espessura, essa condição será satisfeita ou não. O presente trabalho visa determinar qual espessura máxima de saturação é possível atingir quando se trata de aço superduplex.

**Palavras-chave:** correntes parasitas, superduplex, saturação, simulação computacional, elementos finitos.

### Introdução

Aços inoxidáveis duplex e superduplex (SDSS) vêm sendo cada vez mais usados em aplicações onde são requeridas resistência mecânica e resistência à corrosão por pites, como por exemplo, em plataformas *offshore*. Por se tratarem de sistemas termodinamicamente metaestáveis, os aços SDSS apresentam, na fase sólida, precipitados intermetálicos como a fase sigma que podem ser prejudiciais às qualidades diferenciais desses aços. Além da precipitação de intermetálicos, pode ocorrer desbalanço na proporção de ferrita/austenita, o que também causa efeitos indesejáveis ao SDSS.

É sabido que ensaios não destrutivos são usados inclusive para avaliar a integridade estrutural de equipamentos no que diz respeito à presença de descontinuidades que podem se manifestar na forma de defeitos, de alterações geométricas ou até na presença de fases dispersas no material desde que apresentem características acústicas, térmicas ou magnéticas distintas, dependendo do método de inspeção a ser usado. No caso de determinação de presença de fase sigma e avaliação do desbalanço ferrita/austenita, é interessante utilizar métodos de inspeção magnética, como o de correntes parasitas, uma vez que tais fases deletérias modificam o comportamento magnético do SDSS. O objetivo é que se consiga identificar em equipamentos em operação se os mesmos

apresentam tais fases deletérias. Para que a inspeção por correntes parasitas seja eficiente, o material precisa chegar ao ponto de saturação magnética e quanto maior for a espessura do mesmo, mantendo-se fixo o campo magnético aplicado, menor a capacidade de saturação. Sendo assim, faz-se necessária a determinação da espessura máxima em que o material se encontra saturado através de medidas de densidade de fluxo magnético normalizado. Uma vez que o valor da densidade de fluxo magnético começa a sofrer variação ao longo da espessura do material, verifica-se que o mesmo não está saturado magneticamente. O uso da simulação computacional se justifica pois é inviável tomar medidas de densidade de fluxo magnético no interior da peça.

### Materiais e métodos

Como dito anteriormente, tomar medidas de densidade de fluxo magnético no interior da peça é tarefa hercúlea. Sendo assim, como saber se o modelo computacional desenvolvido retrata uma situação real? E mais: como validar um modelo computacional uma vez que não há dados experimentais equivalentes? E posteriormente, como acreditar nos resultados providos pela simulação uma vez que os mesmos não foram validados? O modelo original consiste num ímã de Neodímio que é um ímã permanente de 47MGOe

sobre uma chapa de aço SDSS, lembrando que o objetivo é determinar qual espessura máxima da chapa em que ocorre saturação magnética.

Em um primeiro momento, foi elaborado um modelo computacional do imã no ar, sem a sua interação com a chapa de SDSS como mostra a Figura 1. E essa é uma configuração que pôde ser reproduzida experimentalmente e que fornecia dados numéricos que puderam ser comparados com os simulados e validar o modelo. De posse de um modelo que é representativo da realidade para o imã no ar, foi adicionada uma chapa de SDSS virtual e, novamente, dados da densidade de fluxo magnético no ar, mas fora da chapa, foram aquiritados. O modelo foi reproduzido experimentalmente e os dados apresentaram satisfatória correspondência. Após validadas medidas de densidade de fluxo magnético no ar com e sem a chapa de SDSS, foi possível extrair numericamente os dados de densidade de fluxo magnético normalizado ao longo de diferentes espessuras dentro do ambiente virtual.

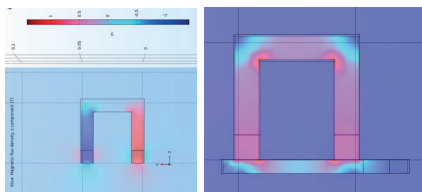


Figura 1 – Modelo virtual do Neodímio no ar e com a chapa de superduplex

**Resultados e discussão**

Após validado o modelo computacional considerado medidas de densidade de fluxo magnético no ar com o imã sem e com chapa de SDSS, conforme mostra a figura 2, foi possível assumir que o modelo estava bem ajustado o suficiente para prover resultados fidedignos quando aquiritados valores da densidade de fluxo magnético ao longo de diferentes espessuras da chapa de SDSS virtual. Foram testadas 12 espessuras virtuais diferentes, conforme exemplifica algumas espessuras a Figura 3 e foi possível identificar, de acordo com a Figura 4, a variação da saturação da densidade de fluxo magnético normalizado dentro da chapa.

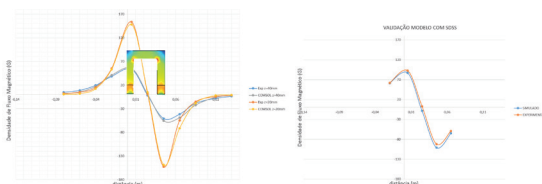


Figura 2 – Validação dos modelos virtuais de medidas de densidade de fluxo magnético tomados no ar sem chapa de superduplex (esquerda) e com chapa de superduplex (direita)

É possível perceber que a partir do valor de 12mm de espessura, há notório decaimento dos valores de densidade de fluxo magnético.

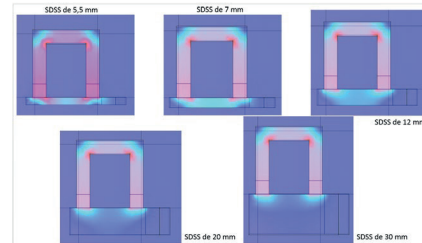


Figura 3 – Variação de algumas espessuras testadas

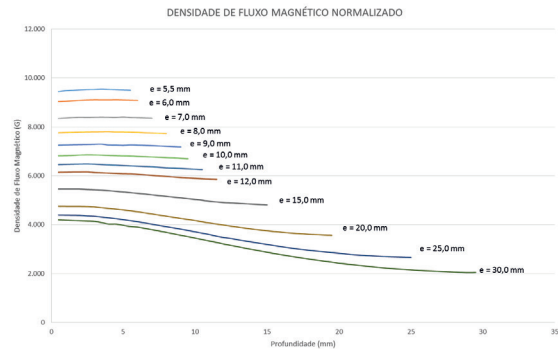


Figura 4 – Decaimento da saturação magnética em função do aumento da espessura do superduplex

**Conclusões**

Com base nos dados numéricos adquiridos por simulação computacional, foi possível estimar que, para a configuração apresentada, a espessura máxima de saturação magnética do aço superduplex é aproximadamente 1/2" ou 12mm com valor de densidade de fluxo magnético normalizado de ~5.500G.

**Agradecimentos**

Agradecemos ao Professor Fernando Luiz Bastian *in memoriam* pelo seu incentivo ao amor à metalurgia e aos materiais.

**Referências**

[1] J. M. Rebello, C. Camerini, M. C. Areiza, R. Carneval, R. Wagner: Saturated Low Frequency Eddy Current Technique Applied to Phases Characterization in Duplex Stainless Steel. 39<sup>th</sup> QNDE

## Caracterização de Filmes Fluorados obtidos a partir 1,1,2 Tetrafluoretano por RF-PECVD e Produção de Superfícies Metálicas Superhidrofóbicas

Mauro Meliga Wysard Jr<sup>1\*</sup>, Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

Superfícies superhidrofóbicas tem atraído muita atenção devido a suas potenciais aplicações. Neste trabalho, um tipo de gás fluorado foi utilizado para desenvolver um filme fino de baixa energia de superfície, possibilitando desenvolver um método simples de tratamento superficial e de recobrimento capaz de produzir superfícies metálicas (AISI 430 e AISI 316) superhidrofóbicas. Através da combinação de uma superfície micro/ nano-estruturada produzida por ataque ácido e modificação química em um sistema de rf-PECVD, as superfícies metálicas apresentaram valores de ângulo de contato de até 158° e, após a fluoração superficial, ângulos de deslizamento menores que 8°.

**Palavras-chave:** superhidrofobicidade, superfícies hierárquicas, AISI 430, AISI 316, filmes finos.

### Introdução

Durante a década passada, superfícies superhidrofóbicas (SS), as quais são definidas por terem um ângulo de contato (AC) maior que 150° e baixa adesão superficial (histerese até 10° de inclinação) foram desenvolvidas e estudadas em uma variedade de substratos, incluindo tecidos, polímeros e cerâmicos. Nos últimos quatro anos, superfícies metálicas superhidrofóbicas se tornaram alvo de estudos científicos devido a grande aplicabilidade industrial. Tais materiais podem apresentar características autolimpantes [1], anticorrosivas [2], anti-incrustante [3] e baixa resistência ao escoamento. Estas propriedades são obtidas com a combinação de dois fatores, morfologia em escala micro/nanométrica (estruturas hierárquicas) e composição química de baixa energia superficial. A rugosidade superficial é comumente obtida por técnicas de sol-gel, eletrodeposição[2], e ablação a laser. Para a modificação química, a utilização de moléculas fluoradas é muito empregada. Porém os métodos expostos para alteração morfológica além de complexos são custosos e demandam tempo, ao passo que os componentes fluorados utilizados são de difícil obtenção e muito hostis ao ambiente. Neste trabalho, propõe-se uma metodologia simples para o tratamento superficial de ligas metálicas (AISI 430 e AISI 316). Através de um rápido ataque químico, a rugosidade apropriada é obtida pela criação de superfícies hierárquicas.

Para a alteração química da superfície metálica um filme de apenas 100 nm é depositado por rf-PECVD utilizando-se um gás fluorado menos prejudicial e de baixo custo.

### Materiais e métodos

Para a avaliação da aplicabilidade do gás (1,1,1,2 tetrafluoroetano) como precursor de filmes finos em sistemas de rf-PECVD (figura 1), assim como a energia de superfície dos filmes produzidos, diferentes valores de pressão (0,05; 0,1 e 0,2 torr), posição do substrato (catodo e anodo), potencial de autopolarização (PA) (150 V a 750V para catodo) e potencia (5 a 60 W para o anodo) foram testados, totalizando 36 condições de operação.

A fim de excluir o efeito da rugosidade e somente avaliar a contribuição química dos filmes frente a molhabilidade, utilizou-se substratos de silício nas deposições. Todas as amostras foram caracterizadas quanto a composição química (XPS e FTIR) para avaliar o grau de fluoração, e ângulo de contato utilizando-se água e diodometano para determinação de energia de superfície (ES).

Após a avaliação dos filmes, os substratos metálicos foram submetidos a tratamento químico com uma solução de HCl 30% em água destilada, saturada em peróxido de hidrogênio e tetracloreto de ferro durante 5, 15, 30 e 60 minutos, para promoção da rugosidade. Em seguida, as amostras foram submetidas à deposição do filme fino fluorado.

## Resultados e discussão

O gás utilizado possibilitou a produção de filmes com altas taxas de deposição, proporcionalmente crescentes de acordo com a pressão, PA e potencia empregados no reator. Os valores atingidos foram de 180 nm/min nas deposições do catodo e 120 nm/min nas deposições no anodo.

Os filmes produzidos no catodo, apesar de apresentarem baixa hidrofiliçidade, não podem ser classificados como hidrofóbicos, pois todos os valores de AC com a água ficaram logo abaixo de 90°, condição mínima para uma superfície ser considerada hidrofóbica. Quanto aos filmes produzidos no anodo, aos que foi possível medir o AC e ES, todos apresentaram tensão interfacial com a água suficiente para produzir ângulos acima de 90°, com destaque às superfícies submetidas a 0,1 torr, que alcançaram um valor médio de AC acima de 100° (figura 1).

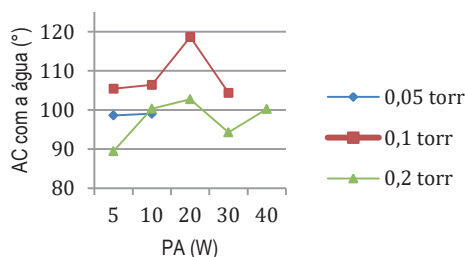


Figura 1 – Ângulo de contato dos filmes produzidos no Anodo.

Os filmes produzidos a 0,05 torr (20 a 60 w) e 0,1 torr (40 a 60 W) aprisionaram a gota d'água na interface com o substrato de silício. A figura 2, mostra a seção transversal destes filmes e a água aprisionada. É possível perceber estruturas fragmentadas formando micro canais, os quais permitem a passagem da água.

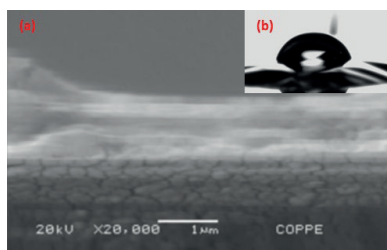


Figura 2 – (a) MEV da seção transversal do filme e (b) água aprisionada na interface

Os espectros de infravermelho e raios-X apresentaram uma maior presença de fluorocarbonetos nos filmes produzidos no anodo.

Os substratos metálicos que somente receberam tratamento superficial via ataque químico, apresentaram valores de AC muito altos (por volta de  $143 \pm 2,3$  em média), porém valores de inclinação de até 85°, caracterizando alta adesão interfacial. Já os substratos metálicos que receberam tratamento superficial (ataque químico + recobrimento fluorado), mostraram valores de AC com a água em condições de superhidrofobicidade ( $158 \pm 2,8$ ) e valores de histerese compatível com regimes de molhabilidade quase nula ( $< 8^\circ$ ), possibilitando o efeito autolimpante (figura 3).

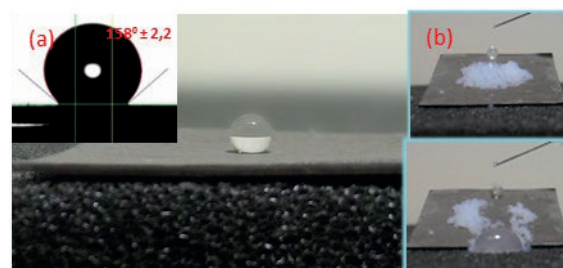


Figura 3 – (a) AC da superfície metálica superhidrofóbica e (b) efeito auto-limpante.

## Conclusões

Segundo a literatura, o máximo AC possível em uma superfície lisa é de 120°. Os valores de AC obtido pelo filme garante a contribuição da composição química do recobrimento.

Apesar da rugosidade adquirida pelo tratamento ácido produzir superfícies com altos AC's, os filmes se mostraram primordiais para garantir a baixa adesão superficial necessária a superfícies autolimpantes.

O tratamento superficial desenvolvido se mostrou eficiente para produzir superfícies metálicas superhidrofóbicas e de baixa molhabilidade em todas as ligas analisadas.

## Agradecimentos

Lab. de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais, por viabilizar o uso do goniômetro, ao Lab. Van de Graaff (PUC/Rio) pela utilização de equipamentos de caracterização química e ao CNPq.

## Referências

- [1] L. Yin *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, pp. 40–46, 2015.
- [2] Y. Fan, Y. He, P. Luo, X. Chen, and B. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 435–442, 2016.
- [3] H. Li, S. Yu, X. Han, and Y. Zhao, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 503, pp. 43–52, 2016.



## Determinação do crescimento estável de trinca em amostras com trincas curtas mediante o método $S_{pb}$ modificado

Egon Rolf Delgado Ramirez<sup>1\*</sup>, Juan Perez Ipiña<sup>2</sup>, Enrique Mariano Castrodeza<sup>1</sup>

\*egon@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da COPPE/UFRJ

<sup>1</sup>Laboratório de Mecânica da Fratura, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.

<sup>2</sup>Grupo Mecánica de Fractura, Universidad del Comahue-CONICET, Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén.

### Resumo

O método da separação da carga ( $S_{pb}$ ) foi aplicado para a avaliação do crescimento estável de trinca em corpos de prova de aço de geometria SE(B) pré-trincados com relações  $a/W = 0,27$ . O método original apresentou diferenças nos comprimentos finais de trinca de 3,9% e 5,3% quando comparados aos físicos. Aplicando o método  $S_{pb}$  modificado, que considera a mudança geométrica do corpo de prova de referência *blunt notch*, foi possível diminuir essas diferenças para 0,58% e 0,36%, respectivamente. Assim sendo, o método  $S_{pb}$  modificado demonstrou-se apropriado para a avaliação do crescimento estável de trincas em aço.

**Palavras-chave:** Parâmetro  $S_{pb}$ , Separabilidade, Variação geométrica, Crescimento estável de trinca.

### Introdução

Este trabalho apresenta a avaliação do crescimento estável de trinca, a partir de corpos de prova de aço em geometria de flexão em três pontos (SE(B)) com relação  $a/W = 0,27$  (trincas curtas), empregando o parâmetro  $S_{pb}$  introduzido por Sharobeam e Landes [1] com a modificação proposta por Wainstein e Perez Ipiña [2]. O método está fundamentado no critério da separação da carga (Eq.1), também utilizado no desenvolvimento da técnica de normalização da carga [3]. O parâmetro  $S_{pb}$  (subscritos  $p$  e  $b$  indicam pré-trincado e *blunt notch*, respectivamente) é a relação das cargas dos registros de dois tipos de CPs, um pré-trincado e um *blunt notch*, testados sob as mesmas condições e submetidos ao mesmo deslocamento plástico (Eq.2).

$$P = G \left( \frac{b}{W} \right) \cdot H \left( \frac{v_{pl}}{W} \right) \quad \text{Eq.1}$$

$$S_{pb} = \frac{P_p(b_p, v_{pl})}{P_b(b_b, v_{pl})} \bigg|_{v_{pl}} = \frac{G \left( \frac{b_p}{W} \right) \cdot H \left( \frac{v_{pl}}{W} \right)}{G \left( \frac{b_b}{W} \right) \cdot H \left( \frac{v_{pl}}{W} \right)} \bigg|_{v_{pl}} \quad \text{Eq.2}$$

Sharobeam e Landes [1] estudaram a aplicabilidade da separação da carga para diferentes combinações de materiais, tamanhos de trincas e geometrias; C(T), SE(B), SEN(T), e mostraram que o parâmetro  $S_{pb}$  pode ser expressado como uma lei potencial (sempre e quando exista separabilidade da carga) com a seguinte equação,

$$S_{pb} = \frac{P_p}{P_b} \bigg|_{v_{pl}} = \left( \frac{b_p}{b_b} \right)^m \quad \text{Eq.3}$$

onde  $P$  é a carga,  $b$  o ligamento remanescente e  $m = \eta_{pl}$ . Assim, rearranjando, obtém-se:

$$a_p = W - b_p = W - b_b (S_{pb})^{1/\eta_{pl}} \quad \text{Eq.4}$$

Logo é possível obter  $a_p$  para todo o registro  $v_{pl}$ . O método tem sido aplicado com êxito em diferentes tipos de materiais e geometrias na determinação do crescimento estável de trinca tanto como na avaliação de  $\eta_{pl}$  [4] [5] [6] [7] [8].

Wainstein e Perez Ipiña [2] perceberam que a variação geométrica experimentada pelos CPs *blunt notch* afeta a avaliação dos comprimentos da trinca quando o CP é submetido a grandes deslocamentos. Assim, os autores sugeriram uma modificação ao método  $S_{pb}$ , que considera a mudança no comprimento do ligamento remanescente final do CP *blunt notch* ( $b_{bf}$ ) no cálculo de  $\eta_{pl}$ , e um ajuste linear para a mudança geométrica do ligamento remanescente do *blunt notch* durante a estimativa do crescimento estável de trinca.

### Materiais e métodos

Os testes foram realizados em CPs de aço com geometria flexão em três pontos SE(B) com  $W = 40$  mm e relações  $B/W = 0,5$ . Nos CPs pré-trincados  $a/W = 0,27$ , enquanto que nos CPs *blunt notch*  $a/W = 0,5$  e  $0,7$ . Os registros carga versus

deslocamento da linha de carga foram corrigidos por indentações e pela rigidez da máquina. Para estudar a influência da profundidade do entalhe dos CPs *blunt notch* na previsão do tamanho da trinca nos testes foram testadas duas relações  $a/W$  nesse tipo de CP. As variações geométricas nos CPs *blunt notch* foram medidas após os testes, obtendo-se os valores físicos de  $b_{bf}$ . A partir desses valores é possível recalculer o  $\eta_{pl}$  e aplicar a modificação do método proposta em [2].

## Resultados e discussão

Na Fig.1 é apresentado um exemplo da correção do parâmetro  $S_{pb}$  utilizando como referência o CP *blunt notch* com  $a/W = 0,7$ .

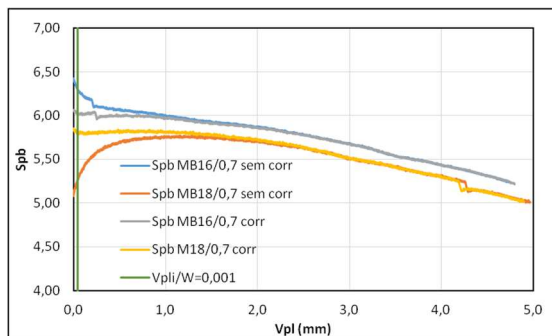


Figura 1- Gráfico das curvas  $S_{pb}$  com e sem correção da indentação e rigidez, para *blunt notch* com relação  $a/W = 0,7$ .

Como pode ser visto, após correções por indentação e pela rigidez da máquina o parâmetro  $S_{pb}$  experimental apresenta uma diminuição do erro na região de não separabilidade (início da curva), que permite uma melhor determinação do  $v_{pl,min}$ , definido como o primeiro valor de  $v_{pl}$  quando o  $S_{pb}$  é constante.

Aplicando a modificação por  $b_{bf}$  os valores de  $\eta_{pl}$  apresentaram diferenças de -1,5% e -3,1% para os *blunt notch* de referência  $a/W = 0,5$  e  $a/W = 0,7$ , respectivamente, quando comparados com o método sem correção. Pequenas mudanças no  $\eta_{pl}$  produzem grandes variações no resultado final da estimativa do crescimento estável de trinca. Portanto, é um ponto que deve ser considerado.

Aplicando o  $S_{pb}$  sem correção a diferença entre os comprimentos de trinca iniciais, estimado e medido a partir da superfície de fratura ( $a_0$  e  $a_{0sF}$ ), foi de 0,06%, e de 5,3% para os comprimentos finais ( $a_f$  e  $a_{fsF}$ ), utilizando o *blunt notch* de referência  $a/W = 0,5$ . Já para o *blunt notch*  $a/W = 0,7$  as diferenças foram de 0,5% e 3,9% para os comprimentos

iniciais e finais respectivamente. Aplicando-se a correção ao parâmetro  $S_{pb}$  as diferenças entre  $a_f$  e  $a_{fsF}$  diminuíram consideravelmente indo para 0,58% e 0,36% com  $a/W = 0,5$  e  $a/W = 0,7$ , respectivamente.

A Tabela 1 compara os valores de  $\Delta a$  obtidos pelo método  $S_{pb}$  original e modificado com os medidos a partir da superfície de fratura.

Tabela 1-  $\Delta a$  físico comparado com  $\Delta a S_{pb}$  e  $\Delta a S_{pbm}$ .

Relação Pt/Bn	$\Delta a S_{pb}$ (mm)	$\Delta a S_{pb}$ dif(%)	$\Delta a S_{pbm}$ (mm)	$\Delta a S_{pbm}$ dif(%)	$\Delta a_{sF}$ (mm)
MB18/0,5	2,04	-24,0	2,62	-2,2	2,68
MB18/0,7	2,14	-20,1	2,73	1,6	
MB16/0,5	1,90	-30,1	2,48	-8,7	2,72
MB16/0,7	2,15	-20,8	2,72	0,2	

## Conclusões

O método  $S_{pb}$  modificado mostrou-se mais apropriado que o original na determinação do comprimento de trinca em corpos de prova pré-trincado com relação  $a/W = 0,27$ , podendo determinar  $\Delta a$  com precisão. Porém, foi possível observar que existe uma diferença quando os resultados dos *blunt notch* de referência  $a/W = 0,5$  e  $a/W = 0,7$  são comparados, obtendo-se um melhor ajuste com este último.

## Referências

- [1] M. H. Sharobeam e J. D. Landes, *International Journal of Fracture*, pp. 213-226, 1993.
- [2] J. Wainstein e J. Perez Ipiña, *Journal of Testing and Evaluation*, vol. 45, pp. 1451-1462, 2017.
- [3] H. Ernst, P. C. Paris e J. D. Landes, *American Society for Testing and Materials*, pp. 476-502, 1981.
- [4] J. Wainstein e J. E. Perez Ipiña, *Engineering Fracture Mechanics*, 2017.
- [5] M. H. Sharobeam e J. D. Landes, *International Journal of Fracture*, vol. 47, pp. 81-104, 1990.
- [6] J. Wainstein, L. A. De Vedia e A. N. Cassanelli, *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 70, pp. 2489-2496, 2003.
- [7] C. R. Bernal, A. N. Cassanelli e P. M. Frontini, *Polymer Testing*, vol. 14, pp. 85-96, 1995.
- [8] A. N. Cassanelli, H. Ortiz e R. Cocco, *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 68, pp. 501-511, 2001.



## Análise da degradação de finos de pelotas de minério de ferro visando a previsão da dispersão de material particulado

Pedro Porto S. Cavalcanti<sup>1\*</sup>, Luís Marcelo M. Tavares<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O projeto trata do desenvolvimento de metodologias, tanto experimentais quanto de simulação computacional, para previsão da emissão de material particulado associado à degradação de pelotas de minério de ferro tanto pela produção, quanto pelo manuseio. A partir dessas ferramentas será possível uma melhor compreensão das relações de causa-e-efeito associadas a mudanças no processo produtivo, desde a formação de pelotas verdes, até o seu carregamento em embarcações em instalações portuárias, e um uso mais eficaz de ferramentas como de Big Data, que fornecem informações de correlações entre variáveis ambientais e de processo na emissão de material particulado, atualmente utilizadas nas usinas.

**Palavras-chave:** Degradação de pelotas de minério de ferro, emissão de material particulado.

### Introdução

Encontrar relações entre a suscetibilidade à geração de material fino, nas diferentes faixas de tamanhos (PTS, PM-10, PM-2,5) e as características intrínsecas das pelotas produzidas, junto com as condições de processamento e manuseio diminuiria consideravelmente as emissões de material particulado tanto no forno, quanto nos pátios de estocagem e no carregamento dos navios. No entanto, ainda não há uma metodologia adequada tanto para ensaios quanto para previsão robusta de resultados. Caso estivesse disponível, permitiria tomar decisões sobre alterações de processo, como eficiência de peneiramento da etapa de produção de pelotas verdes, tempo de residência das pelotas no forno, layout das etapas de manuseio das pelotas queimadas, com o nível de confiança demandado para a tomada de decisão em um cenário de exiguidade de recursos de investimento e necessidade de controle de emissões de material particulado. A disponibilidade de um modelo matemático aplicado a este objetivo é de grande utilidade para dar suporte às equipes de engenharia das pelletadoras.

### Materiais e métodos

Para a realização deste trabalho, está sendo desenvolvida uma metodologia a ser validada:

1. Caracterização de pelotas queimadas [1].
2. Aplicação e aprimoramento do Modelo de Degradação de Pelotas Queimadas [2].
3. Simulação usando o Método dos Elementos Discretos de etapas relevantes de manuseio das pelotas [3].
4. Compilação de informações da geração de material fino aderido às pelotas na entrada do forno devido à degradação mecânica das pelotas verdes e à ineficiência de peneiras de rolos [4].
5. Estimativa de balanço de massas de finos das pelotas verdes e arraste dos mesmos no forno, baseado em informações de monitoramento contínuo de chaminés e precipitadores eletrostáticos.
6. Desenvolvimento de modelo matemático para a dispersão de material particulado para fontes difusas que seja capaz de integrar o modelo de degradação mecânica de pelotas queimadas com as simulações de manuseio.
7. Estudos de caso da simulação da emissão de particulado das pelotas, utilizando a combinação do modelo de degradação, modelo de dispersão e simulação de manuseio. Estes estudos serão validados com os dados medidos pelas empresas e serão reconciliados com aqueles obtidos usando ferramentas de Big Data.

A Figura 1 ilustra a visão da metodologia.

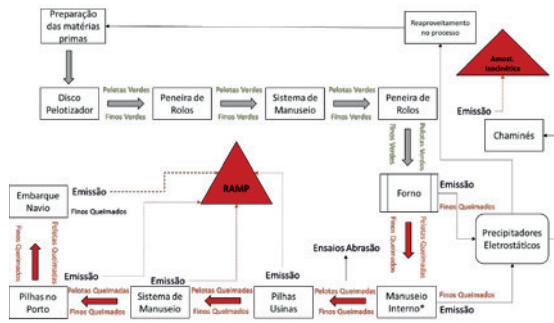


Figura 1 - Esquema da visão da metodologia do projeto

**Resultados preliminares e discussão**

A Figura 2 apresenta a perda mássica de 5 diferentes tipos de pelotas, quando submetidas a diferentes energias de impacto. As pelotas apresentam diferenças na suscetibilidade à degradação mecânica. Essa perda mássica, oriunda de diversos tipos de impactos, gera material fino, sujeito ao arraste eólico, dispersando material particulado na atmosfera.

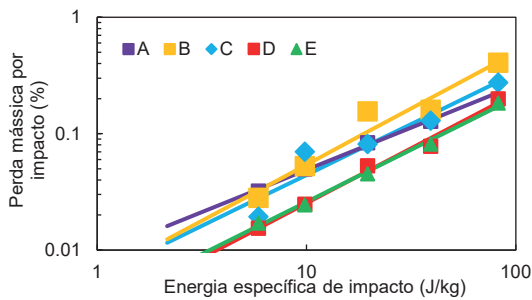


Figura 2 - Comparação da perda mássica por impacto, em função da energia de impacto para diferentes pelotas

A Figura 3 apresenta a geração de material menor que 0,6 mm de 5 diferentes tipos de pelotas, quando submetidas a impactos sucessivos de 8,4 m de altura. Percebe-se a diferença de suscetibilidade à geração de material particulado em relação ao número de quedas e ao tipo das pelotas.

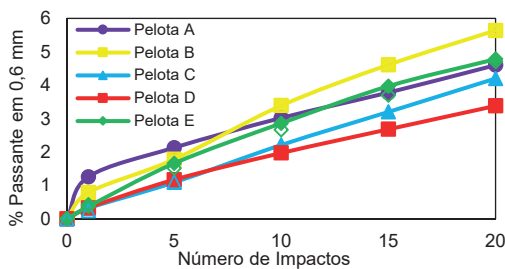


Figura 3. Comparação do percentual de material menor que 0,6 mm gerado por impacto em diferentes pelotas

Através do cálculo da perda mássica das pelotas, variando de acordo as etapas de manuseio, é possível se obter uma concentração de material particulado em uma determinada área. Integra-se a direção e velocidade dos ventos, a concentração de material particulado, a geometria e a distância da fonte emissora, para se calcular uma taxa de emissão de material particulado (Equação 1).

$$R = \int C(h, w) u(h, w) dh dw \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $R$  é a taxa de emissão (g/s),  $c$  a concentração ( $g/m^3$ ),  $u$  a velocidade do vento (m/s),  $h$  a coordenada da distância vertical (m) e  $w$  a coordenada da distância horizontal.

É possível reconciliar os dados de concentração e taxa de emissão com os valores medidos pela RAMP.

**Conclusões preliminares**

Apesar de estar num estágio preliminar, o projeto se mostra promissor e com baixos riscos devido a *expertise* da equipe do LTM em realizar os trabalhos prévios, que fornecem a base para o desenvolvimento deste. Ainda assim, é necessário desenvolver um ensaio expedito de geração de finos para melhor alimentar os modelos.

**Agradecimentos**

O autor agradece à CAPES, pela bolsa de apoio à pesquisa e à Vale S.A. por acreditar na ideia, fornecer informações e pelo financiamento do projeto.

**Referências**

- [1] TAVARES, L.M., CARVALHO, R.M., 2008, Modeling iron ore degradation during handling, 3rd International Meeting of Iron Making and 2nd International Symposium on Iron Ore, Brazil.
- [2] CAVALCANTI, P.P.S., 2015, Calibração e validação de modelo matemático de degradação de pelotas queimadas de minério de ferro durante manuseio e transporte, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- [3] TAVARES, L.M., CARVALHO, R.M., 2011, Modeling ore degradation during handling using continuum damage mechanics, International Journal of Mineral Processing, v.101, p.21-27.
- [4] SILVA, B.B., 2017, Modeling and optimization of green pellets classification on roller screens using the discrete element method, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

## Avaliação da Permeação e Fragilização por Hidrogênio em Aço API 5L X80

Pedro de Oliveira Vianna<sup>1\*</sup>, Kioshy Santos de Assis<sup>1</sup>, Oscar Rosa Mattos<sup>1</sup>

\**pvianna@metalmat.ufrj.br, aluno de graduação*

<sup>1</sup>*Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE- UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

O aprisionamento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento, fabricação, ou durante a vida útil dos mesmos em condições de serviço. Quaisquer reações de adsorção e desorção que resulte na reação de redução do hidrogênio e, como consequência, na formação do hidrogênio atômico na superfície dos metais pode ocasionar a absorção e a difusão atômica através da malha cristalina. No presente trabalho serão apresentados resultados acerca de testes de permeação de hidrogênio em célula multiteste e de baixa taxa de deformação modificado, com diferentes pressões parciais de H<sub>2</sub>S, mostrando a relação entre permeação e sítios de aprisionamento e a redução da resistência à corrosão sob tensão.

**Palavras-chave:** Permeação, Hidrogênio, Difusão, X80.

### Introdução

A aplicação de aço API 5L X80 em meios corrosivos deve estar associada à análise da geração de hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio é um fenômeno de deterioração das propriedades mecânicas de aços, especialmente aqueles mais resistentes mecanicamente. A microestrutura influencia na suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio, cuja caracterização requer o conhecimento dos parâmetros físicos de permeação do hidrogênio no aço, tais como: difusividade, permeabilidade e solubilidade.

### Materiais e métodos

Os testes foram realizados em aço API 5L X80, em solução 3.5% NaCl, com a geração de hidrogênio sendo proveniente de diferentes pressões parciais de H<sub>2</sub>S, 10% e 100%.

Os testes de permeação foram realizados na célula multiteste desenvolvida no CENPES/PETROBRAS. Nesta célula o fluido corrosivo passa no interior de tubos de pequeno diâmetro, que são isolados eletricamente entre si. Para monitorar os locais em que as células estão instaladas, usa-se um sistema composto por microcomputador e potenciostato com multiplexador de canais e software específico para a aquisição de dados. A leitura da quantidade de hidrogênio que permeia pela parede dos tubos é feita de forma contínua, enquanto na parte externa há solução de NaOH a 1M. Estas células se

baseiam no princípio da célula desenvolvida por Devanathan o que garante que todo o hidrogênio que atravessa o aço é oxidado na saída. A célula multiteste pode ser vista na figura 1.

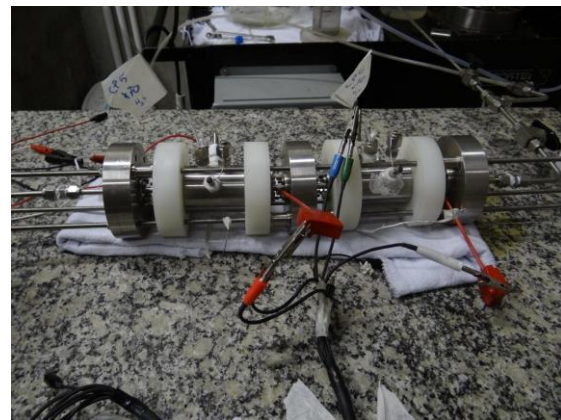


Figura 1 – Célula multiteste onde é sendo realizado o ensaio de permeação em duplicata.

Os testes de baixa taxa de deformação (doravante, BTD) foram realizados com uma metodologia modificada a partir da norma ASTM G129, com o corpo de prova vazado, de modo que possibilite a passagem de solução no interior do mesmo durante o ensaio, tal qual na célula multiteste. Isso permite a avaliação do comportamento mecânico do material concomitantemente com o acompanhamento da permeação de hidrogênio.

A caracterização microestrutural dos aços é feita para avaliar seus teores de inclusões, microestruturas presentes e tamanhos de grão. Tal avaliação microestrutural é fundamental para ter ideia do tipo de sítios de aprisionamento de hidrogênio que o material possui. Esses aprisionadores, reversíveis ou irreversíveis, têm grande influência na curva de permeação de hidrogênio, na difusividade e solubilidade, consequentemente, influencia na susceptibilidade à fissuração por hidrogênio.

**Resultados e discussão**

O material apresentou um teor de inclusões de 1,33% e tamanho de grão de  $1,24 \times 10^{-2}$  mm, o que significa grande quantidade de contornos de grão, que agem como armadilhas aprisionadoras de hidrogênio durante a permeação.

A figura 2 mostra o efeito da fragilização do hidrogênio nos ensaios de BTM modificado, comparando a redução de área nos ensaios ao ar, em meio com 10% H<sub>2</sub>S e 100% H<sub>2</sub>S.

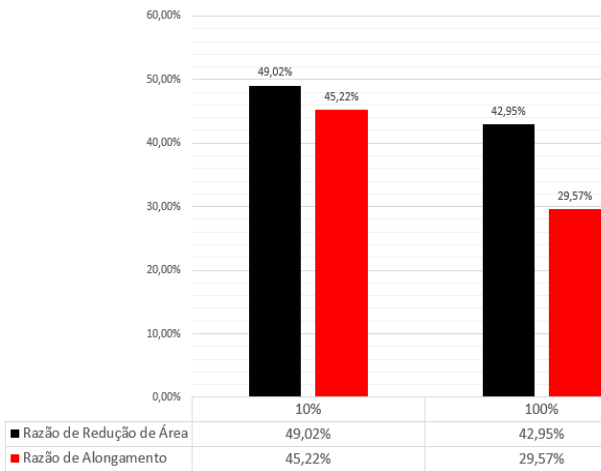


Figura 2 - Efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas

A Tabela 1 compara os valores dos coeficientes de permeação obtidos nos dois tipos de testes realizados.

Tabela 1 - Coeficientes de permeação

10% H <sub>2</sub> S			
	D (m <sup>2</sup> /s)	P (mol H/m.s)	S (mol H/m <sup>3</sup> )
Multiteste	7,49E-11	7,80E-10	1,31E+01
BTM	6,16E-11	1,24E-09	1,95E+01

100% H <sub>2</sub> S			
	D (m <sup>2</sup> /s)	P (mol H/m.s)	S (mol H/m <sup>3</sup> )
Multiteste	1,53E-10	1,09E-09	7,84E+00
BTM	9,45E-11	3,11E-09	4,57E+01

**Conclusões**

A pressão parcial de H<sub>2</sub>S influencia diretamente no comportamento do material, tanto na ductilidade quanto na permeação.

Dentre os testes realizados, a célula multiteste comprovou ser uma célula de resposta rápida, com a permeação ocorrendo em intervalos de tempo curtos, enquanto o ensaio de BTM modificado apresentou resultados satisfatórios para os coeficientes de difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Desse modo, o ensaio de BTM modificado serve como uma boa alternativa para avaliação de estruturas expostas à ambientes contendo hidrogênio (seja a fonte por H<sub>2</sub>S ou proteção catódica) e baixa taxa de deformação, o que é comum na indústria do óleo e gás.

**Agradecimentos**

CNPq, CAPES, CENPES/PETROBRAS e ao LNDC/PEMM/COPPE/UFRJ, pelo suporte técnico.

**Referências**

[1] FERREIRA, R. J., GOMES, J. A. C. P. e JOIA, C. J. B. M. Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço API C110 utilizado na indústria de petróleo. s.l. : CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE MATERIAIS, 2002.

[2] ORIANI, R. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metallurgica, v. 18, p. 147-157, Janeiro 1970.



**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão Técnica 2**



## Avaliação da inserção de nanofibras naturais na matriz polimérica do UHMWPE

Naiara Pirahi da Silva Chagas<sup>1\*</sup>, Maria de Fatima V. Marques<sup>1\*</sup> Lucas Galhardo Pimenta Tienne<sup>1</sup>

\**naiarapirahi@ima.ufrj.br, mestranda.*

<sup>1</sup>*Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ,*

### Resumo

A cadeia extremamente longa e a ausência de ramificações proporcionam propriedades excepcionais ao polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE), tais como elevada resistência ao impacto, à fadiga, à compressão, ao desgaste e à abrasão, que somadas à sua baixa densidade, tem despertado um crescente interesse industrial. No presente estudo, avaliou-se o efeito da inserção de nanofibras naturais nessa matriz polimérica por meio de dois diferentes métodos, a moldagem por compressão e a mistura no fundido empregando uma extrusora de dupla-rosca contra rotatória. Os nanocompósitos obtidos pelo método de extrusão apresentaram uma melhor dispersão das nanofibras na matriz polimérica que os nanocompósitos obtidos pelo método de moldagem por compressão.

**Palavras-chave:** Polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE); Nanocompósitos poliméricos; Fibras naturais; Moldagem por compressão; Extrusão.

### Introdução

O polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE), é um termoplástico de engenharia utilizado em diversas aplicações e que vem substituindo materiais como o aço. É produzido principalmente pela técnica de polimerização em lama, onde se obtém um pó fino de coloração branca. Apresenta alta viscosidade no fundido e não flui, não sendo processado pelos métodos convencionais como injeção, sopro ou extrusão. No entanto, o UHMWPE pode ser moldado por compressão ou ainda extrusado por pistão em uma extrusora RAM [1]. O desenvolvimento do processamento em extrusora dupla-rosca é de grande importância comercial, pois permite a obtenção de compósitos com melhor dispersão da carga. A presença de nanopartículas como reforço na matriz de UHMWPE, mesmo que em pequenas quantidades, tende a melhorar as propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas do material, quando comparado com o polímero puro. A dispersão de nanopartículas aumenta a superfície de contato entre a carga e a matriz polimérica, melhorando a adesão entre as fases [2].

O objetivo do presente estudo foi avaliar o comportamento mecânico e térmico dos nanocompósitos obtidos por dois diferentes métodos, a compressão e a extrusão com rosca.

### Materiais e métodos

A fibra de Juta utilizada neste estudo foi fornecida pela Pematec Triangel do Brasil - indústria brasileira. As fibras de juta foram moídas em moinhos de facas antes dos tratamentos químicos; e passadas em uma peneira de 2 mm. O tratamento das fibras de juta foi realizado por branqueamento com solução clorito de sódio. As fibras branqueadas passaram por um tratamento alcalino em solução de NaOH 5%. Como último estágio, as fibras foram submetidas a uma hidrólise ácida e secas a 80 °C por 1 h. O UHMWPE utilizado foi o Utec 3040 (Braskem, Brasil) com massa molar  $3 \times 10^6$  g/mol e densidade 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

Além do UHMWPE puro foram preparados dois nanocompósitos contendo 2% em massa de fibras. Para os nanocompósitos prensados, o pó do UHMWPE e as fibras foram previamente misturados em um moinho analítico A11 Basic com batedor de aço inoxidável de alto grau para uma mistura intensa até a homogeneização. Posteriormente, os corpos de prova foram produzidos por moldagem por compressão em uma prensa hidráulica sob temperatura de 200 °C durante 10 minutos em pressão de 10 kgf/cm<sup>2</sup>. Os

outros corpos de prova foram produzidos em uma mini-extrusora dupla-rosca contra rotatória MiniLab II Micro Compounder, Haake com velocidade de rotação de 20 a 60rpm a 200 °C durante 10 minutos.

As análises dinâmico-mecânicas do polímero puro, bem como dos nanocompósitos foram conduzidas em um equipamento analisador dinâmico-mecânico TA Q800, com taxa de aquecimento de 3°C/minuto na faixa de temperatura entre -140 °C e 100 °C, com uma frequência de 1 Hz.

O índice de cristalinidade foi obtido através das análises de difratometria de raios X (XDR). Foram realizadas e medidas utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kW e 20 mA, numa faixa de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  a  $60^\circ$  com velocidade de goniômetro de  $10^\circ/\text{min}$ .

## Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta as propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) do UHMWPE preparado pelo método de moldagem por compressão é de cerca de 970 MPa, porém, com a inserção da fibra de celulose em escala nanométrica, a amostra NPUHFP teve seu módulo diminuído acentuadamente, mostrando que a adição da nanocarga por este processo reduz a rigidez do material. Dessa forma, pode-se afirmar que as fibras não estão bem dispersas na matriz polimérica.

Tabela 1 - Resultados de DMA

Amostra	$E'$ 25°C (MPa)	$E''$ 25C (MPa)	Tg ( $E''$ ) (°C)	Tg (Tan $\delta$ ) (°C)	Tan $\delta$ (máx)
NPUHP	969,5	60,7	-106,0	-102,9	0,8974
NPUHFP	800,4	44,9	-105,1	-103,2	0,0675
NPUHE	983,0	83,7	-110,0	-110,0	0,2644
NPUHFE	941,3	60,9	-107,2	-104,2	0,0780

Por outro lado, a amostra NPUHE processada em mini-extrusora dupla-rosca, não apresenta perda de módulo de armazenamento, indicando que o processamento desenvolvido em extrusora dupla-rosca não provoca degradação da matriz. Além disso, a incorporação das fibras na amostra NPUHFE não diminuiu tão acentuadamente o valor do módulo de armazenamento ( $E'$ ), mostrando que a dispersão foi bem maior neste método de obtenção do nanocompósito.

Em relação à temperatura de transição vítrea do material, pode-se afirmar que esta diminuiu nos materiais processados por moldagem por compressão, mas houve um ligeiro aumento no nanocompósito com fibra obtido por extrusão. Possivelmente este efeito é devido à ação de reforço da nanofibra no UHMWPE.

Os difratogramas de XDR são apresentados na Figura 1. As reflexões dos planos cristalográficos do polietileno aparecem mais estreitas e com menor halo amorfo no UHMWPE obtido em extrusora em comparação com a amostra prensada.

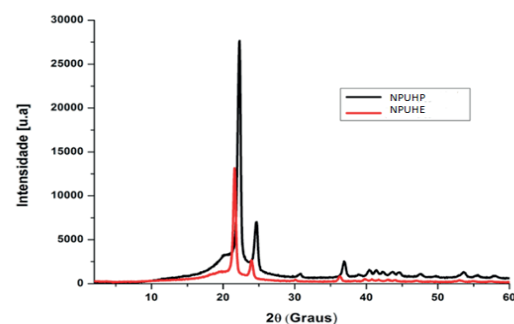


Figura 1 - Difratogramas de XDR dos nanocompósitos

## Conclusões

O tratamento das fibras de juta permitiu a obtenção de nanocompósito de matriz polimérica de UHMWPE reforçado com nanofibras de juta. Uma boa dispersão da carga de reforço na matriz polimérica foi obtida por meio do método de extrusão de dupla-rosca contra rotatória.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ.

## Referências

- [1] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.
- [2] ZHANG, J.; WILKIE, C.A. Preparation and flammability properties of polyethyleneclay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p.163-169, 2003.

## Avaliação da tenacidade à fratura de juntas soldadas de aço 9% níquel temperado e revenido em ambiente hidrogenado

Vinícius Santiago Fernandes\*<sup>1</sup>, João da Cruz Payão Filho<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Laboratório Nacional de Tecnologia de Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, sala- I243 A CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

A operação de injeção do CO<sub>2</sub> nos reservatórios do pré-sal é crítica, pois ela ocorre em altas pressões (550 bar) e em meios úmidos com a presença CO<sub>2</sub> e baixas quantidades de H<sub>2</sub>S. Esse é um meio corrosivo que aumenta muito os riscos de falha por trincas causadas pelo hidrogênio. O hidrogênio absorvido de ambientes corrosivos fatalmente afeta a tenacidade à fratura dos aços em geral. Este trabalho tem como objetivo estudar a tenacidade à fratura de juntas soldadas de aço 9% níquel em diversos ambientes operacionais como por exemplo: meio hidrogenado ou a baixas temperaturas (-90°C), sendo avaliado metal de base (MB) e a zona termicamente afetada (ZTA). Os resultados iniciais mostram que o metal de base obteve um elevado valor de tenacidade. Os valores de CTOD do aço 9% Ni não se alteraram significativamente quando testados a temperatura ambiente ou a -90°C.

**Palavras-chave:** injeção do CO<sub>2</sub>, trincas causadas pelo hidrogênio, tenacidade à fratura, juntas soldadas de aço 9% Ni, CTOD.

### Introdução

Os aços com 9% níquel foram desenvolvidos na década de 40 tendo uma das suas principais características excelente propriedades mecânicas a temperaturas criogênicas [1]. Suas principais aplicações são para transporte e armazenamento de gás natural liquefeito (GNL), no entanto atualmente este material vem sendo utilizado em alguns poços de plataformas petrolíferas para injeção de CO<sub>2</sub> com objetivo de aumentar a produtividade dos poços, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa [2]. Essa é uma etapa crítica, pois ela ocorre em elevadas pressões e em meios úmidos com a presença CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Já é conhecido por muitos anos que o hidrogênio como um soluto intersticial nos aços afeta as suas propriedades mecânicas, principalmente a sua tenacidade [3].

### Materiais e métodos

As juntas de aço 9%Ni foram soldadas pelos processos TIG na raiz e MIG no enchimento com superliga de níquel 625. Foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio em solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,001M) / NaOH (0,1M) a temperatura ambiente e de CTOD no material de base e na junta soldada. Foi

feita caracterização microestrutural e da superfície de fratura através de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os ensaios de permeação de hidrogênio e CTOD foram de acordo com as normas ISO 17081, 12135 e 15653. O cálculo do CTOD é dado de acordo com a equação 1.

$$\delta = \delta_{el} + \delta_p = \frac{K_I^2}{m\sigma_{YS}E'} + \frac{r_p(W-a)V_p}{r_p(W-a)+a} \quad \text{Eq. 1}$$

Os ensaios de CTOD previstos neste trabalho estão descritos conforme a tabela 1.

Tabela 1- Ensaios de CTOD

Região da junta soldada	Condição de ensaio	Nº de Ensaios
Metal Base	Ambiente	4
	-90°C	4
	Hidrogenado	5
ZTA	Ambiente	5
	-90°C	5
	Hidrogenado	5

A partir dos ensaios de permeação de hidrogênio foram calculados os coeficientes de difusão,

permeação e a concentração superficial de hidrogênio das diferentes regiões da junta soldada, de acordo com a segunda lei de Fick (método tlag).

**Resultados e discussão**

Foram realizados ensaios de permeação nas regiões do metal de base, metal base+ ZTA + metal solda e somente no metal de solda, a figura 1 mostra as curvas obtidas pelos ensaios e na tabela 2 são apresentados os resultados do MB.

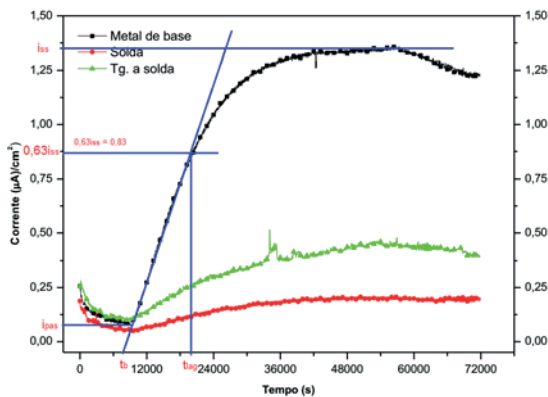


Figura 1- Curvas obtidos a partir dos ensaios de permeação de hidrogênio.

Tabela 2- resultados dos ensaios de permeação do MB:

Coefficiente de difusão (m²/s)	Permeabilidade (mols de H <sub>2</sub> /m.s)	Solubilidade (mols de H <sub>2</sub> /m³)
7,69x10 <sup>-11</sup>	4,19x10 <sup>-10</sup>	5,458

A quantidade de hidrogênio que difunde no metal de base é muito maior do que no metal de solda, isto pelo fato do metal de adição ser superliga de níquel 625, que possui microestrutura austenítica. O coeficiente de difusão na austenita é muito menor do que na ferrita [4].

A microestrutura do metal de base do aço 9% Ni é composta por ferrita + carbonetos + aproximadamente 10% austenita (fase clara), já na região da ZTA ficou nítida a diminuição da fase clara (austenita), nesta região é predominante a microestrutura martensítica e bainítica, conforme mostra a figura 2.

Os ensaios de CTOD do metal de base a temperatura ambiente e a -90°C deram valores elevados e estão coerentes com a literatura, δm=1,09 e 1,03 mm respectivamente, ou seja,

mesmo a baixas temperaturas o aço 9% Ni obteve elevados valores de tenacidade.

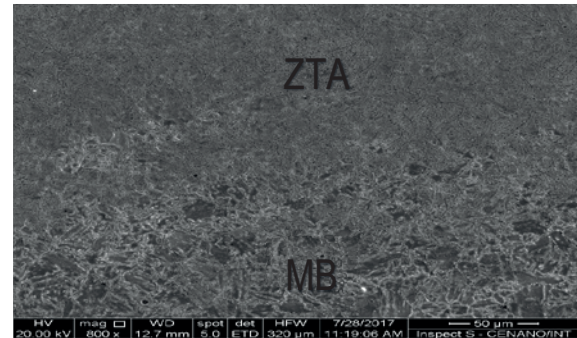


Figura 2 – Microestrutura da interface entre metal base (MB) e ZTA.

**Conclusões**

O metal de base do aço 9% Ni obteve elevados valores de CTOD quando ensaiado a temperatura ambiente e a -90°C, no entanto, ainda não se sabe o comportamento do mesmo na presença de hidrogênio, nem os valores de tenacidade da ZTA.

Os ensaios de permeação do metal de base deram resultados típicos de um aço ferrítico, apesar do aço 9%Ni Q&T ser ferrítico, era esperado um coeficiente de difusão mais baixo pela quantidade considerável de austenita presente neste aço.

A microestrutura do metal de base é composta por ferrita, carbonetos e um percentual em torno de até 10% de austenita retida/reversa. Já na região da ZTA a microestrutura depende dos ciclos térmicos de soldagem que o material sofre, mas ela é predominantemente formada por martensita e bainita, ou seja, há uma redução da austenita retida/reversa na ZTA em relação ao metal de base.

**Referências**

- [1] Q. Ahsan, et al.: 9% nickel steels and their welding behavior. Mat. Proc. 6 (2014) 135-149.
- [2] Petrobras, Tecnologias pioneiras do pré-sal, <http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#5> acessado dia 24/01/2017.
- [3] A. Muhammad, R. Pargeter: Techniques for determining the effect of a sour environment on fracture toughness of steel. TWI, Steel and hydrogen conference (2014)
- [4] A. Turnbull, R.B. Hutchings Mat. Sci. Engng A 177 161 - 171 (1994).

## Restauração de Marcações Removidas por Desgaste por Efeito Magneto-Óptico

Mariana Gaudencio B. Lima<sup>1,2\*</sup>, Johanna Pacheco<sup>2</sup>, Maria Cecília de Souza Nóbrega<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

\**marianagbl@metalmat.ufrj.br*, bolsista de mestrado do CAPES

<sup>1</sup> *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil*

<sup>2</sup> *Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

O presente trabalho se baseia no estudo da restauração de marcações adulteradas por remoção, em placas metálicas, pela técnica de correntes parasitas (CP)/ magnetografia (M)/ visualização magneto-óptica (VMO) em comparação com o método destrutivo de restauração por ataque químico, utilizado pelos peritos criminais. Para tal, foram analisadas três amostras extraídas da sessão dianteira da estrutura do chassi de um veículo, as quais foram identificadas com caracteres impressos por indentações. Após a remoção das marcações por desgaste, as amostras foram analisadas pelas técnicas supracitadas. Segundo os resultados obtidos, foi possível recuperar todas as identificações por ambos os métodos, além de compara-los segundo suas performances. Por fim, a técnica não destrutiva demonstrou satisfatório desempenho na recuperação de marcações adulteradas.

**Palavras-chave:** Recuperação; Marcações Adulteradas; Efeito Magneto-Óptico; Ataque Químico.

### Introdução

Todo item ao ser manufaturado é obrigatoriamente identificado com um código serial. A restauração desses se tornou uma tarefa importante para os investigadores criminais, uma vez que organizações delituosas removem e/ou adulteram as marcações de identificação original do item na tentativa de impossibilitar o rastreamento do mesmo ou de produzir uma falsa identificação [1].

Quando um símbolo é estampado sobre a superfície metálica, uma cavidade será criada e os grãos cristalinos ao redor e abaixo desta serão deformados permanentemente. Isto resultará na formação de uma zona de deformação plástica cuja extensão dependerá das características microestruturais do material. A ciência de restauração de marcações é baseada na variação de propriedades físicas e químicas entre as zonas deformadas e as não deformadas. Na tentativa de preservar a integridade da superfície analisada e visando otimizar o tempo de obtenção de resultados, esse trabalho teve como objetivo analisar a aplicabilidade da técnica não destrutiva denominada como inspeção por Correntes Parasitas / Magnetografia / Visualização Magneto-

Óptica (CP/M/VMO), na revelação de marcações removidas por desgaste, em comparação com a técnica destrutiva de recuperação por ataque químico, tradicionalmente utilizada pelos peritos criminais [2].

### Materiais e métodos

Foram analisadas três amostras metálicas ferromagnéticas extraídas da seção dianteira da estrutura do chassi de um automóvel. Essas apresentaram uma dimensão média de: 40 mm x 30 mm e espessuras variando entre 1,5-1,9 mm.

Cada amostra foi identificada com um código específico, impressos por indentações *Rockwell C* com 62,5 kg de carga. A identificação foi realizada com base na norma ABNT NBR 6066, de forma que a profundidade média de indentação em cada amostra foi de 210  $\mu\text{m}$ , com caracteres de 7 mm de altura. A profundidade das indentações foi medida por intermédio do perfilômetro Bruker, modelo Dektak XT.

Após a marcação, as amostras sofreram uma adulteração por remoção com o auxílio de uma lixa



d'água de granulometria de 120  $\mu\text{m}$ , onde toda a cavidade criada pela marcação foi removida, restando apenas a zona de deformação plástica (Figura 1).

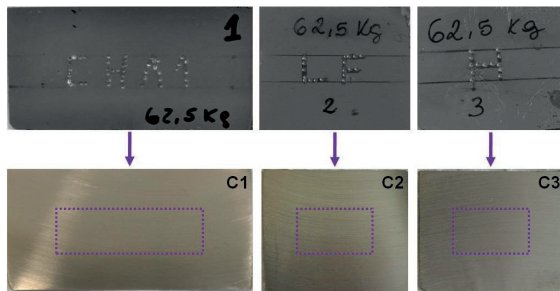


Figura 1 – Amostras C1, C2 e C3 antes e após a remoção.

Para recuperação não destrutiva foram utilizados os equipamentos produzidos pela empresa Regula, sendo eles: Magnetografia por correntes parasitas de superfícies metálicas (modelo Regula 7505), o leitor magneto-óptico (modelo Regula 7515) e software NUCA para obtenção de imagem.

Após a recuperação não destrutiva e preparação metalográfica, as amostras seguiram para etapa de recuperação por ataque químico. O reagente utilizado nessa etapa foi o de Fry's, com composição de: 25 ml de água, 30 ml de ácido clorídrico e 22,5 g de cloreto de cobre II, utilizado pelos peritos e recomendado, pela literatura, para revelação macroscópica em aços carbono [1].

### Resultados e discussão

Nas magnetografias foi possível identificar as marcações originais de todas as amostras, após a adulteração (Figura 2).

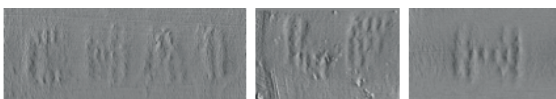


Figura 2 – Magnetografia das amostras. Detecção das zonas de tensão residuais referentes a todos os caracteres.

A característica difusa dos símbolos pode ser explicada pela ausência dos orifícios ocasionados pelas impressões. Nesses casos, a mudança de propriedades magnéticas entre a zona de deformação plástica e as zonas não deformadas não são tão intensas quanto no caso da presença de defeitos internos, culminando em uma variação suave do campo magnético secundário.

Na revelação por ataque químico, os caracteres recuperados apresentaram baixa nitidez, dificultando a identificação, além disso, a rápida oxidação das amostras, tornou desafiador o registro dos resultados (Figura 3).

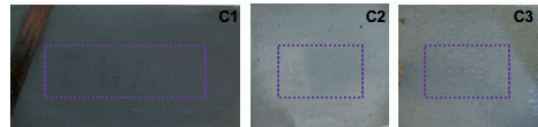


Figura 3 – Revelação por ataque químico

A baixa nitidez obtida nessa análise, pode ter sido causada pelo envelhecimento do reagente, o que aumenta consideravelmente o tempo de ataque ou até mesmo impossibilita a revelação, ou pelo fato do reagente escolhido não ser adequado para revelação nas amostras estudadas. De qualquer forma, será necessária a realização de mais testes para melhores resultados e conclusões.

### Conclusões

Ambas as técnicas foram capazes de revelar as marcações originais. Entretanto, a restauração por ataque químico, apresentou algumas desvantagens em relação a técnica de CP/M/VMO como: o longo tempo de revelação e a baixa nitidez e contraste, os quais impossibilitaram o registro dos resultados, sendo necessário a aplicação de métodos subsequentes para melhora de contraste.

Por fim, o método de CP/M/VMO apresentou satisfatório desempenho na inspeção de peças de aço baixo carbono adulteradas por remoção, nas profundidades.

### Agradecimentos

A Capes, CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro. A Regula, aos peritos da DRFA e DH pelo auxílio técnico.

### Referências

- [1] E. Strauffer, M. Bonfanti, Restoration of Serial Numbers, in: Forensic Investig. Stolen-Recovered Other Crime Relat. Veh., 2006: pp. 177–207.
- [2] Y. Agalidi, P. Kozhukhar, S. Levyi, Y. Rogozhinsky, I. Shumsky, Eddy current fields/magnetic recording/magneto-optic imaging NDI method, Taylor Fr. 27 (2011) 109–119. doi:10.1080/10589759.2011.610453.



## Estudo da Influência das Variáveis de Síntese na Morfologia e Espessura da Camada de $\text{NaNbO}_3$ 1D suportado em Nb

Beatriz Rodrigues Canabarro<sup>1\*</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

\**bicanabarro@metalmat.ufrj.br*, bolsista de mestrado

<sup>1</sup>Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmico, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Esse estudo busca correlacionar algumas variáveis de síntese, da rota hidrotérmica alcalina, à morfologia e espessura da camada de nanofios de niobato de sódio suportado em placa de nióbio. Um planejamento de experimentos foi projetado para avaliar a influência da temperatura, da concentração de base e do tempo reacional no material produzido. Pela análise estatística foi observado que todas as variáveis escolhidas apresentaram influência na espessura da camada de niobato de sódio e também foi observada uma mudança na morfologia do material suportado nas condições de síntese mais severas.

**Palavras-chave:** rota hidrotérmica alcalina,  $\text{NaNbO}_3$ , nanofios, análise estatística.

### Introdução

O Brasil detém mais de 98% das reservas de nióbio conhecidas no mundo, e cerca de 95% do nióbio produzido é exportado. Por isso, faz-se necessário o estudo de novas formas de utilização deste material a fim de aumentar o seu valor agregado, além de atrair mais investimentos e tecnologias para esse material.

O composto  $\text{NaNbO}_3$  tem sido produzido desde 1896 pela rota de síntese chamada reação no estado sólido, na sua forma micrométrica. O advento da rota hidrotérmica alcalina permitiu a produção desse mesmo material na sua forma nanométrica 1D. Por meio da rota hidrotérmica alcalina pode-se obter diferentes estruturas cristalinas, composições e morfologias do niobato de sódio, dependendo das condições de síntese utilizadas, como temperatura, concentração da base e tempo reacional.

Este trabalho abordará a síntese pela rota hidrotérmica alcalina de semicondutores nanoestruturados compostos por niobato de sódio, imobilizados na superfície de placas de Nióbio, além do estudo da influência das condições de síntese na morfologia dos nanofios e na espessura da camada formada sobre a placa.

### Materiais e métodos

Foi criado um planejamento de experimentos para a identificação do efeito das variáveis de síntese na formação das camadas de niobato a partir da placa de nióbio metálico, via rota hidrotérmica alcalina.

Para isso, foi feito o planejamento fatorial completo  $2^3$ , composto por 3 fatores com dois níveis cada, totalizando 8 corridas. Os fatores escolhidos foram tempo de síntese, temperatura e concentração da base ( $[\text{NaOH}]$ ), cujos níveis máximo e mínimo foram codificados como + e -, respectivamente, e o central como sendo 0, os quais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Codificação dos fatores do planejamento fatorial  $2^3$

Fator	Nome	Níveis		
		-	0	+
A	Tempo (h)	12	24	36
B	Temperatura (°C)	40	80	120
C	Concentração (M)	0,25	0,50	0,75

Após a síntese hidrotérmica, o material foi lavado e levado para tratamento térmico em forno a vácuo a  $500^\circ\text{C}$  por 15 minutos.

As amostras foram analisadas por técnicas de caracterização, como microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, a fim de caracterizar sua morfologia, além de difração de raios X e de elétrons, para identificar suas fases cristalinas e direção de crescimento. A camada de niobato de sódio 1D foi cortada com feixe de íons focalizados e sua espessura foi quantificada, por imagens de microscopia eletrônica de varredura, para análise estatística da influência das variáveis de síntese,

escolhidas para esse estudo. A análise estatística foi realizada no software Minitab® 18.

### Resultados e discussão

Para as condições de síntese mais brandas, o niobato de sódio apresenta morfologia de fio, com diâmetro de poucas dezenas de nanômetros, enquanto que para as condições mais severas, os nanofios dão lugar às nanofitas, cuja largura pode atingir 260 nm, em média.

Os nanofios após a síntese hidrotérmica, apresentaram estrutura cristalina monoclinica, enquanto que após o tratamento térmico, eles passam a apresentar estrutura ortorrômbica perovskita.

Foi observado que as amostras produzidas a 40°C apresentam espessura, da camada de niobatos 1D formada sobre a placa de Nb, inferior a 2 µm, enquanto que a 80°C e 120°C, com 0,25 M de NaOH, apresentam espessura entre 4 e 6 µm. O aumento da temperatura e da concentração de NaOH, para 120°C e 0,75 M, resultaram em um grande aumento da espessura, atingindo 10,44 µm e 39,38 µm, respectivamente, para as sínteses de 12 e 36 horas (Figura 1).

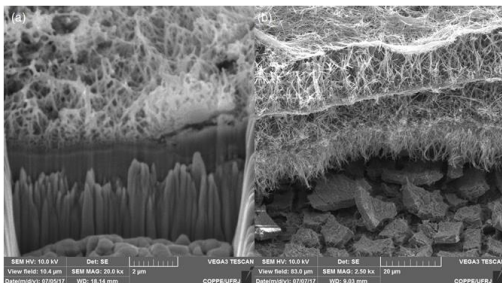


Figura 1 - Imagem de MEV mostrando a diferença de espessura entre as amostras produzidas com NaOH 0,75 M, por 36 horas a 40°C (a) e 120°C (b)

Pelo gráfico de distribuição normal dos efeitos (Figura 2), é possível identificar que todos os fatores considerados no planejamento experimental se mostraram estatisticamente significativos para um intervalo de confiança de 95%. Além de demonstrarem significância individualmente, os efeitos de interação entre dois e três fatores também se mostraram significativos.

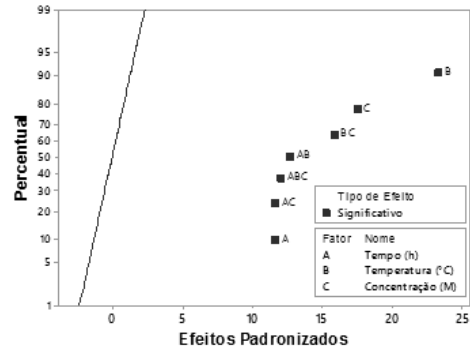


Figura 2 - Gráfico Normal dos efeitos padronizados (para um intervalo de confiança de 95%)

A fim de se avaliar a adequação do modelo para o experimento, deve-se levar em consideração os gráficos de resíduos gerados, os quais mostraram que os resíduos seguem uma distribuição normal, e que são dependentes exclusivamente dos parâmetros definidos para a análise estatística, sem uma dependência temporal definida.

### Conclusões

Pela análise estatística foi observado que todas as variáveis escolhidas apresentaram influência na espessura da camada de niobato de sódio e também foi observada uma mudança na morfologia do material suportado nas condições de síntese mais severas.

As nanofitas apresentaram largura média maior que os diâmetros dos fios, obtidos a temperaturas menores.

### Agradecimentos

Ao apoio financeiro do CNPq.

### Referências

- [1] O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, F.B. F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, Quim. Nova 38 (2015) 106
- [2] S.Y. Wu, W. Zhang, X.M. Chen, J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 21 (2010) 450.
- [3] X.J. Wang, Y.C. Li, J.G. Lin, Y. Yamada, P.D. Hodgson, C.E. Wen, Acta Biomater. 4 (2008) 1530.

## Avaliação da eficiência de deslamagem de minério de ferro itabirítico em hidrociclone escala piloto

Luciana Pereira Alves<sup>1\*</sup>, Luís Marcelo Tavares<sup>1</sup>

\**luciana.alves@metalmat.ufrj.br, mestrado*

<sup>1</sup>*Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco F, Sala 214, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21941-972*

### Resumo

As operações de classificação de partículas minerais são de suma importância no tratamento de minérios devido à necessidade de adequações granulométricas durante o processo. O hidrociclone, um dos equipamentos de classificação de partículas mais amplamente utilizados na indústria mineral, se destaca quanto à classificação de partículas de granulometria fina, como no processo de deslamagem, que envolve predominantemente partículas ultrafinas a coloidais. O presente trabalho tem por objetivo investigar a classificação de minério de ferro itabirítico em hidrociclones com base na separação dos minerais constituintes, principalmente quartzo e hematita. Para tal, avaliou-se a eficiência da separação, por meio de curvas de partição, obtidas como resultados de análises granuloquímicas realizadas em amostras provenientes de ensaios de deslamagem em escala piloto. Concluiu-se que a alta recuperação de partículas ultrafinas de ferro e grosseiras de sílica deve ser minimizado no *underflow*, o que demanda maior entendimento do comportamento diferencial dos diferentes minerais constituintes.

**Palavras-chave:** processamento mineral, classificação, hidrociclone, minério de ferro itabirítico.

### Introdução

A deslamagem, que é essencialmente uma forma de classificação por tamanho de partícula, tem por objetivo a eliminação das lamas presentes na polpa mineral com vistas aos processos posteriores de concentração. As operações de classificação e deslamagem separam partículas primariamente em função de seu tamanho, mas também são influenciadas pela sua massa específica e forma. A influência da massa específica é particularmente importante no caso de minérios de ferro itabiríticos, tendo em vista a diferença desses valores para os principais componentes dos minérios: hematita e quartzo. Avaliou-se, neste trabalho, a eficiência da separação na operação de deslamagem com minério de ferro itabirítico, realizada em hidrociclone de escala piloto, considerando a necessidade de conhecimento do efeito da massa específica nessas operações.

### Materiais e métodos

Utilizaram-se, neste estudo, amostras de *overflow* e *underflow* de minério de ferro itabirítico da empresa

Anglo American, de Conceição do Mato Dentro, MG, proveniente de ensaios piloto de deslamagem em hidrociclone. A Tabela 1 apresenta os parâmetros empregados no ensaio.

Tabela 1 – Parâmetros empregados no ensaio piloto analisado

Diâmetro do ciclone (m)	0,1
Diâmetro do <i>inlet</i> (m)	0,012
Diâmetro do <i>vortex</i> (m)	0,040
Diâmetro do <i>apex</i> (m)	0,022
Comprimento do cilindro (m)	1,1
Ângulo do cone (graus)	15
Porcentagem de sólidos (m/m)	13

A distribuição granulométrica das partículas das amostras coletadas foi obtida por difração de raios laser em um Malvern Mastersizer 2000. Para obtenção de alíquotas por faixa granulométrica, realizou-se peneiramento combinado, utilizando peneiras da série Tyler, com as seguintes aberturas, em  $\mu\text{m}$ : 212; 150; 106; 75; 53; 38; 25; 20. Essas alíquotas foram submetidas à análise química em um espectrômetro de fluorescência de raios x, modelo EDX-720, da marca Shimadzu, com

o objetivo de quantificar os teores das espécies químicas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e SiO<sub>2</sub> (quartzo).

**Resultados e discussão**

As distribuições granulométricas da alimentação, overflow e underflow são apresentadas na Figura 1. Como pode ser observado, o d<sub>50</sub> do overflow e underflow, 20µm e 70 µm, respectivamente, demonstram que houve classificação das partículas neste ensaio.

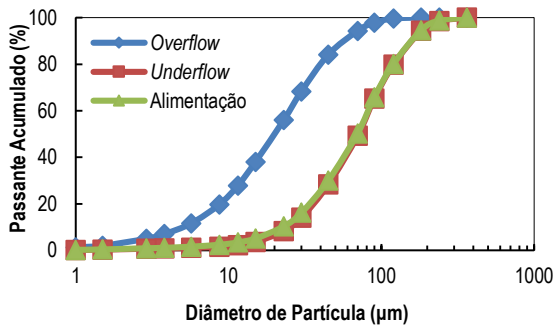


Figura 1 – Distribuição granulométrica alimentação, overflow e underflow.

As análises químicas são resumidas na Tabela 2, que mostram um evidente enriquecimento de óxido de ferro no underflow à medida que diminui o tamanho de partícula.

Tabela 2 - Teor das espécies químicas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> por fração granulométrica

Faixa granulométrica (µm)	Espécie Química	Teor (%)	
		Overflow	Underflow
-75+53	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,0	53,0
	SiO <sub>2</sub>	36,5	45,0
-53+38	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,5	76,8
	SiO <sub>2</sub>	32,2	19,3
-38+25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,1	93,8
	SiO <sub>2</sub>	26,8	5,2
-25+20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,4	90,0
	SiO <sub>2</sub>	33,6	8,7
-20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,7	94,7
	SiO <sub>2</sub>	18,9	4,4

A partir dos valores de vazão mássica dos produtos do ensaio de classificação em questão, disponíveis em relatório técnico [1], e dos teores e granulometrias apresentados na Tabela 2, realizou-se balanço de massas de onde foram obtidos os resultados apresentados na curva de partição da Figura 2.

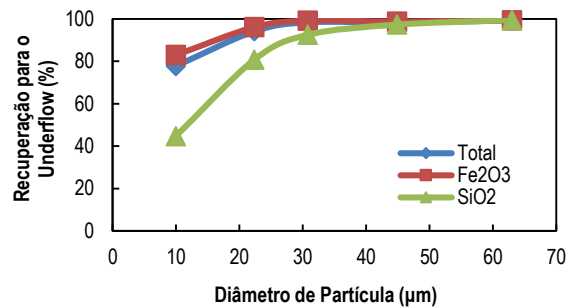


Figura 2 – Curva de partição do ensaio em estudo.

Pode-se observar que o processo gerou alta recuperação de ferro para todas as faixas analisadas, inclusive para as frações mais finas, que apesar do teor elevado de ferro, são dispensáveis para a flotação. A recuperação de partículas de sílica entre 10 e 20 µm foi, de fato, inferior à de ferro, contudo, percebe-se a tendência da presença de sílica grosseira no underflow, efeito que deve ser minimizado.

**Conclusões**

Se forem consideradas as premissas operacionais, pode-se afirmar que, apesar da alta recuperação de ferro, o processo gerou também alta recuperação de sílica grosseira para o underflow, desta forma, o observado efeito da classificação entre os componentes mais pronunciado entre as frações mais finas não é o resultado ideal. De fato, ainda que as partículas tenham sido bem classificadas granulometricamente, o efeito da diferença de densidade entre a hematita e o quartzo revela a necessidade de adequações operacionais para maximizar a presença de partículas ultrafinas de ferro e grosseiras de sílica no overflow, diminuindo os prejuízos que estas ocasionam ao processo de flotação.

**Agradecimentos**

A autora agradece ao Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM/COPPE), à Anglo American, ao Laboratório de Estruturas e Materiais (LabEST/COPPE) e ao Global Cominution Collaborative (GCC).

**Referências**

[1] A. Mainza, P. Bepswa, P. Muzanenhamo, Report Minas Rio hydrocyclone test work, 2013.

## Modelagem da Capacidade e Potência da Prensa de Rolos

Túlio Moreira Campos<sup>1\*</sup>, Gabriel Kamilo Pantoja Barrios<sup>1</sup>, Gilvandro Bueno<sup>2</sup>, Luis Marcelo Marques Tavares<sup>1</sup>

*tulio\_uca2013@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC*

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Vale S.A – Complexo de Tubarão, Vitória, ES

### Resumo

A tecnologia da prensa de rolos se encontra cada vez mais presente em circuitos de cominuição na indústria mineral. Com uma vasta aplicação no setor e abrangendo indústrias de cimento, cominuição de minérios metálicos e até preparação de pellet feed, tal equipamento passou por um intenso desenvolvimento técnico na área de processamento mineral. Em paralelo ao avanço da técnica, também se desenvolveram diversos modelos matemáticos fenomenológicos que visam prever a capacidade e a potência do equipamento. Por outro lado, muitos autores observaram efeitos de extrusão ao longo da prensa durante o processamento de diferentes tipos de minério, o que, nos modelos estudados, não é equacionado nos cálculos de capacidade e potência da prensa. O presente trabalho trata do estudo dos fenômenos de extrusão do material durante o processo de prensagem de pellet feed e propõe novas abordagens de modelagem da capacidade e potência consumida quando a prensa de rolos apresenta esse efeito.

**Palavras-chave:** Pellet Feed; Modelagem; Simulação; Prensa de Rolos; Minério de Ferro

### Introdução

A Prensa de Rolos tem constituído nos últimos anos um importante avanço dentro da área de processamento mineral. Especificamente na cominuição de minério de ferro, a Prensa de Rolos têm sido aplicada com sucesso tanto na britagem terciária e na prensagem prévia à pelotização.

A Prensa de Rolos consiste em dois rolos girando em sentidos opostos: um deles gira sobre um eixo fixo, enquanto o outro se movimenta linearmente. O rolo móvel transmite a força compressiva às partículas por meio de um sistema hidráulico de pressão, onde a cominuição das partículas ocorre pelo mecanismo de quebra interparticular.

O Complexo de Tubarão da Vale S.A (Vitória – ES) é composto por oito usinas de pelotização que empregam a prensa de rolos na prensagem na preparação do pellet feed. Tal equipamento é importante por aumentar a área superficial do produto com um consumo energético reduzido.

Um dos principais desafios observados nas prensagens de pellet feed, é o efeito de extrusão e escorregamento do material ao longo da prensa como observado por Schönert [1] e Lim [2].

O presente trabalho compila dados de usinas selecionadas em operação, com o intuito de entender e modelar, através de simulações de processo, o desvio das previsões da capacidade e

potência. Adicionalmente, são propostas modificações dos modelos de capacidade e potência, tornando-os mais capazes de prever resultados de prensagem de pellet feed das usinas de pelotização do Complexo de Tubarão da Vale S.A (Vitória – ES).

### Materiais e Métodos

#### Testes Industriais

Foram analisados resultados de testes realizados em diferentes prensas utilizadas nas oito usinas de pelotização do complexo de tubarão da Vale S.A. Os testes foram realizados com diferentes condições operacionais para avaliar o desempenho dos equipamentos.

#### Simulação

Como parte do trabalho, os modelos apresentados foram implementados em Matlab® para assim possibilitar as simulações realizadas em cada um dos testes de prensagem avaliados.

### Modelagem Fenomenológica da Prensa de Rolos

O modelo de capacidade da prensa de rolos amplamente usado é aquele baseado no modelo de fluxo pistão simples [3].

$$Q = 3.6s_0\delta LU \quad Eq. 1$$

Para o cálculo da potência demandada em operação, o modelo propõe um equacionamento em função da força de compressão  $F$  aplicada sobre a área efetiva dos rolos, da pressão de operação  $R_p$ , do ângulo que limita a zona de quebra interparticular  $\alpha_{IP}$  e da velocidade dos rolos  $U$ , conforme mostra a equação 2:



$$P = 2F \sin\left(\frac{\alpha_{ip}}{2}\right) U \quad Eq. 2$$

Na Figura 1 é possível observar como os submodelos de capacidade e potência têm limitações em prever os valores reais de operação em prensagens industriais.

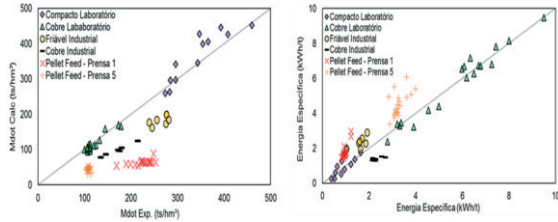


Figura 1 – Comparação entre valores calculados e experimentais para capacidade e potência

O modelo de capacidade relaciona a velocidade e comprimento dos rolos, abertura de trabalho e densidade dos flocos. A partir dessa aproximação foi observado (Figura 1) que em todos os casos houve uma subestimação da capacidade em relação aos valores experimentais. Estes resultados podem ser explicados por um possível efeito de extrusão na prensa de rolos.

O modelo de potência proposto por Torres & Casali [3] relaciona a força de compressão aplicada pelos rolos, o ângulo de captura da prensa que varia com a abertura operacional, dimensões da prensa e algumas características do material. Também na Figura 1 é possível observar o efeito do cálculo da potência, possivelmente causado por uma má calibração do ângulo de captura.

**Modificação do modelo de capacidade aplicado na prensagem de pellet feed**

Levando em consideração que o principal efeito não abordado no equacionamento da capacidade é a extrusão de material, foi calculado uma diferença percentual entre os valores experimentais e calculados das prensagens e então proposto um modelo empírico capaz de prever qual seria a fração mássica de material que sofre extrusão. A Figura 2 mostra as curvas ajustadas segundo o modelo proposto pela equação 3, dada por:

$$Desvio = ae^{bs_0} \quad Eq. 3$$

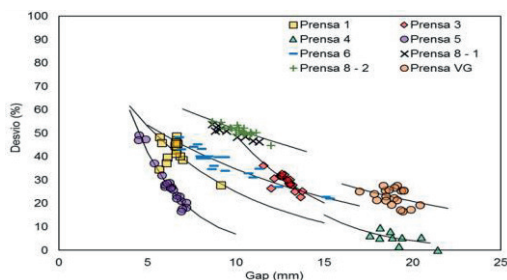


Figura 2 – Ajuste do modelo empírico proposto aos valores experimentais

**Modificação do modelo de potência aplicado na prensagem de pellet feed**

Assim como no cálculo da capacidade, as equações do modelo de potência também subestimaram os valores de potência obtidos nas operações de prensagem de *peleet feed*. Com citado acima, é necessária uma calibração do ângulo de captura calculado pelo modelo a fim de ajustar o cálculo da potência consumida. A Figura 3 apresenta a metodologia adotada para tal.

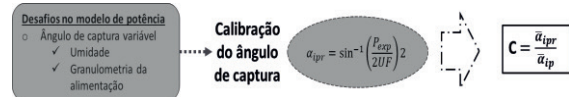


Figura 3 – Calibração do ângulo de captura

**Capacidade e Potência recalculadas**

Para validar as modificações dos modelos propostos, foram recalculadas as potências e capacidades para cada uma das prensas que foram objeto do estudo. Os resultados são mostrados na Figura 4.

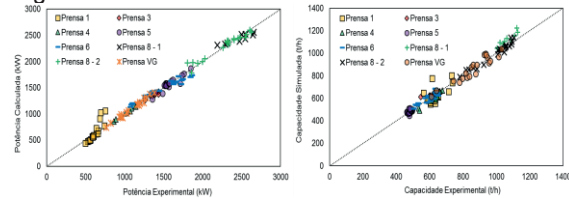


Figura 4 – Capacidade e Potência Recalculadas

**Conclusões**

Os resultados permitem concluir que para a prensagem de pellet feed, o modelo empírico adotado e a calibração do ângulo foram importantes para ajustar os valores calculados a partir da observação de alguns fatores importantes não abordados pelo modelo de Torres & Casali.

Além de tudo foi possível observar que em todos os casos uma menor abertura operacional promoveu um excesso de material extrudado e consequentemente problemas nas demais variáveis de desempenho do equipamento, como por exemplo a distribuição granulométrica do produto e sua área superficial específica.

**Referências**

[1] LIM, W.I.L.; CAMPBELL, J.J.; TONDO, L.A. The effect of rolls speed pattern on high pressure grinding rolls performance. *Minerals Engineering*, v. 10, n.4, p. 401-419, 1997

[2] LUBJUHN, U.; SCHÖNERT, K. Material flow in the acceleration zone and throughput of high pressure roller mills. In: *XVIII International Mineral Processing Congress (IMPC)*, Sydney. 1993. p. 161-168.

[3] TORRES, M.; CASALI, A. A novel approach for the modeling of high-pressure grinding rolls. *Minerals Engineering*, v. 22, n. 13, p. 1137-1146, 2009.



## Detecção de entalhes presentes em um aço austenítico HP utilizando o ensaio não destrutivo de ultrassom implementando redes neurais para sua classificação

Natalie C. de Siqueira<sup>1,2</sup>, Mônica P. Arenas<sup>1,2</sup>, Priscila D. de Almeida<sup>1,2</sup>, Gabriela R. Pereira<sup>1,2</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, DMM-PEMM-COPPE-UFRJ

CEP 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A inteligência artificial é um ramo da computação que vem sendo muito utilizado para reconhecimento de padrões na área de ensaios não destrutivos, proporcionando uma enorme vantagem em termos aumento na confiabilidade de classificação e identificação de padrões. O ensaio não destrutivo de ultrassom é uma técnica muito difundida no meio acadêmico e na indústria para detecção e dimensionamento de defeitos. Aliar as ferramentas de inteligência artificial, mais especificamente redes neurais, aos ensaios não destrutivos permite classificar confiavelmente os defeitos, sendo possível, assim, distinguir os diferentes entalhes presentes no material inspecionado, um aço inoxidável austeníticos fundido por centrifugação, aço HP.

**Palavras-chave:** inteligência artificial, redes neurais, ultrassom, aço HP.

### Introdução

O ensaio não destrutivo de ultrassom é uma técnica bem consolidada na indústria para detecção e dimensionamento de discontinuidades [1]. O setor industrial requer que as inspeções sejam otimizadas a fim de reduzir os custos de operação e para isso são necessárias novas formas de detecção de defeitos mais eficientes. O emprego de redes neurais artificiais (RNA) para reconhecimento de padrões na área de ensaios não destrutivos tem sido empregado como uma forma de aumentar a confiabilidade dos resultados [2,3]. Desta forma buscou-se avaliar a detecção de entalhes em um aço HP com o uso do ensaio de ultrassom aliado ao uso de RNA e da *Deep Learning*. A *Deep Learning* é uma rede neural que, complementa a RNA, permitindo modelar mais camadas de neurônios.

### Materiais e métodos

A amostra analisada é uma liga austenítica HP fundida por centrifugação. O corpo de prova foi extraído de uma coluna de reforma que esteve em operação durante 100.000h horas a uma temperatura de serviço entre 600 e 700°C. Os entalhes avaliados presentes no tubo foram

fabricados com profundidades de 8 mm e 0.5 mm sendo avaliados os sinais destes entalhes e para uma região sem defeito. O ensaio de ultrassom convencional utilizou a técnica pulso-eco com transdutor de ondas longitudinais e frequência central de 1.6 MHz. Para cada análise foram aquisitados, com um osciloscópio com frequência de amostragem de 500 MA/s, 100 sinais *A-scans* com cerca de 10 mil pontos cada. A montagem experimental do ensaio pode ser vista na figura 1.

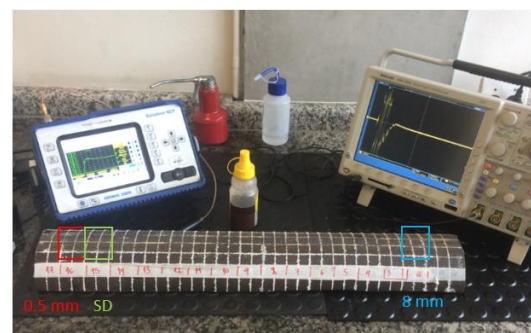


Figura 1 - Montagem experimental do ensaio de ultrassom demonstrando as regiões de aquisição. SD: região sem defeito

Os dados foram processados em uma rotina feita em ambiente Matlab®. Nele foi configurado uma rede neural supervisionada do tipo *Multilayer Perceptron* (MLP), com 2 camadas ocultas, as funções de ativação utilizadas foram a sigmóide e a softmax. Utilizou-se o algoritmo de *backpropagation*. A rede foi treinada com 80% dos dados, 10% dos dados para validação e 10% dos dados para teste.

Optou-se em avaliar também o uso de *Deep Learning*, que neste caso corresponde ao aumento no número de camadas ocultas dentro da rede *perceptron*. A rede foi alimentada com os mesmos sinais, porém neste caso, há quatro camadas ocultas com 50 neurônios nas três primeiras camadas e três neurônios (correspondentes a cada classe) na última camada. O treinamento utilizado foi o mesmo do anterior.

## Resultados e discussão

Os resultados obtidos com a classificação da rede neural são apresentados pela matriz de confusão com resultados do teste. A matriz de confusão da tabela 1 demonstra que os dados de teste foram facilmente separados. Com acertos de 100% para os entalhes de 8 mm e para a região sem entalhe. O entalhe de 0,5 mm apresentou um acerto de 92.3% e erro de 7.7%, o que é considerado um valor alto de acerto. A rede neural utilizada classificou os resultados com precisão de 96.7% e erro de 3.3%.

Tabela 1 - Matriz de Confusão para o Teste

Classe	Regiões			
	Entalhe de 8 mm	Sem entalhe	Entalhe de 0,5 mm	Acerto Erro
Entalhe de 8 mm	20.0%	0.0%	0.0%	100% 0.0%
Sem entalhe	0.0%	36.7%	0.0%	100% 0.0%
Entalhe de 0,5 mm	3.3%	0.0%	40.0%	92.3% 7.7%

Os resultados usando *Deep Learning* podem ser vistos na tabela 2. Neste caso, os dados também foram bem classificados, com mudança na quantidade de acertos para as classes. O entalhe de

8 mm obteve um acerto de 92.9% e erro de 7.1%, a região sem entalhe com 100% de acerto e a região com entalhe de 0.5 mm com 100% de acerto. A precisão para essa classificação foi de 96.7% com erro de 3.3%.

Tabela 2 - Matriz de Confusão para o Teste usando *Deep Learning*

Classe	Regiões			
	Entalhe de 8 mm	Sem entalhe	Entalhe de 0,5 mm	Acerto Erro
Entalhe de 8 mm	43.3%	3.3%	0.0%	92.9% 7.1%
Sem entalhe	0.0%	23.3%	0.0%	100% 0.0%
Entalhe de 0,5 mm	0.0%	0.0%	30,0%	100% 0.0%

## Conclusões

A metodologia empregada para classificação dos entalhes utilizando redes neurais artificiais demonstrou um elevado potencial, sendo que nos dois casos a precisão encontrada foi de 96.7%. Podemos concluir que os sinais que alimentaram a rede são claramente distintos. Demonstrando que o transdutor utilizado para captura dos sinais influência de forma significativa na aquisição dos sinais, não necessitando de maiores processamentos para este caso.

## Agradecimentos

Agradecimentos à equipe do LNDC, à Petrobras e a CAPES.

## Referências

- [1] I.C Silva, J.M.A. Rebello. The Use of Artificial Neural Network in the Classification of Pulse-Echo and TOFD Ultra-Sonic Signals, XXVII (2005) 394–398
- [2] Goodfellow, Ian, Yoshua Bengio, and Aaron Courville. "Deep Learning." H.N.G. Wadley, Adv. Engng. Mat. 4 (2002) 726.
- [3] F.W. Margrave, K. Rigas, D.A. Bradley, P. Barrowcliffe, The use of neural networks in ultrasonic flaw detection, 25 (1999) 143–154.



**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão Técnica 3**

## Efeito da rugosidade superficial nas escalas micro e nanométrica na formação de incrustações de carbonato de cálcio

Filipe Viana Ferreira<sup>1\*</sup>, Sérgio de Souza Camargo Júnior<sup>1</sup>

\*fferreira@metalmat.ufrj.br

<sup>1</sup>Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A formação de incrustações salinas nas paredes internas de tubos que conduzem água ou óleo é um problema custoso para a indústria. É de interesse, portanto, o desenvolvimento de tratamentos de superfície que minimizem a incrustação dos sais. Neste trabalho, investiga-se a rugosidade da superfície em escalas micro e nanométrica e tratamentos como polimento, ataque em plasma de argônio e recobrimentos de carbono tipo diamante (DLC, na sigla em inglês) sobre aço inox 304, e sua influência na incrustação de  $\text{CaCO}_3$ . A rugosidade é medida tanto por perfilometria como por microscopia de força atômica (AFM, na sigla em inglês). Criou-se, ainda, uma rotina de processamento de imagens para se medir a rugosidade em diferentes escalas, a fim de se tentar determinar a escala de rugosidade determinante na incrustação do depósito salino.

**Palavras-chave:** superfícies, recobrimentos, rugosidade, incrustações.

### Introdução

A adoção de superfícies anti-incrustantes tem o potencial de reduzir drasticamente os custos de manutenção de tubulações [1]. Para se investigar a eficácia de alguns desses tratamentos, e a influência da rugosidade sobre a formação dos depósitos, foram realizados ensaios de incrustação sobre amostras cilíndricas de aço, em rotação imersas em uma solução supersaturada de  $\text{CaCO}_3$ .

### Materiais e Métodos

As amostras utilizadas são cilindros de aço inox 304, de 20 mm de altura e 12 mm de diâmetro. Foram lixadas e então polidas com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Algumas foram submetidas também ao ataque por plasma de argônio em uma câmara de vácuo. São, enfim, recobertas com filmes de grafeno, tanto de quatro como de uma camada, ou de DLC, puro ou dopado com silício (DLC-Si) ou com flúor (DLC-F).

Para os ensaios de incrustação, preparam-se duas soluções iniciais, uma de  $\text{CaCl}_2$  e outra de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com concentrações de 10,56 e 7,61 g/L, respectivamente. Para se controlar a concentração de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e o pH inicial da solução resultante da mistura, é borbulhado gás  $\text{CO}_2$  na solução de

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  até que esta atinja um pH de 6,90. A mistura das duas soluções se dá dentro de um béquer em banho-maria à temperatura constante de 30 °C, e a amostra é submergida e posta em rotação a 2000 rpm assim que a mistura é feita. O experimento tem duração total de 95 min, e acompanha-se o pH da solução em tempo real. Ao fim do ensaio, a amostra é seca em estufa. A diferença de massa da amostra entre antes e depois do experimento é devida ao depósito salino formado na sua superfície. Para cada amostra foram realizadas três repetições.

A caracterização das superfícies é realizada em um perfilômetro Bruker Dektak XT, seguindo-se a norma ASME B46.1 – 1995 para se medir a rugosidade aritmética média. Utiliza-se também um AFM Bruker Dimension Icon, do Laboratório de Física Biológica, IBCCF-UFRJ, em modo de contato alternado com frequência de 1 Hz e uma sonda Olympus AC160TS, de silício, com uma ponta tetragonal de raio 7 nm, para se analisar a topografia da superfície.

Foi criada uma rotina de processamento das imagens do AFM com o software livre ImageJ, em que se calcula a rugosidade média das superfícies em diferentes seções, de diversos tamanhos, a fim de se tentar determinar a escala de rugosidade mais influente na incrustação do depósito de  $\text{CaCO}_3$ .



**Resultados e Discussão**

As curvas de pH registradas têm comportamento muito similar: começam em torno de 6,8, com uma ligeira ascensão, seguida de uma lenta queda até um patamar próximo de 6,4. Isso mostra que a cinética de nucleação e crescimento dos cristais de CaCO<sub>3</sub> sobre a superfície é similar para todas as amostras, o que garante a reprodutibilidade do experimento.

O resultado dos testes de incrustação para as diferentes amostras está apresentado na Figura 1 em função da rugosidade superficial.

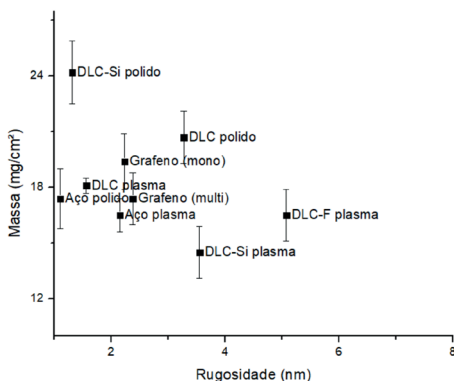


Figura 1 – Resultado dos ensaios de incrustação: massa depositada em função da rugosidade média aritmética medida em imagens de 2 µm do AFM.

Não se observa uma relação clara entre a rugosidade da superfície e a massa do depósito salino, o que pode ser devido à distinta topografia das diversas superfícies, como mostra a Figura 2.

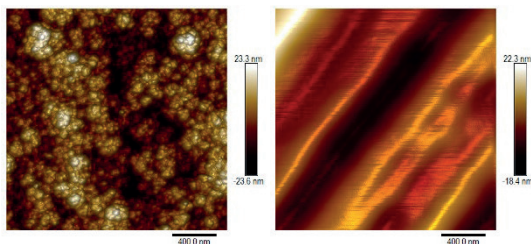


Figura 2 - Imagens de AFM das amostras de aço tratado com plasma recoberto por DLC-F, à esquerda; e de aço polido recoberto por DLC, à direita.

Em busca de uma mais clara correlação entre a rugosidade e a massa salina incrustada, mediu-se a rugosidade média em diversas escalas, como mostra a Figura 3.

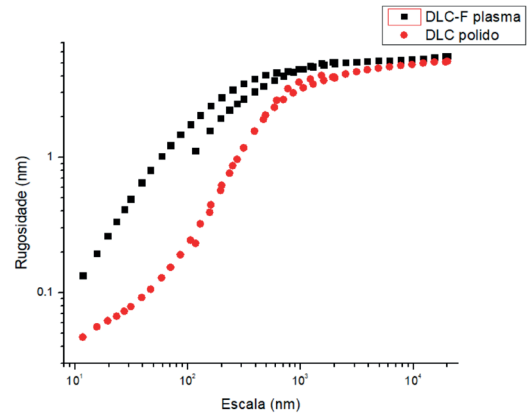


Figura 3 – Rugosidade média da amostra de aço tratado com plasma recoberta com DLC-F, e da amostra de aço polido recoberta por DLC, medida em diversas escalas.

A partir da mesma análise feita nas diversas amostras, constatou-se que a rugosidade decresce conforme se reduz a área sondada.

**Conclusões**

Em uma primeira análise, não se observou uma correlação entre a rugosidade medida em escala micrométrica e a massa de CaCO<sub>3</sub> incrustada. Procura-se, pois, relacionar a rugosidade medida em escalas menores, da mesma ordem dos primeiros cristais salinos formados, e a massa incrustada durante os ensaios. Espera-se, assim, encontrar uma relação mais clara.

**Agradecimentos**

Agradecimentos a Gustavo Miranda Rocha, do Laboratório de Física Biológica, e a Sidnei Paciornik, professor do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

**Referências**

[1] PENNA, M. O., ALVIM, F. B., GONÇALVES, A. C. H., et al., “Seleção de Revestimentos Orgânicos Anti-incrustantes para Poços de Petróleo”. Intercorr, Fortaleza, CE, Brasil, 19- 23 Maio 2014.

[2] SASSI, L. M., Formação de depósitos de carbonato de cálcio sobre superfícies de aço e revestimentos à base de carbono. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

## Verificação numérica do erro do modelo mecanicista na moagem de bolas

Renan Cardoso Calmon<sup>1\*</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>1</sup>

\*renan calmon@poli.ufrj.br, aluno de IC

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ**Resumo**

O processo de cominuição, que consiste na diminuição do tamanho de um material sólido, é muito importante em diversas indústrias. Este processo requer um elevado uso de energia e estudos apontam que os diversos processos de cominuição são responsáveis pelo consumo de, aproximadamente, 3% de toda eletricidade gerada no planeta. Diversos modelos foram desenvolvidos com o objetivo de modelar os mais variados processos de cominuição. O modelo mecanicista UFRJ visa à compreensão dos mecanismos envolvidos na redução de tamanho e como estes mecanismos estão relacionados com a aplicação dos esforços. O presente trabalho tem como objetivo analisar o erro do modelo proposto por Carvalho e Tavares [1] utilizando diferentes passos de tempo em cada uma das simulações da moagem batelada.

**Palavras-chave:** Modelo mecanicista UFRJ, Balanço populacional, Moagem.

**Introdução**

O modelo mecanicista UFRJ, diferentemente do modelo do balanço populacional tradicional, permite desacoplar os efeitos do material da influência do equipamento durante o processo de cominuição. O modelo utiliza o conceito de distribuição de energias de fratura e probabilidade de quebra de partículas. Além disso, o modelo leva em consideração o enfraquecimento das partículas, ou seja, partículas que sofreram um evento de colisão, mas não quebraram e, com isso, passam a ter uma energia de fratura menor do que tinha antes da colisão. Presumindo esfericidade da partícula, comportamento perfeitamente elástico e superfície de impacto perfeitamente plana, é possível relacionar a energia de fratura após a colisão com a energia de fratura antes da colisão de acordo com a equação 1.

$$E_n = E_{n-1}(1 - D_n) \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $E_n$  é a energia após a colisão,  $E_{n-1}$  é a energia antes de colisão e  $D_n$  é o dano sofrido pela partícula, que pode ser calculado de acordo com a equação 2.

$$D_n = \left[ \frac{2\gamma}{(2\gamma+5-5D_n)} \frac{E_{k,n}}{E_{n-1}} \right]^{\frac{2\gamma}{5}} \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $\gamma$  é a susceptibilidade ao dano. Quanto mais baixo é seu valor, mais fácil é para o material acumular dano e, portanto, enfraquecer com impactos sucessivos. A partir dos novos valores

das energias de fratura das partículas é possível calcular a taxa de variação de massa de material contido em uma classe de tamanho  $i$  a partir da equação 3.

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = \frac{\omega}{M} [-D_{i,b}(t) - D_{i,s}(t) + A_{i,b}(t) + A_{i,s}(t)] \quad \text{Eq. 3}$$

As funções  $A$  e  $D$  representam a taxa de aparecimento e desaparecimento de material na classe  $i$ , respectivamente. O subscrito  $b$  é referente à quebra volumétrica, enquanto o subscrito  $s$  é referente a quebra superficial. Estes termos são detalhados em [2].

No presente trabalho, simulou-se a moagem batelada utilizando-se o método de Euler com passo fixo para diferentes magnitudes de passo de tempo de modo a subsidiar a busca pela melhor eficiência, ou seja, o equilíbrio entre a magnitude do passo e esforço computacional, no cálculo das previsões da moagem usando o modelo mecanicista UFRJ.

**Materiais e métodos**

As simulações foram feitas usando uma rotina computacional implementada em Matlab e o passo de tempo utilizado em cada uma das simulações foi: 0,1 s; 0,5 s; 0,75 s; 1 s e 1,5 s. o sistema escolhido foi um moinho de bolas de 30 cm dotado de 8 barras elevadoras conforme [3], o material cominuído foi minério de ferro contido no monotamnho de 600x850  $\mu\text{m}$ . O tempo de simulação escolhido foi de 5 minutos. O método escolhido para resolver a integração do sistema de

equações diferenciais ordinárias dado pela equação 3 foi escolhido por ser um método simples e de fácil implementação. Em contrapartida, o erro associado à este método é relativamente maior quando comparado a outros métodos mais sofisticados, como, por exemplo, o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Este último método resulta em erro de menor magnitude, porém sua implementação é bem mais complexa, além de possuir um tempo de execução bem maior dado o maior número de avaliações de função em cada passo de integração. Dada uma equação diferencial ordinária (EDO), como a equação 3, o método de Euler para obter a solução numérica desta EDO consiste em:

$$w_{n+1} = w_n + h * \dot{w}(t_n; w_n) \quad \text{Eq.4}$$

onde  $h$  é o passo de tempo e  $\dot{w}$  é o lado direito da equação 3. Dada uma condição inicial, por exemplo a distribuição granulométrica inicial, o método apresentado na equação 4 permite calcular a distribuição granulométrica em todos os instantes de tempo seguintes, até o tempo final.

### Resultados e discussão

Os resultados apresentam pouca variação entre si, como pode ser visto na Figura 1, que apresenta o efeito do passo de tempo no valor da fração mássica retida na peneira de 600  $\mu\text{m}$ . Uma análise adicional pode ser vista na Figura 2, que apresenta as frações retidas em uma malha mais fina, 0,1 mm.

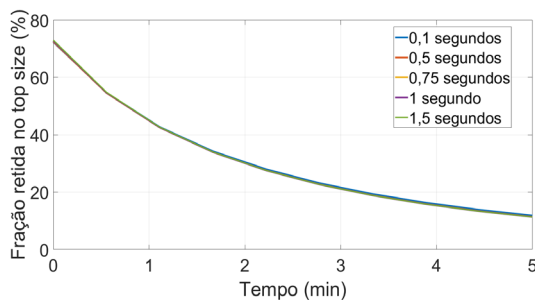


Figura 1 - Fração retido no top size em função do tempo

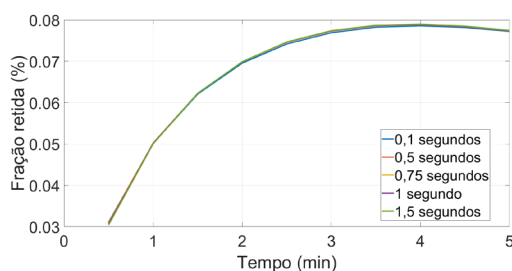


Figura 2 - Fração retido na peneira de 0,1 mm em função do tempo

A simulação que utilizou tamanho de passo igual a 1,5 s foi a que apresentou menor tempo de execução (61,11 segundos), enquanto que a simulação que utilizou tamanho de passo igual a 0,1 s foi a que apresentou o maior tempo de execução (1439,85 segundos). Em todos os casos a distribuição granulométrica do produto apresentou o mesmo formato, apresentando diferenças numéricas de uma simulação para outra apenas na segunda casa decimal.

### Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a escolha do passo de tempo na resolução da equação 3, nas condições consideradas, não mostrou impacto significativo sobre o resultado final. Passos de tempo menores levam a resultados mais acurados, porém possuem um maior tempo de execução além de um maior custo computacional. Passos de tempo maiores levam a resultados similares com um tempo de simulação razoavelmente menor.

O próximo passo é a utilizar outras técnicas de integração com passos fixo e variável, bem como explorar demais condições operacionais de moagem como por exemplo, diferentes granulometrias iniciais, carga de bolas e diâmetros do moinho.

### Agradecimentos

Agradeço ao Victor Rodriguez pelos seus valiosos conselhos ao longo deste trabalho.

### Referências

- [1] de Carvalho, Rodrigo Magalhães. *Mechanistic modelling of semi-autogenous grinding*. Diss. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- [2] de Carvalho, Rodrigo M., and Luís Marcelo Tavares. "Predicting the effect of operating and design variables on breakage rates using the mechanistic ball mill model." *Minerals Engineering* 43 (2013): 91-101. H.N.G. Wadley, Adv. Engng. Mat. 4 (2002) 726.
- [3] Rodriguez, Victor Alfonso. *Modelo mecanicista UFRJ aplicado à cominuição em moinhos de bolas descontínuos*. Diss. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [4] Tavares, Luís Marcelo, and Rodrigo M. de Carvalho. "Modeling breakage rates of coarse particles in ball mills." *Minerals Engineering* 22.7 (2009): 650-659.

## Uso do Sistema Rotating Cage Eletroquímico para Avaliação de Inibidores de Corrosão em ambientes de CO<sub>2</sub> supercrítico

Rafael F. Garcia<sup>1\*</sup>, Tatiana C. Almeida<sup>1</sup>, Merlin C. E. Bandeira<sup>1</sup>, Oscar R. Mattos<sup>1</sup>

\*rafaelfgarcia@metalmat.ufrj.br, bolsista de IC, projeto Cenpes – Petrobras / Coppetec

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, Av. Pedro Calmon – Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O sistema de Rotating Cage (RC) é usado em ensaios de laboratório para avaliar a corrosão de materiais e de inibidores em condições de fluxo, porém não permite medidas eletroquímicas. A adaptação do RC convencional para um RC Eletroquímico (RCE) permite acompanhar o processo de corrosão, bem como a atuação dos inibidores de corrosão durante todo o tempo de imersão. Este monitoramento é realizado a partir dos diagramas de impedância, da resistência à polarização e das curvas de polarização dos corpos de prova. Os resultados mostraram que o sistema de RCE é capaz de realizar as medidas confiáveis e reproduzíveis.

**Palavras-chave:** corrosão, inibidor de corrosão, rotating cage eletroquímico, ensaios eletroquímicos.

### Introdução

Os inibidores de corrosão são amplamente utilizados na proteção de dutos que são expostos a ambientes fortemente corrosivos. Nos gasodutos essa proteção se torna ainda mais necessária devido a presença do CO<sub>2</sub> na fase supercrítica, que atua como fonte de íons H<sup>+</sup> potencializando a corrosão.

O sistema de Rotating Cage (RC) é muito utilizado na avaliação de inibidores de corrosão em ensaios que visam reproduzir as condições encontradas em campo. Dessa forma, com um sistema Rotating Cage Eletroquímico (RCE), desenvolvido no LNDC, é possível avaliar inibidores de corrosão através de ensaios gravimétricos (perda de massa) e eletroquímicos em um único teste. Este trabalho tem como objetivo avaliar a performance de inibidores de corrosão por perda de massa e técnicas eletroquímicas utilizando um único sistema, o RCE.

### Materiais e métodos

Os corpos de prova para os ensaios perda de massa (Fig. 1A) foram retirados de tubos de aço API 5L X65, com dimensões 30 mm x 26 mm x 6 mm, e foram preparados através de um processo de polimento com papel abrasivo de SiC nas granulometrias de 120 e 220.

Os ensaios foram realizados em autoclave de 8 litros (Fig. 1B) com duração de 72 horas em condições similares às de campo, apresentadas na Tabela 1. Foram utilizados 2 litros de solução NaCl 0,16% m/v. O inibidor foi adicionado na solução nas concentrações de 200 e 270 ppmv. Os ensaios de

perda de massa foram realizados de acordo com a norma ASTM G1. Nos ensaios eletroquímicos foram utilizados um eletrodo de trabalho em aço X65 com área exposta de 0,2827 cm<sup>2</sup> (Fig. 1C), um eletrodo de referência de Inconel C-276 e a própria autoclave em Inconel como contra-eletrodo. A faixa de varredura na polarização foi de -400 mV até 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), com taxa de varredura de 0,1 mV/s. As medidas de impedância foram realizadas na faixa de frequência 10 kHz até 0,01 Hz. Os ensaios de resistência à polarização linear (RPL) foram realizados polarizando  $\pm 10$  mV em torno do potencial de corrosão com taxa de varredura de 0,1 mV/s.

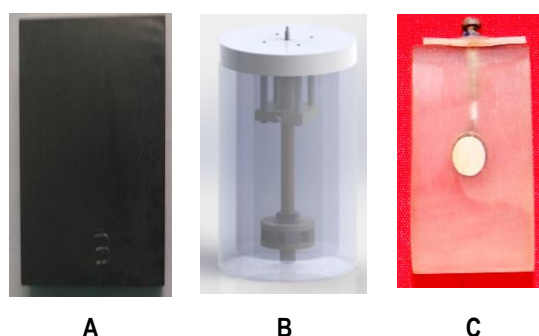


Figura 1 – A) Corpo de prova para perda de massa; B) Montagem do Sistema RC Eletroquímico; C) Corpo de prova eletroquímico.

Tabela 1 – Condições de ensaio.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	pCO <sub>2</sub> (bar)	Rotação (RPM)
40	170	8,5	540

## Resultados e discussão

Nos diagramas de impedância apresentados na Fig. 2, o aço em presença do inibidor apresentou maior resistência à polarização ( $R_p$ ) do que na ausência do inibidor, indicando que esse sistema é menos corrosivo. Foi possível também observar que maiores concentrações de inibidor resultaram em maiores valores de  $R_p$ . A impedância foi monitorada durante todo o ensaio o que, diferente do modelo RC convencional, permitiu identificar mudanças de mecanismo ou possíveis falhas no sistema.

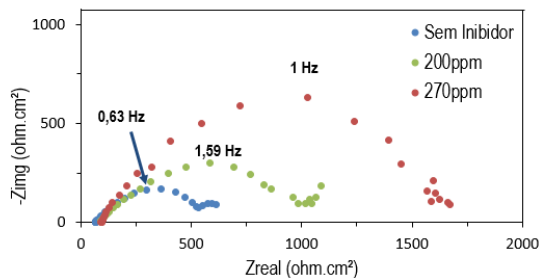


Figura 2 – Diagramas de Impedância do aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, 8,5 bar pCO<sub>2</sub> (com e sem inibidor de corrosão).

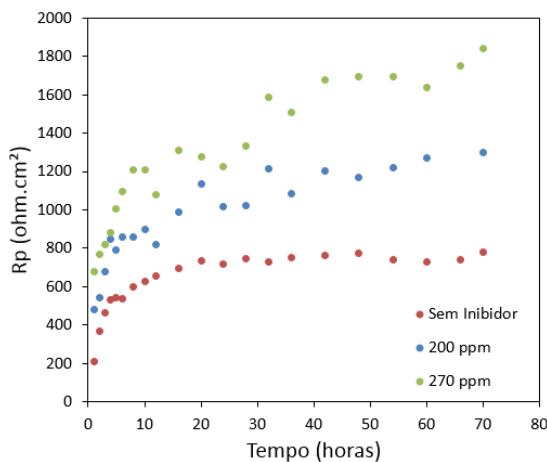


Figura 3 – Gráfico da Resistência à Polarização pelo Tempo do aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, 8,5 bar pCO<sub>2</sub> (com e sem inibidor de corrosão).

Nos ensaios de RPL a  $R_p$  foi monitorada ao longo do teste. Os resultados (Fig. 3) mostraram que a  $R_p$  do aço nas soluções com inibidor aumentou ao longo do teste, o que evidencia uma adsorção de inibidor contínua na superfície do eletrodo, aumentando assim sua eficiência e reduzindo a corrosão. Assim como nos resultados de impedância, a  $R_p$  aumentou com a adição de uma maior concentração de inibidor.

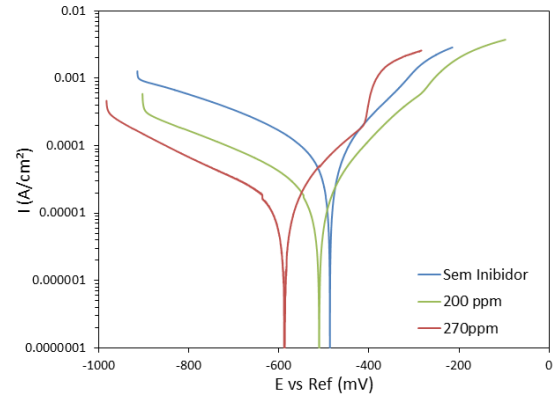


Figura 4 – Curvas de Polarização do aço carbono X65 em 0,16% NaCl, 170 bar, 8,5 bar pCO<sub>2</sub> (com e sem inibidor de corrosão).

As curvas de polarização (Fig. 4) mostraram que a adição de inibidor reduziu significativamente a densidade de corrente catódica e anódica indicando assim uma diminuição na corrosão. Esse comportamento é característico do uso de inibidores mistos, que realizam a proteção da corrosão pela adsorção de compostos orgânicos na superfície. A análise das curvas de polarização evidenciou ainda, a influência da concentração do inibidor. A adição de 200 ppm de inibidor reduziu o valor da densidade de corrente catódica de 0,368 mA/cm<sup>2</sup> para 0,0926 mA/cm<sup>2</sup>, enquanto a adição de 270 ppm, diminuiu ainda mais a densidade de corrente catódica, chegando à 0,057 mA/cm<sup>2</sup>.

Os resultados dos ensaios de perda de massa mostraram uma perda de massa de 2,713 mg/cm<sup>2</sup> para as soluções sem inibidor, e de 0,128 mg/cm<sup>2</sup> para as soluções com 270 ppmv de inibidor. Isso mostra uma concordância entre os resultados gravimétricos e eletroquímicos.

## Conclusões

Com o sistema de RCE, em um único ensaio foi possível obter resultados de perda de massa, além do monitoramento eletroquímico durante todo o período de teste. Além disso, foi possível observar a atuação do inibidor de corrosão na superfície do aço, indicando que a concentração tem influência direta na formação de filme do inibidor.

## Agradecimentos

Rafael Garcia agradece a toda equipe do LNDC.

## Referências

- [1] D.C.F Spigarollo, Dissertação Mestrado, 2015, UFRJ.
- [2] A.A. Atta, H. S. Ismail. Electrochem. Sci. 2012, 11834
- [3] Y. Zhang, K. Gao, G. Schmitt, Corr. NACE 2011, 11379





**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão Técnica 4**

## Estudo da Tenacidade à Fratura de Juntas Soldadas com Diferentes Aportes Térmicos do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 em Meio Hidrogenado

Daniela de Figueiredo Cavalcante<sup>1\*</sup>, Marcella Araujo Lage<sup>1</sup>, Oscar Rosa Mattos<sup>1</sup>, Kioshy Santos de Assis<sup>1</sup>

\**danielacavalcante@poli.ufrj.br*, bolsista de estágio da COPPETEC

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) possuem microestrutura composta por duas fases, austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ), que melhoram as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Entretanto, a soldagem destes aços é um processo crítico. Neste trabalho será estudada a tenacidade à fratura de juntas soldadas com aportes térmicos de 1,1 kJ/mm e 2,0 kJ/mm do AISD UNS S32750 em meio hidrogenado. Foram realizados em ensaios ao ar, após 15 e 30 dias de hidrogenação segundo o método de descargas parciais da norma ASTM E1820. Os resultados mostraram que a redução da tenacidade à fratura nos testes ao ar e hidrogenado pode estar relacionada com diferentes morfologias de austenita secundária ( $\gamma_2$ ).

**Palavras-chave:** aço inoxidável superduplex, fratura, tenacidade, fragilização por hidrogênio.

### Introdução

O desenvolvimento da indústria de petróleo e gás aumentou a demanda de materiais resistentes a meios cada vez mais agressivos. Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são bastante utilizados, pois resultam numa excelente redução de peso, devido sua alta resistência mecânica, e maior vida útil, pela sua alta resistência à corrosão. A principal limitação desses aços é a soldabilidade, pois, há grande susceptibilidade à precipitação de fases intermetálicas que podem acarretar em fragilização pelo hidrogênio [1]. O aporte térmico e a taxa de resfriamento são fatores que influenciam nas transformações microestruturais e no desempenho da junta soldada. O aquecimento e/ou múltiplos reaquecimentos em determinadas faixas de temperaturas durante a soldagem podem resultar em aumento da susceptibilidade à corrosão localizada e redução da tenacidade à fratura das juntas soldadas. Assim, é notória a importância de estudar e avaliar a tenacidade à fratura dos AISD em meios compatíveis com que são frequentemente utilizados, considerando as alterações microestruturais inerentes a soldagem.

### Materiais e métodos

As amostras foram extraídas de um tubo de aço inoxidável superduplex UNS S32750 de diâmetro

de 8" e espessura de parede de  $\frac{3}{4}$ ". Em função da composição química (Tabela 1) foi possível calcular a resistência equivalente ao pite [3] de 41,4 pela Equação 1.

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N, \quad \text{Eq. 1}$$

Tabela 1 - Composição química do aço UNS S32750  
% wt

C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Fe
0,031	25,38	6,72	3,80	0,21	0,136	0,02	Bal

O processo de soldagem utilizado foi o TIG orbital (*Tungsten Inert Gas*), consumível 25.10.4L, diâmetro de 1.0 mm, gás de purga 100% N<sub>2</sub> (vazão 20 L/min) e gás de proteção 2% N<sub>2</sub>+30% He+bal Ar (vazão 18 L/min) com dois aportes térmicos: 1,1 e 2,0 kJ/mm.

Foi realizada a caracterização microestrutural das duas juntas soldadas através de microscopia ótica.

As curvas de resistência J-R foram obtidas utilizando o método das descargas parciais pela norma ASTM E1820[2] e corpo-de-prova com geometria SEN(B).

Foram realizados ensaios ao ar e comparados com ensaios hidrogenados após 15 e 30 dias de hidrogenação por proteção catódica em uma

solução de NaCl 3,5% com aplicação de potencial de -1100 mV [4].

A superfície de fratura dos corpos-de-prova foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

## Resultados e discussão

As curvas de resistência foram definidas primeiramente por Kraft [5]. Os materiais dúcteis, geralmente, apresentam curvas de resistência J-R ascendentes, onde J aumenta com o crescimento da trinca ( $\Delta a$ ). A Figura 1 mostra a curva J-R para os ensaios ao ar e a Figura 2, para os ensaios hidrogenados.

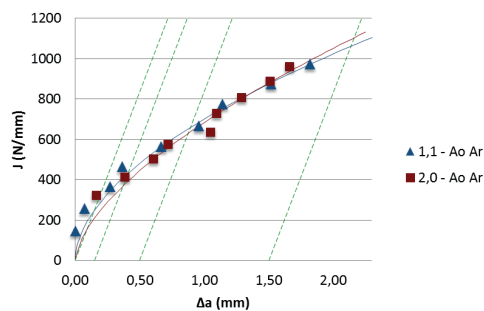


Figura 1 - Curvas J-R dos ensaios ao ar das juntas soldadas com aporte térmico de 1,1 kJ/mm e 2,0 kJ/mm.

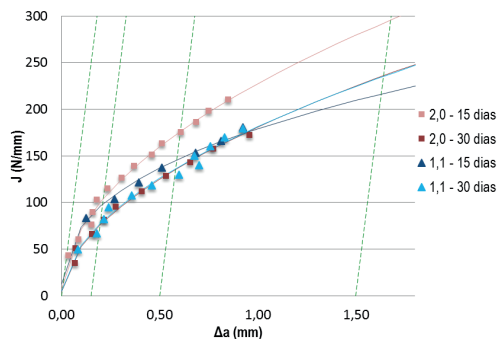


Figura 2 - Curvas J-R dos ensaios hidrogenados das juntas soldada com aportes térmicos de 1,1 e 2,0 kJ/mm.

É visível a perda de tenacidade comparando as curvas J-R ao ar e após hidrogenação. Ao comparar os resultados obtidos para os dois aportes térmicos, observamos melhor desempenho da junta de baixo aporte, possivelmente, devido a menor precipitação de  $\gamma_2$  e menor taxa de resfriamento. Na Figura 3 são apresentados os micromecanismos de fratura característicos das diferentes amostras.

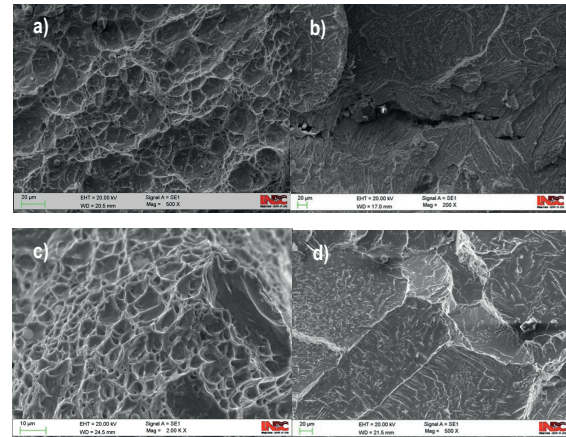


Figura 3- Fractografias das juntas soldadas a) 1,1 kJ/mm ao ar b) 1,1 kJ/mm após 30 dias de hidrogenação c) 2,0 kJ/mm ao ar d) 2,0 kJ/mm após 30 dias de hidrogenação

Na região de crescimento estável da trinca, podem ser vistas regiões de clivagem em todas as amostras hidrogenadas, confirmando que o hidrogênio teve papel importante na redução da tenacidade à fratura. Nas amostras ensaiadas ao ar, pôde ser visto o coalescimento de micro cavidades (*dimples*) que caracterizam uma fratura dúctil.

## Conclusões

O hidrogênio diminuiu a plasticidade em torno da ponta da trinca do AISD, reduzindo a tenacidade à fratura com o aumento do tempo de hidrogenação. Além disso, o mecanismo de fratura do material foi modificado pelo meio hidrogenado, já que no teste ao ar houve uma fratura dúctil e no hidrogenado uma fratura frágil.

## Referências

- [1] NOBLE, D. N., "Welding, Brazing and Soldering. Selection of Wrought Duplex Stainless Steels", ASM International, v. 6, (1993).
- [2] ASTM E1820-16. Standard Test Method for Measurement of Toughness Fracture, 2016.
- [3] GUNN, R. G. Duplex Stainless Steel. Cambridge: Woodhead Publishing, 1997.
- [4] DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. Proteção Catódica: Técnica de Combate à Corrosão. 4. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2006.
- [5] KRAFT, J. M. Effect of Dimensions on Fast Fracture Instability of Notched Sheets. Proc. Crack Propagation Symp., College of Aeronautics, Cranfield, v. 1, p. 8, 1961.

## Eleto-oxidação de efluente de drenagem de fertilizantes para a remoção de nitrogênio amoniacal e demanda química de oxigênio (DQO)

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido<sup>1\*</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>1</sup>, Iranildes Daniel dos Santos<sup>2</sup>

\**carolinersbrigido@gmail.com, bolsista de mestrado do CNPq*

<sup>1</sup>*Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Instituto Tecnológico da Vale/Vale S.A., Estrada Rancharia, s/n, 35400-000, Ouro Preto, MG*

### Abstract

The spillage during shipment and disembarkation of fertilizers in Brazilian ports leads to a mixture of fertilizers residues on the pier pavement which are washed by the rain generating a drainage effluent rich in ammoniacal nitrogen. In this work, two electrolytic cells with Ti/RuO<sub>2</sub> electrodes were developed. The first cell was divided by a cationic membrane (Nafion-424) in cathodic and anodic compartments, and second cell did not have membrane. In both cells, the removal of ammoniacal nitrogen and Chemical Oxygen Demand (COD) were higher than 90% and 80% respectively. These results indicated that electrooxidation is an efficient treatment to reduce the concentration of inorganic and organic pollutants.

**Keywords:** fertilizers, ammoniacal nitrogen, electrooxidation.

### Introdução

A eletro-oxidação é um processo eletroquímico que tem sido utilizado para o tratamento de diversos tipos de efluentes visando à remoção de poluentes<sup>[1]</sup>. Considerando que o processo de manuseio e armazenamento de fertilizantes, tais como uréia, monoamônio fosfato (MAP) e cloreto de potássio (KCl) em portos, gera efluentes que podem conter elevada concentração de compostos inorgânicos e orgânicos, tais como demanda química de oxigênio (DQO), elevada concentração de nitrogênio amoniacal, o seu tratamento torna-se necessário.

O objetivo do presente trabalho foi eletro-oxidar nitrogênio amoniacal presente em efluente gerado pelo manuseio e armazenamento de produtos fertilizantes no Porto de Tubarão, localizado em Vitória/ES.

### Materiais e métodos

Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica com e sem membrana catiônica (Nafion, N-424). Eletrodos de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO<sub>2</sub>) foram usados como anodo e catodo. Nos reservatórios anódico e catódico da célula com membrana foram utilizados 400 mL da amostra e solução de 8,6 g.L<sup>-1</sup> de NaCl, respectivamente. Na célula sem membrana foram utilizados 400 mL da amostra. Todos os ensaios foram realizados com

uma vazão de 39 mL.min<sup>-1</sup> de cátodo e 51 mL.min<sup>-1</sup> de ânodo. A densidade de corrente variou de 35 a 38 mA.cm<sup>-2</sup>. A remoção de nitrogênio amoniacal com o tempo de tratamento foi determinada usando eletrodo íon seletivo de amônia (Órion 9512HPBNWP) e a demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada por método colorimétrico usando solução digestora e catalisadora<sup>[1]</sup> e analisada em espectrofotômetro UV-VIS, modelo SHIMADZUUV1601PC em comprimento de onda de 600 nm.

### Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta a caracterização físico química da amostra. Pode ser observado uma alta concentração de nitrogênio amoniacal (40.43mg.L<sup>-1</sup>) e de DQO (4.639 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>). O pH determinado foi de 9,2. A presença de elevada concentração de DQO e de nitrogênio amoniacal se deve aos produtos (ureia, MAP, DAP e KCl) que deram origem à amostra.

Tabela 1 – Caracterização físico-química da amostra a 25°C

Parâmetro	Concentração
N-NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	40.430 ± 3,674
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	4.639,3 ± 107,8
pH	9,2



A Figura 1 apresenta a remoção de nitrogênio amoniacal em função do tempo de eletro-oxidação. Pode ser observado que usando membrana 74% do nitrogênio amoniacal foi removido em 7h, enquanto que usando a célula sem membrana 94% do nitrogênio amoniacal em 24h com remoção de 80% da DQO.

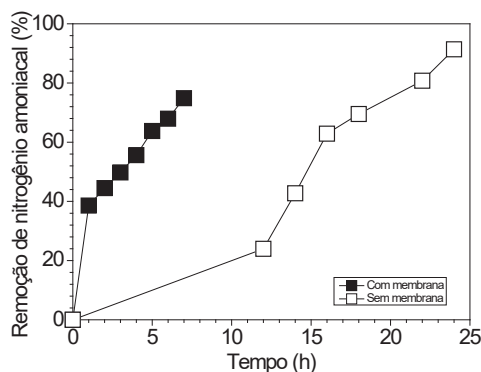


Figura 1 – Remoção de nitrogênio amoniacal em função tempo de eletro-oxidação em célula eletrolítica com e sem membrana catiônica a 25°C. Célula com membrana: 38 mA.cm<sup>-2</sup> e célula sem membrana: 35 mA.cm<sup>-2</sup>.

Nas primeiras horas de eletrólise a remoção de nitrogênio amoniacal na célula com membrana foi superior à encontrada na célula sem membrana. Para tempos mais longos, como observado na Figura 1 na célula sem membrana as remoções de nitrogênio amoniacal crescem gradativamente. Assim como no presente trabalho, outros autores<sup>[3][4][5]</sup> observaram remoções de nitrogênio amoniacal satisfatórias com densidades de corrente acima de 20 mA.cm<sup>-2</sup>.

Para reduzir o tempo de eletrólise nas células com e sem membrana, a eletro-oxidação foi repetida nas mesmas condições das apresentadas na Figura 1. Porém, houve ajuste de pH 8,0 para 5,0 após 4h na célula com membrana e do pH 7,0 a 3,0 após 12h na célula sem membrana.

No segundo teste na célula com membrana o tempo de eletrólise foi reduzido em aproximadamente 4h e a remoção alcançada de nitrogênio amoniacal foi cerca de 90%. O deslocamento da reação de geração de íon hipoclorito para ácido hipocloroso proporcionou uma maior remoção de nitrogênio amoniacal, visto que em pH na faixa ácida os agentes oxidantes apresentam maior potencial oxidativo, favorecendo a degradação de nitrogênio amoniacal. O valor do pH no decorrer deste teste foi decrescente e atingiu pH inferior a 1 após 4h de eletrólise. A otimização do processo com ajuste do

pH na célula sem membrana não se apresentou eficaz com a redução do pH.

### Conclusões

Os resultados obtidos se mostraram promissores como alternativa para tratamento de efluente amoniacal. Remoções acima de 90% foram obtidas na célula com membrana, enquanto que na célula sem membrana a remoção foi superior a 80%, porém foi necessário maior tempo de eletrólise. No caso da amostra utilizada neste estudo não foi possível atingir concentração de nitrogênio amoniacal abaixo de 20 mg.L<sup>-1</sup> exigida pela legislação nacional para descarte. Por isto, serão necessárias otimizações da eletro-oxidação ou inclusão de processos de polimento.

### Agradecimentos

Ao CNPQ pelo financiamento da pesquisa, aos orientadores Achilles Junqueira e Iranildes Santos, e a todos os envolvidos direta e indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

### Referências

- [1] J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, Remediation of textile based treatment techniques: A state of the art effluents by membrane review, J. Environ. Management, 2015.
- [2] D.D.C. Freire, G. L. Santana Jr, Environmental Technology. 19 (1998) 1243-1247
- [3] V. Díaz, R. Ibáñez, P. Gómez, Water Research. 45 (2011) 125-134.
- [4] R.M.G. Lima, G.R. S. Wildhagen, J.W.S.D. Cunha, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1560–1564.
- [5] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, Water Research 40 (2006) 1431–1441.

## Caracterização de um Aço HP Modificado ao Nióbio por Espectroscopia Raman

Raphael Silva de Araújo<sup>1,2\*</sup>, Elaine Felix da Silva<sup>1,2</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

\*rsaraujo@metalmat.ufrj.br, aluno de mestrado do PEMM

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>LNDC – Laboratório de Ensaaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem – PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-596, Rio de Janeiro, Brasil.

### Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman. Foi desenvolvida uma metodologia para caracterizar os componentes microestruturais e da camada de óxido de um aço HP modificado ao nióbio e foram estudadas duas amostras extraídas de diferentes alturas de um segmento de tubo de um forno de reforma, com estados de envelhecimento I e IV. Após análise de todos os resultados obtidos pôde-se concluir que a espectroscopia Raman se mostrou uma técnica eficiente para a caracterização de aços HP modificado ao nióbio.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman, aço HP, caracterização, camada de óxidos.

### Introdução

Os fornos de reforma à vapor permitem a obtenção de hidrogênio. Esses fornos são compostos por tubos que tem hidrogênio produzido em seu interior a partir de hidrocarbonetos e vapor de água. Devido a presença de catalisadores e o aquecimento provocado por queimadores externos localizados no teto do forno, uma reação extremamente endotérmica (reação de reforma) é produzida. Por apresentarem uma boa resistência à essas condições extremas por longos períodos de tempo, os aços austeníticos da família HP modificada tem sido utilizados na fabricação dos tubos de reforma. A espectroscopia Raman é uma técnica de análise de superfície utilizada como alternativa para as técnicas mais convencionais de caracterização. O uso do espalhamento Raman fornece informações químicas e estruturais de compostos não-metálicos e esses resultados complementam os dados da composição dos elementos fornecidos por espectroscopias de superfície convencionais. Usando o método Raman, dados estruturais podem frequentemente ser obtidos para filmes finos (menores do que 5  $\mu\text{m}$ ) que não são possíveis de serem analisados por difração de raio-X (DRX). Essa técnica permite que medidas, em atmosfera ambiente e em altas temperaturas, sejam obtidas *in situ* em vários casos [1]. Além disso, a técnica pode ser combinada com a de microscopia convencional, sendo então chamada de Microscopia Raman confocal, e assim ser capaz de selecionar a região específica do material que se deseja estudar.

O objetivo desse trabalho é avaliar a aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman desenvolvendo uma metodologia para caracterizar os componentes microestruturais e da camada de óxido de um aço HP modificado ao nióbio em diferentes estados de envelhecimento. Esse estudo visa auxiliar a correlação entre a composição química do material e as suas propriedades eletromagnéticas macroscópicas.

### Materiais e métodos

As amostras utilizadas no presente trabalho foram obtidas de uma mesma coluna de forno de reforma submetidas a diferentes temperaturas de operação e com 70.000 horas de tempo em serviço. Uma das amostras esteve submetida a uma temperatura de 600°C (estado de envelhecimento I) e a outra à uma temperatura entre 800 e 900°C (estado de envelhecimento IV) [2].

Os espectros estudados foram obtidos a partir de um microscópio Raman confocal, modelo SENTERRA, a marca Bruker, com as objetivas de 50 ou 100x. Tanto para o estudo dos componentes do bulk (matriz austenítica, carbeto de cromo e de nióbio), como também para o estudo da camada de óxido foi utilizado um laser com comprimento de onda de 532 nm, com uma potência de 20 mW, e foram realizadas 6 co-adições de 80 segundos.

## Resultados e discussão

O espectro Raman obtido na camada de óxido da amostra com estado de envelhecimento I é apresentado na Figura 1. As bandas detectadas podem ser atribuídas, principalmente, aos óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ao espinel inverso  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [3].

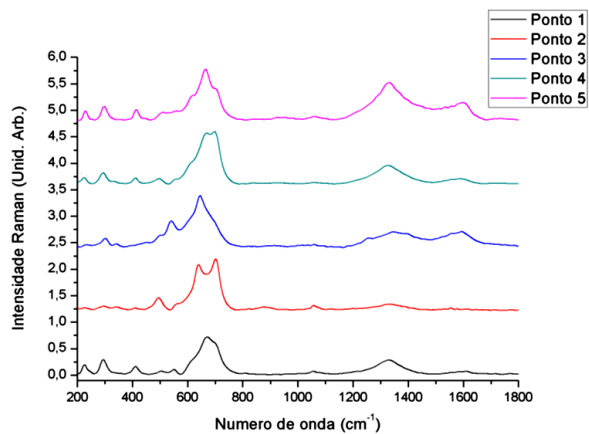


Figura 1 – Espectros adquiridos em cinco pontos distintos da camada de óxido da amostra com estado I.

Já o espectro Raman obtido na camada de óxido da amostra com estado IV é apresentado na Figura 2. Ao analisar os espectros observou-se que os principais componentes detectados foram, óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), espinel de ferro ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), manganês ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) e de níquel ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ) [3].

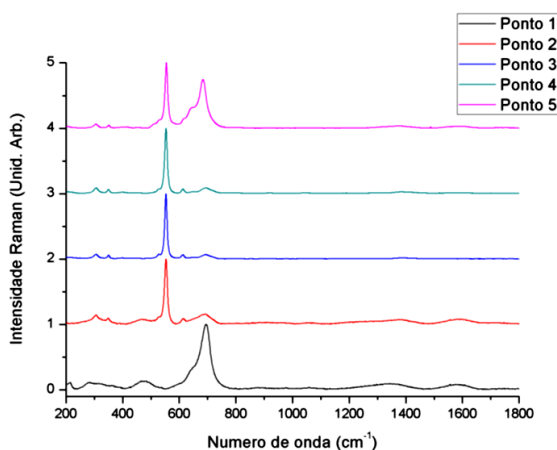


Figura 2 – Espectros adquiridos em cinco pontos distintos da camada de óxido da amostra com estado IV.

O espectro Raman obtido para os componentes da região “bulk” da amostra com estado de envelhecimento I é apresentado na Figura 3. A partir da análise deste é possível observar que apenas o carbeto de cromo é diferenciável dos demais componentes por apresentar uma banda em aproximadamente  $261\text{ cm}^{-1}$ .

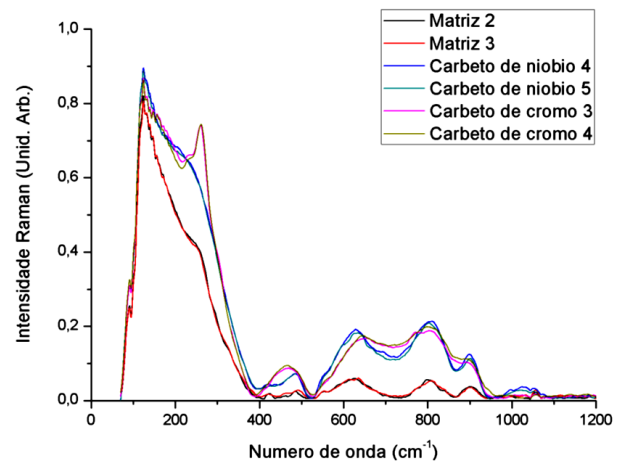


Figura 3 – Espectros dos componentes da região “bulk” da amostra com estado de envelhecimento I.

## Conclusões

Pode-se concluir que a técnica de espectroscopia Raman pode ser aplicada na caracterização da camada de óxido e “bulk” do aço HP modificado ao nióbio, porém alguns parâmetros devem ser aprimorados quando se for estudar a matriz austenítica e os carbeto para que seja possível diferencia-los.

## Agradecimentos

R. S. Araújo agradece à Petrobras por fornecer as amostras e ao laboratório LNDC e sua equipe por todo suporte concedido para a realização deste trabalho.

## Referências

- [1] R. L. Farrow, R. E. Benner, A. S. Nagelberg e P. L. Mattern, *Thin Solid Films*, 73 (1980) 353.
- [2] Correa, M. P. A. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE, UFRJ.
- [3] Hosterman, B. D. Las Vegas, 2011. Tese (Doutorado em Física). Universidade de Nevada.

## Crescimento subcrítico de trinca na avaliação experimental de curvas *J-R* de aços API X65 em meio ácido

Camila Finamore<sup>1\*</sup>, Enrique Mariano Castrodeza<sup>1</sup>

\*camila.finamore@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de Mecânica da Fratura, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Testes de fratura em ambiente agressivo em aço API X65 foram realizados para avaliar a coexistência dos mecanismos de crescimento estável e crescimento subcrítico de trinca e seu efeito nas curvas *J-R*. Os testes foram realizados a diferentes taxas de deslocamento e, no fim da etapa monotônica, o corpo de prova foi mantido sob deslocamento constante por um certo período. Os resultados mostram que, para taxas de deslocamento baixas, as curvas *J-R* são afetadas pelo mecanismo de crescimento subcrítico. Para as taxas de deslocamento mais elevadas, foi observada a presença de um tempo de incubação antes do início do crescimento subcrítico. Esses resultados indicam que os mecanismos de crescimento de trinca estável e subcrítico poderiam ser separados, permitindo obter curvas *J-R* sem influência do crescimento subcrítico.

**Palavras-chave:** Curvas *J-R*; Ambiente *sour*; Taxa de deslocamento; Crescimento subcrítico.

### Introdução

Tendo em vista as condições dos novos campos de petróleo e gás, os fabricantes de tubos devem cada vez mais assegurar que seus produtos são apropriados para uso em ambientes agressivos. Avaliar a tenacidade à fratura de aços em ambientes que contêm H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> é importante para assegurar a integridade de equipamentos submarinos. Para a obtenção de curvas *J-R* nesses ambientes é necessário avaliar corretamente o comprimento da trinca durante os testes. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de queda de potencial elétrico por corrente contínua (DCPD) para monitorar o comprimento da trinca, uma vez que essa técnica se mostrou adequada para ensaios em ambientes corrosivos [1][2]. A partir de ensaios de calibração dessa técnica em corpos de prova *blunt notch* verificou-se crescimento subcrítico de trinca. Esse resultado motivou uma investigação da influência desse mecanismo em curvas *J-R* de aços API mediante testes em ambiente ácido a diferentes taxas de deslocamento.

### Materiais e métodos

O material avaliado foi o aço API 5L PSL2 grau X65. O ambiente agressivo utilizado foi água do mar sintética, conforme norma ASTM D1141 [3],

contendo mistura de gases de 25% H<sub>2</sub>S e 75% CO<sub>2</sub>, com pH ≈ 5,0. Os testes foram realizados em temperatura ambiente e pressão atmosférica em corpos de prova SE(B) Bx2B pré-trincados ( $B = 24$  mm) e razão  $a/W \approx 0,5$ , conforme ASTM E1820 [4]. A medição do comprimento de trinca durante os testes foi realizada por DCPD, após testes de calibração e correções por plasticidade. Os corpos de prova foram imersos na solução por 48h, e carregados monotonicamente, sob diferentes taxas de deslocamento ( $\dot{v}$ ), sendo posteriormente mantidos sob deslocamento constante por certo período (*hold*). Durante o carregamento monotônico e o *hold*, os corpos de prova estavam imersos na solução. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de teste utilizados. Para comparação, foi adicionado um ensaio ao ar.

Tabela 1 – Parâmetros de teste utilizados.

CP	Ambiente	$v_f$ [mm]	$\dot{v}$ [mm/s]
MB-S-001	Ácido	2,6	$1 \times 10^{-5}$
MB-S-008	Ácido	2,2	$8 \times 10^{-5}$
MB-S-028	Ácido	7,4	$28 \times 10^{-5}$
MB-A-833	Ar	11,9	$833 \times 10^{-5}$

**Resultados e discussão**

A Figura 1 apresenta os registros  $P-v$  dos corpos de testados. Observa-se uma tendência de redução da carga máxima, à medida que  $v$  diminui. A Figura 2 mostra todos os registros  $P-t$  e  $a-t$ .

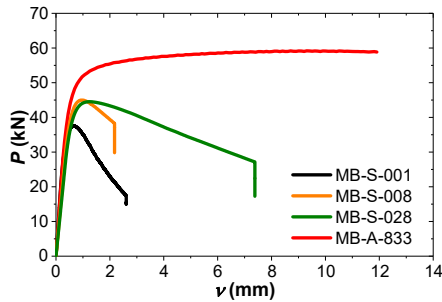


Figura 1 – Registros  $P-v$  dos corpos de prova testados.

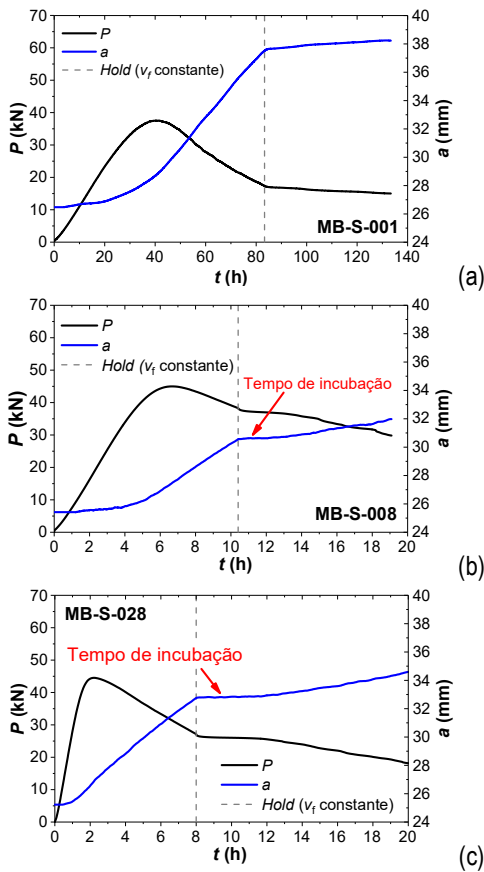


Figura 2 – Registros  $P-t$  e  $a-t$  dos corpos de prova (a) MB-S-001, (b) MB-S-008 e (c) MB-S-028.

Pode-se observar que no corpo de prova MB-S-001 a trinca continuou a crescer após o hold, sem aumento da força motriz, indicando que os mecanismos de crescimento de trinca estável e

subcrítico podem coexistir. Já para os corpos de prova MB-S-008 e MB-S-028 o tempo de incubação antes do crescimento subcrítico da trinca estava presente, indicando que durante o carregamento monotônico o mecanismo de propagação da trinca foi unicamente estável. A Figura 3 apresenta as curvas  $J-R$  obtidas, mostrando que taxas mais baixas apresentam curvas mais baixas. Os resultados indicam que pode existir uma taxa de carregamento crítica para a qual o mecanismo de crescimento seja somente estável, sem a presença de mecanismo subcrítico.

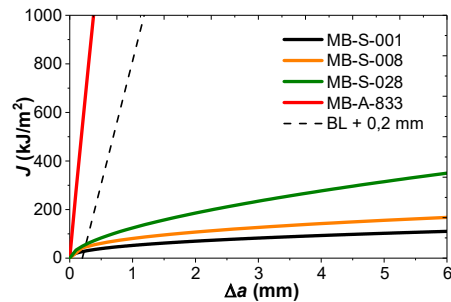


Figura 3 – Curvas  $J-R$  dos corpos de prova testados.

**Conclusões**

Os resultados indicam que, a partir de certa taxa de deslocamento (moderada a baixa), seria possível separar os mecanismos de crescimento de trinca estável e subcrítico. Isso permitiria a avaliação experimental de curvas  $J-R$  sem a influência do crescimento subcrítico de trinca, e, dessa forma, determinar a tenacidade à fratura do aço do material em um ambiente ácido específico.

**Agradecimentos**

Ao CNPq e ao LaH2S do INT.

**Referências**

- [1] W. Dietzel *et. al.* In: V.S. Raja and T. Shoji (eds). Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice, Woodhead Publishing. (2011) p. 133.
- [2] W. Dietzel, *et. al.* In: R.P. Gangloff and B. Somerday (eds). Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. Woodhead Publishing vol. 1 (2012) p. 237.
- [3] ASTM D1141, West Conshohocken, v. 11.02 (2013).
- [4] ASTM E1820, West Conshohocken, v. 03.01 (2016).



## Estudo sobre os efeitos do surto simulado de temperatura sobre a microestrutura de aços austeníticos grau HP envelhecidos em serviço

Matheus Campolina Mendes<sup>1\*</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>, Jean Dille<sup>2</sup>

\*matheus@metalmat.ufrj.br (doutorando)

<sup>1</sup> Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup> Free University of Brussels, C.P. 194/03, Av. F. D. Roosevelt, 50, B-1050, Brussels, Belgium

### Resumo

Aços inoxidáveis da classe HP microligados são marcados pelas adições de Nb e Ti que garantem maior estabilidade microestrutural durante o envelhecimento em serviço. Contudo, durante a operação em fornos de reforma catalítica, eventos de superaquecimento localizado (surto de temperatura) promovem sensíveis modificações na microestrutura destas ligas, podendo até mesmo resultar em falhas catastróficas. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo simular situações de surto de temperatura em amostras envelhecidas em serviço a fim de encontrar evidências microestruturais que indiquem extensão dessas modificações em aços contendo diferentes microligantes. O estudo foi conduzido através de análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão em amostras de aço HP retiradas de tubos disponibilizados após aproximadamente 70000 hs de operação.

**Palavras-chave:** aços HP microligados, surto de temperatura, caracterização microestrutural.

### Introdução

Usualmente aplicados na indústria petroquímica como tubos radiantes em fornos de reforma catalítica na conversão de hidrocarbonetos leves em hidrogênio ou amônia [1], os aços inoxidáveis austeníticos grau HP, se destacam pela elevada resistência mecânica e à oxidação a altas temperaturas.

A vida útil destes tubos é tipicamente estimada em 100.000 h em condições normais de operação. Contudo, a crescente demanda pelo aumento da eficiência das plantas petroquímicas e condições mais severas de operação tem levado a modificações a fim de aumentar a estabilidade estrutural destes aços, destacando-se neste cenário adições de Nb e Ti à composição química [2].

A matriz austenítica, própria dessa família se caracteriza pela presença de uma precipitação primária interdendrítica de carbeto de Cr, Nb e NbTi. Durante o envelhecimento, o natural coalescimento destes precipitados é acompanhado por uma dispersão fina de precipitados na matriz (precipitação secundária) e pela transformação parcial dos carbeto de Nb e NbTi em uma fase deletéria conhecida como fase-G ( $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ) [3].

Durante a operação nos fornos de reforma a temperatura na parede dos tubos pode variar entre 550°C e 950°C, valor este alcançado próximo à

metade do eixo longitudinal do tubo na câmara de radiação. Contudo, perturbações na operação podem resultar em aumentos localizados de temperatura, superando 1000°C na parede interna. A ocorrência desses eventos promove alterações sobre a microestrutura esperada para o estágio natural de envelhecimento podendo provocar falhas prematuras com a formação de trincas longitudinais.

O estudo do superaquecimento localizado merece atenção especial sobretudo acerca das incertezas sobre a temperatura atingida nos tubos durante o evento, em parte devido à imprecisão dos termopares nestas condições de operação. A possibilidade de reuso de tubos que passaram por eventos de surto de temperatura sem falha catastrófica surge também como motivação para o presente estudo uma vez que se torna necessário determinar qual a extensão das modificações microestruturais a fim de determinar com maior precisão as temperaturas atingidas e a vida remanescente quando recolocados em operação. Neste contexto, este trabalho procura avaliar os efeitos do surto simulado de temperatura sobre amostras de tubos retirados de operação após 70000 horas de operação, através de análises por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

### Materiais e métodos

Foram utilizadas 16 amostras retiradas de dois tubos disponibilizados após 99000 e 107000 horas de operação respectivamente, a posição de retirada foi equivalente à região considerada como estado V de envelhecimento e a composição química resumida dos tubos é apresentada pela Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química resumida dos tubos em estudo (%p)

TUBO	C	Si	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti
A	0,44	1,34	26,1	0,05	34,0	0,92	<0,01
B	0,54	1,60	25,5	<0,01	35,0	1,13	0,083

A simulação do surto foi executada variando a temperatura máxima em intervalos de 25°C de 1000°C à 1150°C com tempo de encharque de 15 minutos. Para a caracterização microestrutural foram utilizadas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) com identificação dos precipitados por técnicas de EDS e difração de elétrons em amostras previamente preparadas por técnicas convencionais de lixamento e polimento (MEV) e *Focused Ion Beam* (FIB) (MET).

## Resultados e discussão

A análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras nas condições de simulação propostas mostrou que a diferença entre a composição química dos dois tubos resultou em comportamentos distintos no que tange as temperaturas necessárias para promover alterações significativas na microestrutura, principalmente em relação à fragmentação dos carbeto a base de Nb e à solubilização da fase-G e da precipitação secundária. A Fig.1 apresenta os resultados para o tubo A.

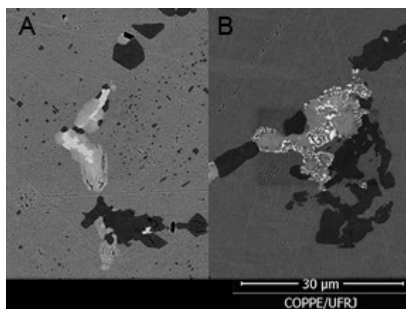


Figura 1 - Micrografias obtidas por MEV-BSE do tubo A. Em A, microestrutura de partida, observa-se carbeto secundários ao longo da matriz e precipitação primária com morfologia na forma de blocos, os carbeto claros constituídos principalmente por NbC e fase-G. Em B surto simulado a 1050°C, presença de fase-G e fragmentação dos carbeto NbC, observa-se também solubilização da precipitação secundária.

Observa-se que a morfologia da precipitação interdendrítica, inicialmente em blocos, se alterou sensivelmente no surto simulado a 1050°C,

observa-se também a solubilização aparente da precipitação secundária a esta temperatura. Tais modificações podem ser apontadas como marcadores da temperatura atingida no surto de temperatura para composições sem titânio. A Fig.2 apresenta os resultados para o tubo B, que contém titânio na composição, observa-se que a temperatura de fragmentação dos carbeto de nióbio foi a mesma do tubo A, contudo não houve solubilização completa da precipitação secundária, cuja maior estabilidade pode ser associada à presença do titânio na composição química.

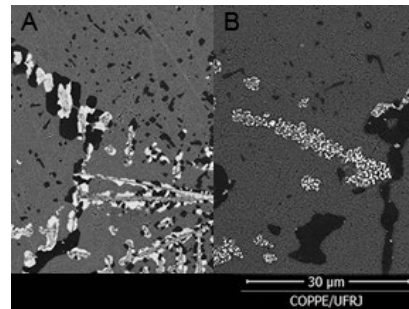


Figura 2 - Micrografias obtidas por MEV-BSE do tubo B. Em A, microestrutura de partida, observa-se carbeto secundários ao longo da matriz e precipitação primária com morfologia de escrita chinesa, os carbeto claros constituídos principalmente por NbC e fase-G. Em B surto simulado a 1050°C, fase-G solubilizada e fragmentação dos carbeto NbTiC, observa-se também que não houve solubilização completa da precipitação secundária.

A solubilização completa da fase-G observada no tubo B deve ser associada à instabilidade deste intermetálico em composições contendo titânio. As imagens permitiram observar que a fragmentação dos carbeto de nióbio se mostrou o melhor indicador das temperaturas observadas durante o surto de temperatura, no entanto a temperatura de solubilização da precipitação secundária e da fase-G foi sensivelmente alterada pela composição química dos dois tubos.

## Conclusões

Conclui-se que as temperaturas atingidas durante o surto nos dois tubos se encontram próximas a 1050°C, marcada pela fragmentação dos carbeto a base de nióbio. Mais além observa-se que as temperaturas de solubilização da fase-G e da precipitação secundária são sensivelmente alteradas pela composição química dos tubos.

## Agradecimentos

Agradecimentos à Petrobrás, Faperj e ao Núcleo de Microscopia da Coppe-UFRJ.

## Referências

- [1] F.C. Nunes et al., Mater Charact. 58 (2007) 132.
- [2] G.D.A. Soares et al., Mater Charact. 29 (1992) 387.
- [3] R.A.P. Ibañez et al., Mater Charact. 30 (1993) 243.

## Desenvolvimento de dispositivo de manuseio para análise de escoamento de materiais particulados, usando método de elementos discretos

Vinicius Gonçalves dos Santos<sup>\*1</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>1</sup>

\*viniciusgsantos@poli.ufrj.br, graduando em engenharia metalúrgica.

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral – LTM, PEMM-COPPE-UFRJ,

CP 68505 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A indústria mineral trata constantemente com sistemas de materiais particulados em seus processos. O perfil de escoamento e projeção de um sistema de partículas tem grande importância no estudo, controle e otimização de processos minerais. Com o intuito de estudar estes parâmetros, foi desenvolvido o protótipo de um equipamento que funcione como um dispositivo de manuseio, em ciclo fechado, e que permita observar e medir o perfil de escoamento e projeção de um sistema de partículas, bem como subsidiar validação de simulações com o Método dos Elementos Discretos (DEM). O presente trabalho consistiu na simulação do seu funcionamento com diferentes materiais granulares de interesse usando o DEM. As simulações permitiram identificar casos limite para o uso do equipamento, permitindo a realização de uma nova etapa de iterações em seu projeto.

**Palavras-chave:** manuseio de materiais, pelotas de minério de ferro, coque, método de elementos discretos

### Introdução

O advento do método de elementos discretos, cuja primeira aplicação na indústria mineral data de 1992 [1], permite simular o comportamento de sistemas granulares. O DEM tem se mostrado uma ferramenta capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas a respeito do escoamento de materiais particulados, sendo uma poderosa ferramenta na predição dos resultados. Entretanto, há uma forte dependência da escolha de parâmetros adequados para representar a realidade de um processo. Não há ainda um consenso sobre quais ensaios devem ser realizados para calibração dos mesmos, sendo que muitas vezes, testes em escala de bancada não são suficientes para representar a dinâmica do fluxo granular. Por outro lado, o uso da própria operação em escala industrial demanda que um grande número de partículas seja considerada no sistema e que a operação real exista, de modo a a prover informações para a calibração dos parâmetros dos modelos de contato e dos materiais usados no DEM.

Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um dispositivo de manuseio de materiais granulares em escala semi-piloto, que

reproduza algumas operações de transferências encontradas na indústria. Este equipamento permitirá o estudo de propriedades do fluxo granular e seus resultados poderão ser utilizados como base para a calibração de parâmetros de contato para simulações DEM em escala industrial.

### Materiais e métodos

Utilizou-se o software comercial EDEM [2] para a realização das simulações. As premissas para o desenvolvimento do equipamento foram definidas como: Possuir dois pontos de transferência; Ângulo da correia regulável (0 a 15°); correia de retorno com ângulo de 45°; velocidade da correia de projeção regulável; chute de teste com defletor ou caixa de pedra reguláveis; capacidade de lidar com um volume de partículas; ponto de coleta de material fino por sucção, ponto de coleta de amostras nos dois pontos de transferência.

Inicialmente, foram realizadas simulações de verificação do protótipo considerando apenas partículas de pelotas queimadas, conforme descrito em [3]. Uma vez definida a geometria, um conjunto adicional de simulações foi planejado visando o teste do equipamento considerando

desta vez diferentes materiais: pelotas queimadas (PQ) [3], pelotas verdes (PV) [4] e coque siderúrgico. Adotou-se a velocidade de 2 m/s na correia de projeção e inclinação de 10°. A correia de retorno, equipada com taliscas, operou a 0,5 m/s. Uma imagem do protótipo é mostrada na Figura 1.

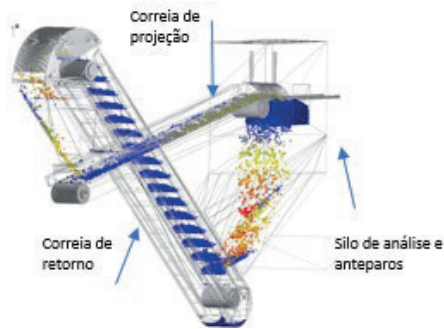


Figura 1 – Simulação DEM do protótipo do equipamento transportado com pelotas queimadas.

## Resultados e discussão

A dinâmica do sistema simulado, mostrou rápida estabilização (Figura 2), que apresenta os fluxos mássicos totais na correia de projeção em função do tempo. Pode-se ver que o coque se mostrou a exceção, pois após cerca de 45 segundos, houve acúmulo de material no silo de análise, indicando que o tamanho de partícula utilizado (35-90 mm) ultrapassou os limites dimensionais do protótipo.

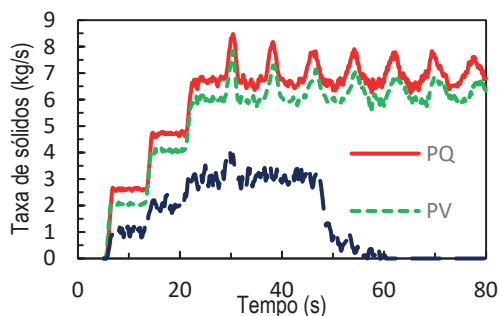


Figura 2 – Fluxos mássicos dos materiais na correia de projeção em função do tempo

Na correia de projeção, observou-se uma concentração de partículas de PV próximas a lateral da correia, como visto nas Figura 3.B e Figura 4. O coque se mostrou bastante disperso, em função do menor número de partículas na simulação, dado o maior diâmetro de suas partículas. No que diz respeito as energias de

impacto no anteparo, os valores médios foram: 3,85, 3,63 e 2,93 J/kg, enquanto os valores dos desvios padrão foram de 0,18, 0,10 e 0,55 J/kg respectivamente.

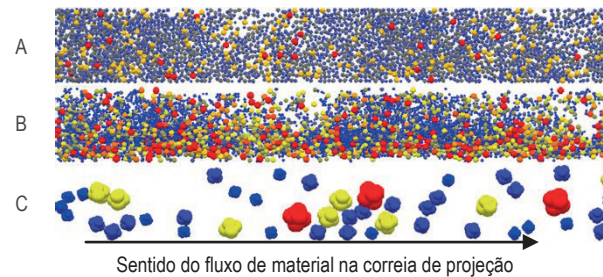


Figura 3 – Vista superior das partículas transportadas na correia de projeção: (A) PQ.; (B) PV.; e (C) Coque

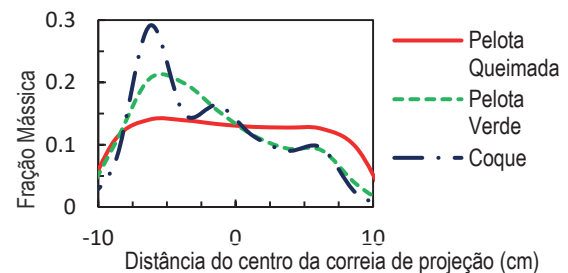


Figura 4 – Distribuição mássica média transversal na correia de projeção

## Conclusões

Foi possível identificar diferentes repostas do equipamento em função do material granular, alcançando o regime estacionário em poucos segundos de operação. A versão consolidada do protótipo do equipamento demonstrou ser capaz de transportar bem, tanto partículas de pelotas queimadas quanto verdes. Entretanto os resultados mostram que seu desempenho poderia ser melhorado com a adição de um defletor na alimentação da correia de projeção, reduzindo a segregação mássica na mesma. Foi possível quantificar as magnitudes dos impactos contra o anteparo, cujos valores apresentaram pequeno desvio padrão.

## Referências

- [1] Misha B.K., Rajamani, R.K., 1992 The discrete element method for the simulation of ball mills, App. Math. Modeling 16(11) 598-684.
- [2] DEM Solutions 2016). User Guide, Edinburgh. Uk.
- [3] Cavalcanti P.P.S. (2015) Calibração e Validação de modelo matemático de pelotas queimadas de minério de ferro durante manuseio e transporte. Dissertação de mestrado. UFRJ
- [4] Silva, B. B. (2017) Material and contact parameters estimation of green iron ore pellets for simulation using the discrete element method. Dissertação de mestrado. UFRJ



**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão Técnica 5**



## Caracterização térmica de nanocompósitos poliméricos de Poli(ácido láctico)/Negro de fumo/Alumina fabricados por extrusão

Paulo Henrique Machado Cardoso<sup>1\*</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>, Fernando Luiz Bastian<sup>2</sup>

\**phcardoso4@gmail.com, bolsista de doutorado do CNPq*

<sup>1</sup>*Laboratório de Biopolímeros, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Laboratório de Compósitos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável que tem sido usado como substituição potencial de polímeros à base de petróleo em várias aplicações. As nanopartículas inorgânicas/orgânicas são incorporadas em polímeros visando melhorar várias propriedades, como estabilidade térmica e mecânica. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito das nanocargas negro de fumo e alumina nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos de poli(ácido láctico)/negro de fumo fabricadas por extrusão.

**Palavras-chave:** poli(ácido láctico), negro de fumo, alumina, nanocompósitos, propriedades térmicas.

### Introdução

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster biodegradável, alifático, obtido a partir fontes renováveis. Apresenta baixo impacto ambiental e resistência mecânica comparável a alguns polímeros convencionais, características que o tornam atrativos para a indústria [1]. Nanopartículas inorgânicas e orgânicas têm sido incorporadas em matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar algumas propriedades como a estabilidade térmica e propriedades mecânicas [2]. O negro de fumo é uma forma amorfa do carbono com uma estrutura desordenada semelhante ao grafite podendo ser utilizado em nanocompósitos poliméricos com o intuito de reduzir o atrito devido ao seu caráter lubrificante quando em atrito [3,4]. A alumina ou óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) trata-se de uma nanocarga cerâmica inorgânica visando uma melhora na estabilidade térmica do polímero [5]. A adição dessas nanocargas visa melhorar as propriedades em desgaste do material que serão avaliadas em análises futuras. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da nanocarga negro de fumo e alumina nas propriedades térmicas de nanocompósitos de PLA/negro de fumo/alumina fabricados por extrusão.

### Materiais e métodos

Nesse trabalho foram utilizados PLA 2003 D (Natureworks) e negro de fumo (30-60 nm) e alumina (15-20 nm) fornecidos pela CABOT.

Foram fabricados nanocompósitos de PLA/negro de fumo (NF)/alumina (ALM) por meio da técnica de extrusão em dupla rosca. O valor máximo de nanocargas incorporadas no polímero foi fixado em 3% (m/m) e foram variadas as proporções de cada nanocarga nas razões de NF/ALM (%p) = 0/0, 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100.

Os nanocompósitos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e pela técnica de relaxometria por ressonância magnética nuclear (RMN-TD).

### Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de DSC do segundo ciclo de aquecimento a uma taxa de 10°C/min da matriz de PLA e dos nanocompósitos de proporções de (75/25) e (25/75) de alumina/negro de fumo. A matriz de PLA pura apresentou dois picos de fusão indicando a presença de dois tipos de cristalitos. Com a adição das nanocargas com maior proporção de negro de fumo, foi observado apenas um pico de fusão, devido à formação de apenas um tipo de cristalito.

Os nanocompósitos com maior quantidade de negro de fumo apresentaram menor cristalinidade do polímero. Isso pode ser explicado pelo caráter

lubrificante do negro de fumo que se estabelece entre as cadeias poliméricas, dificultando o empacotamento das cadeias.

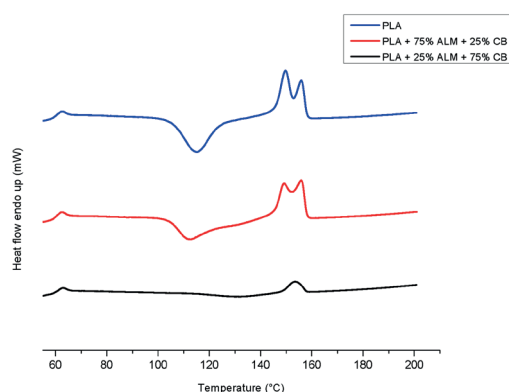


Figura 1 -Curvas de DSC do PLA e dos nanocompósitos.

A Tabela 1 apresenta os valores de temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ) e temperatura onde a taxa de degradação é máxima ( $T_d$ ) dos nanocompósitos. Observou-se que o negro de fumo em maiores proporções aumentou a estabilidade térmica dos nanocompósitos. A melhor composição obtida foi a de (25/75- ALM/NF), pois se apresentou mais termicamente estável em relação ao PLA puro.

Tabela 1 - Valores das temperaturas de onset ( $T_i$ ) e temperaturas onde a taxa de degradação é máxima ( $T_d$ ) dos nanocompósitos.

Amostras (ALM/NF)	$T_i$ (°C)	$T_d$ (°C)
(0/0)	334,21	361,42
(100/0)	319,81	350,21
(75/25)	321,89	347,87
(50/50)	333,41	358,31
(25/75)	341,95	380,76
(0/100)	337,70	359,33

A Tabela 2 apresenta os tempos de relaxação ( $T_{1H}$ ) para o PLA puro e para os nanocompósitos fabricados. Todos os nanocompósitos apresentaram redução no tempo de relaxação ( $T_{1H}$ ) em relação ao PLA puro, indicando a redução da rigidez molecular, provavelmente devido à boa dispersão das nanocargas no polímero.

Tabela 2 - Valores dos tempos de relaxação ( $T_{1H}$ ) dos nanocompósitos.

Amostras (ALM/NF)	$T_{1H}$ (ms)
(0/0)	606
(100/0)	508
(75/25)	471
(50/50)	501
(25/75)	516
(0/100)	590

## Conclusões

Todos os nanocompósitos apresentaram uma diminuição no tempo de relaxação ( $T_{1H}$ ) comparados ao PLA puro, provavelmente, devido à boa dispersão das nanocargas no polímero. A adição de alumina na matriz causou a redução da estabilidade térmica dos nanocompósitos, enquanto que a adição do negro de fumo aumentou a estabilidade térmica. No entanto, foi observado um efeito sinérgico entre as nanocargas na proporção 25/75 - ALM/CB, uma vez que resultou em um aumento de 20% da estabilidade térmica do material, além da diminuição do tempo de relaxação em relação ao PLA puro. Portanto, do ponto de vista de propriedades térmicas e dispersão de cargas, pode-se dizer que a melhor formulação encontrada foi a do nanocompósito com a razão de (25/75 - ALM/CB) de nanocargas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro e a CABOT pelo fornecimento das nanocargas.

## Referências

- [1] F. Carrasco, P. Pagés, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, M.L. Maspocho. *Polym. Degrad. Stabil.* 95 (2010) 116.
- [2] P. Georgiopoulos; E. Kontou; M. Niaounakis *Polym. Composite*, 35 (2014) 1140.
- [3] Y. Kameyama, K. Nishimura, H. Sato, R. Shimpo. *Tribol.* 78 (2014) 115.
- [4] N.W. Khun, E. Liu, H.K.F. Cheng, *J. Polym. Eng.* 35 (2015) 367.
- [5] A. Rabiee, A. Baharvand, *Polym. Sci. B* 57 (2015) 264.

## Influência do tempo de pirólise na recuperação de Ni, Co, Fe e Mg na sulfatação seletiva de minério laterítico de níquel

Larissa Chiesa Mendonça de Souza<sup>1\*</sup>, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro<sup>1</sup>, Mônica Costa Rezende<sup>1</sup>, Iranildes Daniel dos Santos<sup>2</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>1</sup>

*\*larissachiesa@metalmat.ufrj.br, bolsista de IC do ITV/Vale S.A.*

<sup>1</sup>Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.

<sup>2</sup> ITV/Vale S.A., Ouro Preto, MG.

### Resumo

Uma amostra de minério laterítico de níquel foi sulfatada seletivamente com ácido sulfúrico e tratada via rota híbrida hidro-pirometalúrgica. Foram testados vários tempos de permanência na etapa de pirólise, a fim de encontrar a faixa de tempo na qual as reações de decomposição dos sulfatos de ferro e a formação dos sulfatos de níquel e cobalto ocorram e resultem na maior recuperação possível dos metais de interesse a partir do licor lixiviado. A maior recuperação obtida para o níquel e o cobalto ocorre no tempo de 15 minutos, com os respectivos valores de 75% e 45%.

**Palavras-chave:** laterita, níquel, pirólise, tempo, recuperação.

### Introdução

A importância do níquel vem aumentando recentemente devido a suas excelentes propriedades como resistência a corrosão, maleabilidade, ductidade e ferromagnetismo, e assim passou a ser usado em aços inoxidáveis, ligas e super-ligas. A intensificação da exploração do minério laterítico se deve à redução das reservas de níquel na forma sulfetada, associada ao fato de que aproximadamente 73% de toda a reserva de níquel existente provém das lateritas.[1] Sendo assim, se torna necessária a elaboração de uma nova rota para extração do metal, uma vez que os processos hidrometalúrgicos existentes possuem desvantagens como altos custos de investimento e operação, alto consumo de reagentes e longo tempo para extração do níquel.

Na etapa de pirólise, realizada a 682 °C foram testados tempos de 10 até 30 minutos, visto que tempos maiores resultam em um decréscimo na extração de níquel e cobalto devido a decomposição dos respectivos sulfatos em óxidos, os quais são insolúveis em água [2]. Também foram realizados ensaios com duração de 60 minutos para verificar se o efeito negativo sobre a extração do ferro é vantajoso quando comparado ao decréscimo na extração de níquel e cobalto e ao alto gasto de energia [2].

Após isso, as amostras foram lixiviadas com água na proporção S/L de 12,5%, durante 30 minutos, na temperatura de 80 °C. Os teores dos metais presentes no licor foram obtidos por meio de análise por espectrometria de absorção atômica (EAA), conforme o fluxograma mostrado na figura 1.

### Materiais e métodos

Inicialmente as amostras utilizadas passaram pelas etapas iniciais de preparação: desaglomeração a úmido, secagem, desaglomeração à seco, peneiramento. Após isso foram sulfatadas com ácido sulfúrico na proporção de 50% (m/m) e água na proporção de 40% (m/m) e submetidas a tratamento térmico de 60 minutos a 264 °C.

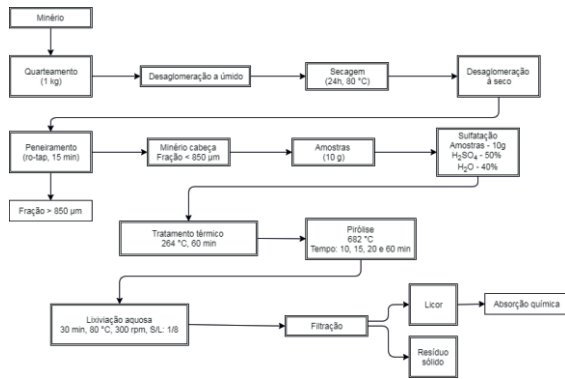


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de sulfatação subestequiométrica da amostra de minério laterítico de níquel.

**Resultados e discussão**

A figura 2 mostra a recuperação de níquel, cobalto, ferro e magnésio de uma amostra de minério laterítico em função do tempo de permanência na etapa de pirólise. Nessa figura é possível observar que para o magnésio a maior recuperação, no valor de 100%, foi obtida para o tempo de 10 minutos e para os demais tempos a diferença de recuperação é pequena, mantendo-se entre 84 e 85%. Isso ocorre, pois o magnésio se mantém estável e não se decompõe completamente na faixa de temperatura usada no processo [3].

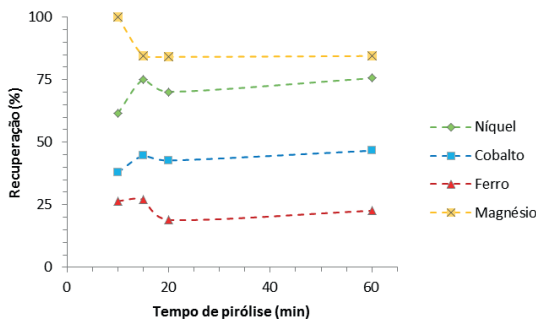


Figura 2 – Recuperação do níquel, cobalto, ferro e magnésio em função do tempo de permanência na etapa de pirólise.

Para o ferro as maiores recuperações se encontram na faixa de 26 a 28%, e ocorreram nos tempos de 10 e 15 minutos, devido ao tempo insuficiente para o desenvolvimento da reação de decomposição do sulfato de ferro acontecer. A menor recuperação obtida foi de 19%, para o tempo de 20 minutos e, ao contrário do indicado pela literatura [2], não

houve decréscimo na recuperação do metal para o tempo de 60 minutos.

Já para o níquel, a melhor recuperação foi de 75% e ocorreu nos tempos de 15 e 60 minutos. E para o cobalto, as melhores recuperações foram de 45% e 47% e ocorreram respectivamente nos tempos de 15 e 60 minutos. Para ambos os metais, a menor recuperação obtida ocorreu no tempo de 10 minutos, pela mesma razão citada anteriormente para alta recuperação de ferro: tempo insuficiente para que as reações presentes na etapa de pirólise ocorram.

**Conclusões**

As maiores recuperações para os metais de interesse, níquel e cobalto, foram obtidas no tempo de permanência de 15 minutos, com os respectivos valores de 75% e 45%. Também houve baixa recuperação de ferro para o mesmo tempo, em torno de 27%. Isso mostra que é possível diminuir o tempo de permanência na etapa de pirólise de 20 minutos, usado anteriormente, para 15 minutos.

Para o tempo de 60 minutos, ao contrário do esperado, não houve redução significativa nas recuperações de ferro, enquanto as recuperações de níquel e cobalto se mantiveram próximas ou iguais para tempos inferiores, o que não justifica o uso desse tempo devido ao alto gasto de energia.

**Agradecimentos**

A autora agradece ao ITV e ao Valter por todo apoio e assistência.

**Referências**

- [1] A. Dalvi, W.G. Bacon, R.C. Osborne, The past and the future of nickel laterites, PDAC International Convention Trade Show & Investors Exchange, 2010.
- [2] X. Guo, D. Li, K. Park, Q. Tian, Z. Wu, Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process, Hydrometallurgy, (2009) 144-150.
- [3] H. Emons, G. Ziegenbalg, R. Naumann, F. Paulik, Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions, Journal of Thermal Analysis, v. 36, 1990.

## Tratamento de celulose microfibrilada por explosão de vapor d'água, para obtenção de nanofibras

Lucas Galhardo Pimenta Tienne<sup>1\*</sup>, Elisa Barbosa de Brito<sup>1</sup>, Suellem Barbosa Cordeiro<sup>1</sup>, Maria de Fátima Vieira Marques<sup>1</sup>

\* *lucastienne@nano.ufrj.br*, bolsista de IC do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de catálise para polimerização, IMA-UFRJ, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A celulose é o biopolímero natural mais abundante na natureza, que pode ser extraído de diversas fontes vegetais. Com o advento da nanotecnologia, este material ganhou ainda mais destaque no cenário mundial, uma vez que as nanofibras de celulose possuem excelentes propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, biocompatibilidade, resistência à corrosão e, ainda assim, baixa densidade. Entretanto, o processo de obtenção deste material exige vias químicas que o torna dispendioso, além de perder o seu caráter sustentável. O presente trabalho busca estudar a metodologia da explosão de vapor a partir da celulose microfibrilada comercial como alternativa para a produção das nanofibras de celulose utilizando somente água neste processo, analisando a influência dos parâmetros deste procedimento no material de origem. Os resultados mostraram que o tratamento de explosão de vapor foi eficiente e a exposição de fibrilas menores, após o tratamento, foi observada na análise de microscopia eletrônica de varredura.

**Palavras-chave:** Nanocelulose; explosão de vapor; nanofibras; celulose, biopolímero.

### Introdução

A celulose é classificada como polissacarídeo de cadeia longa semicristalina constituída por unidades monoméricas de glicose conectadas por ligações glicosídicas beta-1,4. As nanofibras de celulose interagem entre si por ligações secundárias que são mais fracas. Entretanto, devido à grande abundância dessas ligações, a separação em nanofibras isoladas é muito difícil. Ainda assim, quando partículas estão na escala nanométrica elas tendem a se aglomerar perdendo drasticamente suas propriedades tão especiais.

A explosão de vapor é um processo que consiste em encharcar as fibras vegetais ao ponto em que, sob pressão, a água penetre entre as longas cadeias preenchendo os espaços vazios. Posteriormente, com as fibras embebidas sob pressão e em alta temperatura em uma autoclave por um determinado intervalo de tempo, realiza-se uma rápida despressurização que ocasiona a vaporização da água do interior da fibra com expansão do vapor, provocando a separação das nanofibras com o rompimento das forças secundárias. Este fenômeno caracteriza a separação das fibras isolando-a e reduzindo-a até a escala manométrica devido à rápida evaporação da

água em alta temperatura e à diferença de pressão do ambiente interno em relação ao externo.

### Materiais e métodos

Em um reator de 1L da BüchiGlassuster, foi adicionada a celulose comercial (1809 - Celulose Microcristalina PH 101 da Mingtai) previamente embebida em água (cerca de 3 ml de água por grama de fibra celulósica). O reator foi aquecido a 120°C e pressurizado até 1 bar. Em seguida, foram realizados 5 ciclos de explosão a vapor (rápida despressurização por abertura de uma válvula) e retiraram-se alíquotas nos tempos 30, 60, 120, 180 e 240 minutos sendo as amostras nomeadas, respectivamente E1, E2, E3, E4 e Efinal. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e termogravimetria (TGA).

Por meio da análise de XRD, foi calculado do tamanho do cristalito ( $\tau$ ) utilizando a lei de Scherrer (Equação 1). Empregando a lei de Bragg (Equação 2), foi determinado o espaçamento entre os planos cristalográficos (d). [1]

$$\text{---}, \quad \text{Eq. 1} \quad n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 2}$$

onde:  $K$  = constante de proporcionalidade de partículas esféricas (0,9),  $\lambda$  = comprimento de onda



da radiação  $K_{\alpha}$  do Cu ( $1,54 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  = largura à meia altura do pico e  $n$  = número natural [1].

Além disso, o índice de cristalinidade (IC) foi obtido pela razão entre a área dos picos cristalino e a área total [2].

A partir dos resultados de TGA, o teor de umidade foi caracterizado pela porcentagem de perda de massa até  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $T_{\text{onset}}$  é a temperatura de início da degradação do material,  $T_{\text{máx}}$  é a temperatura em que a taxa de degradação é máxima e, por fim, a porcentagem de resíduo a  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Resultados e discussão

De acordo com as análises de TG/DTG, é possível observar que o resíduo (coque) aumentou nas amostras que sofreram a explosão de vapor, o que indica a formação de nanocelulose. Além disso, pode-se observar o aumento da estabilidade térmica ( $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{máx}}$ ) até 2 horas de processo (amostra E3), que pode ser devido ao aumento da cristalinidade do material. Em tratamentos mais longos a celulose volta a ter a estabilidade próxima à fibra original (possivelmente houve hidrólise).

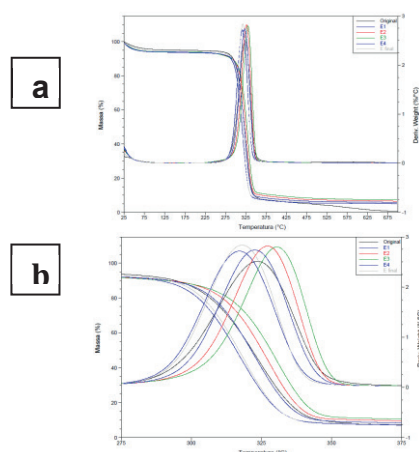


Figura 1 – Análise termogravimétrica (TGA E DTG) referente aos ciclos de explosão de vapor com intervalos: (a)  $25^{\circ}\text{C}$  até  $700^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $275^{\circ}\text{C}$  até  $375^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 1 – Dados relativos às curvas de TG e DTG dos ciclos de explosão de vapor.

Amostra	Teor de Umidade (%)	$T_{\text{onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{máx}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Resíduo (%)
Original	4,8	304	323	0,6
E1	6,2	300	317	5,0
E2	6,1	310	327	6,5
E3	6,0	313	330	7,2
E4	6,2	305	322	5,6
Efinal	5,5	301	318	5,4

Segundo as análises de XRD pode-se observar que houve um deslocamento do ângulo de Bragg para

maiores ângulos, devido à diminuição da distância interplanar e do tamanho dos cristaltos. As amostras E1 a E4 mostraram uma tendência para o aumento do índice de cristalinidade. Na micrografia do SEM (Figura 2) pode-se observar a estrutura aglomerada da celulose original (sem tratamento) e depois da explosão de vapor (amostra Efinal) verifica-se a exposição de nanofibras.

Tabela 2 – Resultados de XRD, das amostras nos ciclos de explosão de vapor.

Amostra	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$D$ (nm)	$(nm)$	IC (%)	
Original	22,63	1,66	0,39	5,41	70
E1	23,23	1,90	0,38	4,75	83
E2	22,88	1,79	0,39	5,04	82
E3	23,10	1,74	0,38	5,18	71
E4	22,97	1,81	0,39	4,97	81
Efinal	22,91	1,84	0,39	4,89	75

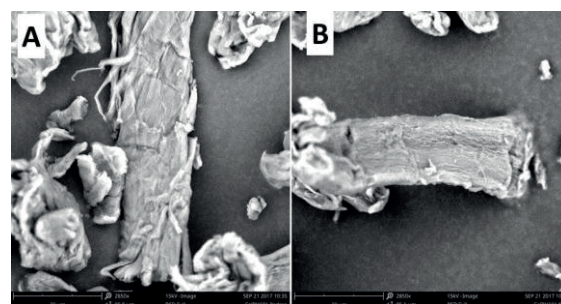


Figura 2 – Imagem de SEM: (a) Celulose Original ampliada 2850x; (b) Amostra Efinal ampliada 2850x.

### Conclusões

De acordo com os dados apresentados é possível observar que o tratamento de explosão de vapor se mostrou eficiente na modificação da fibra. Isto pôde ser observado pelas micrografias obtidas por SEM, que mostram a exposição das fibrilas de celulose após o tratamento. Além disso, o estudo por TGA e XRD mostrou que o tempo do processo/número de explosões de vapor d'água influenciou diretamente a estabilidade térmica e o índice de cristalinidade do material.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e ao NQTR-IQ UFRJ pelas análises de MEV.

### Referências

- [1] AZÁROFF, L. V. "Elements of X-Ray Crystallography". McGraw-Hill Book Company, Inc. (1968)
- [2] Sunkyu Park, John O Baker, Michael E Himmel, Philip A Parilla, David K Johnson. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. Biotechnology for Biofuels (2010).



## Desenvolvimento de um sensor baseado na técnica de correntes parasitas para a caracterização não-destrutiva dos diferentes estados de envelhecimento de um aço austenítico HP

Mônica P. Arenas<sup>1,2\*</sup>, Clara J. Pacheco<sup>2</sup>, Luiz H. de Almeida<sup>1</sup>, João M.A. Rebello<sup>1</sup>, Gabriela P. Pereira<sup>1,2</sup>

\*monica.correa@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado – CAPES

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Laboratório de Ensaio Não Destrutivos Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Aços austeníticos HP, utilizados em fornos de reforma, são expostos a diferentes temperaturas de operação que ocasionam variações microestruturais devido ao fenômeno de envelhecimento. Baseado nesta premissa, foi desenvolvido um sensor baseado na técnica de correntes parasitas que permitiu estabelecer uma correlação entre as transformações microestruturais e a resposta magnética.

**Palavras-chave:** aço austenítico HP, estados de envelhecimento, tubo de reforma, ensaio de correntes parasitas.

### Introdução

Tubos fabricados com ligas austeníticas da família HP apresentam propriedades mecânicas que permitem seu uso em altas temperaturas, sendo frequentemente utilizados em unidades de refino de petróleo e produção de amônia e metanol, especialmente nas colunas dos fornos de reforma e de pirólise [1,2]. No caso dos fornos de reforma, a reação primária global é endotérmica e ocorre dentro dos tubos, os quais possuem elementos catalisadores em seu interior e são submetidos a temperaturas de parede externa entre 600°C e 1000°C [3]. Quando expostos a diferentes temperaturas de operação, são geradas variações microestruturais que podem ser classificadas de acordo ao critério de envelhecimento estabelecido na literatura [1,2]. Devido às severas condições operacionais, requer-se inspeções periódicas para avaliar o estado do material e estimar a vida residual dos tubos. Uma alternativa promissora para a caracterização microestrutural dos aços HP é empregar ensaios magnéticos não destrutivos que permitem associar as mudanças das propriedades magnéticas ao estado de envelhecimento. Para isso, foi desenvolvido um sistema baseado na técnica de correntes parasitas que permita avaliar o estado de envelhecimento de acordo à resposta magnética.

### Materiais e métodos

As amostras analisadas são descritas na **Tabela 1**, as quais foram retiradas de uma mesma coluna de reforma que esteve exposta a diferentes temperaturas de operação durante 90.000 horas, causando diferentes estados de envelhecimento.

Tabela 1 - Estado de envelhecimento e temperatura de operação das amostras utilizadas neste estudo.

Amostra	Estado de envelhecimento	Temperatura [°C]
A	I	600
B	III	750
C	VI	1.000

Para a caracterização não destrutiva, foi desenvolvido um sistema de correntes parasitas composto por elementos responsáveis pela criação e detecção das correntes parasitas. A distância entre a sonda e a superfície da amostra é de aproximadamente 1 mm, mantendo o *lift-off* constante. A **Figura 1** apresenta os principais componentes da sonda, composta por uma bobina de excitação, um sensor Hall, um eletroímã, duas fontes de alimentação (AC e DC) e um sistema de aquisição que permite obter valores de amplitude e fase. A bobina de excitação é alimentada com uma corrente alternada, com uma amplitude de 100 mA e frequência de 2 kHz. Conforme reportado na literatura, existe uma forte influência da

microestrutura externa na resposta magnética do material [4,5]; com o objetivo de saturá-la parcialmente e medir a resposta magnética do centro de parede foi utilizado um eletroímã DC.

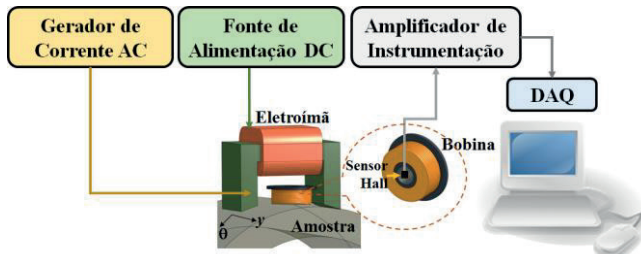


Figura 1 - Componentes do sensor de correntes parasitas

## Resultados e discussão

Na **Figura 2** são apresentados os gráficos de amplitude em função de fase com e sem saturação magnética parcial. Devido a amostra com envelhecimento I não apresentar a formação de óxidos na superfície externa [5], observa-se o mesmo comportamento com a técnica de correntes parasitas convencional e com saturação externa. Por outro lado, a amostra com estado de envelhecimento III apresentou uma grande variação da amplitude no ensaio de correntes parasitas convencional, **Figura 2.a**. No entanto, quando realizado o ensaio com magnetização externa, observa-se que o efeito da camada de óxido diminui, **Figura 2.b**. Este comportamento também é observado na amostra com estado de envelhecimento VI.

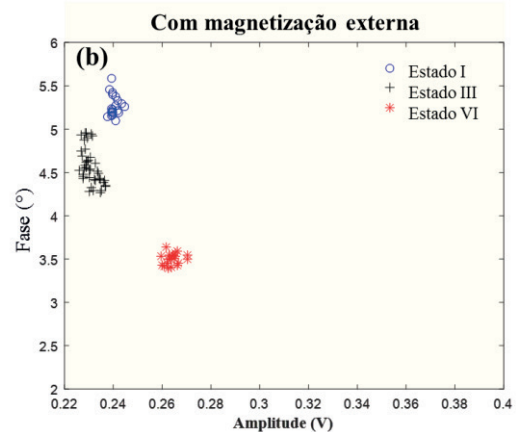
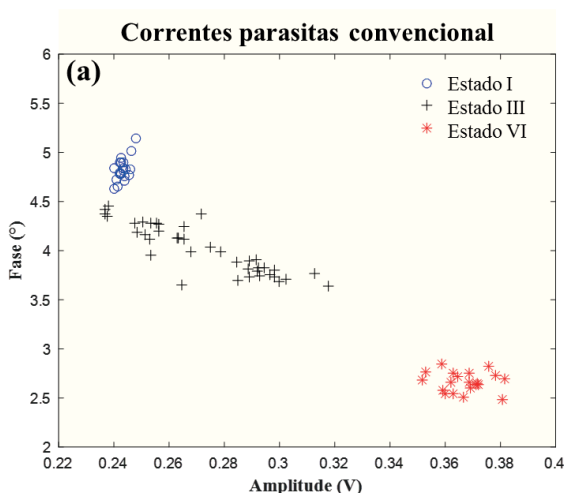


Figura 2 - Gráficos de Amplitude [V] vs. Fase [°] (a) sem magnetização externa e (b) com magnetização externa.

## Conclusões

O desenvolvimento do sensor de correntes parasitas permitiu caracterizar os diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP. De acordo com os resultados obtidos, foi observado que existe uma forte influência da microestrutura externa nos estados avançados de envelhecimento. No entanto, dito efeito pode ser diminuído quando aplicado um campo magnético externo.

## Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro. À Petrobras pelo fornecimento das amostras.

## Referências

- [1] I. Le May, T.L. da da Silveira, C.H.H. Vianna, Criteria for the Evaluation of Damage and Remaining Life in Reformer Furnace Tubes, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 66 (1996) 233–241.
- [2] T.L. da Silveira, I. Le May, Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms and assessment, *Arab. J. Sci. Eng.* 31 (2006) 99–119.
- [3] T.L. Silveira, Levantamento bibliográfico sobre tubos de fornos de reforma com destaque para métodos de ensaio, 2011.
- [4] K. Hasegawa, T. Oikawa, N. Kasai, Development of an Eddy Current Inspection Technique with Surface Magnetization to Evaluate the Carburization Thickness of Ethylene Pyrolysis Furnace Tubes, *J. Nondestruct. Eval.* 31 (2012) 349–356.
- [5] R.M.S. da Silveira, Caracterização da camada de óxido formada na superfície externa das colunas de fornos de reforma a vapor, 2017.

## Avaliação da Influência do Desgaste da Calha Rotativa na Distribuição de Carga do Alto Forno

Bruno Pinheiro da Silva<sup>1,2\*</sup>, André Wulff Hirano<sup>1</sup>, Bruno Ribeiro de Miranda Lima<sup>2</sup>, Rodrigo M. de Carvalho<sup>2</sup>

\**bruno.silva@metalmat.ufrj.br, engenheiro de processo, aluno de mestrado do PEMM, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>1</sup>*Companhia Siderúrgica do Atlântico, Av. João XXIII, s/n – Distrito Industrial, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 21941-972, 2290-1544, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

Controlar a distribuição de carga do Alto Forno é fundamental para o controle de processo, e através de sua otimização, dentre as mais variadas configurações operacionais, busca-se lograr da estabilidade do processo e aproveitamento do gás no interior do reator. Para tal, utiliza-se um sistema de carregamento, sendo o mais usado na atualidade o do tipo Bell Less Top com calha rotativa. Durante o carregamento as partículas passam pela calha rotativa, resultando em abrasão dos elementos de desgaste que por sua vez, altera a geometria da mesma, gerando alterações na trajetória das partículas carregadas e a mudança de trajetória, pode perturbar a marcha do Alto Forno. O presente trabalho, aplica o método dos elementos discretos (DEM) para caracterizar os efeitos do desgaste da calha na trajetória do material descarregado, podendo indicar o melhor momento para troca da calha.

**Palavras-chave:** DEM, Alto Forno, Distribuição de carga, Calha rotativa.

### Introdução

O método dos elementos discretos (DEM) tem sido cada vez mais utilizado no entendimento do comportamento de sistemas complexos como o carregamento do alto forno. Onde, devido à dificuldade de medição *in-situ*, técnicas numéricas como o DEM tem capacidade de fornecer informações valiosas do processo que permitem a buscar a redução do consumo energético e otimização do reator.

Com as propriedades das partículas, geometria, modelo de força de contato, tempo de integração e movimentação da geometria definidos em [2], foi possível realizar as simulações com DEM, que consistem na aplicação da segunda Lei de Newton e um ou mais modelos de forças de contato para determinar o deslocamento de cada partícula individual, bem como resultado das colisões entre partícula-partícula e partícula-fronteiras, conforme esquema representado na Figura 1, da seguinte forma:

- Calcula das interações das colisões entre as partículas usando um modelo de contato.
- Integra no domínio do tempo o sistema de equações de movimento e determina as posições e velocidades das partículas individuais.

- Computa as quantidades de transporte relevantes, propriedades da população e analisa a evolução da estrutura, determina as novas colisões e atualiza o balanço de forças. Onde as variáveis são definidas por:  $\mathbf{x}$  Posição;  $\omega$  Velocidade angular;  $m$  Massa;  $r$  Raio da partícula;  $I$  Momento de inércia;  $\mathbf{J}$  Momento de impulso atuando sobre o elemento 1 devido a colisão com o elemento 2;  $\hat{\mathbf{n}}$  Vetor unitário que aponta a partir do centro do elemento 1 para o centro do elemento 2.

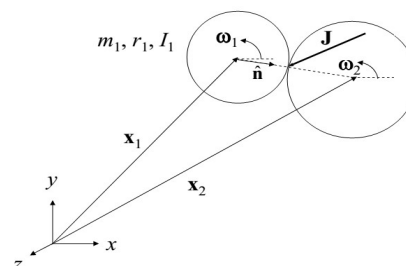


Figura 1 – Modelo de colisão para esferas.

O presente trabalho tem como objetivo comparar a projeção de partículas durante o carregamento do alto forno para duas situações da calha rotativa: nova e desgastada, com simulações usando DEM.

**Materiais e métodos**

Para a realização das simulações foi utilizado o software EDEM® versão EDEM\_2.7.1 [3]. Afim de reduzir a demanda computacional, optou-se por simular o fluxo de partículas a partir do ponto de chegada na calha rotativa até o ponto de empilhamento, o modelo de forças de contato Hertz-Mindlin sem escorregamento, a carga simulada foi coque metalúrgico, com distribuição granulométrica entre 35 mm e 100 mm e vazão de distribuição típica na faixa de 0,3 m³/s, os parâmetros foram escolhidos de forma criteriosa visando a reprodução do comportamento físico do sistema, sendo determinados anteriormente por Ribeiro (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros de contato dos materiais e de contato [1].

Parâmetros	Coque	Aço
Coefficiente de Poisson	0,25	0,25
Módulo de cisalhamento (Pa)	1E+08	1E+08
Densidade (kg/m³)	1180	7800
Interação	Coque-Coque	Coque-Aço
Coefficiente de restituição	0,4	0,4
Coefficiente de atrito estático	0,3	0,45
Coefficiente de rolamento	0,3	0,37

Para a simulação foi construído o modelo 3D da calha de acordo com o projeto (nova) e com desgaste de aproximadamente 1 ano de operação visto na Figura 2.

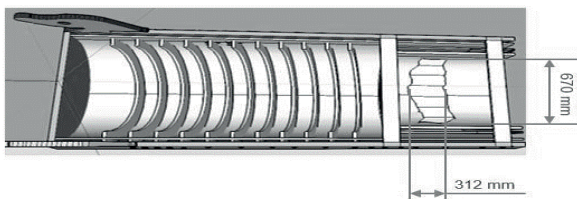


Figura 2 – Modelo da calha 3D desgastada.

**Resultados e discussão**

As simulações indicaram um maior espalhamento das partículas na saída da calha danificada em relação a calha nova, observado na Figura 3. Foi observado um aumento do leque de 90% e perda de 5% da energia cinética no carregamento com a calha danificada. Adicionalmente, pode-se observar na Figura 4 um recuo de 64 cm na trajetória das partículas no ponto de empilhamento em relação à trajetória das partículas obtida com a calha em estado de nova.

**Conclusões**

Foi possível verificar a aplicabilidade do método dos elementos discretos para análise da distribuição do alto forno e com as simulações, foi possível observar uma boa representatividade das curvas de distribuição do projeto através do método dos elementos discretos.

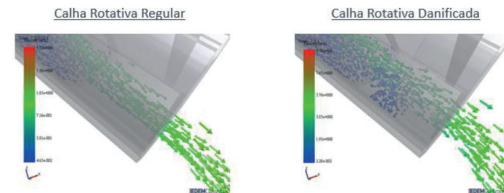


Figura 3– Vista lateral da simulação para os dois casos avaliados: calha nova (esquerda) e calha danificada (direita). As partículas de coque são representadas seus vetores velocidade na forma de seta.

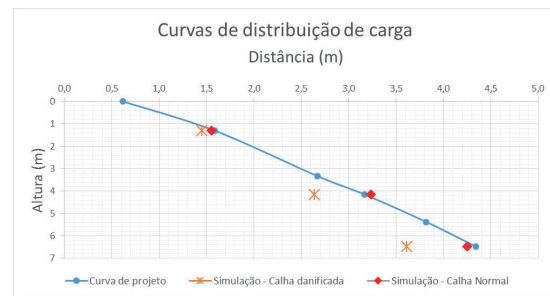


Figura 4– Curva de distribuição de carga

Ao avaliar a distribuição com a calha desgastada, foi verificado que ela impacta na trajetória do material, causando para o desgaste simulado um aumento no tamanho do leque de 90% e uma contração na trajetória do material de 64 cm, isso ocorre devido à perda de energia cinética pelo contato partícula-calha e calha-partícula-partícula na região de desgaste podendo levar a um maior fluxo na parede do, perda de permeabilidade e perda de rendimento gasoso no reator.

**Agradecimentos**

Ao LTM e equipe pelo suporte nas análises e desenvolvimento do trabalho e ao PEMM pela oportunidade.

**Referências**

- [1] GEERDES, M., VAN DER VLIET, C., TOXOPEUS, 2<sup>nd</sup> ed 2009. Modern Blast Furnace Ironmaking an Introduction, Amsterdam.
- [2] RIBEIRO, B., Simulação do carregamento do alto forno dotado de um sistema bell less top usando o método de elementos discretos (DEM), Rio de janeiro, UFRJ, 2016.
- [3] DEM Solutions. EDEM 2.6 Theory Reference Guide, Edimburgo, 2014.



**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão Técnica 6**



## Filmes de FePt para dispositivos da spintrônica

Maira Rievers Nogueira<sup>1\*</sup>, R.A. Simão<sup>2</sup>, V.M. T.S. Barthem<sup>2</sup>,

\**maira@nano.ufrj.br*, bolsista de mestrado da CAPES

<sup>1</sup>Laboratório de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Nanomateriais Magnéticos, IF-UFRJ, CP 68528, 21941-914, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O presente estudo aborda as propriedades magnéticas e de transporte no composto de FePt L1<sub>0</sub>. O composto tem estrutura tetragonal e forte anisotropia magnetocristalina. Os filmes foram preparados por magnetron sputtering. Para medir a Magnetorresistência Anisotrópica de Tunelamento (TAMR) foi preparado tricamadas FePt/AIO<sub>x</sub>/Au. Serão discutidas as etapas de fabricação e caracterização dos filmes de FePt, assim como do dispositivo de TAMR. Todas as ligas apresentarão coercividade significativa. Em alguns deles, os campos coercivos  $\mu_0 H_c > 1, 6$  a 300 K foram obtidos. A magnetorresistência anisotrópica (AMR) e a TAMR revelaram comportamentos similares de forma qualitativa. O sinal AMR encontrado foi de 2% e de TAMR de 1% a baixa temperatura.

**Palavras-chave:** FePt, MFM, filmes finos, TAMR, AMR.

### Introdução

A descoberta da magnetorresistência gigante, GMR, em 1988, foi responsável pelo nascimento de uma nova ciência e uma nova área tecnológica, a da spintrônica [1], nela a resistência não depende apenas da carga do elétron, mas também de seu spin. A spintrônica tem alto potencial de aplicação em tecnologias da informação e telecomunicação. Entre os novos fenômenos spintrônicos está a Magnetorresistência Anisotrópica de Tunelamento, TAMR [2]. Este fenômeno envolve o fenômeno da AMR e uma barreira túnel. O fenômeno da AMR envolve a modificação da estrutura eletrônica como consequência da variação da direção dos momentos, gerando assim uma diferença significativa na resistência em cada uma das configurações.

O objetivo de trabalho é produzir dispositivos apresentando o efeito TAMR nas ligas de Fe-Pt no seu estado ordenado com simetria tetragonal, chamada L1<sub>0</sub>. Esses materiais apresentam forte interação spin-órbita, característico dos átomos de platina e pode ser a fonte de efeitos de TAMR.

Os filmes de FePt e a barreira isolante de AIO<sub>x</sub> foram depositadas por magnetron sputtering. Os filmes deveram ter em torno de Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> e serão depositadas sobre substratos de MgO (001) para garantir o crescimento do Fe-Pt com orientação (001). Esta direção é a de fácil magnetização da fase FePt(L1<sub>0</sub>) de simetria tetragonal, ordenada

quimicamente. Os dispositivos foram preparados por litografia ótica. A caracterização de suas propriedades spintrônicas, foram realizadas por medidas de transporte em campo magnético aplicado de até 9T e a diferentes temperaturas.

### Materiais e métodos

Primeiro fizemos os depósitos dos filmes de FePt.

A temperatura de depósito é crucial para a obtenção da liga ordenada L1<sub>0</sub>. Com isso foi feito depósitos em MgO em diferentes temperaturas (Tabela-1). Todas foram depositadas com potência de 59 W de Fe e de 46 W de Pt, com taxas de deposição de 0,62 A/s de Fe e de 0,48 A/s de Pt em um tempo de 8min e 20seg.

Os depósitos possuem 31nm de espessura de Fe e 24nm de espessura de Pt e estequiometria de Fe<sub>52</sub>Pt<sub>48</sub>.

Tabela 1 – Informações dos depósitos de FePt em substrato de MgO.

Amostra [°C]	Temperatura [°C]
A	750
B	780

Depois do depósito foram feitas análise de AFM e MFM, das amostras com diferentes campos

aplicados, como pode ser visto na figura 1. Na amostra A foi aplicado um campo de + 0,36 T e - 0,36 T e na amostra B foi aplicado um campo de +4 T e -4T

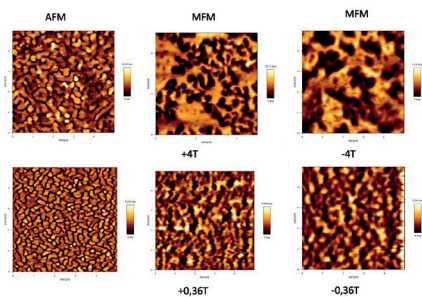


Figura 1 - Imagem de AFM e de MFM das amostras A e B com diferentes campos aplicados.

Para o dispositivo de AMR foi usado a amostra B e para o dispositivo de TAMR, foi feito depósito de FePt, nas mesmas condições da amostra A, sobre substrato de MgO com barreira túnel de  $\text{AlO}_x$  de 4nm de espessura nominal.

As medidas de AMR e TAMR foram feitas no PPMS em função do ângulo entre o campo magnético aplicado (9 T) e a corrente medida ( $0^\circ$  a  $360^\circ$ ).

### Resultados e discussão

As amostras depositadas estão na fase  $L1_0$ . Com análise das medidas de AFM, podemos observar que a amostra depositadas com  $750^\circ\text{C}$  possuem grãos na ordem de alguns nanômetros ( $<20\text{nm}$ ) a  $900\text{nm}$ . Enquanto que as amostras depositadas com  $780^\circ\text{C}$  possuem grãos na ordem de  $300\text{nm}$  a  $1\text{micro}$ . O aumento da temperatura favorece o aumento no tamanho de grãos dos filmes de FePt e conseqüentemente uma diminuição na coercividade.

Das imagens de MFM podemos inferir que a amostra A, em que foi aplicado  $+0,36\text{T}$  e  $-0,36\text{T}$ , revelam um estado magnético constituído de alternância com bastante contraste, o que indica uma inversão das direções da magnetização de uma região para outra, isto é a presença de domínio magnético.

Na amostra B após a aplicação de 4 T a amostra deve se saturar, mas assim que o campo volta a zero o filme é submetido a seu próprio campo desmagnetizante, igual a sua magnetização. Assim os domínios de magnetização inversa devem se nuclear para minimizar o efeito do campo magnetizante. A estrutura se desenvolve por nucleação sucessiva. Logo que o campo

desmagnetizante torna-se inferior ao campo coercivo a nucleação congela, não se propaga, daí a estrutura obtida feita de domínios de tamanhos bem superiores, da ordem de alguns microns. As imagens obtidas após a aplicação de  $\pm 4\text{T}$  são qualitativamente similares a de  $\pm 0,36\text{T}$ , mas quantitativamente diferentes

Com a análise das curvas de magnetorresistência da amostra B, observamos que sua coercividade ficou de  $\sim 0,4\text{T}$ , já a amostra feita para TAMR ficou com coercividade de  $\sim 1,6\text{T}$ , confirmando assim a queda da coercividade com o aumento dos tamanho dos grãos.

Com as medidas de transporte podemos observar que a AMR ficou no valor máximo de 2%. Já ficou com valor da TAMR ficou em 1%. Esse valor de TAMR baixo é devido a qualidade da barreira túnel.

### Conclusões

Observamos como a temperatura afeta nas propriedades estruturais e magnéticas do material de FePt na fase  $L1_0$ .

Com as medidas de MFM, no caso da amostra mais coerciva mostramos que os tamanhos de grãos de FePt correspondia aqueles para os quais um arranjo monodomínio era esperado. É nos filmes onde um campo de 4 T foi aplicado, a estrutura em domínios observada é determinada pela nucleação de domínios invertidos, que permitem reduzir a intensidade do campo desmagnetizante.

O sinal AMR devido a forte anisotropia magnetocristalina do FePt foi de 2%. O sinal TAMR é muito fraco, de apenas 1% a baixa temperatura. Porém está é uma pesquisa que esta em seu inicio e o dispositivo TAMR, tem na qualidade da barreira sua peça fundamental.

### Agradecimentos

Agradecemos a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de mestrado.

### Referências

- [1] Baich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., et al. \Giant magnetoresistance of(001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices", Physical review letters, v. 61,n.21, PP.2472,1988
- [2] Park, B., Wunderlich, J., Williams, D., et al. \Tunneling anisotropic magnetoresistance in multilayer-(Co/Pt)/AlO x/Pt structures", Physical review letters, v. 100, n. 8, pp. 087204, 2008.

## Análise Numérica de Escalonamento de Moinhos Verticais Usando o Modelo Mecanicista UFRJ

Victor Rodriguez<sup>1\*</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>1</sup>, Luís Marcelo Tavares<sup>1</sup>.

\*victoralfonso@metalmat.ufrj.br, Estudante de Doutorado.

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Os Moinhos verticais (em particular o Vertimill™) tem sido utilizados para circuitos de remoagem em várias usinas de processamento mineral. Estes tipos de moinhos são conhecidos por apresentar um consumo energético específico baixo, comparado com outros equipamentos como o moinho de bolas para atingir a mesma granulometria do produto. Isto se deve, sobretudo, ao fato que ele permite dispersar a energia mecânica do moinho em um maior número de colisões e com magnitudes mais adequadas para a cominuição do minério na faixa de tamanho de sua aplicação. Este cenário apresenta uma ótima oportunidade para avaliar o modelo mecanicista proposto pelo grupo do LTM do PEMM, o qual utiliza o método dos elementos discretos (DEM) para determinar as condições energéticas no equipamento, além de alguns submodelos que descrevem os diferentes mecanismos presentes na fratura de materiais.

**Palavras-chave:** Vertimill™, cominuição, DEM, moagem.

### Introdução

Na etapa de moagem, é bem conhecido que o Vertimill (VTM) é energeticamente mais eficiente que outros equipamentos. Por esse motivo, vem se consolidando como uma atrativa opção na maioria de novos projetos em engenharia. Na hora de projetar estes moinhos, a energia consumida é estimada a partir de testes em escala de laboratório de moinhos tubulares, usualmente chamados de "jar tests". Tipicamente, a energia consumida em kWh/t do jar test é multiplicada por um fator 0,65 para calcular o consumo do Vertimill [1]. Esse fator leva em conta a maior eficiência presumida do moinho vertical em relação ao moinho de bolas, representado pelo jar test.

No presente trabalho, estuda-se por meio do DEM e o modelo mecanicista UFRJ este escalonamento. No que se refere ao DEM, é um método que descreve tanto o movimento como as forças de contato entre partículas, e fornece informação relevante utilizada na modelagem avançada como é a energia dissipada nas colisões. Por outro lado, o modelo UFRJ é uma das principais abordagens recentes no campo da modelagem em cominuição [2]. Este modelo permite a previsão da granulometria final do minério depois de ser submetido a um tempo de cominuição. Na sua última atualização, principalmente nas operações de moagem de bolas, foi implementado um modelo de abrasão em função da componente tangencial da energia, além de continuar com os conceitos de

fratura por impactos repetidos e probabilidade de ruptura. Ainda que o modelo apresentasse bons resultados no cenário de moagem de bolas de baixa energia, modelar o VTM e encontrar o mesmo fator (0,65) no escalonamento com o jar test, defenderia os conceitos e modelos proposto na sua última atualização [2].

### Materiais e métodos

Para as simulações em DEM, foi utilizado o software EDEM® Academic. A calibração de parâmetros necessária para realizar estas simulações foi realizada como parte de um estudo anterior [2]. Estes parâmetros e as propriedades dos materiais são apresentados na Tabela 1. Todas as análises foram realizadas após o equipamento encontrar-se em estado estacionário.

Tabela 1 – Propriedades dos materiais e parâmetros de contato para as simulações no DEM

Variável	Valor
Coefficiente de Poisson	0,25
Modulo de cisalhamento (Pa)	1,0e <sup>10</sup>
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	7.800
Coefficiente de restituição	0,40
Coefficiente de atrito estático	0,45
Coefficiente de atrito dinâmico	0,15

O modelo UFRJ utiliza o espectro de colisões obtido de DEM para realizar a suas previsões. Além disso, precisa de alguns parâmetros que alimentam

os submodelos de quebra, tendo sido estes calibrados em trabalhos anteriores [3].

Desse modo, foi simulado o *jar test* e o VTM. O primeiro consiste em um moinho tubular sem a presença de barras elevadoras. Este tem um diâmetro de 203 mm e comprimento de 254 mm. Por outro lado, pelo alto recurso computacional, foi realizada uma escala de 1/10 do VTM-1500. Desta maneira, determinou-se um diâmetro de 330 mm e uma velocidade de rotação de 83 RPM. Os dois equipamentos foram carregados virtualmente com bolas de 17 mm de diâmetro.

Estes resultados foram comparados com resultados experimentais, testes pilotos e industriais.

## Resultados e discussão

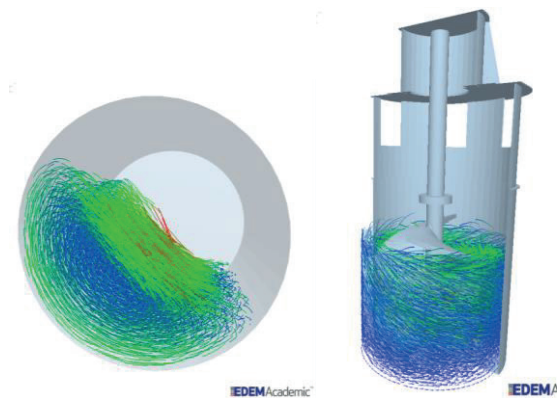


Figura 1 – Simulações: *jar test* (esquerda) e VTM (direita). Partículas representadas por suas trajetórias e coloridas em função de sua velocidade onde azul representa a velocidade mínima e vermelha a máxima

Na Fig. 1 são apresentadas imagens das simulações DEM. Pode-se observar a velocidade e direção da carga de bolas em cada moinho. Na Fig. 2, compara-se o número e a magnitude das colisões em cada moinho. Note-se que no *jar test* os impactos são regidos pela componente normal da energia ( $E$ ), enquanto que no VTM a componente que tem uma maior influência é a tangencial, mostrando uma diferença importante entre os modelos. Este espectro de colisões é utilizado como entrada no modelo UFRJ para simular a quebra das partículas.

Na Fig. 3 mostra-se a geração de finos ( $\% < 45 \mu\text{m}$ ) em função da energia específica (kWh/t) obtida da previsão do modelo UFRJ. Na figura a energia consumida já está multiplicada pelo fator 0,65. As linhas representam o *Jar test* para diferentes tempos de moagem, enquanto os símbolos, os testes piloto e industriais. Observa-se que as previsões do modelo mecanicista UFRJ estão

coerentes com os resultados reais, demonstrando a validade das premissas proposta na sua última atualização do modelo.

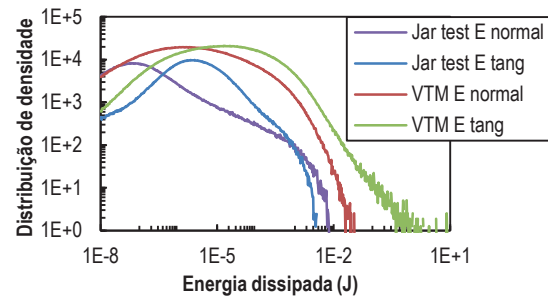


Figura 2 – Espectro de energias extraído de simulações DEM

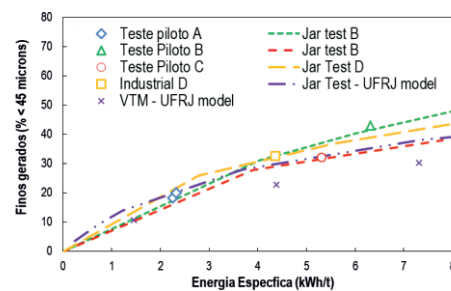


Figura 3 – Relação entre proporção de finos e energia específica

## Conclusões

O DEM apresenta-se como uma excelente ferramenta para o entendimento do desempenho dos equipamentos. Adicionalmente, a abordagem do modelo UFRJ apresentou bons resultados na predição da cominuição em operações de moagem, seguindo fatores de escalonamento que têm sido estabelecidos em metodologias industriais baseados em tentativa-e-erro.

## Agradecimentos

Ao LTM pelos recursos e a DEM Solutions pelo uso da licença do EDEM Academic.

## Referências

[1] Mazzinghy, D.B., Russo, J.F.C., Lichter, J., Schneider, C.L., Sepúlveda, J., Videla, A., 2015. The grinding efficiency of the currently largest Vertimill installation in the world. In: SAG Conference, Vancouver.

[2] Rodríguez, V.A., 2016. UFRJ mechanistic model applied to batch ball mills. MSc. thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil (*in Portuguese*).

[3] Tavares, L.M. & Neves, P.B., 2008. Microstructure of quarry rocks and relationships to particle breakage and crushing, *International Journal of Mineral Processing*, 87, 1-2, 28-41.



## Simulação pelo método de Monte Carlo cinético dos estágios iniciais do crescimento de filmes finos metálicos

Yasmin Watanabe de Moura<sup>1\*</sup>, Rodrigo Barbosa Capaz<sup>2</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

\**yasmin@metalmat.ufrj.br, bolsista FAPERJ de doutorado pelo PENT, Trabalho de mestrado realizado no PEMM*

<sup>1</sup>*Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Instituto de Física, UFRJ, CP 68528, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

Este trabalho trata de um estudo dos estágios iniciais do crescimento de filmes finos metálicos sobre diferentes substratos. Para tal, foram realizadas simulações computacionais utilizando o modelo de Monte Carlo cinético, considerando os eventos de deposição de um átomo, difusão atômica e reevaporação. Buscando analisar o efeito dos parâmetros de deposição na morfologia do filme, a temperatura do substrato e a taxa de deposição foram variadas. Para observar a influência do material do substrato e do metal depositado, foram utilizados diferentes valores de energias de interação entre os materiais. Foram calculados os valores de rugosidade para os filmes simulados, em adição a uma análise qualitativa do formato e da distribuição das ilhas.

**Palavras-chave:** crescimento de filmes, Monte Carlo cinético, simulação.

### Introdução

Filmes finos são utilizados como componentes de uma variedade de sistemas, podendo desempenhar diversas funções. As propriedades de um filme, assim como seu desempenho na aplicação desejada, estão intimamente relacionadas a suas características morfológicas, como espessura e rugosidade. Em muitos casos, a morfologia do filme é definida nos estágios iniciais da deposição, sendo influenciada pelas condições de crescimento.

A simulação computacional vem sendo cada vez mais utilizada para a solução de problemas complexos, permitindo testar condições que não seriam possíveis por meio de experimentos realizados em laboratório, de forma rápida e eficiente. Entre as técnicas de simulação mais utilizadas para o estudo do crescimento de filmes está o modelo de Monte Carlo cinético [1]. Esse método se baseia na realização de uma sequência de eventos selecionados de forma aleatória, onde a probabilidade de um evento ser selecionado é proporcional a sua taxa de ocorrência.

Este trabalho apresentará um estudo os estágios iniciais do crescimento de filmes metálicos em diferentes substratos por meio de simulações utilizando o modelo de Monte Carlo cinético, analisando a influência dos parâmetros de deposição como a temperatura do substrato e a taxa de deposição.

### Materiais e métodos

No modelo utilizado neste trabalho serão considerados os eventos cinéticos de deposição atômica, difusão atômica e de reevaporação [2].

No caso da difusão atômica, tanto o átomo que irá difundir quanto o sítio de destino são selecionados aleatoriamente, considerando que um átomo possa se difundir apenas para os vizinhos mais próximos. A taxa de difusão  $R_h$  está relacionada com a diferença de potencial entre os sítios e pode ser expressa de acordo com a Equação 1:

$$R_h = V_h e^{-\Delta E/k_B T} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $V_h$  é a frequência de vibração do átomo, escolhida como  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura do substrato,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Delta E$  é a energia de ativação para a difusão de um átomo para um sítio vizinho.

De forma a realizar o estudo proposto por esse trabalho, os parâmetros da simulação serão variados de acordo com a tabela 1.

Para avaliar a influência de tais parâmetros será realizada uma análise qualitativa da disposição dos átomos na superfície e serão calculados a rugosidade do filme, obtida através da Equação 2 [3], e o grau de compactação das ilhas depositadas, definido na Equação 3 [4].

Tabela 1 – Valores dos parâmetros utilizados na simulação.

Parâmetro	Valores utilizados
Temperatura do substrato - T(K)	100, 200, 300, 400, 500
Taxa de deposição - R (ML/s)	0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5
Energia de interação filme-substrato - $\lambda$ (eV)	0,2, 0,3, 0,4, 0,6, 0,8
Energia de interação filme-filme - $E_B$ (eV)	0,2, 0,3, 0,4, 0,6, 0,8

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i, x_j)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

onde n é o número de sítios ocupados e  $h(x_i, x_j)$  é a espessura do filme no ponto  $(x_i, x_j)$ .

$$\psi = \frac{A^{\frac{1}{2}}}{P} \quad \text{Eq. 3}$$

onde A é a área do substrato coberta pelo filme e P é o perímetro total do filme depositado.

### Resultados e discussão

A influência da temperatura do substrato na morfologia das ilhas formadas pode ser vista na Figura 1. Primeiramente, podemos observar que o tamanho das ilhas obtidas cresce com aumento da temperatura, e o número de ilhas diminui. Ao calcularmos a rugosidade, temos que ela diminui de 0,613 nm (100K) para 0,206 nm (500K). Já o grau de compactação aumentou de 0,026 (100 K) para 0,252 (500 K). Esses resultados confirmam as tendências encontradas na literatura [5], uma vez que o aumento da temperatura favorece a difusão superficial dos átomos, dando origem a filmes mais lisos e ilhas com formatos mais compactos.

Em relação à influência da taxa de deposição, foi observado que, para  $T = 300$  K, a diminuição da taxa de deposição leva à redução do número de ilhas, acompanhada do aumento do seu tamanho. Tal fato está de acordo com os resultados encontrados na literatura e pode ser explicado pela teoria da nucleação, que relaciona um maior fluxo de átomos sobre o substrato a um maior número de núcleos formados[2]. Para temperaturas maiores (500 K) também foi observado que uma menor taxa de deposição favorece o crescimento de ilhas com bordas mais regulares.

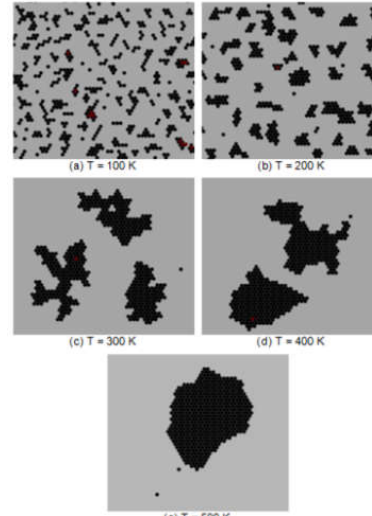


Figura 1 - Deposições realizadas em diferentes temperaturas.  $\lambda = 0,4$  eV,  $E_B = 0,2$  eV e  $R = 0,1$  ML/s.

Ainda foi possível observar que as energias associadas ao filme e ao substrato possuem forte influência na morfologia e no modo de crescimento do filme, visto que átomos mais fracamente ligados possuem menor barreira de ativação para difusão.

### Conclusões

Foi possível simular diferentes condições de crescimento de filmes finos utilizando um algoritmo próprio baseado no modelo de Monte Carlo cinético, e observar a influência dos parâmetros de deposição nas variações morfológicas dos filmes. Conclui-se que é possível modificar a morfologia dos filmes por meio da variação dos parâmetros estudados, tornando viável o controle das propriedades do filme pelo processo de deposição.

### Agradecimentos

A autora agradece ao PEMM e ao CNPq pela bolsa de mestrado terminada em março de 2017.

### Referências

- [1] K. Binder, Rep. Prog. Phys. 60 (1997) 487.
- [2] Y. Zhu, T. Wang, Appl. Surf. Sci. 324 (2015) 831.
- [3] Y. Zhu, X. Pan, Appl. Surf. Sci. 321 (2014) 24.
- [4] H. Wadell, J. Geol. 43 (1935) 250.
- [5] A. Bhuiyan, S. Dew, M. Stepanova, Commun. Comput. Phys. 9 (2011) 49.





**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

# **Sessão de Pôsteres 1**

## Avaliação da Utilização de Produtos Ambientalmente Amigáveis como Inibidores de Corrosão em Ambientes Contendo CO<sub>2</sub>

Mariana Vieira Casanova Monteiro<sup>1\*</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>, Anne Neville<sup>2</sup>

\**mariana\_casanova@metalmat.ufrj.br*, bolsista de doutorado do CNPq

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

<sup>2</sup>*Institute of Functional Surface, School of Mechanical Engineering - University of Leeds, LS2 9JT, Leeds, UK*

### Resumo

O dióxido de carbono pode causar corrosão generalizada e localizada dos materiais submetidos ambientes com CO<sub>2</sub>, sendo a utilização de inibidores um dos métodos mais utilizados para prevenir a corrosão. Entretanto, a maioria das substâncias utilizadas como inibidores em processos industriais não são biodegradáveis e podem ser danosas ao meio-ambiente. Tendo em vista esses efeitos tóxicos, as pesquisas de inibidores ambientalmente amigáveis têm aumentado, objetivando substituir substâncias convencionalmente utilizadas. O presente trabalho teve como objetivo verificar a influência de componentes ambientalmente amigáveis na corrosão do aço API 5L X65 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO<sub>2</sub>, a 60°C e pH 6,6.

**Palavras-chave:** inibidores ambientalmente-amigáveis, corrosão por CO<sub>2</sub>, aço carbono, solução salina.

### Introdução

Na indústria do petróleo e gás, a corrosão no interior de dutos é um dos graves e dispendiosos problemas que ocorrem em aços carbono, materiais amplamente utilizados nessa indústria [1-2]. O dióxido de carbono, geralmente presente nos fluidos produzidos na forma de gás dissolvido, é um componente muito comum em fluidos de produção de campos de petróleo e sua presença está diretamente relacionada com corrosão generalizada e localizada do material [3-5]. Dentre as diferentes formas de controle da corrosão, o uso de inibidores é um dos os métodos mais utilizados, podendo ser um dos mais eficazes para prevenir a corrosão [6].

Entretanto, a maioria das substâncias utilizadas como inibidores nos processos industriais são produtos químicos sintéticos não biodegradáveis que podem ser perigosos para os seres vivos e para o meio ambiente. Estes efeitos tóxicos levaram a busca por produtos mais ecológicos como agentes anticorrosivos [7-8]. Uma substância é classificada como ambientalmente amigável considerando-se três critérios: toxicidade, bioacumulação e bidegradação [9].

O presente trabalho objetiva estudar a influência de compostos ambientalmente amigáveis na inibição da corrosão do aço API 5L X65 em ambientes saturados com CO<sub>2</sub>, utilizando-se técnicas eletroquímicas e análises de superfície.

### Materiais e métodos

Amostras de 1 cm<sup>2</sup> de um aço de especificação API 5LX65 foram utilizadas nos ensaios com borbulhamento de CO<sub>2</sub>. A solução estudada foi NaCl 3,5% e a temperatura 60°C. Após atingida a temperatura do ensaio, na solução foi borbulhada CO<sub>2</sub> por no mínimo uma hora antes da imersão dos corpos de prova, mantendo-se o borbulhamento durante os ensaios.

Foram utilizadas células-padrão de três eletrodos, sendo os eletrodos de trabalho de aço API 5LX65 e o eletrodo de referência de Ag/ AgCl acoplado a um contra-eletrodo de platina. O tempo de ensaio foi de 24 horas e o valor de pH foi ajustado para 6,6 antes do início dos experimentos.

O inibidor utilizado foi formulado a partir de três componentes ambientalmente amigáveis: um derivado de éster fosfato, um derivado de imidazolina e um derivado de amina quartenária. Cada um dos três componentes foi usado em dois níveis na mistura de inibidores: 1,5% (baixa concentração) e 15% (alta concentração). 10 ppm da mistura foi adicionado à solução após 2 horas de pré-corrosão do material.

As eficiências de inibição foram calculadas utilizando-se a equação:

$$EI(\%) = \frac{i_{\text{corr},0} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr},0}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo  $i_{\text{corr},0}$  e  $i_{\text{corr}}$  as densidade de corrente de corrosão na ausência e presença dos inibidores, respectivamente.

## Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os resultados de taxa de corrosão ao longo do tempo, obtidas a partir da técnica de resistência de polarização linear e a Figura 2 mostra as imagens obtidas por interferometria. A Mistura 1 foi preparada utilizando-se 1,5 % de cada componente, a Mistura 2, 15% de cada e a Mistura 3, com 1,5% do derivado de éster fosfato e 15% dos demais.

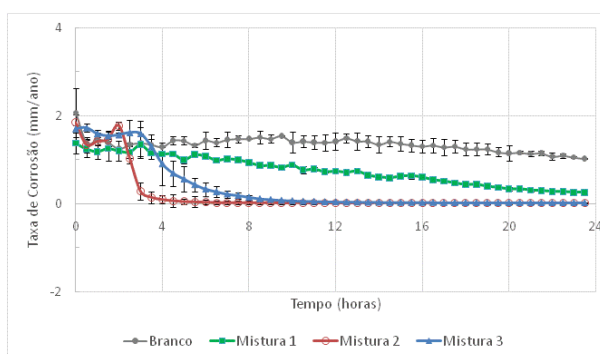


Figura 1 – Taxas de corrosão na ausência e presença das Misturas 1, 2 e 3, ao longo de 24 horas de ensaio.

Em pH 6,6, a adição da Mistura 1 não produziu efeito imediato, mostrando tendência semelhante a curva sem inibidor. A adição da Mistura 2, entretanto, resultou em uma diminuição imediata da taxa de corrosão. E a Mistura 3, embora tendo um efeito mais demorado, obteve a mesma eficiência de inibição que a Mistura 2, após 11 horas de ensaio. Em termos de taxa de corrosão, a Mistura 1 apresentou eficiência de inibição de 76% e as Misturas 2 e 3 apresentaram 99% de eficiência após as 24 horas de ensaio.

Observa-se, a partir da Figura 2, que houve a ocorrência de pites quando níveis mais baixos dos componentes foram utilizados (Mistura 1). Quando os níveis do derivado de imidazolina e do derivado de amina quaternária foram aumentados, a corrosão localizada não foi visualizada.

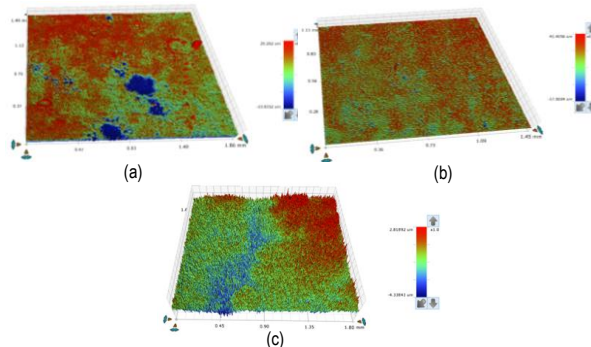


Figura 2 – Análises a partir de interferometria das Misturas (a) 1, (b) 2 e (c) 3, após 24 horas de imersão.

## Conclusões

A partir dos resultados pode-se concluir que as Misturas 2 e 3 mostraram-se efetivas em reduzir as taxas de corrosão e evitaram a ocorrência de pites na superfície. A Mistura 2 apresentou efeitos imediatos após adição na solução, mas, em compensação, utilizou uma concentração maior de éster fosfato, em comparação com a Mistura 3.

## Agradecimentos

A todos os integrantes do Laboratório de Corrosão – PEMM, à Universidade de Leeds, à BG Group/Shell e ao CNPq.

## Referências

- [1] T.C. BAYRAM, N. ORBEY, R. Y. ADHIKARI, M. TUOMINEN, Prog. Org. Coat. 88 (2015) 54.
- [2] S. D. ZHU, A. Q. FU, J. MIAO, Z. F. YIN, G. S. ZHOU, J. F. WEI, Corros. Sci. 53(10) (2011) 3156.
- [3] Q. Y. LIU, L. J. MAO, S. W. ZHOU, Corros. Sci. 84 (2014) 165.
- [4] R. BARKER, X. HU, A. NEVILLE, S. CUSHNAGHAN, Corrosion. 69(2) (2012) 193.
- [5] A. SINGH, Y. LIN, E. E. EBENSO, W. LIU, J. PAN, B. HUANG, J. Ind. Eng. Chem. 24 (2015) 219.
- [6] P. B. RAJA, M. G. SETHURAMAN, Mater. Lett. 62(17-18) (2008) 2977.
- [7] M. H. HUSSIN, M. J., KASSIM, Mater. Chem. Phys. 125(3) (2011) 461.
- [8] J. C. ROCHA, J. A. C. P. GOMES, E. D'ELIA, Corros. Sci. 52(7) (2010) 2341.
- [9] A. MARTINOD, A. NEVILLE, M. EUVRAD, K. SORBIE, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 2413.

## Caracterização de Bateria Recarregável de Lítio de Veículos Híbridos visando sua Reciclagem

ARANHA, W.M.<sup>1\*</sup>, BARREIRO, A.C.F.C.<sup>1</sup>, RESENDE, G.P.S.<sup>1</sup>, MANSUR, M.B.<sup>1</sup>, SANTOS, P.F.<sup>2</sup>, SANTOS, E.P.<sup>2</sup>

\*wesleyparede@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos (LpH), PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Dept. Eng. Metalúrgica, CEFET/RJ, Angra dos Reis, RJ

### Resumo

Objetivou-se caracterizar baterias recarregáveis de íons lítio, utilizadas em veículos híbridos, vislumbrando a proposição de eventuais rotas processuais para o reuso dos seus componentes. Duas baterias (5,3 kg cada) foram desmontadas manualmente, obtendo-se as seguintes frações principais: plásticos (24%), alumínio metálico (6%), cobre metálico (10%), pós que recobriam catodo (28%) e anodo (15%), além de eletrólito e perdas no desmontamento (17%). As frações de plástico, alumínio e cobre (40%) podem ser reutilizadas diretamente. Análises dos pós (FRX, EDX, AA e DRX) revelaram uma mistura de fosfato de ferro contendo lítio supostamente dopado com ítrio ( $\text{Li}_x\text{FeYPO}_4$ ) no catodo, contendo (em m/m) 30,6% Fe, 14,6% P, 1,7% Li, 1,9% Al, 1,7% Mn, 0,5% F, além de elementos traços, e no anodo essencialmente carbono (> 90%), contendo (em m/m) 3,4% F, 2,7% Li e outros elementos traços.

**Palavras-Chave:** caracterização; bateria recarregável; veículos híbridos; lítio.

### Introdução

Desde 2010, um protótipo de ônibus elétrico híbrido a hidrogênio ( $\text{H}_2+2$ ) vem sendo desenvolvido no PEMM/COPPE/UFRJ que possui autonomia de 300 km, com uma carga completa das baterias elétricas. A bateria em questão é recarregável de íons lítio, formada por um polo catódico (positivo, composto por  $\text{LiFeYPO}_4$  sobre um coletor de corrente de alumínio) e um polo anódico (negativo, composto por carbono sobre um coletor de corrente de cobre). O objetivo do presente trabalho é quantificar os diversos componentes desta bateria, de modo a propor alternativas para a recuperação e reutilização dos elementos constituintes. Além da coleta, a reciclagem de baterias íons lítio é particularmente complicada em função da variedade de tipos de materiais e composições químicas que constituem cada eletrodo. De fato, os materiais ativos encontram-se sob a forma de pó, os coletores na forma de placas metálicas, o eletrodo é um solvente não aquoso em que lítio é solúvel, além da presença de plásticos de diferentes tipos, papel, etc. Tais componentes podem, ainda, variar com o fabricante, tipo e modelo de bateria. Como o estabelecimento de um processo de reciclagem de baterias depende do conhecimento da quantidade dos seus diversos componentes, é preciso separá-los e quantificá-los por tipo para proceder a operação.

### Materiais e métodos

Duas baterias de íons lítio (Winston Battery, mod. WB-LYP160AHA) foram desmontadas, uma no PEMM/UFRJ e outra no CEFET/RJ, em seguida

obtidas as frações principais das baterias conforme procedimento detalhado em Aranha et al. [1].

Para a caracterização química dos pós dos materiais ativos catódico e anódico, diferentes amostras foram analisadas por fluorescência de raios-X (Panalytical, AXIOS) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (Shimadzu, EDX-7000) para identificação das espécies presentes, difração de raios-X (Shimadzu, XRD-6000) para identificação das fases predominantes, seguida de análise por espectroscopia de absorção atômica (Shimadzu, AA6800) para quantificação das espécies identificadas, após solubilização das amostras em água régia. Amostras também foram submetidas a análises termogravimétrica (Leco, TGA-701) para obtenção da perda por calcinação.

### Resultados e discussão

Na Tabela 1 encontram-se reunidas as frações principais da bateria. Aproximadamente 40% da bateria pode ser encaminhada diretamente para reciclagem sem a necessidade de tratamento adicional, apenas lavagem para remoção do eletrólito líquido e remoção dos pós eventualmente aderidos às placas. Tais frações correspondem a 24% de plásticos, mais 16% de placas metálicas de alumínio e cobre puros isentas de pó. O material ativo sob a forma de pó removido das placas constitui a principal fração a ser recuperada em uma rota de tratamento, constituindo 43% em peso da bateria. É preciso que cada pó seja segregado pois possui composição química distinta. A diferença em peso da bateria original subtraída das frações de plástico, placas e pós corresponde a

17%. Como nesta fração estão incluídos itens como parafusos, conexões e arruelas (2-3%), tem-se que aproximadamente 14-15% refere-se ao eletrólito líquido que embebece os componentes internos da bateria, que não foi recuperado, mais eventuais perdas inerentes à operação de desmantelamento.

Tabela 1 - Principais frações da bateria estudada

Frações principais		Em massa (g)	Em porcentagem (%)
Plásticos	duro (carcaça)	955 ± 1	18
	flexível (invólucro)	327 ± 6	6
Placas	catodo (Al)	336 ± 6	6
	anodo (Cu)	516 ± 4	10
Pós	catodo (Al)	1493 ± 56	28
	anodo (Cu)	808 ± 98	15
Diferença		892 ± 134	17
TOTAL		5327 ± 14	100

Combinando os resultados de análises de fluorescência de raios-X (FRX), termogravimétricas (TGA) e absorção atômica (AA), conclui-se sobre a composição química dos pós:

- Pó do catodo: constituído predominantemente por fosfato de ferro, o que concorda com o fabricante. Também foram identificadas espécies minoritárias: Al (material da placa ao qual o pó estava aderido), Mn (impureza provavelmente associada ao fosfato de ferro e/ou óxido de estrutura lamelar  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  que atua conjuntamente com o fosfato de ferro como intercalador de íons lítio), Li (1,7% m/m) e F (proveniente do eletrólito – solução de hexafluorofosfato de lítio,  $\text{LiPF}_6$ ). Ainda, foram identificados traços de titânio, silício e cálcio. Não foi identificada a presença de ítrio, indicando que o teor desta espécie, se presente, encontra-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

- Pó do anodo: constituído predominantemente por carbono amorfo (queima a partir de 300°C) e grafite (queima a partir de 700-800°C, produzindo CO e CO<sub>2</sub>), o que concorda também com a especificação do fabricante, sendo confirmado pela análise DRX. Como espécies minoritárias foram identificadas: F (contaminação do eletrólito), Li (2,7% m/m), fosfato do pó catódico e do eletrólito, Si e Cu (aderência à placa de cobre), além de elementos traços.

A proporção percentual em massa Fe/P = 2,1 obtida evidencia uma proporção molar 1:1 no pó do catodo (razão dos pesos atômicos 55,8/31,0 = 1,8).

Como ocorre intercalação de lítio durante o carregamento e/ou descarregamento da bateria, a fase  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  também deve existir em proporções variadas de lítio a depender do carregamento da bateria. A presença de  $\text{FePO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$  é confirmada comparando-se análise DRX mostrada na Figura 1. Caso haja ítrio, a fase  $\text{Li}_x\text{FeYPO}_4$  também ocorre no pó catódico. A dopagem de ítrio ao material catódico aumenta a eficiência da bateria pois facilita a intercalação/desintercalação do lítio durante as operações de carregamento e/ou descarregamento da bateria. A presença de ítrio no material analisado, porém, não foi encontrada.

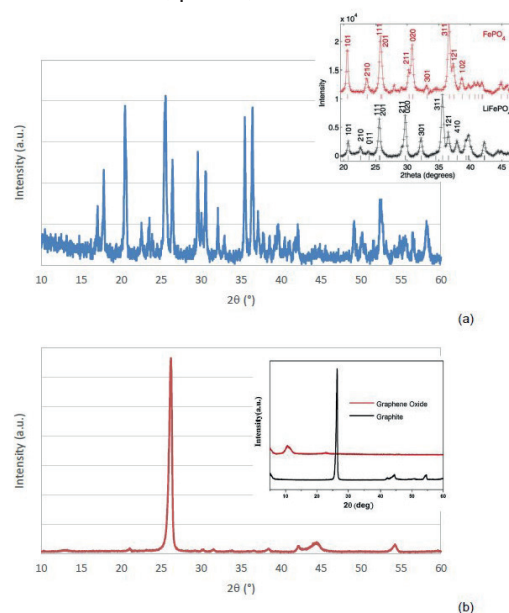


Figura 1 - Difratoograma DRX dos pós da bateria. (a) Pó catódico, no detalhe DRX das fases  $\text{FePO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$  [2]; (b) Pó anódico, no detalhe DRX da fase grafite [3]

#### Referências

- [1] Aranha, W.M., Barreiro, A.C.F.C., Resende, G.P.S., Mansur, M.B., Santos, P.F., Santos, E.P., Caracterização da bateria recarregável de lítio de veículos híbridos visando sua reciclagem. In: Anais XXVII Enc. Nac. Trat. Minérios e Metalurgia Extrativa, Belém, PA, Brasil, p.8, 2017.
- [2] Jones, J.L., Hung, J-T, Meng, Y.S. Intermittent X-ray diffraction study of kinetics of delithiation in nano-scale  $\text{LiFePO}_4$ . J Power Sources 2009; 189:702-705.
- [3] Karteri, I, Karatas, S, Al-Ghamdi, AA, Yakuphanoglu, F. The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators. Synthetic Metals 2014; 199:241-245.



## Cinética de Degradação do Resíduo do PVDF Termicamente Envelhecido pelo Método Osawa-Flynn-Wall

Juliana Santana da Costa<sup>1\*</sup>, Marysilvia Ferreira da Costa<sup>1</sup>

\**juliana.costa@poli.ufrj.br*, bolsista de IC do CNPQ

<sup>1</sup>Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Por ser um material versátil em termo de propriedades, o poli (fluoreto de vinilideno), ou PVDF, vem ganhando espaço em diversas áreas na indústria e uma aplicação em destaque é sua utilização na composição de camadas de dutos flexíveis. Por se tratar de um polímero de engenharia de alto valor agregado e com componentes químicos que podem apresentar toxicidade, seu reaproveitamento passa a ser uma opção de interesse. Então, neste presente trabalho busca-se analisar do ponto de vista das propriedades térmicas, através da avaliação da cinética de degradação do material, se a reciclagem é uma alternativa viável.

**Palavras-chave:** PVDF, Termogravimetria, Reciclagem, Cinética de Degradação.

### Introdução

O poli (fluoreto de vinilideno) é um polímero termoplástico de alta estabilidade termoquímica, dentre outras inúmeras propriedades atraentes para diversos ramos industriais. No processamento do PVDF para aplicação em dutos flexíveis da indústria petroquímica, há a produção de resíduo pós-industrial. Um destino economicamente e ambientalmente desejável para este resíduo seria a sua reciclagem.

Para uma primeira análise do comportamento térmico do PVDF reciclado, foram realizados ensaios de Termogravimetria (TGA) em amostras do polímero comercial (virgem) e do polímero reciclado, antes e após serem submetidos a um envelhecimento térmico por 30 dias, após seu processamento por extrusão.

A partir dos dados obtidos no TGA, uma análise da cinética de degradação do material foi realizada através do método de Osawa-Flynn-Wall. Ele é utilizado para obter um perfil do mecanismo de degradação de cada amostra, possibilitando a comparação entre eles, com o objetivo de confirmar a viabilidade do reaproveitamento do resíduo do PVDF

### Materiais e métodos

Foram utilizadas amostras de um copolímero de PVDF virgem e PVDF de 1ª geração (resíduo),

provenientes de fitas produzidas em uma extrusora. A partir das fitas foram cortados retângulos de 4cm x 3cm, que posteriormente foram cominuídos produzindo aproximadamente 100mg de PVDF virgem e PVDF de 1ª geração não envelhecidos.

As amostras termicamente envelhecidas seguiram a mesma rota de processamento, mas antes de serem cominuídas, foram mantidas em uma estufa com circulação de ar por 30 dias a 133°C.

As análises de TGA foram feitas a quatro taxas de aquecimento, 10, 15, 20 e 40°C/min, sob atmosfera de N<sub>2</sub> de acordo com a norma ASTM E1641-15, as taxas de aquecimento são mais altas pois as condições de operação do PVDF em dutos flexíveis são em altas temperaturas[1].

De acordo com o modelo de OFW, que é um modelo que considera que a degradação do material ocorra em uma única etapa. Foi definido um intervalo de nível de conversão,  $\alpha$ , entre 5% e 50%, e a partir dos valores da temperatura onde estes valores de  $\alpha$  eram alcançados, utilizou-se a equação 1 para relacionar estas temperaturas com as taxas de aquecimento.

$$\ln\beta = -1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \left(\ln\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331\right) \quad \text{Eq. 1}$$

onde:  $\beta$  = é a taxa de aquecimento,  $E_a$ = energia de ativação de degradação, R= constante dos gases e T= temperatura. A e g( $\alpha$ ) são constantes, que não serão utilizadas de acordo com a literatura.

Para obter o perfil do mecanismo de degradação foram plotados gráficos de  $\ln\beta$  vs  $1/T$ , para cada  $\alpha$  definido. Os gráficos devem formar retas, cujos coeficientes angulares serão o valor de  $E_a$ . Com esses valores é possível fazer um gráfico de  $E_a$  vs  $\alpha$ , que de acordo com o método de OFW deve gerar uma reta constante [2].

**Resultados e discussão**

Os gráficos de  $\ln\beta$  vs  $1/T$  das amostras do PVDF analisado, tanto o PVDF virgem quanto o resíduo, envelhecido e não envelhecido, só geraram retas para valores de  $\alpha$  a partir de 20%, indicando que a degradação do material analisado é constituída de um mecanismo complexo.

Os gráficos de  $E_a$  vs  $\alpha$  encontram-se ilustrados nas figuras 1, 2, 3 e 4:

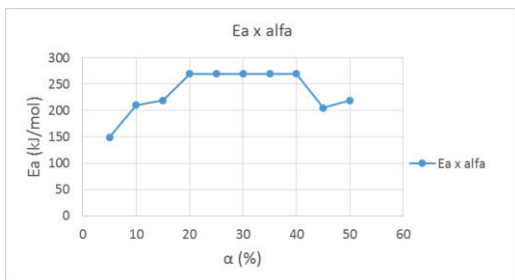


Figura 1 - E<sub>a</sub> x a 100%V não envelhecido

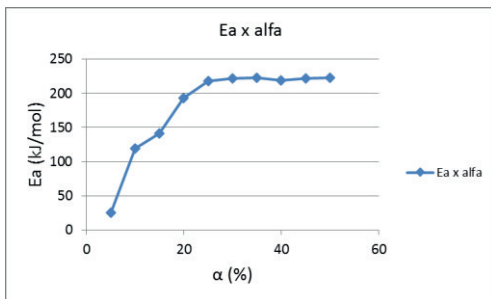


Figura 2 - E<sub>a</sub> x a 100%V com 30 dias de envelhecimento

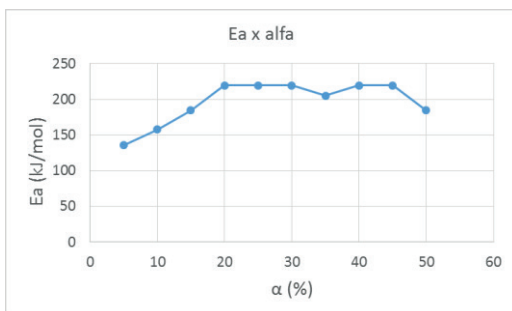


Figura 3 - E<sub>a</sub> x a 100%R não envelhecido

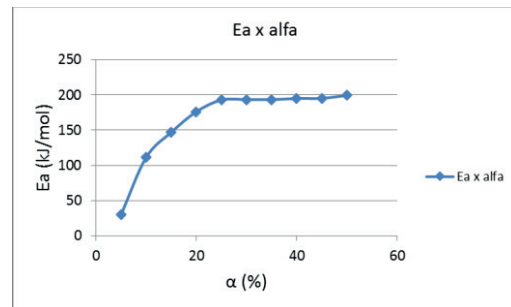


Figura 4 - E<sub>a</sub> x a 100%R com 30 dias de envelhecimento

De acordo com as imagens, o mecanismo de degradação é o mesmo ao comparar-se as amostras de PVDF virgem com as amostras do resíduo e  $E_a$  só se mantém constante a partir de  $\alpha=20\%$ , e seus valores decrescem para valores de  $\alpha$  pequenos.

**Conclusões**

É possível observar que o método de OFW não é o mais adequado para o material analisado, já que claramente o mecanismo de degradação é complexo, o que entra em desacordo com a premissa do método de que a degradação ocorre em uma etapa. É necessário um estudo mais detalhado para encontrar um método que se adeque ao mecanismo de degradação do material [2].

Observando-se os gráficos nota-se que o mecanismo de degradação é o mesmo nas amostras de PVDF virgem e do resíduo, o que torna-se um bom indicativo para a viabilidade do processo de reciclagem, mas é necessário que sejam feitas análises de outras propriedades do polímero. Também é possível atribuir a queda de  $E_a$  nas amostras envelhecidas a degradação dos outros componentes do copolímero.

**Referências**

[1] M.F. Herman, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2005.  
 [2] ASTM E1641-15, 2015

## Estudo da interação do hidrogênio na liga ZrNbMn para aplicação nuclear

Thais de Brito Pintor<sup>1\*</sup>, Rodrigo Vitorino da Silva<sup>1</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>.

\*[tbpintor@metalmat.ufrj.br](mailto:tbpintor@metalmat.ufrj.br)

<sup>1</sup>Laboratório Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

As ligas de zircônio são utilizadas na indústria nuclear devido suas boas propriedades, todavia elas estão sujeitas a formação de hidretos que fragilizam o material. Este trabalho tem como objetivo determinar a interação do hidrogênio com uma liga inédita de ZrNbMn. Para tal, foi realizado teste de permeação gasosa, espectroscopia de dessorção térmica (TDS) e microscopias. A permeação sugere que a liga forma uma camada de hidreto e o MEV confirma a existência dessa camada. A integração da curva de TDS permitiu determinar os parâmetros difusionais da liga, indicando que seu coeficiente de difusão de hidrogênio é semelhante ao das ligas utilizadas atualmente.

**Palavras-chave:** Indústria nuclear, Ligas ZrNbMn, Hidrogênio, Permeação gasosa, Espectroscopia de dessorção térmica.

### Introdução

Ligas de zircônio são utilizadas para a fabricação das varetas combustíveis de reatores nucleares devido as suas propriedades mecânicas, baixa capacidade de absorção de nêutrons e boa resistência à corrosão.

Os reatores brasileiros são do tipo PWR (*Pressure Water Reactor*) e operam a 320°C e 160 atm. Nessas condições, o hidrogênio oriundo da decomposição radiolítica da água pode ser absorvido pelo material formando hidreto de zircônio, fase deletéria para o componente [1]. Dependendo do processo de fabricação das varetas, os hidretos podem estar orientados na direção circunferencial ou na direção radial. Hidretos radiais limitam a vida em serviço da vareta combustível. Para aumentar o tempo de operação das varetas, é necessário desenvolver novas ligas que reduzam este efeito.

A interação do hidrogênio com a microestrutura pode ser analisada através de ensaios de permeação gasosa, técnica utilizada para determinar os parâmetros difusionais do hidrogênio no material [2], e espectroscopia de dessorção térmica (TDS), técnica utilizada para caracterizar os sítios aprisionadores de hidrogênio pela energia de ativação [3].

Neste contexto, esse trabalho visa propor a adição de Mn em uma liga a base de ZrNb para aplicação nuclear. A interação do hidrogênio com a microestrutura das amostras tratada termicamente e laminada a frio foi avaliada por meio do ensaio de permeação gasosa e TDS.

### Materiais e métodos

Foi utilizada uma composição química inédita de Zr<sub>0,8</sub>Nb<sub>0,2</sub>Mn. Os lingotes foram fundidos em forno elétrico a arco Bühler, modelo AM-VARIO 400 sob atmosfera inerte de argônio a 200 mbar e 150 A. A laminação ocorreu a temperatura ambiente no laminador FENN 150 – HARTFORD, CONN, HORSBURGH e SCOTT. Depois, foi realizado um tratamento térmico por 2 horas a 750°C em forno tubular. Gerando assim, duas composições: laminada a frio (LF) e tratada termicamente (TT).

O ensaio de permeação gasosa foi realizado a 320°C sob 10 bar de H<sub>2</sub> por 6 horas. As amostras foram hidrogenadas via gasosa por 48 horas em atmosfera de 10 bar de H<sub>2</sub> a 300°C. Em seguida, foi realizado o ensaio de TDS a temperatura de 300°C, temperatura de dessorção do hidrogênio difusional presente na literatura [1]. Para determinar qual elemento é dessorvido durante o ensaio, existe um espectrômetro de massa acoplado a este equipamento. Segundo as considerações de Kirchhimeim [4], é possível a partir da integração do pico obtido pelo TDS, gerar as curvas de difusão, regidas pelas leis de Fick:

$$J(l/2, t) = J(-l/2, t) = \frac{4C_{fi}D_f}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\pi^2(2n+1)^2F(t)}{l^2}\right] \quad \text{Eq.1}$$

O coeficiente de difusão foi determinado pela seguinte equação [5]:

$$D = 0.76 \frac{l^2}{\pi^2 t_b} \quad \text{Eq.2}$$

Onde:  $D$  = difusividade,  $l$  = espessura e  $t_b$  = tempo

**Resultados e discussão**

Os resultados do ensaio de permeação gasosa mostram que o hidrogênio não permeou através da amostra em todas as condições analisadas. Este comportamento foi observado para uma liga Zr1Nb em condições similares [6]. As imagens de MEV (Figura 1) mostram a formação de uma frente compacta de hidreto a partir da superfície de entrada de gás. Essa camada influencia fortemente a permeação do hidrogênio e atua como aprisionador, retardando sua difusão.

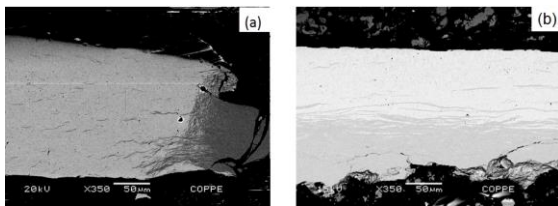


Figura 1 – MEV da liga ZrNbMn (a) tratada termicamente e (b) laminada a frio.

As análises de TDS mostram um pico principal de dessorção para todas as condições, como previsto na literatura [1]. O pico da amostra laminada a frio é maior, sugerindo maior dessorção de H (Figura 2).

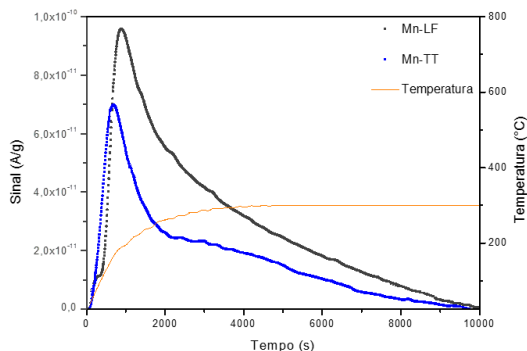


Figura 2 – Curvas de TDS da liga de ZrNbMn laminada a frio e tratada termicamente.

Para todas as condições estudadas, a difusividade encontrada foi da ordem de  $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , similar à outras ligas de zircônio presentes na literatura (Tabela 1).

Tabela 1 – Coeficientes de difusão do hidrogênio em ligas a base de ZrNb.

Material	Coef. Difusão (m <sup>2</sup> /s)	T (°C)	Referência
ZrNbMn LF	$1,3 \times 10^{-11}$	300	PT
ZrNbMn TT	$1,8 \times 10^{-11}$	300	PT
Zr <sub>2</sub> ,5Nb	$1,13 \times 10^{-10}$	300	[6]
Zr1Nb1Sn0,1Fe	$2,5 \times 10^{-13}$	300	[7]

Portanto, a utilização desta técnica para a construção de uma curva de J x T mostrou-se eficaz (Figura 3). Para a condição laminada a frio, o coeficiente de difusão é maior, pois a densidade de discordância nesse material é maior do que na condição tratado termicamente.

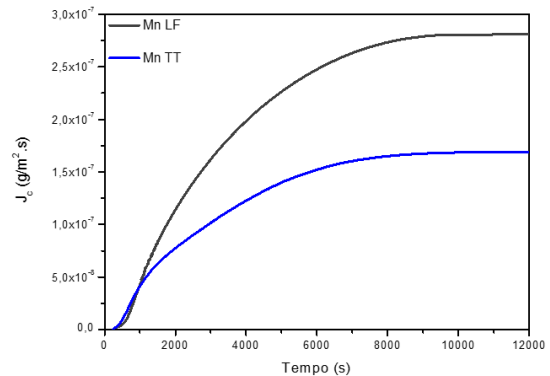


Figura 3 - Integral das curvas de TDS do ZrNbMn laminado a frio e tratado termicamente.

**Conclusões**

Através do ensaio de permeação gasosa não foi possível determinar o coeficiente de difusão da liga. As análises de MEV mostram a formação de uma camada compacta de hidretos que dificulta a permeação do H<sup>+</sup>. Os resultados de TDS mostram que todas as condições analisadas apresentam um pico principal de dessorção. Mas como a amostra LF possui maior densidade de discordâncias seu pico é maior. A curva obtida através da integração da curva do ensaio TDS permitiu obter os coeficientes de difusão que estão de acordo com a literatura. Logo, a utilização desta técnica se mostrou eficaz para obtenção de tal parâmetro. O próximo passo será repetir os ensaios para diferentes composições químicas desta mesma liga.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem ao laboratório TERMIC, ao Núcleo de Microscopia Eletrônica – COPPE/UFRJ e ao apoio financeiro do CNPQ, CAPES, FAPERJ e FINEP.

**Referências**

- [1] R. Ribeiro, C. Woyames, L. Almeida, D. Santos, J. Hy. Energy (2015) 40.
- [2] E.R. Lagreca., Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, 2009.
- [3] C.Hurley et. al., J. Hy. Energy (2015) 17145.
- [4] R. Kirchheim, Metal. and Mat. Trans. (2016) 672
- [5] N. BOES, H. ZOCHNER, J. of the Less-Common Metals (1976) 223.
- [6] K. Silva, Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, 2009.
- [7] T. Laursen, et. al. J. of Nuc. Mat. (1988) 49.

## Avaliação da integridade de nanobastões de $\text{TiO}_2$ de nanocompósitos $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ produzidos via moagem de alta energia

Anderson de Farias Pereira<sup>1\*</sup>, Dilson Santos Silva<sup>2</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

\*afpereira@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado (CNPq e FAPERJ)

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

<sup>2</sup>Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O hidreto de magnésio é bastante atraente para uso em tecnologias de armazenamento de hidrogênio em estado sólido, especialmente associado a aditivos com papel catalisador. O propósito deste trabalho é avaliar o efeito da energia de moagem na integridade de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com morfologia 1D na produção de nanocompósitos  $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$  via moagem reativa. Para isso, nanobastões de  $\text{TiO}_2$  foram misturados ao  $\text{MgH}_2$  a 100 rpm e 300 rpm. As análises de microscopia eletrônica de transmissão realizadas até o momento indicaram que o processo de moagem a 100 rpm não ocasionou variação significativa na distribuição de tamanho e razão de aspecto comparado ao aditivo puro.

**Palavras-chave:**  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , nanomateriais 1D, Armazenamento de Hidrogênio, MET

### Introdução

Hidretos metálicos são candidatos promissores para aplicação em tecnologias – móveis ou estacionárias – de armazenamento de hidrogênio por apresentarem alta densidade volumétrica de hidrogênio e a possibilidade de absorver e desorver o hidrogênio de forma reversível com pequenas variações na pressão [1]. Dentre estes, o hidreto de magnésio apresenta posição de destaque em razão de sua alta capacidade de armazenamento (7,6 %p  $\text{H}_2$ ) e baixa densidade (1,7  $\text{g/cm}^3$ ). No entanto, em razão da alta estabilidade do composto (que se decompõe apenas em temperaturas em torno de 300°C/400°C) e por este apresentar cinéticas de absorção e desorção significativamente lentas [2], sua utilização na maioria das aplicações de interesse se torna inviável.

Para contornar esta dificuldade, uma das estratégias adotadas é a produção de nanocompósitos de  $\text{MgH}_2$  com catalisadores via moagem reativa em moinhos de bolas planetários. Nesta linha, estudos anteriores sugerem que a adição de nanomateriais baseados em  $\text{TiO}_2$  com morfologia 1D promove aumento significativo das cinéticas de sorção do  $\text{MgH}_2$ , sendo superior, inclusive, ao efeito da adição de nanopartículas 0D [3,4].

A proposta deste trabalho é avaliar o efeito da energia de moagem na integridade das nanopartículas e seu desdobramento nas cinéticas de sorção do material, de forma a possibilitar melhor compreensão acerca dos efeitos da adição de nanomateriais com morfologia 1D nas propriedades de sorção do  $\text{MgH}_2$ .

### Materiais e métodos

Para esse estudo, nanobastões de  $\text{TiO}_2$  preparados a partir do tratamento térmico de nanotubos de titanato de hidrogênio foram utilizados como aditivos 1D do hidreto de magnésio (Sigma Aldrich, 99.4% de pureza). Os nanobastões de  $\text{TiO}_2$  (NR550) foram produzidos a partir do tratamento térmico de nanotubos de titanato de hidrogênio (sintetizados via rota hidrotérmica alcalina descrita em [5]) à temperatura de 550°C por 2 h, em que ocorre a conversão da estrutura de nanotubos de titanato em nanobastões de  $\text{TiO}_2$ -anatásio [6].

Para preparação dos compósitos foi utilizada a mesma rota de processamento utilizada em [3,4], que consistiu na moagem do hidreto de magnésio sob atmosfera de 2 bar de hidrogênio em moinho planetário de bolas por 24 h a 300 rpm e, em seguida, adição do catalisador na quantidade de



5% em peso em segunda etapa de moagem durante 20 minutos a 300 e 100 rpm.

Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em campo escuro foi utilizada para analisar as distribuições de tamanho e de razão de aspecto dos aditivos *in natura* e após mistura com o hidreto (antes e após o processo de moagem, respectivamente). Imagens em campo escuro foram produzidas a partir do posicionamento da abertura da objetiva em diferentes regiões do anel de difração correspondente aos planos da família {101} do TiO<sub>2</sub>-anatásio.

A análise das imagens consistiu de uma rotina de processamento automatizada utilizando software ImageJ.

### Resultados e discussão

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NR-550 *in natura* em campos claro (a) e escuro (b-d) são apresentadas na Figura 1, em que é possível observar que a amostra consiste em uma mistura de nanobastões e nanopartículas (ambas, no entanto, da fase TiO<sub>2</sub>-anatásio).

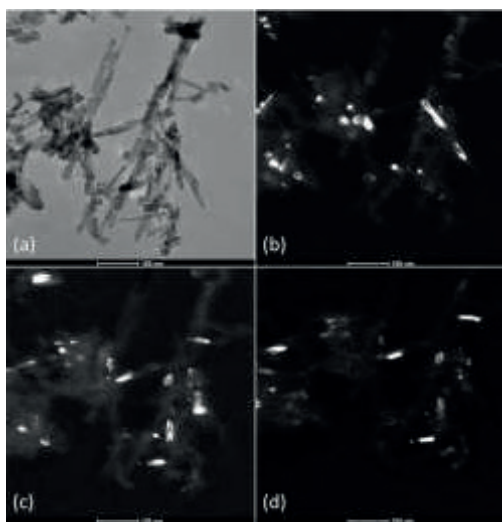


Figura 1 - Imagens MET da amostra NR-550 em campo claro (a) e campo escuro (b-d). Estas geradas pela seleção de diferentes regiões do anel de difração correspondente ao plano (101) do TiO<sub>2</sub>-anatásio.

As distribuições de tamanho e de razão de aspecto para a amostra NR-550 mostraram que os nanobastões apresentam comprimento variando de 6,4 a 190,7 nm com tamanho médio em torno de 35 nm, largura variando de 3,5 a 37,9 nm com

tamanho médio em torno de 13,7 nm e razão de aspecto de 1 até 19,2 com valor médio em torno de 2,7. Valores próximos foram encontrados para a amostra moída a 100 rpm (MgH<sub>2</sub>+NR-550/100rpm), indicando pouca ou nenhuma variação no tamanho e formato de partículas após o processo de moagem em baixa energia.

### Conclusões

A metodologia de aquisição de imagens MET em campo escuro apresentada, bem como a rotina de tratamento de imagens, foram eficazes na identificação das partículas de TiO<sub>2</sub> tanto pura (em meio a aglomerados) como misturadas ao hidreto.

A partir dos resultados apresentados, foi observado que o processo de moagem foi eficiente na distribuição das nanopartículas em meio à matriz de hidreto e nenhuma diferença significativa foi observada com relação ao tamanho e morfologia das partículas após moagem a 100 rpm. A condição de mais alta energia ainda necessita ser analisada. Como etapa futura do trabalho, serão realizados ensaios de cinética das amostras para avaliar o efeito da energia de moagem nas cinéticas de sorção de H<sub>2</sub> dos nanocompósitos MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

### Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq, FAPERJ, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] Reilly, J. J., Z. F. Phys. Chem. N. F. 117 (1979) 155.
- [2] Wagemans, R. W. P.; Lenthe, J. H. Van; et al. J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 16675.
- [3] Jardim, P. M.; Da Conceição, M. O. T. et al. Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 17110.
- [4] Pereira, A. F. Estudo do uso de nanomateriais a base de óxido de titânio como catalisadores na absorção e dessorção de hidrogênio do MgH<sub>2</sub>, Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2016.
- [5] Morgado, E.; de Abreu, M. A. S. et al. Solid State Sci. 8 (2006) 888.
- [6] de Abreu, M. A. S.; Morgado, E.; Jardim, P. M.; Marinkovic, B. A. Cent. Eur. J. Chem. 10 (2012) 1183.



## Viabilização da utilização de poli(fluoreto de vinilideno) como filamento para impressão 3D FDM

Ivan de Sousa dos Santos Silveira<sup>1\*</sup>, Marysilvia Ferreira da Costa<sup>1</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>2</sup>  
 \*ivannavi@poli.ufrj.br, aluno de projeto de graduação do Departamento de Engenharia de Materiais – Escola Politécnica – UFRJ

<sup>1</sup>LPCM, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Neste trabalho é discutida e testada a utilização de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) como matéria-prima para produção de filamentos de impressão 3D via FDM (Fused Deposition Modeling). A viabilidade foi verificada através de experimentos de extrusão (para fabricação do filamento) e de impressão 3D (para a fabricação de uma peça) variando parâmetros dos dois processos. A extrusão dos pellets de PVDF produziu um filamento de diâmetro próximo de 1,7 mm que, após a impressão 3D, deu origem a uma peça estanque e com forma de paralelepípedo com medidas 1 cm por 1 cm por 3 mm. Os resultados obtidos são discutidos e é verificada a possibilidade da proposição inicial.

**Palavras-chave:** PVDF, Reciclagem, Impressão 3D, FDM.

### Introdução

O PVDF é um polímero de engenharia bastante utilizado na indústria de óleo e gás como barreira de pressão em dutos flexíveis de transporte de petróleo.<sup>[1]</sup>

O seu processamento gera grandes quantidades de rebarbas, compostas principalmente por sobras de material extrudado. As rebarbas (matriz de reciclagem) não podem ser diretamente reprocessadas pois isso reduziria o fator de segurança da peça final, além do custo de reciclagem de polímeros de engenharia ser bastante elevado (alta relação custo/densidade).<sup>[2]</sup>

Nesse trabalho, embora não seja utilizada a matriz de reciclagem como precursora do filamento, utilizou-se a matriz virgem de PVDF, ponto de partida para se avaliar a viabilidade de uma possível reutilização da matriz reciclada do polímero.

Foi testada a utilização de PVDF como um material para filamento de impressão 3D - método de manufatura aditiva que vem ganhando destaque e importância devido a sua praticidade e versatilidade.<sup>[3]</sup>

Há, ao mesmo tempo, uma proposta de desenvolvimento de metodologia de impressão 3D para PVDF, que quase não existe na literatura, somente em trabalhos recentes<sup>[4,5,6]</sup>, visando a obtenção de peças para aplicações de engenharia.

### Materiais e métodos

Fabricação do filamento: Pellets de PVDF virgem (grau de linha flexível), fornecidos pela empresa Flexcel (especializada na reciclagem de polímeros de engenharia), foram colocados em uma estufa por 2 horas à 90°C para secagem. O material foi levado à extrusora de bancada modelo AX 16:26 (filamento) da AX Plásticos para fabricação do filamento com espessura de 1.7 mm. As condições de extrusão foram as seguintes:

Tabela 1 – Condições do processo de extrusão.

Rotações do Fuso / Puxador	35 RPM – 35 Hz
Diâmetro da matriz	1,7 mm
Zonas de Aquecimento	190°C – 215°C – 230°C
Temperatura do Banho de Resfriamento	25°C

Depois de prontos os filamentos foram armazenados em dessecadores Arsec DCV040 até utilização.

Processo de impressão 3D: Uma peça de 1 cm x 1 cm x 3 mm foi modelada no software FreeCAD em formato .STL e depois fatiada no software Slic3r, com auxílio do software RepetierHost, para gerar o arquivo .GCODE.

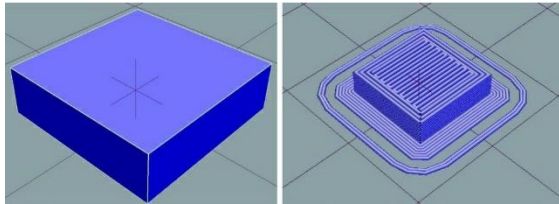


Figura 1 – Peça modelada em 3D via CAD e fatiada via Slic3r.

A impressão foi realizada na impressora 3D Cloner ST da 3D Cloner, com uso de leito aquecido, saia (skirt) e aba (brim). Várias tentativas foram feitas para descobrir as melhores condições de impressão. As que melhor funcionaram estão apresentadas abaixo:

Tabela 2 – Condições otimizadas de impressão 3D.

Diâmetro médio do filamento	1,5 mm
Fator de extrusão	1,1
Temperaturas do bico e da mesa de impressão	260°C / 100°C
Densidade média do PVDF	1,77 g/cm <sup>3</sup>
Velocidades de impressão	2 mm/s
Padrões de preenchimento	Linear ( <i>Rectilinear</i> ) à 100% e 0°
Altura da 1ª camada / Subsequentes	0,18 mm / 0,28 mm

Para melhor adesão à mesa foi utilizada a fita crepe adesiva ObraUV da DobleA com a parte adesiva virada para o bico de impressão.

### Resultados e discussão

O filamento de PVDF foi fabricado através do processo de extrusão. Uma dificuldade encontrada foi obtenção de diâmetro uniforme do filamento entre 1,6 e 1,8 mm. Foi verificado que a velocidade do puxador deve ser um pouco superior à velocidade do fuso, visto que o PVDF expande quando extrusado. Outro problema encontrado foi a baixa aderência à mesa de impressão e entre camadas e dificuldade na uniformidade do diâmetro do filamento. A solução encontrada foi o uso de fita adesiva (com o adesivo virado para o filamento) e uma menor altura de camadas (0,18 mm para a primeira camada e 0,28 mm para as subsequentes) forçando o polímero a aderir nele mesmo e fazendo com que o bico de impressão executasse a função de bico de solda.

Após otimização das condições de processo, foi obtida uma peça como mostrado na Figura 3.

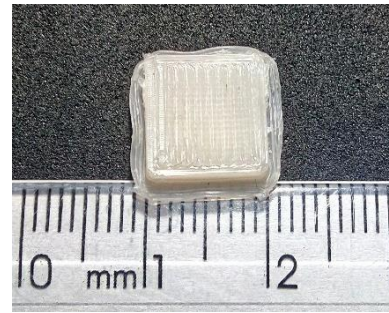


Figura 3 – Peça de PVDF Impressa em 3D.

A peça final possui dimensões 1 cm x 1 cm x 3 mm, ou seja, iguais às dimensões do modelo computacional.

### Conclusões

Foi demonstrada a viabilidade do uso da técnica FDM para impressão 3D FDM de peças de poli(fluoreto de vinilideno).

### Agradecimentos

Agradecimentos às Profas. Marysilvia Costa e Rossana Thiré, ao Prof. Ricardo Michel, à minha família e à minha namorada Thalyta Mitsue.

### Referências

- [1] Solef® PVDF. High-performance semi-crystalline fluoropolymers. Disponível em: <http://bit.ly/2wuJdv0>. Acesso em 01/09/2017.
- [2] NATARELLI, C. V. L. Reinscrição de PVDF Proveniente de Reciclagem Primária na Indústria. p.11. Disponível em <http://bit.ly/2eqBh5y>. Acesso em 21/08/2017.
- [3] LOURAL, C. Um panorama de novas tecnologias e seus impactos na indústria. p.18. Campinas: Unicamp/IE/NEIT, 2014. Mimeo. Disponível em: <http://bit.ly/2gq8aQv>. Acesso em 28/08/2017.
- [4] Hoejin Kim. Integrated 3D printing and corona poling process of PVDF piezoelectric films for pressure sensor application. Disponível em <http://bit.ly/2wutNGX>. Acesso em 01/09/2017.
- [5] Suaste-Gómez (2016). Developing an Ear Prosthesis Fabricated in Polyvinylidene Fluoride by a 3D Printer. *Sensors* (Basel, Switzerland), 16(3), 332. <http://doi.org/10.3390/s16030332>. 01/09/2017.
- [6] Hoejin Kim. 3D Printing of BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Composites with Electric In Situ Poling for Pressure Sensor Applications. Disponível em <http://rdcu.be/vvgB/>.

## Avaliação de Sistemas nano-TiO<sub>2</sub>/ibuprofeno para Liberação de Fármaco

Taís Pereira de Lemos<sup>1\*</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>2</sup>

\*tlemos@metalmat.ufrj.br, aluna de Mestrado

<sup>1</sup>Laboratório de Biopolímeros, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O dióxido de titânio – TiO<sub>2</sub> é considerado um material biocompatível e, junto do ibuprofeno, um fármaco de ação rápida no alívio de dores, foi produzido um sistema de liberação de fármaco. A impregnação do ibuprofeno em três diferentes nanopartículas baseadas em TiO<sub>2</sub> foi avaliada e quantificada. A liberação de ibuprofeno em soro fisiológico a partir dessas nanopartículas foi rápida, mas não foi completa. As técnicas utilizadas para caracterização desses sistemas foram TGA, DRX, FTIR e BET. Verificou-se que pode ter ocorrido interação do fármaco com as nanopartículas tanto física quanto química, mas a presença do fármaco não alterou a cristalinidade das nanopartículas.

**Palavras-chave:** TiO<sub>2</sub>, ibuprofeno, nanopartículas, sistema de liberação de fármaco.

### Introdução

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos compostos mais estudados em ciência dos materiais devido ao seu baixo custo, atoxicidade, por ser ambientalmente favorável e apresentar biocompatibilidade excepcional e ótimas propriedades iônicas e eletrônicas [1]. A inserção desse material na nanotecnologia mostrou a possibilidade do seu uso em sistemas de liberação de fármacos [2]. É possível obter diferentes morfologias das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, dentre elas a rota hidrotérmica alcalina para a obtenção de nanotubos de trititanatos e o tratamento térmico destes para a obtenção de nanobastões [3, 4]. Na presença de radiação UV, reações fotocatalíticas são induzidas na superfície desse óxido gerando pares elétron-buraco que, quando em contato com matéria orgânica, agem como bactericidas [5]. O ibuprofeno é, atualmente, uma das drogas mais utilizadas no alívio de dores, juntamente com a aspirina e o paracetamol. Ele é utilizado como um analgésico isento de prescrição e tem ação anti-inflamatória não-esteroidal e antipirética [6]. Análises clínicas mostraram que esse fármaco apresenta boa eficácia mesmo em doses pequenas (<1.200mg/dia), sendo a dose recomendada de até 2.400mg/dia [7]. O objetivo deste trabalho foi avaliar e quantificar a impregnação de três diferentes nanopartículas baseadas em TiO<sub>2</sub>

com ibuprofeno e avaliar a liberação de ibuprofeno em soro fisiológico.

### Materiais e métodos

Os materiais utilizados foram ibuprofeno comercial e três diferentes nanopartículas, óxido de titânio comercial (P25), nanotubos de trititanato obtidos por rota hidrotérmica alcalina (TTNT) e nanobastões obtidos por tratamento térmico a 550°C (TTNT550). As nanopartículas foram impregnadas a partir de soluções alcoólicas de ibuprofeno, por agitação manual, na proporção de 3:1 óxido/fármaco. A liberação do ibuprofeno foi feita em soro fisiológico e este foi analisado em um espectrômetro de luz UV/VIS. As nanopartículas foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA) com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de 800°C, por Difração de Raios-X (DRX) com varredura contínua de 5 a 70°, passo de 0,02° e velocidade de 2°/min, ambas as análises com atmosfera de nitrogênio, por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com acessório de reflectância total atenuada (ATR) e varredura de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup> e por análise de área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) em atmosfera de nitrogênio.

**Resultados e discussão**

A análise do soro fisiológico resultou no perfil de liberação descrito na Figura 1 abaixo. É possível observar que há uma liberação rápida do fármaco com 5 minutos de imersão das nanopartículas impregnadas.

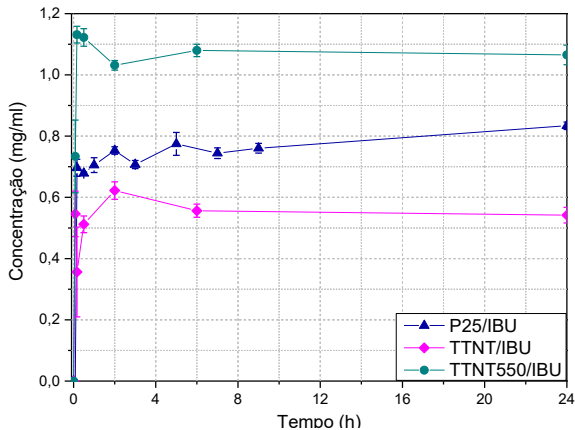


Figura 1 - Padrão de liberação de ibuprofeno para cada nanopartícula.

A impregnação das nanopartículas pôde ser quantificada através das análises de TGA. Foram observadas três quedas referentes à essa impregnação, sendo a primeira referente ao ibuprofeno adsorvido na superfície das nanopartículas e a segunda e terceira quedas referentes a alguma forma de ligação química entre o fármaco e as nanopartículas. A Tabela 1 mostra como a porcentagem de impregnação e liberação difere para cada nanopartícula e a Tabela 2 exemplifica essa impregnação antes (s) e depois (f) da liberação do fármaco em soro fisiológico. É possível observar que a liberação do ibuprofeno é decorrente da liberação da parte adsorvida (1ª queda) já que as outras quedas se mantêm constantes.

Tabela 1 - Estimativa dos valores de impregnação e liberação de cada nanopartícula impregnada.

	P25/IBU	TTNT/IBU	TTNT550/IBU
Total impregnado	21,25%	19%	17%
Total liberado	2,3%	5%	6,5%

Tabela 2 - Impregnação dos nanobastões (TTNT550) com ibuprofeno antes (s) e após (f) a liberação do fármaco em soro fisiológico.

Perda de massa (%)	TTNT550/IBU (s)	TTNT550/IBU (f)
1ª queda	11%	4,5%
2ª queda	2%	2,5%
3ª queda	4%	4%

**Conclusões**

Cada nanopartícula interagiu de uma forma diferente com o ibuprofeno. Pode-se dizer que a interação mais forte ocorreu entre os nanotubos (TTNT) e o fármaco, já que foi o sistema que apresentou a menor liberação. A maior impregnação foi vista no P25, mas a maior liberação foi obtida no sistema com nanotubos (TTNT550). A presença do ibuprofeno aumentou a estabilidade térmica do P25 e do TTNT550, mas prejudicou a estabilidade térmica do TTNT. A cristalinidade das nanopartículas não foi prejudicada com a presença do fármaco. Em todos os casos houve uma liberação rápida, em até 10 minutos, mas a mesma não foi total. Os resultados indicam que as nanopartículas são potenciais carreadoras de ibuprofeno e a rápida liberação do fármaco é de uma grande vantagem, visto que o uso de analgésicos visa o alívio rápido de dores.

**Referências**

- [1] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 2904.
- [2] H. Jia, L.L. Kerr, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (2015) 41570.
- [3] E. Morgado Jr., et al., *Solid State Sciences*, 8 (2006) 888.
- [4] M.A.S. de Abreu, E. Morgado Jr., P.M. Jardim, B.A. Marinkovic, *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (2012) 1183.
- [5] A. L. Giraldo-Aguirre et al., *J Photochem Photobiol A Chem* 311 (2015), 1-15.
- [6] K.D. Rainsford, *Inflammopharmacology*, 17 (2009) 275.
- [7] K.D. Rainsford, *Ibuprofen: Pharmacology, Therapeutics and Side Effects*. 1 ed., Springer Basel, 2012.

## Preparação de Sementes de Jarina (*Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav.) para Tratamento a Plasma Frio

Yuri Ferreira da Silva<sup>1\*</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

\*yurifds@gmail.com, bolsista de mestrado do CNPq

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

### Resumo

A palmeira *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav., conhecida como Jarina, tem suas sementes utilizadas para a produção de artesanatos de interesse tanto nacional quanto internacional devido à sua semelhança com o marfim animal, apesar de apresentar propriedades mecânicas inferiores. Compostas principalmente por mananas lineares, polissacarídeos componentes das hemiceluloses, estas sementes apresentam durabilidade reduzida devido à ação de agentes patogênicos como fungos e insetos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é promover maior durabilidade às sementes por meio da exposição ao plasma frio. Nesta etapa preliminar, foi realizada uma preparação e caracterização da superfície do material, comprovando sua porosidade em diferentes escalas e um ângulo de contato em água de  $83\pm 3^\circ$ , caracterizando um comportamento hidrofóbico.

**Palavras-chave:** jarina, marfim vegetal, agentes patogênicos, plasma frio.

### Introdução

As sementes da palmeira *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav., conhecida popularmente como Jarina, são usadas como matéria-prima para a produção de artesanato na forma de botões, ornamentos, estatuetas e biojoias que atendem tanto ao mercado interno quanto ao internacional. Estes produtos são produzidos em comunidades do interior da Amazônia e microempresas que os exportam para países como Itália, Espanha, Estados Unidos e Alemanha. As sementes, após polimento, apresentam uma superfície branca, lisa e brilhosa que as tornou conhecidas como o “marfim vegetal”, devido à aparência similar ao marfim animal, conforme ilustrado pela Figura 1-b. [1-4].



Figura 1 – Semente de Jarina como adquirida (a), seção transversal da semente após corte e polimento (b).

Apesar da aparência similar, suas propriedades mecânicas são inferiores às do marfim animal, assemelhando-se ao polímero celuloide. Sua estrutura é porosa, formada por uma rede de

túbulos que se arranjam formando anéis concêntricos, resultando em uma densidade de  $1,2 \text{ g/cm}^3$  [5]. Quanto à sua composição química, estas são compostas de forma majoritária por mananas lineares, polissacarídeos que compõem estruturas de hemicelulose [1].

Apesar da combinação de propriedades que permite a fabricação de peças de interesse internacional, estas sementes apresentam durabilidade reduzida devido à ação de fungos e insetos, que podem estar presentes desde a colheita até o armazenamento [2,3]. Estes agentes patogênicos podem ser desativados por meio da exposição ao plasma frio, evitando o uso de materiais tóxicos como querosene e fungicidas [3,6]. Sendo assim, o objetivo deste trabalho de mestrado é promover maior durabilidade às sementes de Jarina por meio do tratamento de superfície com plasma frio para controlar a ação de agentes patogênicos.

Nesta etapa serão apresentados resultados referentes à preparação e caracterização inicial das sementes para a definição dos procedimentos que serão realizados no trabalho de mestrado.

### Materiais e métodos

As sementes foram adquiridas no Mercado Municipal Adolpho Lisboa (Manaus, AM) e, para a caracterização de sua superfície, tiveram a casca



removida usando uma lixa d'água 80. Em seguida, foram polidas usando uma lixa d'água 1200 e cortadas transversalmente usando uma cortadora metalográfica Arotec com disco de corte 30A24, obtendo a superfície ilustrada na Figura 1-b.

Esta superfície foi polida novamente e analisada por meio de microscopia óptica (Leica DMRM, 50x), microscopia de força atômica (JPK Nanowizard, contato intermitente, 160 kHz, 7.4 N/m) e ângulo de contato em água (Ramé-Hart, 500-F1, 30 medidas, 0.2 s).

## Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta uma das imagens obtida por microscopia óptica. Além das linhas referentes à direção do polimento, é possível observar a presença de cavidades com formato alongado semelhantes aos túbulos primários com dimensões submilimétricas descritos na literatura [5], comprovando a porosidade do material.

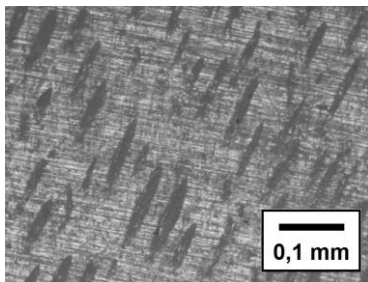


Figura 2 – Microscopia óptica com aumento de 50x.

A topografia da amostra examinada por microscopia de força atômica, apresentada na Figura 3, mostra que além das cavidades primárias observadas anteriormente, cavidades menores encontram-se na superfície, provavelmente associadas aos túbulos secundários [5] presentes na estrutura, mostrando que as sementes apresentam porosidade em diferentes escalas.

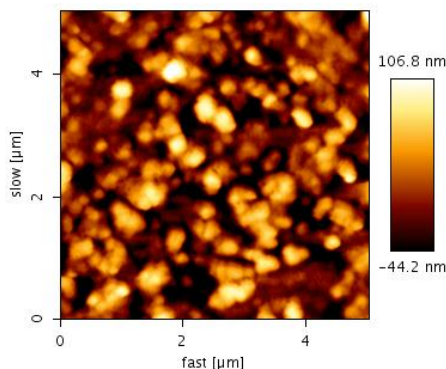


Figura 3 – Topografia da amostra por microscopia de força atômica (AFM) em área de 5x5 µm.

As medidas de ângulo de contato em água, realizadas em triplicata, resultaram em um ângulo de contato médio de  $83\pm 3^\circ$ , caracterizando uma superfície hidrofóbica, ao contrário do esperado segundo a literatura [1], devido à presença de grupos hidroxila presentes na hemicelulose, por exemplo. Assim, faz-se necessária uma caracterização química da superfície do material para determinar os grupos funcionais que determinam sua hidrofobicidade.



Figura 4 – Medida de ângulo de contato em água.

## Conclusões

As sementes de jarina apresentam porosidade em diferentes escalas devido à estrutura formada por túbulos primários e secundários. Por outro lado, sua superfície apresenta um comportamento hidrofóbico. Sendo assim, as próximas etapas de caracterização envolverão a caracterização química do material e de sua superfície além da exposição a agentes patogênicos e o efeito do tratamento de plasma sobre a durabilidade do material.

## Agradecimentos

Agradecemos ao apoio financeiro fornecido pelo CNPq e à UFRJ pela infraestrutura dos Laboratórios de Preparação Metalográfica, Microscopia Óptica e Engenharia de Superfícies, vinculados ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE-UFRJ).

## Referências

- [1] F. M. O. Caiza, Escola Politécnica Nacional, Quito (2017).
- [2] M. L. Costa, S. F. S. Rodrigues, H. Hohn, H. Pöllmann, Hallesches Jahrb. Geowiss. 34 (2012).
- [3] A. A. A. Felix, Universidade de Brasília, Brasília (2007).
- [4] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Centro de Pesquisa Agroflorestal de Rondônia, Porto Velho (2005).
- [5] Y. Chu, M. A. Meyers, B. Wang, W. Yang, J.Y. Jung, C. F. M. Coimbra, Sci. Rep. 5 (2015) 14387.
- [6] V. Scholtz, J. Pazlarová, H. Sousková, J. Khun, J. Julák, Biotechnol. Adv. 33 (2015) 6.



## Caracterização microestrutural dos corpos de prova de fluência rompidos em diferentes tempos de ensaio

Vitória Mattos Ferreira<sup>1\*</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>, Fábio dos Santos Queiroz<sup>1</sup>

\*vitoriamattos@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Os aços do tipo HP40 são utilizados na fabricação de tubos de reforma por serem resistentes a altas temperaturas. Esses aços são modificados ao Nb e podem apresentar microligantes, sendo o mais usual o Ti. O presente trabalho analisou doze amostras de aço HP40 provenientes de quatro tubos de reforma, com e sem micro adição de Ti, submetidas a ensaios de fluência. Após a ruptura, as amostras foram analisadas por meio de microscopia ótica e as modificações na microestrutura foram observadas e avaliadas.

**Palavras-chave:** tubo de reforma, aço HP, ensaio de fluência, envelhecimento.

### Introdução

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, amplamente utilizado na indústria petroquímica, produz gás de síntese (rico em hidrogênio) para posterior utilização na produção de fertilizantes e no refino de petróleo. A reação global que rege tal processo é de caráter fortemente endotérmico e, por isso, é facilitada quando ocorre no interior de fornos, dentro de tubos que são submetidos à elevadas temperaturas. Além disso, são fabricados para operarem em torno de 100.000 horas, sob temperaturas de aproximadamente 900°C e pressão interna entre 1 e 5 MPa [1]. Os aços fundidos por centrifugação do tipo HP40 [25Cr; 35Ni; 0,4C] modificados ao Nb com ou sem microadição de Ti são atualmente utilizados pois possuem boas propriedades em fluência. Ensaios acelerados de fluência são utilizados para dar suporte aos procedimentos de previsão da vida remanescente de tubos em operação. Assim, o trabalho tem por objetivo avaliar a microestrutura de corpos de prova de aço HPNb e HPNbTi submetidos a ensaios de fluência com diferentes tempos de ruptura.

### Materiais e métodos

As amostras foram retiradas de quatro tubos cujo as composições químicas estão apresentadas na Tabela 1. Observa-se que os tubos 3 e 4 contam com a micro adição de Ti enquanto o tubo 1 é o único que apresenta presença de Zr em sua composição química. Os tubos 1, 2 e 3 são

provenientes de fornos de reforma do tipo queima no teto e operaram por 107.000, 135.000 e 90.000 horas, respectivamente. O tubo 4 é proveniente de um forno do tipo queima lateral e não se dispõe de informações sobre duração do ciclo de operação. As amostras foram submetidas a ensaios de fluência. A análise foi feita por microscopia ótica (MO) para obter características relevantes sobre a microestrutura final. As amostras partiram do estado de envelhecimento I, como fundido, segundo o critério proposto por QUEIROZ, F.S. [2].

Tabela 1 – Composição química dos tubos de reforma.  
(% em peso)

Tubo	Ni	Cr	C	Nb	Si	Ti	Zr
1	34,0	26,1	0,44	0,92	1,34	-	0,02
2	34,3	26,1	0,52	1,26	1,89	-	-
3	35,0	25,5	0,54	1,13	1,60	0,08	-
4	34,5	25,9	0,42	1,16	1,07	0,05	-

### Resultados e discussão

A Tabela 2 apresenta informações dos ensaios de fluência realizados. As amostras provenientes do tubo 1 alcançaram os maiores tempos de ruptura. Além disso, o tempo de ruptura previsto para a amostra 1C (aproximadamente 4000 horas) foi significativamente inferior ao que foi obtido experimentalmente. As amostras dos tubos 2 e 3, sem e com Ti, respectivamente, apresentam menor resistência à fluência e isso pode ter relação com maior teor de C e de Si em suas composições químicas.

Tabela 2 - Dados obtidos pelo ensaio de fluência.

Tubos	Amostra	Tensão (MPa)	Tempo de ruptura (h)
1	1A	45	329
	1B	38	1125
	1C	31	9125
2	2A	40	587
	2B	38	662
	2C	33	980
3	3A	45	241
	3B	38	681
	3C	33	1792
	3D	28	2942
4	4A	45	261
	4B	38	1282
	4C	31	3386

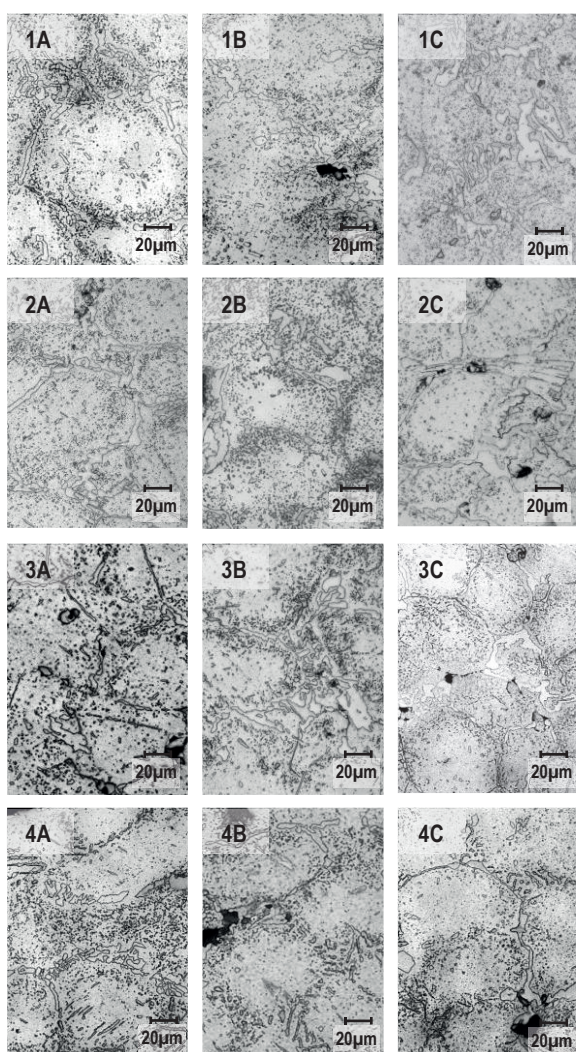


Figura 1 – Micrografias dos corpos de prova de fluência obtidos por microscopia ótica.

As amostras 1A, 2A, 2B, 3A, 3B e 4A, com tempos de ruptura mais curtos, estão no estado de envelhecimento IV. Já as amostras com tempos de ruptura mais longos, como 1C, 2C, 3C, 4B e 4C, estão entre os estados de envelhecimento IV e V. Vazios de fluência foram observados em todas as

amostras analisadas, porém, os tubos 2 e 4 contaram com grande quantidade de vazios alinhados. A Figura 2 apresenta micrografias das amostras 1A e 1B na seção útil próxima a região de fratura. Nota-se a presença de grãos deformados na amostra 1A enquanto que os da amostra 1B sofreram pouca deformação. Desta forma, pode-se concluir que menores tempos de ruptura podem estar relacionados com mecanismos de fluência onde predominam os mecanismos de movimentação de discordâncias, o que pode não representar as condições de carregamento durante a operação.

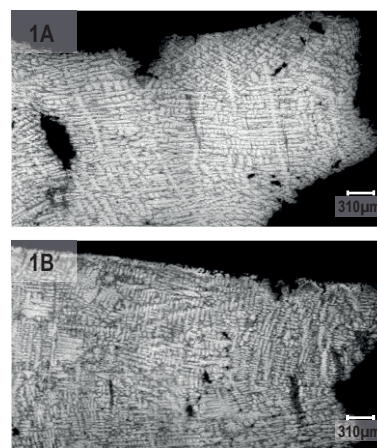


Figura 2 – Seção útil das amostras 1A e 1B.

## Conclusões

As amostras com tempos de ruptura mais curtos estão aproximadamente no estado de envelhecimento IV e amostras com tempos de ruptura mais longos estão entre os estados IV e V. Foram observados vazios interdendríticos em todas as amostras. Por fim, apenas tempos de ruptura acima da ordem de grandeza de 1000 horas são mais representativos para analisar os efeitos dos mecanismos de fluência.

## Referências

- [1] DA SILVEIRA, T.L.; LE MAY, I. Reformer Furnaces: Materials, Damage Mechanisms and Assessment. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v.31, n.2, p.99-119, 2006.
- [2] QUEIROZ, F.S., Caracterização microestrutural em função da temperatura de serviço de tubos de aços hp-modificados ao Nb e Ti envelhecidos em fornos de reforma a vapor, Dissertação de Mestrado, 2017.

## Avaliação da Morfologia de Arcabouços Porosos Fabricados por Estereolitografia

Bernardo Vieira Magaldi<sup>1\*</sup>, Anna Carla Monteiro de Araujo<sup>2</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

\**bernardomagaldi@poli.ufrj.br*, bolsista de IC do CNPq

<sup>1</sup>PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>2</sup>PEM - Programa de Engenharia Mecânica/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

### Resumo

Os arcabouços são biomateriais com estruturas 3D porosas utilizados para engenharia tecidual. Suas propriedades físicas, químicas e biológicas dependem fortemente do seu processo de fabricação. A Manufatura Aditiva (MA) é um processo de fabricação para produção em série de estruturas complexas, projetadas por modelos virtuais e com base na adição de camadas. Na estereolitografia (SLA), uma das tecnologias de MA, uma resina líquida é solidificada pelo processo de fotopolimerização camada-a-camada, de acordo com o modelo digital. O objetivo deste trabalho foi avaliar a morfologia de arcabouços produzidos por SLA com diferentes geometrias.

**Palavras-chave:** Manufatura Aditiva, SLA, Arcabouços, Porosidade

### Introdução

As tecnologias de Manufatura Aditiva (MA), também conhecidas como impressão 3D, vêm sendo cada vez mais empregadas na Engenharia Tecidual para a produção de arcabouços de geometrias complexas e porosidade controlável [1]. A geometria do poro, a interconectividade dos poros e as propriedades mecânicas são parâmetros físicos que definem o desempenho de um arcabouço.

Atualmente, existem diferentes tecnologias de MA de alta precisão e uma variedade de materiais disponíveis no mercado, uma delas é a estereolitografia (SLA). Esta tecnologia usa resina líquida, epóxi ou acrílico, para a cura por ultravioleta (UV) ou laser. Quando a luz é aplicada, a resina se transforma do estado líquido para o sólido, um processo que é repetido camada por camada até completar o volume. As limitações mais críticas no processo de SLA são: a contração e a discrepância marginal que influenciam na reprodutibilidade das peças [2]. A fotopolimerização de uma nova camada está intimamente ligada à anterior, que produz uma anisotropia mínima e propriedades homogêneas das peças impressas [3].

Neste trabalho, foi avaliada a morfologia de arcabouços produzidos com geometria diferentes.

### Materiais e métodos

Quatro modelos computacionais semelhantes foram projetados com diferentes orientações ( $0^\circ$ - $90^\circ$ ;  $0^\circ$ - $45^\circ$ - $90^\circ$ ;  $0^\circ$ - $60^\circ$ - $120^\circ$  e  $0^\circ$ - $45^\circ$ - $90^\circ$ - $135^\circ$ ), com dimensões de 5 mm de lado, com alturas de 1,8 mm as três primeiras e 2,4 mm a quarta, como apresenta a Figura 1.

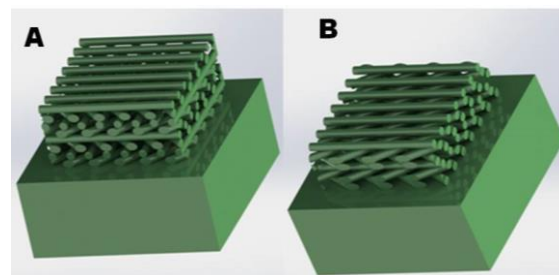


Figura 1 – Modelos CAD com a base quadrada para impressão em SLA: A)  $0^\circ$ - $45^\circ$ - $90^\circ$ - $135^\circ$  e B)  $0^\circ$ - $60^\circ$ - $120^\circ$ .

Após a impressão das peças, suas bases foram lixadas com lixas de papel da 3M® para a separação da estrutura porosa. As dimensões dos arcabouços foram medidas com paquímetro.

Para o cálculo de porosidade foi empregado o princípio de Arquimedes de acordo com a Norma ASTM F2450 - 10 – “Standard Guide for Assessing Microstructure of Polymeric Scaffolds for Use in Tissue Engineered Medical Products”.



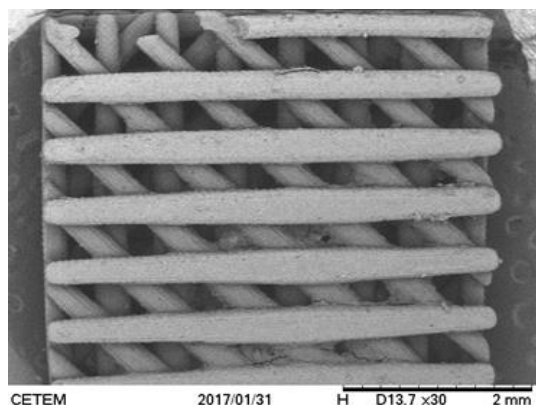


Figura 2 – Micrografia das peças de resina produzidas por SLA em 0°-45°-90°-135°

A rugosidade foi tomada a partir de um perfilômetro, onde se esperava obter um perfil próximo ao do espaçado de pixel a pixel no plano longitudinal, tentando seguir o eixo cilíndrico de um dos filamentos do arcaço. Para o cálculo da rugosidade utilizou-se os valores tabelados para cut-off para perfis periódicos, no caso da distância do pixel de 0,056 mm o cut-off é o de 0,25 mm.

## Resultados e discussão

Os resultados das Tabelas 1 e 2 foram obtidos partir das dimensões mediadas e o cálculo da porosidade aparente das peças pelo princípio de Arquimedes.

Tabela 1 – Dimensões das peças produzidas por SLA.

Dimensões/ Geometrias (mm)	1,705 ± 0,511	1,945 ± 0,449	1,92 ± 0,618 5	2,27 ± 0,21
Altura (z) (mm)	4,95 ± 0,196 5	4,83 ± 0,0503	4,9 ± 0,110 6	4,87 ± 0,0472
Profundidad e (y) (mm)	4,92 ± 0,030 5	4,83 ± 0,1571	4,9 ± 0,083 8	4,85 ± 0,0251
Largura (x) (mm)	1,705 ± 0,511	1,945 ± 0,449	1,92 ± 0,618 5	2,27 ± 0,21

Tabela 2 – Determinação da porosidade aparente das peças de SLA.

Medidas/ Geometrias	0°- 90°	0°-45°- 90°	0°- 60°- 120°	0°-45°- 90°- 135°
Volume de poros (cm <sup>3</sup> )	0,01 56 ±	0,0145 ± 0,0014	0,019 1 ±	0,0212 ± 0,0066

	0,02 24	0,133 0		
Volume real (cm <sup>3</sup> )	0,04 12 ± 0,01 45	0,0445 ± 0,0112	0,045 4 ± 0,016 5	0,0539 ± 0,0048
Porosidade (%)	40,2 ± 25,2	31,7 ± 5,4	44,1 ± 7,6	38,3 ± 14,2

A partir das imagens de MEV (Figura 2) pode-se observar que as seções cilíndricas do arcaço 0°-45°-90°-135° não se mantiveram homogêneas, variando suas espessuras ao longo de sua extensão. A variação de seção do filamento pode ser produto de uma série de fatores, como a intensidade do feixe e sua distribuição em cada pixel. Também são observados artefatos arredondados, possivelmente relacionados a resíduos poliméricos que não foram removidos na aplicação do álcool isopropílico e por isso, foram curados na pós-cura.

A rugosidade calculada média foi de 1,1464 µm, De acordo com os valores tabelados [4] equivale a alta exigência de qualidade superficial. Isto significa que a peça tem alta precisão em sua fabricação, e assim é ideal para se trabalhar geometrias complexas.

## Conclusões

Os resultados mostraram que as peças obtidas por SLA, independentemente da geometria, apresentaram dimensões com apenas pequenas variações em relação ao modelo CAD utilizado. Sendo, portanto, uma boa alternativa para a fabricação de biomateriais com estruturas 3D.

## Referências

- [1] S.M. Giannitelli, D. Accoto, M. Trombetta, A. Rainer, Current trends in the design of scaffolds for computer-aided tissue engineering – Review, Acta Biomater. 10 (2014) 580-594.
- [2] D-Y. Kim, J-H. Jeon, J.H. Kim, H-Y. Kim, W-C. Kim, Reproducibility of different arrangement of resin copings by dental microstereolithography: Evaluating the marginal discrepancy of resin copings, J. Prosthet. Dent. 117 (2017) 260-265.
- [3] N. Alharbi, R. Osman, D. Wismeijer, Effects of build direction on the mechanical properties of 3D-printed complete coverage interim dental restorations, J. Prosthet. Dent. 115 (2016) 760-767.
- [4] Apostila de Metrologia do Professor Flávio de Marco Filho.

## Morfologia e investigação microestrutural por microscopia de força atômica (AFM) de ligante 50/70 com agente modificador em diferentes condições

Andrea Barbalho Ribeiro de Freitas<sup>1\*</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

\*andrearbarbalho@gmail.com.br, doutoranda

<sup>1</sup> Laboratório de Superfícies do PEMM/COPPE/UFRJ, CEP 21941-972, Ilha do Fundão – Rio de Janeiro, RJ - BRASIL

### Resumo

Investigações na microestrutura de asfalto modificado por agente modificador em busca de soluções para deteriorização tanto do ponto de vista mecânico-reológico quanto microestrutural é necessário haja vista que asfaltos são utilizados em todo mundo, como a China onde 1,5 milhões de quilômetros de estradas são pavimentadas assim como 2,5 milhões de quilômetros no resto da Ásia e nos EUA, uma área de 85% da rede aeroportuária é pavimentada com CAP (NAPA et al., 2011). O asfalto da presente pesquisa é o asfalto natural de petróleo (CAP), especificamente o CAP 50/70 e foi estudada sua microestrutura pura e modificada pelo agente modificador TLA (Trinidad Lake Asphalt) em diferentes condições. Em uma análise geral comparativa de todos os CAPs, observa-se que o agente modificador TLA atua elevando a rigidez. Sendo assim a amostra de CAP 50/70 modificado com TLA na concentração de 30% (maior concentração de TLA) apresentou a maior rigidez, exibindo a maior dureza e a amostra com 20% de TLA exibiu menores valores para resultados em termos de dureza. Como imagens topográficas mais claras são indicativos de relevos mais elevados, nota-se que a amostra de CAP sem TLA exibiu estruturas bee menores.

**Palavras-chave:** CAP 50/70, agente modificador TLA, microestrutura.

### Introdução

O revestimento asfáltico é uma das soluções mais tradicionais na composição de pavimentos flexíveis, e é utilizadas tanto para construção quanto recuperação das vias urbanas, vicinais e das rodovias. Pela associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto (Abeda) 90% das estradas pavimentadas nacionais utilizam revestimento asfáltico.

Para uma qualidade superior, agentes modificadores podem ser utilizados e estudos comprovam que o agente modificador TLA (Trinidad Lake Asphalt), quando incorporado eleva a vida em fadiga dos ligantes, afetando também seu ponto de amolecimento e aumentando a viscosidade quando seu teor empregado é maior que 10% (REBELO, 2007).

### Materiais e métodos

Análise morfológica foi realizada no CAP 50/70 com e sem o agente modificador TLA com intuito de averiguar a microestrutura e algumas de suas características reológicas das amostras. A partir das análises de imagens da topografia pelo AFM. Para melhor acurácia foram feitas repetições em 8 áreas para cada amostra analisada e aqui serão expostas 2 delas.

As análises morfológicas foram feitas, mediante análise das imagens de contraste de fases e de topografia para os ligantes com diferentes teores do agente modificador, na amostra convencional e na amostra comercial. Foi usado para este estudo um AFM da marca JPK, equipado com hastes da Micromasch de  $k=5N/m$ .

Pelo AFM obtiveram-se imagens topográficas e de contraste de fase para cada ligante analisado, onde foi possível observar estruturas em forma de abelha (bee) que ligantes do tipo asfálticos possuem.

O filme foi analisado na temperatura de 25°C e preparado em condições pré determinadas para as amostras de CAP 50/70 com e sem agente modificador TLA (LOEBER L., et al e REBELO et al., 2014).

### Resultados e discussão

Pelo AFM obtiveram-se imagens topográficas e de contraste de fase para cada ligante analisado, onde foi possível observar estruturas em forma de abelha (bee) que ligantes do tipo asfálticos possuem (BACKX, 2014).

No perfil de linhas, realizado sobre o bee escolhido, verificaram-se protuberâncias e depressões



características das estruturas desse tipo (LOEBER L., et al e REBELO et al., 2014).

Imagens das Figuras 1, 2, 3, 4 exibem as topografias e contrastes de fase obtidos. Todas as imagens apresentadas são de uma região de 10 x 10 mm<sup>2</sup>

Na Figura 1 - Topografias da amostra do CAP 50/70 convencional: é revelado perfil topográfico de estruturas *bees* pertencentes apenas ao CAP; exibe poucos *bees* bem formados e uniformemente espalhados não demonstrando tendência a aglomeração. A matriz se apresenta bastante homogênea. Na Figura 2 - Topografias do CAP com 20% TLA: O perfil topográfico mostra que as estruturas tipo *bee* quase não se modificam pela presença do TLA. Não se observa mais tão evidente as aglomerações. No contraste de fase observa-se que o contraste observado para as **bees** na amostra não modificada se mantém após a adição de TLA. Observa-se também o início de uma precipitação na matriz. Na Figura 3 -Topografias da amostra para o CAP de 25%: O perfil exibe ordenamento de estruturas *bees* maiores em relação às observadas na concentração de 20% de TLA, estando ambos uniformemente espalhados na matriz. Analisando o contraste de fases do material percebe-se na superfície do mesmo que as estruturas do tipo *bee* apresentam um contraste de fase diferenciado, sem a presença da fase escura. Ambas as fases presentes no *bee* são menos rígidas do que à matriz. Nessa concentração de 25% de TLA, percebe-se pelas imagens do AFM pode-se também perceber na superfície, um aumento da precipitação na matriz já observada para a amostra após adição de 20% de TLA. Além disto, não se observa mais as estruturas cristalinas presentes na matriz da amostra sem TLA.

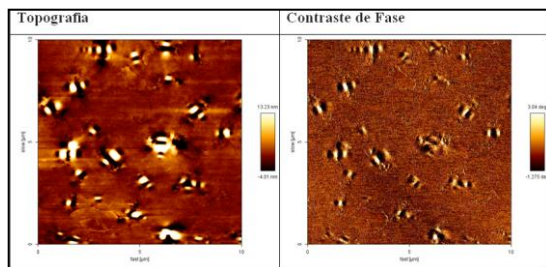


Figura 1 – Imagens do CAP convencional

Na Figura 4 - Topografias da amostra apresentadas para o CAP de 30%, exibem as estruturas *bees* ainda menores quando comparadas as

concentrações anteriores de TLA. Observa-se também um aumento da precipitação na matriz.

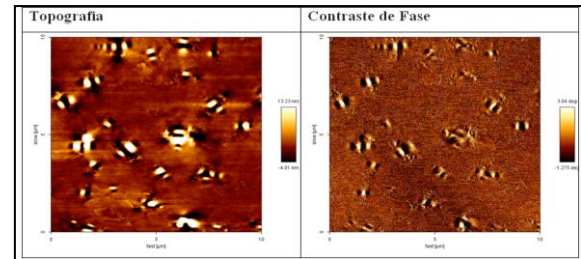


Figura 2 – Imagens do CAP com 20% TLA

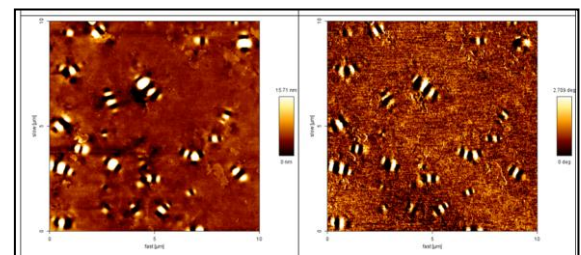


Figura 3 – Imagens do CAP com 25% TLA

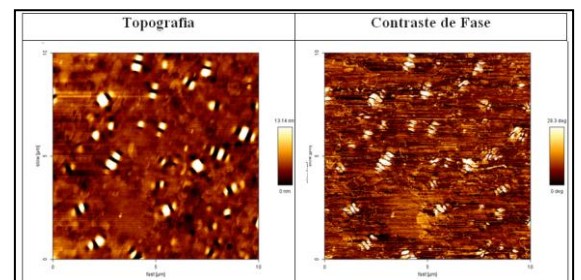


Figura 4 – Imagens do CAP com 30% TLA

## Conclusão

Pode-se observar uma crescente mudança no espaçamento dos *bees*. As imagens diferenciadas do TLA comercial provavelmente são resultado da incorporação de outros aditivos à mistura e/ou de mistura não homogênea total da mesma.

## Referências

- [1] BACKX, B. P. Cimento Asfáltico de Petróleo Puro e Modificado com suas Frações Fundamentais: Um estudo por Microscopia de Força Atômica – Tese de Doutorado, 2014 COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [2] LOEBER L., et al. New direct observations of asphalt and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. J Microsc 1996, 182 (1): 32–9.
- [3] REBELO, Luciana Magalhães. Estudo morfológico e das propriedades elásticas de plaquetas humanas por microscopia de força atômica. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

## Desenvolvimento de um dispositivo de liberação controlada de clorexidina para uso concomitante no tratamento de doença periodontal

Vanessa de Moura Queiroz<sup>1\*</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>, Maíra do Prado<sup>1,2</sup>

\*vqueiroz@metalmat.ufrj.br

<sup>1</sup>Laboratório de Superfícies e Interfaces, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Universidade Veiga de Almeida(UVA) Praça da Bandeira, 149, 20270-150, Rio de Janeiro - RJ

### Resumo

A doença periodontal é causada essencialmente por uma infecção bacteriana mista que produz inflamação e destruição dos tecidos que cercam e dão suporte aos dentes, formando uma bolsa. Devido a uma combinação de fatores, pode levar à perda total do dente afetado, sendo sua principal causa são as toxinas produzidas pelas bactérias encontradas na placa dental. Os adjuvantes ao tratamento mecânico na doença periodontal são os sistemas de liberação controlada de antimicrobianos (LCA) intrabolsa. Este trabalho tem como objetivo produzir um dispositivo de LCA à base de partículas de amido de milho, biodegradáveis, para liberação lenta de clorexidina com a finalidade de melhorar os efeitos do tratamento da doença periodontal, evitando o crescimento de placa bacteriana por um tempo prolongado.

**Palavras-chave:** Bolsa periodontal, clorexidina, amido, liberação controlada.

### Introdução

A doença periodontal (DP) faz parte de um grupo de patologias multifatoriais, nas quais várias espécies microbianas estão associadas diretamente. As reações inflamatórias e imunológicas geram deterioração nos tecidos periodontais (ligamento periodontal, osso alveolar, etc.) induzidas pelos micro – organismos presentes na placa bacteriana.

A bolsa periodontal (BP) é formada pelo aumento do espaço intra margem gengival, sendo uma alteração patológica importante associada à inflamação, devido ao acúmulo de placa, onde as bactérias liberam compostos tóxicos, tais como: Ácidos metabólicos e graxos, compostos de enxofre, etc. o que pode aumentar o tamanho da BP e agravar o quadro da DP, que também pode estar associada a outros fatores, como susceptibilidade do hospedeiro e suas condições sistêmicas, sua higiene bucal, etc.

O tratamento da DP requer a extração da placa bacteriana através do processo de raspagem e alisamento coronário e radicular que reduz a concentração de bactérias patogênicas e cessa a degradação tecidual e a diminuição da BP. O uso de antimicrobianos auxilia o tratamento mecânico mantendo a inibição de crescimento bacteriano, reduzindo a reincidência de uma infecção por um

período prolongado. O desafio no uso de antibióticos nestes tratamentos é conseguir que eles tenham atividade antimicrobiana eficaz e que mantenham sua concentração inibitória mínima prolongada. A otimização do tratamento utilizando sistemas de LCA visa aumentar sua concentração no sítio de ação e diminuir os efeitos colaterais indesejáveis. Dos diversos fármacos utilizados para o tratamento da DP, a Clorexidina (CHX) é um anti – septico potente, considerado padrão ouro no controle químico da placa bacteriana.

A base do dispositivo de LCA deste estudo consiste no uso do amido, que é um polímero natural e biodegradável que pode produzir partículas para incorporação do fármaco em filme. Além de ter facilidade de compra e baixo custo.

### Materiais e métodos

Os filmes foram produzidos com base no processo de gelatinização utilizando uma solução inicial contendo 200ml de água milli – Q, 10,7 gramas de amido de milho e 6,2mL de glicerol. Esta solução mãe foi mantida sob agitação em reator com capacidade para 500mL e com o auxílio de agitador mecânico em velocidade constante de 420 rpm, na temperatura ambiente em torno de 28°C, durante 30 minutos. Em seguida, a solução foi aquecida até 95°C em banho-maria contendo óleo

de silicone e mantida em agitação constante a 420rpm durante 30 minutos. A indução para formação de partículas e incorporação do antimicrobiano foi feita a partir da solução de amido gelatinizado que é transferida para um balão com capacidade de 1L, sempre mantendo agitação constante, foram adicionados 200mL de etanol gota a gota, onde se formou o precipitado de amido na solução. 80mL de uma solução de gluconato de CHX 20% foi adicionada a solução sob agitação, gota a gota, em temperatura ambiente. Para determinar o tempo para melhor incorporação do fármaco e formação das partículas, a solução foi fracionada ainda homogênea em Erlenmeyers de 250ml e mantidas sob agitação em velocidade constante durante 16, 24 e 48 horas. Após cada período, as soluções foram submetidas a sedimentação do precipitado por 1 hora. De cada uma das soluções, foram coletadas alíquotas de 30 mL do fundo onde estavam os precipitados sedimentados com o auxílio de uma pipeta Pasteur e condicionados em uma placa de petri 90 x15cm com secagem na estufa a 50°C por 24h.

As caracterizações dos filmes para avaliação em relação à dispersão e tamanho das partículas foram feitas através de Microscopia de Força Atômica e de Varredura. Testes microbiológicos, de resistência e de liberação do fármaco serão realizados ao decorrer do trabalho.

## Resultados e discussão

Avaliação da dispersão das partículas por Microscopia de Força Atômica (AFM): Foram observadas diferenças evidentes na topografia e organização das partículas dos filmes preparados sob agitação da solução mãe por 24 e 48 horas e 1 hora de sedimentação. No filme agitado por 24 horas, as partículas apresentaram aglomeração dos núcleos e crescimento de grão. Em 48 horas, estas partículas se mostraram mais dispersas homogeneamente no filme, ainda formando um tipo de ramificação em sua organização (Figura 1).

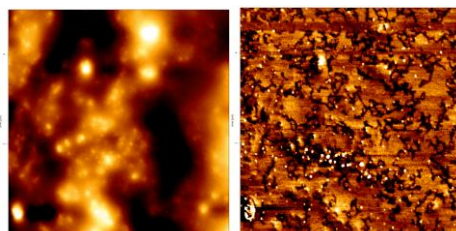


Figura 1 – Imagem de AFM topográfica e de contraste de fase (5 x 5 µm) do filme agitado 48 horas.

Análise do tamanho das partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): É possível afirmar que o tempo de agitação da solução interferiu no tamanho das partículas de amido formadas. No filme agitado por 24h na ausência e na presença de CHX. A figura 3 demonstra que as partículas são maiores na solução agitada na ausência de CHX por 24h e menores na presença de CHX que foi agitado por 48h (A e B respectivamente).

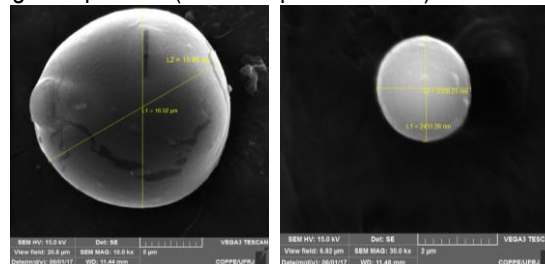


Figura 2 – Imagem de MEV focando as partículas de amido na superfície do filme agitado por 24h ausente de CHX(A) e 48h contendo CHX(B).

## Conclusões

Pode-se afirmar que o tempo de agitação da solução mãe interfere na formação e organização das partículas no filme. O tempo de agitação de 48h permite um aumento da superfície e pode permitir uma melhor incorporação do fármaco. Há testes em andamento que determinarão a capacidade de liberação do fármaco por espectroscopia UV-vis e seu potencial microbiológico testado através de curvas de crescimento bacteriano. As análises químicas dos componentes contidos no filme serão realizadas por DRX, FTIR e Raman e determinarão a quantidade de CHX e amido no filme para melhor desempenho do dispositivo.

## Agradecimentos

A Renata e Maira por acreditarem no meu trabalho. Ao Rodrigo e aos colegas do curso.

## Referências

- [1] J.J.G. Van Soest, J.F.G. Vliegthart. Crystallinity in Starch Plastics: Consequences for Materials Properties, Trends in Biotechnology., v. 15, n. 6, pp. 208 – 213, 1997.
- [2] K. Yadav, G. Khan, B. Mishra. Advances in patents related to intrapocket technology for the management of periodontitis. Recent Pat Drug Deliv Formul. 2015;9(2):129-45.



**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão de Pôsteres 2**



## Estudo de permeabilidade de hidrogênio em aço 9%Ni temperado e revenido

Jonas da Silva de Sá<sup>1\*</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

\*jssa@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A permeabilidade de hidrogênio em um aço 9%Ni submetido a diferentes tratamentos térmicos foi estudada utilizando solução de tiosulfato de sódio de forma a gerar indiretamente uma baixa concentração de H<sub>2</sub>S. Foram utilizadas técnicas de permeação de hidrogênio em célula de Devanathan, além de MEV e DRX para análises microestrutural do aço e caracterização dos filmes de sulfeto formados na superfície metálica. Foram comparados os resultados obtidos com a presença e com a ausência de filme na superfície. As análises superficiais confirmaram a relação existente entre a microestrutura e a permeação de hidrogênio, assim como a relação entre a formação do filme e a atenuação do fluxo de permeação de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Aço 9%Ni, Fragilização pelo hidrogênio, Corrosão, Filme de Sulfeto.

### Introdução

A seleção do aço 9%Ni para linhas de injeção de CO<sub>2</sub> foi baseada na sua elevada tenacidade em baixas temperaturas (até -196°C). A presença de austenita retida é considerada como um fator chave para manter uma elevada resistência mecânica e tenacidade em baixas temperaturas. Porém, devido à presença de H<sub>2</sub>S, como contaminante nessas linhas, outras avaliações devem ser levadas em consideração quanto ao seu comportamento na presença de H<sub>2</sub>S e sua susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio. [1, 2]

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a permeabilidade de hidrogênio em um aço 9%Ni temperado e revenido. Para sua realização foi utilizado um meio aquoso contendo tiosulfato de sódio 10<sup>-3</sup>M, de modo a gerar H<sub>2</sub>S indiretamente. Além disso foi considerada a formação, ou não, de filmes de sulfeto na superfície do material e seu possível efeito na absorção de hidrogênio.

### Materiais e métodos

A composição química dos tubos de aço 9%Ni foi obtida por espectroscopia de emissão ótica, e está listada na Tabela 1. Os tubos recebidos foram cortados em “meia-cana”, e cada parte foi submetida a um diferente tratamento térmico conforme a Tabela 2.

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados em célula de Devanathan de acordo com a norma ISO 17081 na solução de tiosulfatos de sódio 10<sup>-3</sup>M no OCP e com aplicação de potencial catódico de -350mV em relação ao OCP, com o objetivo de analisar a susceptibilidade à permeação de hidrogênio com a presença de um filme na superfície do material. No primeiro caso há a formação de um filme escuro na superfície de material, e no segundo, observou-se que a imposição de um potencial catódico impede a formação do mesmo.

Tabela 1 – Composição química.

	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
%	0,041	0,61	0,002	0,001	0,23	9,64	0,04	0,01

Tabela 2 – Sequência de tratamento térmico.

Amostra	Têmpera		Revenido	
	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
T	800°C	1,5h	-	-
TR565	800°C	1,5h	565°C	1,5h
TR605	800°C	1,5h	605°C	1,5h

### Resultados e discussão

A têmpera a partir de 800°C produz uma microestrutura de martensita com pouca austenita

retida (Fig. 1a). O revenido dessa microestrutura permite a nucleação de uma austenita reversa, que permanece retida após o resfriamento até a temperatura ambiente (Fig. 1b 1c). As frações volumétricas da austenita medidas por DRX das amostras T, TR565 e TR605 foram respectivamente 2,7%, 7,0% e 10,6%.

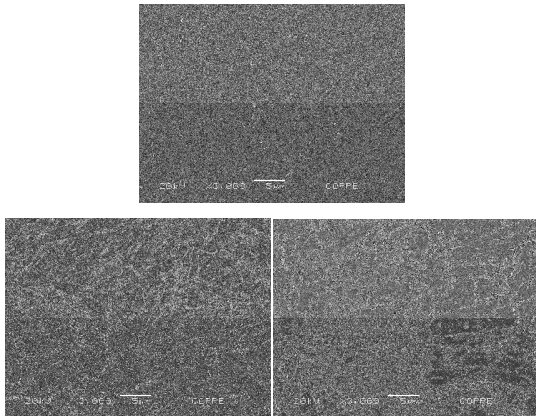


Figura 1 – Micrografias.

As curvas obtidas nos ensaios de permeação de hidrogênio com aplicação do potencial catódico (Fig. 2a), onde não há formação do filme na superfície, mostram como a corrente de patamar é fortemente influenciada pela microestrutura do aço. Os resultados mostram a tendência de o hidrogênio permear mais facilmente em microestruturas martensíticas, uma vez que o coeficiente de difusão efetivo medido se torna menor conforme o aumento do teor de austenita retida na microestrutura.

Nos ensaios de permeação realizados no OCP (Fig. 2b) houve a formação de um filme não passivo de coloração preta na superfície dos corpos de prova, resultando em uma queda na corrente de permeação. A queda ocorre pois a difusão do hidrogênio no filme é muito mais lenta do que no substrato, sendo portanto esta etapa controladora da velocidade de difusão. Outros aços ensaiados nas mesmas condições apresentaram a corrente de patamar semelhante: 9 $\mu$ A (Aço API X80) e 14 $\mu$ A (Aço API X56). [3]

As morfologias dos filmes obtidas nestes ensaios foram identificadas pela técnica de DRX (Fig. 3) como sulfetos de ferro/níquel dos tipos Mackinawita e Pirrotita.

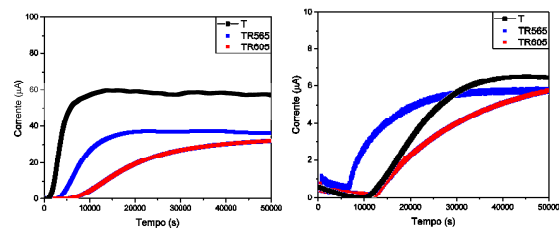


Figura 2 – Curvas de corrente de permeação de hidrogênio (a) com aplicação do potencial catódico e (b) no OCP.

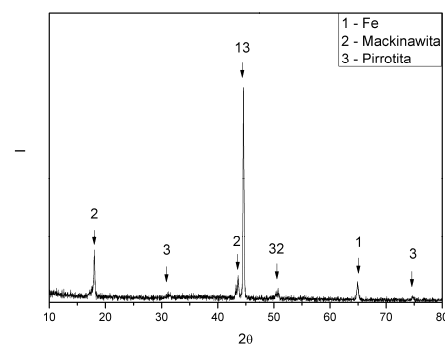


Figura 3 – Difratoograma de raios-x do filme de sulfeto formado na superfície.

## Conclusões

Os ensaios realizados permitiram evidenciar a relação entre a microestrutura e a permeação de hidrogênio, sendo a difusão através da martensita mais rápida do que na austenita, portanto, ao se aumentar o teor de austenita retida na microestrutura, aumenta-se também o tempo necessário para o hidrogênio permear o material.

A difusão do hidrogênio através do filme de Mackinawita/Pirrotita é muito mais lenta do que no aço 9%Ni, de modo que a presença de um filme do mesmo na superfície do material atenua a permeação de hidrogênio.

## Referências

- [1] A. Zeemann, Corrosion 2014, NACE-2014-4361 (2014)
- [2] L. A. Pereira, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ (2016).
- [3] A. F. Ballesteros, J. A. C. Ponciano, I.S. Bott, IPC-2010 31243 (2010).

## Relaxação de Tensão do Poli(fluoreto de vinilideno)

Maria Marjorie Contreras<sup>1\*</sup>, Celio A. Costa<sup>1</sup>, Marysilvia F. Costa<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi caracterizado por meio de curvas de relaxação de tensão. Os ensaios de relaxação de tensão foram realizados nas temperaturas de 23, 80 e 120 °C, por 24 h e com três diferentes níveis de deformação (3,5; 7 e 10%). Para os ensaios realizados a 23 e 80 °C o comportamento típico de decréscimo gradual da tensão com o tempo foi observado; mas para os ensaios a 120 °C houve recuperação da tensão para períodos superiores a 3 h de ensaio, sendo este fenômeno mais evidente para menores deformações. O comportamento de relaxação foi avaliado considerando uma aproximação viscoelástica linear.

**Palavras-chave:** poli(fluoreto de vinilideno), relaxação de tensão.

### Introdução

Risers são linhas flexíveis empregadas em aplicações offshore, caracterizadas por uma estrutura composta por camadas concêntricas de materiais metálicos e poliméricos. Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um dos polímeros utilizados como camada de barreira de pressão de risers e tem como função assegurar a estanqueidade da linha e reduzir o atrito entre as camadas metálicas. Ensaio de relaxação de tensão são rotineiramente utilizados para avaliar o comportamento dos polímeros. O ensaio de relaxação de tensão a 23 °C visa simular o duto quando enrolado no carretel, durante e após a fabricação, o qual fica em deformação constante até o seu lançamento no mar [1]. Os ensaios a 80 °C e 120 °C visam simular condições de operação. Neste trabalho, o PVDF será submetido a três níveis de deformação permanente, em três temperaturas, dentro das faixas de processamento e operação.

### Materiais e métodos

O material utilizado foi um PVDF comercial (com 3% de plastificante). Este polímero foi extrusado na forma de tubos, com diâmetro externo de 110 mm e espessura de parede de 5 mm. Corpos de prova da forma padrão conforme a norma ASTM D638 (Tipo I), foram usinados a partir dos tubos de PVDF. As dimensões da área útil do corpo de prova foram 3,2 mm de espessura, 13 mm de largura e 165 mm de comprimento total. Os testes de relaxação de tensão foram realizados com as deformações iniciais de 3,5; 7 e 10%. Cada condição de

deformação foi testada nas temperaturas de 23, 80 e 120 °C, por 24 h e com velocidade de travessão de 5 mm.min<sup>-1</sup>. Para cada condição de teste foram utilizados três corpos de prova. Esses ensaios foram realizados em uma máquina Zwick/Roell (modelo Kappa Multistation).

### Resultados e discussão

As curvas de relaxação de tensão, para os três diferentes níveis de deformação (3,5; 7 e 10%) e as temperaturas de 23, 80 e 120 °C estão mostradas na Figura 1.

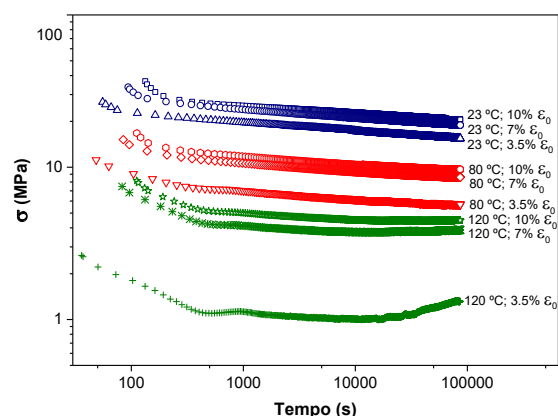


Figura 1 – Curvas de relaxação de tensão de PVDF.

O aumento da temperatura para uma mesma deformação inicial resultou em uma menor tensão, o que é esperado, dado que o aumento da temperatura aumenta a viscosidade e, por

consequente, reduz a resistência à movimentação e ao escorregamento das cadeias. Observando a Figura 1, menores deformações resultaram em menores valores de tensão. Tal fato poderia ser explicado considerando que para menores deformações as cadeias poliméricas estiveram menos alinhadas do que para maiores deformações. Esse menor alinhamento lhes permitiu se rearranjar mais facilmente do que para maiores deformações, e assim obter um menor estado de tensão durante o período de ensaio. Isto estaria associado a que o rearranjo molecular foi atingido mais facilmente o qual levou ao polímero a alcançar um menor estado de tensão estável [2-3].

Os valores de módulo de relaxação foram calculados a partir dos resultados experimentais. As curvas de módulo de relaxação versus tempo são apresentadas na Figura 2.

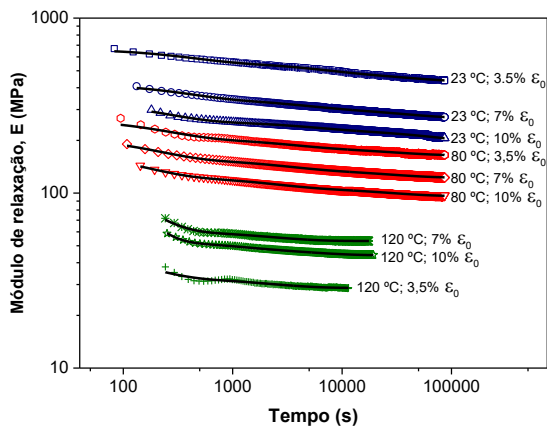


Figura 2 – Módulo de relaxação versus tempo.

Uma aproximação linear viscoelástica destas curvas foi realizada. O módulo de relaxação foi representado pela série de Prony (Equação 1) derivada do modelo generalizado de Maxwell.

$$E(t) = E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-t/\tau_i}$$

Onde  $E_e$ ,  $E_i$  e  $\tau_i$  são todas constantes positivas denotando o módulo de equilíbrio, forças de relaxação e tempos de relaxação, respectivamente. O tempo de relaxação do  $i_{mo}$  elemento de Maxwell é definido por  $\tau_i = \eta_i / E_i$ , onde  $\eta_i$  é a viscosidade.  $m$  é o número de processos de relaxação [4]. Neste trabalho temos que  $m=3$ , com três tempos de relaxação constantes  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ , apresentados na Figura 3. Menores valores de tempo de relaxação

foram obtidos para maiores temperaturas de teste, devido a que os tempos de relaxação estão relacionados com a energia de ativação dos movimentos moleculares [5].

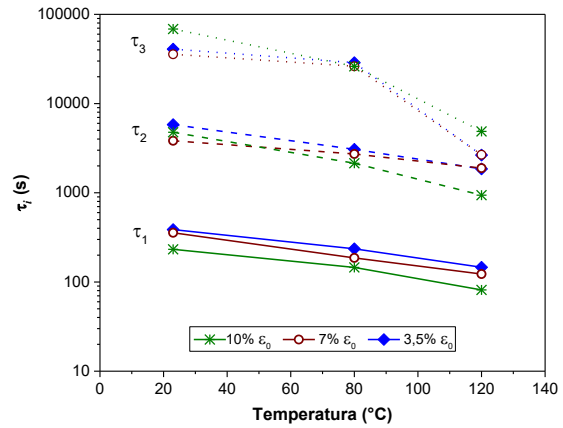


Figura 3 – Tempos constantes de relaxação versus temperatura.

**Conclusões**

O comportamento de relaxação do PVDF é influenciado pelo efeito do módulo ou da orientação molecular. Menores graus de relaxação estariam provavelmente relacionados a restrições moleculares devido à alta orientação molecular.

O uso do modelo mecânico não só levou a uma representação do comportamento de relaxação do material, mas também tornou possível relacionar parâmetros moleculares com propriedades mecânicas dependentes do tempo.

**Agradecimentos**

Ao Programa de Recursos Humanos para Materiais e Integridade Estrutural da Indústria do Petróleo (PRH35-ANP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

**Referências**

[1] A.M. Vinogradov, F. Holloway, Polymer Testing 19 (2000) 131.  
 [2] E. Andreassen, Polymer 40 (1999) 3909.  
 [3] D. Mathiesen, D. Vogtmann, R. Dupaix, The Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series 2 (2014) 9.  
 [4] I.M. Ward, P.R. Pinnock, J. Brit. Appl. Phys. 17 (1966) 3.  
 [5] Z.H. Stachurski, Polymer 43 (2002) 7409.

## Análise de Textura Cristalográfica por Difração de Raios X em Aços IF com Diferentes Adições de Titânio, Nióbio e Fósforo

Andrea Pedroza da Rocha Santos<sup>1\*</sup>, Adriana da Cunha Rocha<sup>1</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>2</sup>

\**andrea@metalmat.ufrj.br, aluna de doutorado PEMM/COPPE-UFRJ*

<sup>1</sup>*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, LNDC-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

Os aços IF (do inglês “interstitial free”) encontram ampla aplicação na indústria automobilística devido à sua superior estampabilidade. A textura cristalográfica desenvolvida durante a laminação de aços IF tem um papel fundamental na conformabilidade das chapas laminadas, sendo desejável o desenvolvimento de uma forte fibra gama e fraca fibra alfa. Neste trabalho, três tipos de aços IF, com diferentes adições de titânio, nióbio e fósforo, foram submetidos a análise de textura cristalográfica por difração de raios X, de modo a avaliar o impacto dos tratamentos termomecânicos realizados e da variação de composição química nas orientações cristalográficas formadas. As texturas foram analisadas utilizando-se funções de distribuição de orientação (ODF). Os resultados das seções de ODF foram comparados a valores anteriormente obtidos para os coeficientes de anisotropia normal e planar destes mesmos aços. O aço IF-TiNbP foi o que apresentou melhor textura para estampagem profunda. No entanto, foi observada componente Goss na superfície do mesmo.

**Palavras-chave:** Textura Cristalográfica; Aços IF; Difração de raios X.

### Introdução

Aços livres de intersticiais, também conhecidos como aços IF (do inglês “interstitial free”), são assim chamados devido ao controle para minimizar elementos intersticiais na matriz, resultando em um aço altamente dúctil. Eles apresentam matriz ferrítica, com estrutura CCC, e uma composição com ultrabaixo teor de carbono e nitrogênio (inferior a 0,003% peso). Entretanto, a maior conformabilidade adquirida é acompanhada de perda na resistência mecânica, o que se tornou o grande desafio no desenvolvimento desses aços [1]. Desta forma, são necessários cada vez mais estudos a fim de se entender como os parâmetros de processos e a variação de composição química afetam as propriedades do aço, e, conseqüentemente, seu desempenho em estampagem.

### Materiais e métodos

Para a realização deste estudo foram utilizadas amostras de três diferentes tipos de aços IF: estabilizado ao titânio (IF-Ti); estabilizado ao titânio e nióbio (IF-TiNb); e estabilizado ao titânio e nióbio com adição de fósforo (IF-TiNbP). Os aços foram cedidos pela ThyssenKrupp CSA, e passaram por

um processamento em laboratório da UFRJ, que incluiu as etapas de reaquecimento, laminação a quente, laminação a frio e recozimento, obtendo-se no final chapas laminadas com 1 mm de espessura. Tal material foi estudado em outros trabalhos de pesquisa [2,3].

Para os ensaios de textura cristalográfica, as amostras após o processamento foram cortadas em corpos de prova com dimensões de 20 x 20 mm. O equipamento utilizado para as análises da textura cristalográfica foi um difratômetro de raios X fabricado pela empresa holandesa PANalytical, disponível no Laboratório de Raios X do Instituto Militar de Engenharia (IME). A fonte de radiação utilizada foi de cobalto, cujo comprimento de onda é igual a 1,789Å. O resultado da análise de textura cristalográfica foi ilustrado por meio das funções de distribuição de orientações (ODF's), em que se podem observar as intensidades dos componentes de textura em função dos ângulos de rotação (Euler). As figuras de ODF's foram geradas pelo programa popLA. Serão utilizadas notações de Roe [4], e apenas a seção  $\phi = 45^\circ$  será estudada, uma vez que a mesma contém todas as orientações principais apresentadas em chapas de aço IF destinadas à estampagem profunda.



Os resultados dos ensaios de textura cristalográfica por difração de raios X estão apresentados por meio de funções de distribuição de orientação, Figura 1.

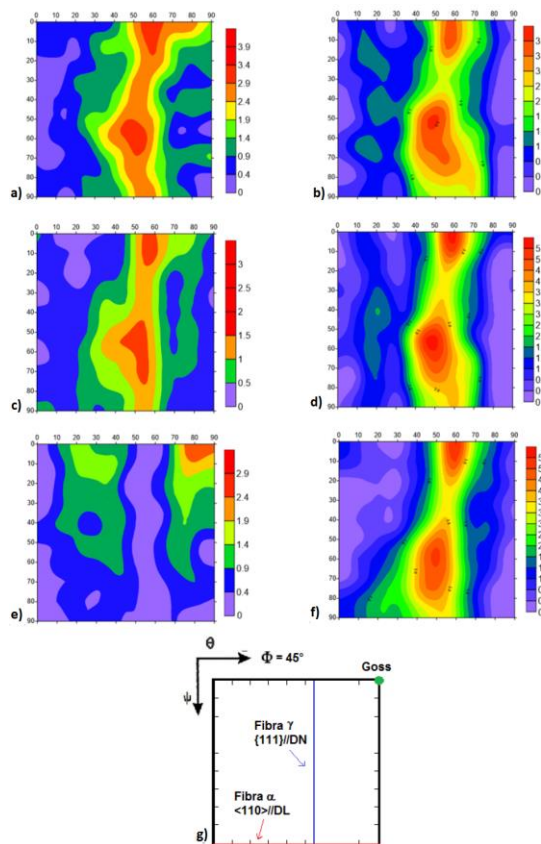


Figura 1 - ODF's das amostras: a) IF-Ti (S); b) IF-Ti (ME); c) IF-TiNb (S); d) IF-TiNb (ME); e) IF-TiNbP (S); f) IF-TiNbP (ME); g) ábaco para  $\phi = 45^\circ$ , notação de Roe.

Conforme pode ser observado na Figura 1, em quase todos os casos, após a laminação, o material dos aços IF-Ti, IF-TiNb e IF-TiNbP passam a apresentar textura de fibra gama. Somente no caso da figura 1e, na superfície da amostra do aço IF-TiNbP, a fibra gama é totalmente ausente, apresentando a ODF maior intensidade na região da componente Goss.

Comparando os resultados das orientações cristalográficas formadas nos três aços, observa-se que o aço IF-TiNbP apresenta, na sua meia espessura, o resultado mais satisfatório em termos de formação de fibras gama, alfa e orientação Goss. Os valores obtidos atendem de forma plena às condições de otimização de textura cristalográfica para melhor aplicação em processos de estampagem profunda. Os efeitos observados na superfície deste aço, surgiram provavelmente por uma combinação de aumento de resistência com a presença de precipitados FeTiP na matriz ferrítica, ambos promovendo a formação de componente de cisalhamento (Goss). Especial atenção deve ser

relacionado à lubrificação utilizada durante o processo de laminação, que, se empregada de forma insuficiente, pode levar à supressão de fibra gama e ao aumento de orientação Goss. O segundo refere-se à formação de precipitados de FeTiP, que deve ser mitigada ao máximo para evitar a presença de carbono em solução, já que esta condição leva a descontinuidades no limite de escoamento do material e também ao aumento da orientação Goss.

### Conclusões

- Comparando-se os três aços, o aço IF-TiNbP apresentou um melhor comportamento em relação à textura, sendo necessário apenas fazer uma ressalva para a superfície da chapa laminada;
- Os resultados obtidos na análise de textura indicam claras diferenças entre o comportamento da superfície da chapa laminada e de sua meia espessura, apresentando a fibra gama valores mais baixos na superfície. Este fato indica que deve ser dada especial atenção à lubrificação durante o processo de laminação;
- O aço IF-TiNbP foi o que apresentou a superfície da chapa laminada mais afetada em termos de textura, com ausência de fibra gama e forte presença da componente Goss ( $\bar{1}10$ )[001]. Além disso, o mesmo foi o único que apresentou limite de escoamento descontínuo. Ambos os fatos indicam que o carbono pode ter permanecido em solução sólida;

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Raios X do Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo apoio dado na pesquisa.

### Referências

- [1] TAKECHI, H., "Metallurgical Aspects on Interstitial Free Sheet Steel from Industrial Viewpoints", ISIJ International, v.34, n.1, pp. 1-8, 1994.
- [2] MOTA, T.C., 2015, Análise da anisotropia de propriedades mecânicas de aços IF. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [3] SEGUNDO, H.V., 2016, Efeito da adição de P, Ti e Nb na evolução da microestrutura dos aços IF. Dissertação de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [4] ROE, R.J., "Description of crystallite orientation in polycrystalline materials. III. General solution to pole figure inversion", Journal of Applied Physics, v.36, n.6, pp. 2024-2031, June 1965.

## Estabilidade térmica de filmes finos baseados em Ti-Si-O-N para utilização em coletores solares

Felipe Sampaio Alencastro<sup>1\*</sup>, Joyce R. Araújo<sup>2</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup> Laboratório de Engenharia de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup> DIMAT, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Xerém, RJ

Este trabalho apresenta um estudo sobre o efeito de tratamentos térmicos realizados a diferentes atmosferas e temperaturas nas propriedades ópticas de filmes finos baseados em Ti-Si-O-N para aplicação em coletores solares fototérmicos. Análises por UV-Vis e FTIR foram realizadas para determinar as propriedades ópticas dos filmes, e a caracterização química foi feita por XPS. Os resultados preliminares indicam que o recozimento das amostras a 300 °C não apresentou efeito conclusivo sobre suas propriedades ópticas e químicas, sugerindo que os filmes podem possuir boa estabilidade térmica. Análises por AFM confirmaram uma degradação superficial das amostras recozidas a 500 °C, condizente com uma queda observada nas suas propriedades ópticas, sem mostrar indícios de degradação das amostras aquecidas a 300 °C.

**Palavras-chave:** magnetron sputtering, superfícies seletivas, energia solar.

### Introdução

A energia solar é uma alternativa ambientalmente correta à energia proveniente da queima de combustíveis fósseis. Ela pode ser convertida em energia elétrica por painéis fotovoltaicos ou por coletores fototérmicos: coletores que convertem a radiação eletromagnética em energia térmica. Os coletores fototérmicos podem ser utilizados diretamente como aquecedores de água ou como fonte de energia para usinas termoelétricas solares.

Para uma geração eficiente de energia, coletores solares devem apresentar alta seletividade, de modo a absorver o máximo de luz solar perdendo pouca energia por emissão térmica. Para tal, devem apresentar baixa reflectância na faixa da radiação solar e alta reflectância na faixa de radiação infravermelha térmica [1]. Ademais, por operarem a altas temperaturas, os coletores devem exibir alta estabilidade térmica; para garantir essa estabilidade, os estudos envolvendo coletores solares normalmente recorrem a estruturas com diversas camadas de absorção luminosa. [2]

Este trabalho trata da deposição e caracterização de superfícies seletivas solares do tipo cerâmico-metal (*cermet*) de dupla camada absorvedora baseadas em titânio e óxido de silício – materiais com grande disponibilidade no mercado – misturados a nitrogênio, e da influência de tratamentos térmicos nas propriedades dos filmes. Seu objetivo principal é alcançar uma estabilidade

térmica comparável a filmes de maior complexidade que vêm sendo pesquisados recentemente.

### Materiais e métodos

Os filmes finos do tipo *cermet* foram depositados por *magnetron sputtering* em um equipamento de deposição Orion 5 (AJA Int., EUA). Os alvos utilizados foram Al (99,9% de pureza), conectado a uma fonte DC (DCXS-750-4, AJA Int. EUA), e SiO<sub>2</sub> (99,9% de pureza), conectado a uma fonte RF (CESAR, AE, EUA). A deposição foi realizada a uma pressão de 3,0 mTorr em atmosfera de Ar+N<sub>2</sub>, sobre lâminas de vidro para microscópio.

Os filmes foram depositados com uma estrutura formada por duas camadas absorvedoras de Ti-Si-O-N: uma de alta fração metálica (HMFV – *high metal volume fraction*), com 70%v de Ti, e uma de baixa fração metálica (LMVF – *low metal volume fraction*), com 40%v de Ti. Acima dessas foi depositada uma camada antirrefletiva de SiO<sub>2</sub>. A Figura 1 ilustra a estrutura dos filmes. As amostras foram recozidas por aquecimento a vácuo e em ar.

As propriedades ópticas foram medidas por espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (Evolution 300, Thermo Scientific, EUA) e do infravermelho (Nicolet 6700, Thermo Scientific, EUA). As espessuras das camadas foram determinadas com base nas taxas de deposição medidas com uma balança de quartzo no interior da câmara. A composição química das amostras foi

medida por XPS (Omicron, Alemanha), ao passo que sua topografia foi determinada por AFM (Nanowizard I, JPK Instruments, Alemanha).

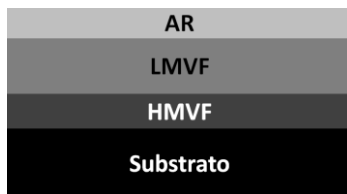


Figura 1 – Diagrama da estrutura dos filmes.

## Resultados e discussão

As espessuras das camadas absorvedoras das amostras analisadas e os valores percentuais medidos para absorbância solar ( $\alpha_s$ ) e emitância térmica a 373 K ( $\epsilon_t$ ) estão apresentadas na Tabela 1. Todas as amostras foram recozidas em ar, com exceção da amostra 3 vac, que foi tratada em vácuo. Numericamente, as amostras aquecidas a 300 °C em ar apresentaram, em média, uma queda de somente 13% da sua seletividade solar em relação às amostras não tratadas, ao passo que as amostras aquecidas a 500 °C apresentaram uma queda média de 61% em sua seletividade solar. Mais ensaios serão realizados para a melhor determinação do efeito do recozimento nas propriedades ópticas dos filmes avaliados.

Tabela 1 – Espessuras das camadas absorvedoras das amostras e valores percentuais medidos para  $\alpha_s$  e  $\epsilon_t$ .

Amostra	Espessura (nm)		Recozimento					
	HMVF	LMVF	Como depositada		300 °C		500 °C	
			$\alpha_s$	$\epsilon_t$	$\alpha_s$	$\epsilon_t$	$\alpha_s$	$\epsilon_t$
1 ar	100	50	83	9	85	14	76	23
2 ar	25	50	83	9			75	19
3 ar	25	75	89	9	90	9		
3 vac	25	75	89	9	86	14		

A análise por XPS revelou que foi formado um composto estável de Si-O-N após o recozimento a 300 °C em vácuo, o que foi corroborado por imagens de AFM da superfície da amostra. A Figura 2 apresenta o perfil de composição química da amostra 1 ar nas condições como depositada e recozida a 500 °C. É possível notar que a concentração de oxigênio na camada HMVF

aumentou após o tratamento térmico, indício de difusão de oxigênio para as regiões onde ele apresentava menor concentração. A concentração de nitrogênio não se alterou após o recozimento.

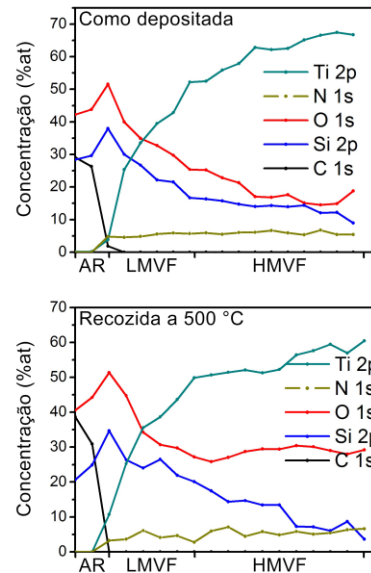


Figura 2 – Perfil de composição química da amostra 1 ar nas condições como depositada e recozida a 500 °C.

## Conclusões

Os resultados obtidos até o momento indicam que o recozimento a 500 °C em ar altera significativamente a estrutura química e a topografia das amostras, o que é refletido em suas propriedades ópticas. O recozimento a 300 °C não apresentou impacto negativo sobre a topografia das amostras analisadas; nesse caso, a queda das propriedades ópticas foi menos acentuada, indicando que os filmes produzidos são adequados ao uso em absorvedores solares de média temperatura (100 °C – 300 °C).

## Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado e aos técnicos Jackson e João pela prestatividade.

## Referências

- [1] T. Muneer, C. Gueymard, H. Kambezidis, Solar Radiation and Daylight Models, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- [2] Y. Wu, W. Zheng, L. Lin, Y. Qu, F. Lai, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 115 (2013) 145.

## Detecção de defeitos em substratos de aço carbono revestidos com compósitos anticorrosivos usando a técnica de correntes parasitas

Iane de Araújo Soares<sup>1,2\*</sup>, Mônica Patricia Arenas Correa<sup>1,2</sup>, Marcella Grosso<sup>1,2</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>2</sup>, Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos<sup>1,2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

\*iasoares@metalmat.ufrj.br (mestrado)

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Laboratório de Ensaio Não Destrutivos Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Sistemas anticorrosivos compostos de aço carbono e revestimento vêm cada vez mais sendo empregados nas indústrias química, petrolífera, e nuclear, entre outras. O seu grande uso é em razão das boas propriedades que esses revestimentos apresentam. Como importante ferramenta para o controle de defeitos que possam surgir nesses sistemas, os ensaios não destrutivos são utilizados. Neste trabalho, foi realizada a avaliação da técnica de correntes parasitas na detecção de defeitos de falta de aderência no revestimento e de perda de espessura no substrato. Por meio de um *software* de aquisição de sinais, os dados obtidos pelo equipamento com o auxílio da mesa de varredura XYZ foram tratados e representados no formato de imagem *C-Scan*. Através da análise desse resultado, a técnica demonstrou ser capaz de detectar os defeitos simulados de perda de espessura e ainda subtrair as falsas indicações pelo processamento de imagem.

**Palavras-chave:** correntes parasitas, revestimentos anticorrosivos, corrosão.

### Introdução

Os sistemas com revestimentos compósitos não condutores destacam-se pela resistência a corrosão e o baixo custo quando comparados com materiais metálicos [1]. Os ensaios não destrutivos são implementados na indústria com o objetivo de aperfeiçoar as paradas para manutenção possibilitando a inspeção de estruturas e materiais sem danificá-los e até mesmo sem interferir na vida útil do material. No caso dos materiais com revestimento, se faz necessário realizar o monitoramento, pois estes podem apresentar falhas como empolamento do revestimento, falta de aderência entre substrato e revestimento ou corrosão do substrato, falhas que podem surgir durante a aplicação do revestimento como também em serviço. Nesse contexto surge uma demanda de avaliação da potencialidade de técnicas não destrutivas na inspeção de revestimentos anticorrosivos.

A técnica de correntes parasitas apresenta-se com um forte potencial para a detecção de perda de espessura no substrato e defeitos na interface substrato/revestimento, já que o revestimento

não condutor funciona como *lift-off* [2]. A região do material inspecionado que contenha alguma descontinuidade indicará um fluxo de correntes parasitas menor, pois essa região apresenta uma maior resistência à passagem de correntes, diferentemente do que ocorre nas regiões não defeituosas. Dessa forma, através da variação de impedância da bobina, pode-se detectar descontinuidades nesse material.

### Materiais e métodos

Para este trabalho, um corpo de prova foi confeccionado, composto por um substrato de aço carbono com dimensões de 150 mm × 100 mm × 4,7 mm e revestimento anticorrosivo tendo como base a resina epóxi com aditivos, comumente utilizada para tanques de armazenamento de produtos petroquímicos. Foram inseridos na chapa dois defeitos para simular a perda de espessura no substrato, sendo em um deles colocado produto de corrosão. Um terceiro defeito foi acrescentado com o intuito de reproduzir a falha de aderência do revestimento no substrato.



O método usado para a preparação da superfície do substrato foi a limpeza mecânica por jateamento abrasivo, utilizando microesferas de vidro como abrasivo. A aplicação dos revestimentos foi realizada em toda a amostra, evitando somente a área dos defeitos. Essa camada serviu como adesivo para a fixação de uma película seca, previamente preparada com o próprio revestimento. Para a realização do ensaio de correntes parasitas foi utilizado o equipamento ZETEC-MIZ 21, uma sonda do mesmo fabricante que opera entre 5-50 kHz; um osciloscópio Tektronix MSO 4034; a mesa de varredura XYZ; e o *software* de aquisição de sinais, baseado na plataforma *Labview*. O desenho esquemático da montagem é apresentado na Figura 1.

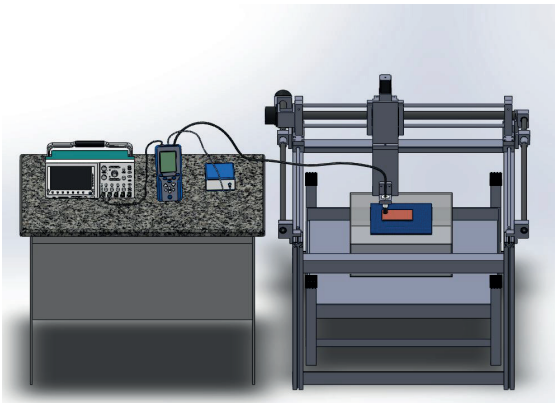


Figura 1 – Esquema do ensaio de Correntes Parasitas.

A aquisição foi realizada através do equipamento cujo os dados são transmitidos para o osciloscópio que, em seguida, transfere os sinais digitalizados para o *software*. Os dados de saída (matrizes da componente resistiva e da componente indutiva) foram tratados no Matlab®, sendo a imagem resultante apresentada no formato *C-Scan*.

### Resultados e discussão

De acordo com a Figura 2 observa-se que a técnica de correntes parasitas se mostrou capaz de detectar defeitos controlados que simulam corrosão localizada no substrato metálico. No entanto, não foi possível detectar a falha de aderência devido à técnica de correntes parasitas ser sensível à variação de espessura do revestimento, gerando nas imagens *C-Scan* regiões que dificultam a interpretação de resultados. Com o objetivo de minimizar os efeitos da variação de espessura

provenientes da superfície dos revestimentos, e da detecção de possíveis defeitos não controlados e realçar a detecção dos defeitos controlados foi utilizada a técnica de filtragem na imagem original *C-Scan* para corrigir a variação do *lift-off* e realçar os defeitos reais.

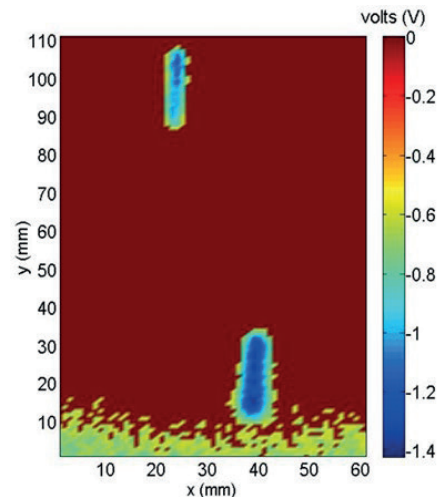


Figura 2 – Mapa *C-Scan* com filtro obtido com a técnica de correntes parasitas.

### Conclusões

A inspeção por correntes parasitas demonstrou ser eficaz na detecção de defeitos simulados de perda de espessura, tanto na presença ou na falta do produto de corrosão, em amostra metálica com revestimento anticorrosivo. Porém não foi satisfatória na identificação de defeito de falha de aderência. O processamento aplicado na imagem original foi uma importante ferramenta para destacar os defeitos simulados de corrosão localizada e eliminar as falsas indicações devido à variação do *lift-off*.

### Agradecimentos

À Petrobras pelo apoio financeiro a esta pesquisa e ao LNDC pelo fornecimento das amostras e pela infraestrutura para a realização dos ensaios.

### Referências

- [1] V. Gentil, Corrosão. 6 ed. LTC, 2011.
- [2] S. Udpa, P. O. Moore, Nondestructive Testing Handbook – volume 5. 3 ed. United States of America, American Society for Nondestructive Testing, ASNT, 2005.



## Avaliação do ferritoscópio para quantificação de ferrita delta em aços inoxidáveis superduplex

Cesar Giron Camerini<sup>1</sup>, Vitor Manoel de Araújo Silva<sup>1\*</sup>, Iane de Araújo Soares<sup>1</sup>, Rafael Wagner Florêncio dos Santos<sup>2</sup>, Julio Endress Ramos<sup>2</sup>, João Marcio de Castilho Santos<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), Av. Pedro Calmon, s/n - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, 21941-596

<sup>2</sup>Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, 21941-970

### Resumo

Os aços inoxidáveis superduplex (SDSS) estão presentes em diversos setores da engenharia devido à versatilidade que apresentam. Para garantir a qualidade destes aços, avaliar o teor de ferrita é fundamental e uma das formas mais viáveis é através do ferritoscópio. A fim de analisar a capacidade de medição em SDSS, foram realizados diferentes testes como microscopia ótica, difração de raio-x e o magnetômetro de amostra vibrante, a fim de confrontar com medidas obtidas com ferritoscópio. Conclui-se que para elevados teores de ferrita, a calibração padrão do ferritoscópio apresenta desvios significativos e a maneira mais acurada para realização destas medidas é com a calibração a partir de amostras semelhantes às que serão inspecionadas.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável superduplex, ferritoscópio, difração de raio-x.

### Introdução

A quantificação do teor de ferrita ( $\delta$ ) em aços inoxidáveis é uma etapa importante no processo de fabricação de equipamentos. Uma avaliação precisa contribui para garantia do alcance da vida útil estabelecida em projeto, evitando falhas prematuras ou paradas não programadas. Dentre as técnicas disponíveis, podemos destacar o ferritoscópio como mais apropriada para quantificação do teor de ferrita em ambientes industriais, pois além de ser portátil, é de fácil operação e fornece uma medida não destrutiva para diversos tipos de aços inoxidáveis [1]. Para realizar medidas com o ferritoscópio, é necessário realizar calibrações com padrões definidos segundo a norma AWS A 4.2. Um ponto que merece atenção, segundo a norma, é o fato de se utilizar amostras de calibração diferentes das amostras que serão inspecionadas. Isto porque o tamanho, a forma e a orientação da ferrita podem modificar de maneira significativa a resposta magnética desta fase. Tendo em vista estas influências, este trabalho tem como principal objetivo analisar a capacidade de um medidor de ferrita em quantificar esta fase de maneira acurada em aços inoxidáveis superduplex.

### Materiais e métodos

Foram preparadas 23 amostras de SDSS da classe S32750 com composição química apresentada pela Tabela 1. Diferentes tratamentos térmicos foram realizados nas amostras com o objetivo de produzir variados teores de ferrita. As amostras possuem dimensões de 90x45x5,5 mm, e tiveram a fração volumétrica de ferrita quantificada por difração de raio-x (DRX).

Tabela 1 - Composição química (% peso) do aço inoxidável superduplex S32750. Balanço de Fe.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N
0,022	0,79	0,25	24,8	7,2	3,85	0,32

Em algumas amostras foram realizadas análises por microscopia ótica (MO). O medidor de ferrita por indução magnética utilizado no trabalho foi o equipamento FERITSCOPE® FMP30 da Helmut Fischer® e o padrão %Fe – WRC 0,3/80, que contém amostras com 0,52; 3,05; 10,2; 30,4; 55,1% Fe e uma amostra de base ferrítica (100% ferrita). Adicionalmente para análises destes padrões foram utilizados os seguintes equipamentos: o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da

fabricante Lake Shore, para análise da curva de magnetização dos materiais.

### Resultados e discussão

A partir do ferritoscópio calibrado com padrão de amostras do equipamento foi realizada a quantificação de ferrita nas 23 amostras de superduplex. Os valores de ferrita indicados pelo ferritoscópio foram contrastados com os valores encontrados por DRX e resumidos na Figura 1. A reta no gráfico indica a relação ideal entre as duas formas de quantificação. Nota-se que as amostras com menor percentual de  $\delta$  (~30%), medidas pelo ferritoscópio, apresentam uma boa correlação com as medidas de DRX, enquanto que para teores elevados de ferrita (~70%) tal correlação é prejudicada.

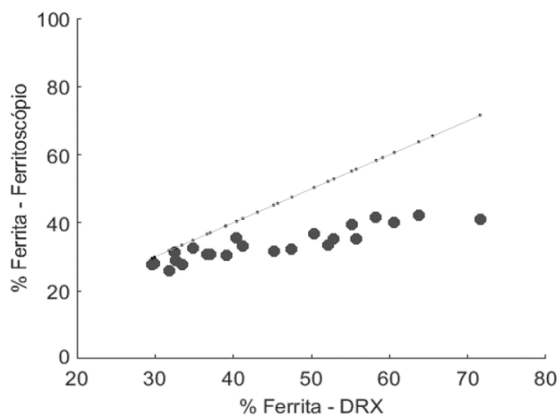


Figura 1 - Teor de ferrita medido pelo ferritoscópio em função do teor de ferrita medido pelo DRX.

A baixa correlação acima pode ser explicada por discrepâncias do percentual de ferrita indicados no padrão de calibração. De acordo com a MO, a amostra indicada como 30,4% de ferrita, na verdade apresenta 51%, cuja imagem está presente na Figura 2. Isto foi corroborado pelo valor de magnetização de saturação, obtido por VSM, que é compatível com uma amostra de 51%. Com o intuito de aprimorar os resultados de quantificação pelo ferritoscópio, foram selecionadas três, dentre os 23 corpos de prova fabricados, para substituir alguns dos padrões de calibração. Em seguida, todas as amostras de superduplex foram novamente inspecionadas. Os resultados destas novas medidas são observados na Figura 3, onde a correlação melhorou, revelando a importância da

calibração com padrões do mesmo material que se pretende inspecionar.

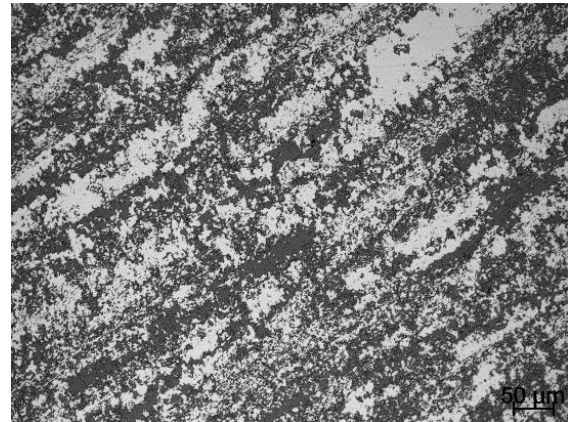


Figura 2 - Amostra com 51% de ferrita e não 30,4% como indicado no padrão de calibração

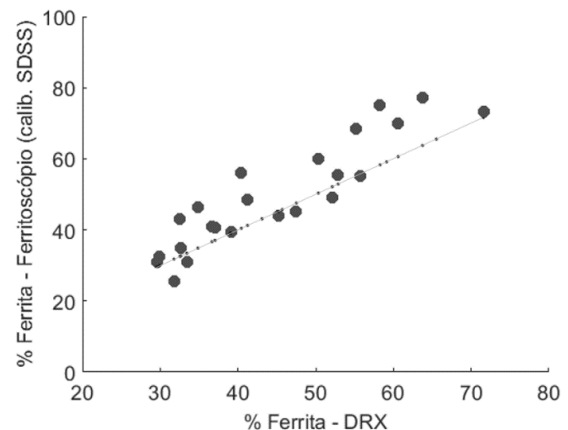


Figura 3 - Ferritoscópio calibrado com amostras do mesmo material inspecionado.

### Conclusões

Os padrões de calibração originais do ferritoscópio podem subdimensionar o teor de ferrita em aços superduplex. Os resultados alcançados mostraram que para quantificação de ferrita nestas ligas é necessário a utilização de padrões específicos, com mesmo material e mesmo processo de fabricação.

### Referências

- [1] R Saluja, KM Moeed. Formation, quantification and significance of delta ferrite for 300 series stainless steel weldments. Int. Journal of Eng. Tech., Manag. and Appl. Sci.. 3 (2015) 23

## Sítios Aprisionadores de Hidrogênio no Aço 9Ni

Wesley Pereira de Miranda<sup>1\*</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>2</sup>

\*wesley.miranda@poli.ufrj.br, bolsista de IC da FAPERJ

<sup>1</sup>Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O aço 9Ni é uma liga ferrosa com alto teor de Ni, inicialmente utilizada para o armazenamento de gases liquefeitos em temperaturas criogênicas. Um fator preocupante para este material, quando o mesmo é utilizado em aplicações off-shore, é a possibilidade de geração de hidrogênio na exploração de petróleo aliado à facilidade de difusão deste elemento, seguido de aprisionamento na microestrutura deste aço. A espectroscopia de dessorção térmica é a técnica utilizada para caracterizar os sítios aprisionadores de hidrogênio. Tratamentos térmicos distintos foram realizados, dentro dos tópicos estabelecido por norma, para avaliar a interação do hidrogênio com a microestrutura e posterior estudo da cinética de dessorção e aprisionamento de hidrogênio. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura.

**Palavras-chave:** aço 9Ni, aprisionadores de hidrogênio, cinética de dessorção.

### Introdução

O níquel adicionado à liga confere ao aço boa tenacidade e resistência mecânica, mesmo em temperaturas criogênicas. Estas características, aliadas a ausência de transição dúctil-frágil nestas temperaturas tornaram o aço 9Ni uma excelente escolha para o armazenamento de gases liquefeitos[1].

Este trabalho foi realizado com o objetivo de discutir a influência da microestrutura, obtida por diferentes condições de processamento, no aprisionamento de hidrogênio e comparar esses dados com a literatura [2,4].

### Materiais e métodos

O material estudado é um tubo forjado de aço 9Ni ASTM A522 tipo I. A peça foi fornecida pela empresa Villares Metals. Duas amostras foram extraídas do tubo e submetidas a tratamentos térmicos diferentes, uma a 520°C por 1h e outra a 580°C por 3 h, num forno tubular Carbolite de 3 zonas.

A microestrutura do aço foi identificada através microscopia eletrônica de varredura. A amostra foi preparada metalograficamente, por lixamento comum, polimento com pasta de diamante de 3 e 1 $\mu$ m e posterior ataque com Nital 2%.

As fases serão identificadas futuramente por difração de raio-X e a austenita retida presente na microestrutura, como indicado por QUEIROZ [2], será quantificada pela mesma técnica para ambos os tratamentos.

Ensaio de espectroscopia por dessorção térmica foram realizados para avaliar o efeito do tratamento térmico na microestrutura e consequente aprisionamento de hidrogênio. As taxas de aquecimento para o ensaio foram de 3, 6 e 10°C/min. As amostras foram hidrogenadas eletroliticamente em solução de NaCl 3,5%.

### Resultados e discussão

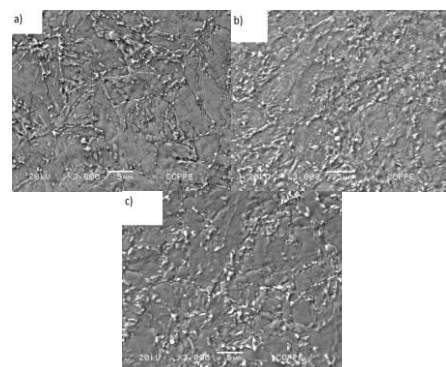


Figura 1 – Microestrutura do aço A522 nas condições: CR (a), TT 520°C por 1h (b) e TT 580°C por 3h (c).

Através das imagens é possível observar que não houve alteração microestrutural significativa para o tratamento térmico proposto, assim como indicado por QUEIROZ [2], que estudou o aço sob tratamento térmico de 600°C por 2h. A faixa de temperatura dos tratamentos realizados no presente trabalho pode ter alterado a proporção de austenita retida. A microestrutura, segundo relata a literatura, é composta por matriz martensítica/bainítica revenida, sendo a fase clara composta por austenita retida [2].

É de grande importância quantificar a austenita retida para cada condição, dado que a interface entre matriz e austenita é um sítio aprisionador de alta energia, ou seja, se o tratamento aumenta a fração desta fase, maior será a quantidade de sítios disponíveis para aprisionar hidrogênio, o qual pode ocasionar em efeitos deletérios às propriedades mecânicas do aço.

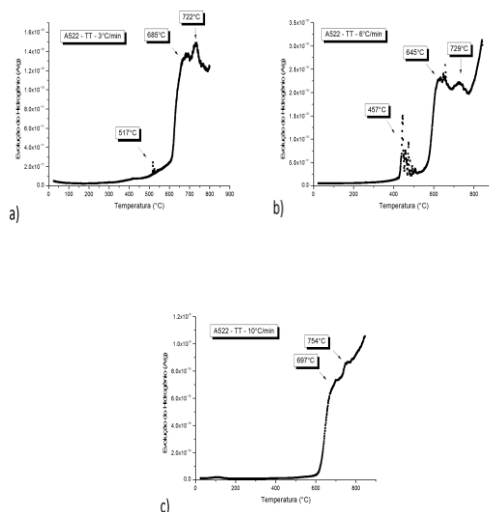


Figura 2 – Espectro de Dessorção de Hidrogênio para o aço A522, TT 520°C por 1h para as taxas de 3°C/min (a), 6°C/min (b) e 10°C/min (c).

O aço estudado tem como característica 2 picos de desorção de hidrogênio em alta temperatura, que aparecem para todas as taxas de aquecimento. O comportamento esperado é a presença de picos convolucionados para as taxas de aquecimento maiores, assim como se observa de 6°C/min para 10°C/min e adicionalmente o deslocamento dos picos para a direita. Para a taxa de 3°C/min esperava-se picos menos convolucionados como consequência de uma taxa de aquecimento menor.

É necessário avaliar a cinética para as transformações de fase e alterações microestruturais que possam ocorrer durante o aquecimento na realização do ensaio como: revenimento da martensita, decomposição da austenita retida e coalescimento da cementita. Uma possibilidade seria submeter a amostra a taxas de aquecimento mais altas de forma a suprimir as transformações difusionais, dentro dos limites do equipamento e resolução necessária para separar os picos.

## Conclusões

O material estudado possui aprisionadores de hidrogênio. As condições de operação aliadas ao potencial de reter hidrogênio na microestrutura podem ocasionar em efeitos deletérios. A interação deste elemento com a microestrutura precisa ser avaliada para prever o comportamento do aço sob as condições impostas e evitar falhas. A tendência da indústria petrolífera é atuar em ambientes cada vez mais inóspitos, sendo necessário conhecer o material minuciosamente para determinar o atendimento às exigências a que está sendo submetido.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] Petrobras, 2012, “Perspectiva de Aplicação de Aços ao Níquel em Sistemas de Processamento de  $CO_2$  para o Pré-Sal”, Speech at Rio Oil & Gas 2012 Conference, Rio de Janeiro, IBP.
- [2] Queiroz, V. F. M., 2016, *Estudo dos Efeitos da Permeação de Hidrogênio em Aços 9Ni*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [3] SANTOS, D. S., 2014, *Análise de tecnologias de separação de  $CO_2$  no processamento de gás natural*. Dissertação de M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [4] Sousa, F. E. V., 2014, *Efeito dos Tratamentos Térmicos Sobre a Microestrutura do Aço A333 Grau 8*. Projeto final de curso, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

## Isolamento e caracterização de material interfacialmente ativo do petróleo

Jarlene da Conceição Silva<sup>1\*</sup>, Natália Firnkes<sup>1</sup>, Rocío Macarena Moyano, João Abdala<sup>1</sup>, Elizabete Fernandes Lucas<sup>1</sup>

\*jarlene92@gmail.com, bolsista de doutorado da Faperj

<sup>1</sup>Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo, PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 68505, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A ocorrência de emulsões água/óleo bruto estáveis reflete em custos financeiros maiores para a indústria de petróleo. Os asfaltenos são considerados a fração do petróleo que regem a estabilização dessas emulsões através da formação de filmes interfacial. Neste trabalho, através do método de “sílica molhada”, foi realizado o isolamento de material interfacial das subfrações C5I-C6, C6I –C7 e a fração C7 de asfaltenos, fracionando cada uma delas quanto ao perfil de adsorção na interface a/o em fração 1 (menor capacidade de adsorção) e fração 2 (maior capacidade de adsorção). Os resultados da análise elementar CHNS/O e medidas da tensão interfacial corroboram com estudos que apontam que apenas uma parte dos asfaltenos desempenham, de fato, o papel de emulsificante natural, apresentando maiores polaridade e menores valores de tensão interfacial.

**Palavras-chave:** petróleo, emulsão, asfaltenos, material interfacial. .

### Introdução

Durante a produção e processamento de petróleo, emulsões a/o estáveis podem ser formadas, gerando maiores custos financeiros devido a necessidade de remediação desta problemática. É acreditado que os asfaltenos sejam os principais responsáveis pela estabilização de emulsões água/óleo bruto[1,2]. Devido seu caráter anfifílico, os asfaltenos atuam como emulsificantes, migrando para a interface água/óleo, formando um filme interfacial[1,2]. No entanto, existem também alguns estudos que sugerem que, além do asfaltenos, outras frações do petróleo bruto, como resinas, ácidos naftênicos e ceras, podem participar da formação de emulsão água/óleo estável[3-6]. O entendimento de quais espécies, de fato, atuam na interface óleo/água, estabilizando as emulsões, é a chave para determinar a melhor maneira de desenvolver metodologias eficazes na quebra ou de outra forma de manipular a estabilidade de emulsões indesejáveis dentro de um petróleo particular, sendo, portanto, de grande interesse para a indústria de petróleo.

### Materiais e métodos

As subfrações C5I-C6, C6I –C7 e a fração C7 de asfaltenos foram extraídas através de uma adaptação do processo de fracionamento da norma IP-143, ensaio padronizado pelo *Institute of Petroleum of London*, 1995 [7], baseado na extração líquido-sólido devido a diferença de solubilidade.

Utilizando o método “sílica molhada” [8], foi realizado o isolamento das espécies interfacialmente ativas a partir das amostras de asfaltenos previamente extraídas. A metodologia baseia-se na adsorção das espécies interfacialmente ativas na superfície de um substrato de água suportado por sílica-gel. A partir deste isolamento, cada uma das amostras de asfaltenos foram divididas em duas frações: fração 1 (menor atividade interfacial) e fração 2 (maior atividade interfacial).

As frações 1 e 2 obtidas de cada uma das amostras de asfaltenos foram caracterizadas quanto a composição elementar pela técnica CHNS/O e submetidas a análises de tensão interfacial.

### Resultados e discussão

A análise elementar CHNS/O foi realizada com o objetivo de determinar e relacionar a quantidade de heteroátomos e a relação de H/C em cada fração,



uma vez que a aromaticidade elevada e/ou uma maior presença de heterátomos resulta em estruturas mais polares. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos pela análise elementar CHNS/O das amostras das frações isoladas a partir de cada amostras de asfaltenos.

Tabela 1 - Teores de C, H, N, S e O e relação H/C das frações isoladas a partir das amostras de asfaltenos

Asfaltenos	Frações isoladas	Elementos (%)					Relação H/C
		C	H	N	S	O	
C5I-C6	1	84,19	8,51	0,7	5,19	1,41	0,101081
	2	77,955	7,985	0,98	5,415	7,665	0,102431
C6I-C7	1	81,395	8,055	0,69	5,56	4,3	0,098962
	2	74,855	7,735	0,865	5,89	10,655	0,103333
C7	1	81,025	6,665	1,0	5,92	5,39	0,082259
	2	82,345	7,12	1,15	6,12	3,265	0,086465

Para todas as amostras de asfaltenos, foi observado um aumento da presença de N e S na fração 2 (maior atividade interfacial), podendo estes serem responsáveis pelo aumento da polaridade e, conseqüentemente, pela capacidade de algumas moléculas de asfalto se aderirem a superfície de contato óleo/água. Para as três amostras de asfaltenos foi observado uma mínima variação nos valores da relação H/C entre as frações isoladas 1 e 2, o que pode indicar um grau de instauração bastante similar entre estas frações.

As medidas de tensão interfaciais das frações isoladas a partir das amostras de asfaltenos (Tabela 2), foram realizadas no tensiômetro digital Lauda-Brinkmann modelo TD3, usado com o acessório anel de Du Noüy.

Tabela 2 - Tensão interfacial das frações isoladas a partir das amostras de asfaltenos

Asfaltenos	Frações isoladas	Tensão interfacial
C5I-C6	1	24,16±0,39
	2	21,46±0,51
C6I-C7	1	25,76±0,71
	2	23,03±0,63
C7	1	29,70±0,80
	2	23,36±0,44

Como mostrado na tabela, em todos os casos, os valores de tensão para a fração 1 são maiores do que os apresentados pela fração 2. Este resultado condiz com o perfil destas frações quanto ao comportamento de adsorção apresentado na metodologia de fracionamento "sílica molhada". As moléculas com maior atividade interfacial (fração 2) foram capazes de reduzir a tensão interfacial do sistema água/tolueno estudado, sendo, desta forma, possível correlacionar a redução desta tensão com a

presença do material interfacial e a estabilidade das emulsões formadas, pois quanto mais estável a emulsão, menor o valor da tensão interfacial.

### Conclusões

A partir dos resultados obtidos pela análise elementar CHNS/O e medidas da tensão interfacial das frações 1 e 2 das amostras de asfaltenos, foi possível constatar que apenas uma parcela das moléculas que constituem uma fração asfáltica apresentam uma tendência preferencial na adsorção de interface a/o. A fração 2 (contendo o material que aderiu a interface água/óleo no procedimento de isolamento) apresentou teores maior de S e N, sugerindo uma maior polaridade dessas moléculas, e menores valores de tensão interfacial, confirmando a tendência de adsorção na interface água/óleo apresentada pelas moléculas desta fração.

### Agradecimentos

FAPERJ e PEMM

### Referências

- [1] L. Zhang, L. Xie, C. Shi, J. Huang, Q. Liu, H. Zeng, *Ener. & Fuels*. 31.4 (2016): 3348-357.
- [2] P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Ener. & Fuels*. 31. 4 (2017) 3330-3337.
- [3] P.K. Kilpatrick, *Ener. & Fuels*. 26.7 (2012) 4017-4026.
- [4] Y. Ruiz-morales, O. C. Mullins, *Ener. & Fuels*. 29. 3 (2015) 1597-1609.
- [5] M.-H. Ese, P. K. Kilpatrick, *Jour. Of Disp. Sci. and Tech*. 25. 3 (2004) 253-261.
- [6] R. Varadaraj, C. Brons, *Ener. & Fuels*. 21.3 (2007) 1617-1621.
- [7] Inst. of Pet. Of London, IP 143. London, 1 (1995).
- [8] J. M. Jarvis, R. P. Rodgers, W. K. Robbins, *U.S. Pat. Appli.* 14/060,268 (2013).

## Comportamento em Fluência do Aço 1CrMoV Forjado Processado em Forno de Refusão a Arco

Roberta Martins de Santana<sup>1\*</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>, Bruno Reis Cardoso<sup>2</sup>

\*rms@metalmat.ufrj.br, aluna de mestrado da COPPE-UFRJ

<sup>1</sup>Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, Av. Horácio Macedo 354, 21941-911, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O aço 1CrMoV é largamente utilizado na fabricação de componentes para usinas térmicas devido a elevada resistência à fluência. As condições favoráveis à utilização deste aço em alta temperatura estão ligadas aos avanços tecnológicos do processo de fundição. O aço 1CrMoV após a etapa de refusão a arco em forno a vácuo passou por caracterização metalúrgica e ensaios de tração e fluência que apontaram um aço com menos impurezas, mais uniformidade microestrutural e mais resistente a fluência se comparado ao mesmo aço antes da refusão.

**Palavras-chave:** refusão, aço, alta temperatura.

### Introdução

A crescente demanda por maior eficiência energética das usinas térmicas, movidas a combustíveis fósseis, provocou avanços nas tecnologias de fundição de aços usados em altas temperaturas. A implementação da etapa de refusão deu garantia de melhor qualidade a estes aços com homogeneidade e uniformidade na composição química dos mesmos. Apesar desta prática já estar consolidada e ser um item da norma para fabricação do aço 1CrMoV, a literatura ainda não dispõe de explicações suficientes em termos microestruturais para um melhor desempenho deste aço em fluência, de forma a orientar um controle maior na obtenção da microestrutura adequada.

Este estudo tem por objetivo ajudar a mapear os efeitos microestruturais da etapa de refusão a vácuo em forno elétrico a arco e suas consequências nas propriedades do aço 1CrMoV em altas temperaturas.

### Materiais e métodos

O aço 1CrMoV, utilizado neste estudo, foi obtido pelo processo de fusão em forno elétrico aberto por indução eletromagnética e refundido em forno VAR (*Vacuum Arc Remelting*) modelo L200, ALD Vacuum Technologies, instalado no Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco da COPPE/UFRJ. Após a refusão, a sobra do eletrodo utilizado e o

lingote foram forjados em barras e passaram pelos seguintes tratamentos térmicos: 1ª e 2ª normalizações (980°C e 920 °C /3horas/resf. ar calmo) e revenimento (700°C/4 horas/resf. interior do forno). As barras nas condições antes da refusão e após a refusão foram analisadas em microscópio de luz visível com o objetivo de fazer uma caracterização microestrutural e análise de inclusões quanto ao tamanho, quantidade e distribuição. O material foi atacado com nital 2%.

Os ensaios de fluências, também para o material antes e após a refusão, foram realizados com carga constante em diferentes condições de tensão na temperatura 550°C.

Ensaio de tração para as duas condições do aço foram realizados com o objetivo de observar se as propriedades estavam de acordo com a norma de fabricação do aço. A composição química do aço também foi testada.

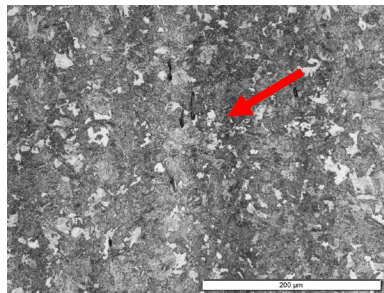
### Resultados e discussão

A análise química teve como objetivo verificar se o aço objeto de estudo atende os requisitos previstos na norma ASTM A470/470M e se a refusão de fato reduziu o percentual de elementos considerados deletérios ao aço, como por exemplo: S, P, Sn e As. O resultado desta análise pode ser visto na Tabela 1.

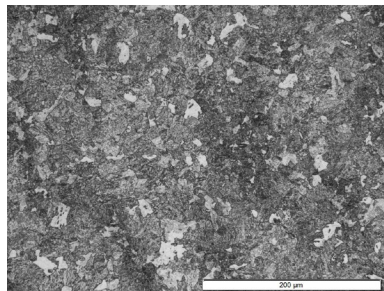
Tabela 1 – Composição química do aço 1CrMoV.

	Norma ASTM A470/A 470M Classe 8	Não refundido	Refundido
C	0,25 - 0,35	0,300	0,300
S	0,015 máx	0,010	0,010
Si	0,10 máx	0,110	0,090
P	0,012 máx	0,030	0,030
Mn	1,00 máx	0,680	0,490
Mo	1,00 - 1,50	1,170	1,130
V	0,20-0,30	0,150	0,150
Ni	0,75 máx	0,060	0,060
Cr	1,05 -1,50	0,970	0,950
Al	0,015	0,012	0,004
Sn	*	0,006	0,005
As	*	0,003	0,003

A Figura 1 apresenta o resultado da análise por microscopia de luz visível.



(a)



(b)

Figura 1 – Microestrutura bainítica das amostras – seção longitudinal. (a) Antes da refusão (b) Após refusão.

É possível perceber que a Figura 1(a) apresentou uma estrutura heterogênea, recristalizada e alinhada no sentido do forjamento e a Figura 1(b) apresentou-se mais homogênea. As inclusões encontradas eram do tipo silicatos e sulfetos e segundo a Norma ASTM E45 houve uma redução no grau de severidade de 2 para  $\frac{1}{2}$  pelo método D da Figura 1 (a) para Figura 1(b).

Os resultados do ensaio de tração ficaram dentro do especificado pela Norma ASTM A 470/470M para as duas condições ensaiadas. Quando comparados os valores obtidos para as propriedades mecânicas das amostras antes e após a refusão, não se verificou uma diferença significativa. A Tabela 2 apresenta este resultado.

Tabela 2 – Resultado do ensaio de tração.

	Norma ASTM A470/A 470M Classe 8	Antes da refusão	Após a refusão
Resistência a Tração – Tensão Máxima (MPa)	725-860	816,70 ± 3,00	815,51 ± 5,76
Limite de Escoamento (MPa)	585	661,00 ± 5,00	667,00 ± 8,00
Alongamento (%)	17	18,00 ± 1,00	17,60 ± 0,70
Redução de Área (%)	43	60,60 ± 0,20	62,80 ± 0,70

Os ensaios de fluência mostram que o aço, após a refusão, apresentou uma resistência maior a este fenômeno se comparado ao aço antes da refusão porém, a ductilidade diminuiu. A tabela 3 apresenta o resultado deste ensaio.

Tabela 3 – Resultado do ensaio de fluência

	Antes da refusão			Após a refusão		
	280	265	240	280	265	240
Tensão (MPa)						
Ensaio	ensaio 1	ensaio 1	ensaio 1	ensaio 1	ensaio 1	ensaio 1
Tempo em fluência (h)	518,7	949,5	1417,4	1362,82	1419,14	3033,54
Taxa mínima (%/h)	0,007	0,005	0,002	0,0016	0,002	0,001
Deformação (%)	20,75	31,96	27,72	11,5	23,66	30,64
Redução de área (%)	81,58	74,84	84,04	64,19	85,92	47,13

### Conclusões

A etapa de refusão gerou um aço com menos impurezas, mais homogeneidade na composição química e microestrutura mais uniforme proporcionando ao aço maior resistência à fluência

### Agradecimentos

Agradecimentos à COPPE/UFRJ e CEPEL/Eletronbras.

### Referências

- [1] F. ABE, K. Torsten-Ulf, R. Wiswanathan (eds), “Creep-resistant Steels”, CRC PRESS, Cambridge, 2008.
- [2] ASTM A470/A470M – ASTM, USA, 2006.
- [3] ASTM E45 - ASTM, USA, 2005.
- [4] ASTM E8/E8M –ASTM, USA, 2011.
- [5] ASTM E139 – ASTM, USA, 206.

## Síntese, produção e caracterização de filmes finos de biovidro niobo-fosfato por PLD

Carolina Kaminski Sanz<sup>1\*</sup>, Sérgio Camargo Jr.<sup>1,2</sup>, Aline Raybolt dos Santos<sup>3</sup>, Marcelo Prado<sup>4</sup>

\**carolinasanz @metalmat.ufrj.br, aluna de doutorado*

<sup>1</sup>*Laboratório de Recobrimentos Protetores, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Programa de Nanotecnologia, PENT-COPPE-UFRJ;* <sup>3</sup>*Departamento de Prótese e Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da UFRJ;* <sup>4</sup>*Laboratório de Processamentos Cerâmicos- Instituto Militar de Engenharia*

### Resumo

Nesse trabalho biovidro niobo-fosfato foi sintetizado e filmes finos desse material foram depositados em substratos de titânio comercialmente puro por deposição por laser pulsado (PLD). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons (XPS), e suas respostas celulares quanto à proliferação e adesão celular, avaliando o contato focal. Os filmes apresentaram estrutura amorfa e composição semelhante à do material cristalino do alvo. Os ensaios celulares mostraram boas respostas na interação célula-superfície com a presença de contato focal e um aumento do número de células aderidas, sugerindo um bom potencial de biocompatibilidade na superfície.

**Palavras-chave:** Superfície, Biomateriais, Filmes finos, Biovidro, Titânio.

### Introdução

Os implantes de titânio revolucionaram a história da reabilitação protética de pacientes, devolvendo aos edêntulos estética e função perdida. No entanto, implantes de titânio não são capazes de realizar ligação química direta com o tecido ósseo [1], gerando um espaçamento na interface, sujeito ao crescimento de um tecido fibroso, podendo ocasionar falhas. Objetivando diminuir a incidência de falhas e perdas, diversos tratamentos de superfície são feitos, entre eles, recobrimentos com biovidros [2]. Os biovidros são amplamente utilizados por reunirem características semelhantes às do tecido ósseo, com boa biocompatibilidade, e uma superfície favorável à nucleação e crescimento de uma camada de hidroxiapatita, além de permitirem alterações da composição inicial, visando melhorar diferentes propriedades. O objetivo deste trabalho foi sinterizar o biovidro niobo-fosfato, depositar filmes finos desse material por PLD, caracterizar suas propriedades físico-químicas e avaliar suas respostas celulares.

### Materiais e métodos

A síntese do biovidro niobo-fosfato (SILVA, 2008) foi feita a partir da mistura e homogeneização dos reagentes químicos fontes de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Após a fundição e moagem, o pó resultante foi prensado, formando o alvo.

Para a deposição foi usado um laser de Nd:YAG,  $\lambda=355$  nm, pressão  $3 \times 10^{-6}$  mbar, 10 Hz, distância alvo-substrato 3 cm,  $\Delta t = 5$  min e energia variando entre 50 e 100 mJ.

As amostras foram caracterizadas por DRX, XPS e suas respostas celulares avaliadas em testes *in-vitro*, com ensaio de proliferação celular com a linhagem celular MC3T3 (8 poços por duplica e avaliação da formação de contato focal).

### Resultados e discussão

Pela análise de difração do pó foi identificada uma fase amorfa, concluindo que o material sintetizado apresentava estrutura vítrea. No espectro de difração do alvo, foram observada a presença de picos, identificados como sendo referentes a fases cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaO}_6(\text{P}_2\text{Nb}_2\text{O}_5)$ . O aparecimento dessas fases pode ser explicado pela



alta temperatura de sinterização do alvo, que ocasiona uma transformação de fase. Nos filmes depositados com 50 mJ e 100 mJ, foram identificadas fases amorfas, indicando ser do recobrimento e picos de fases cristalinas identificadas como sendo do  $\text{TiO}_2$  proveniente do substrato, como pode ser observado na figura 1.

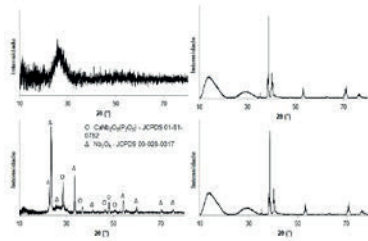


Figura 1 - Espectros de DRX (a) pó; (b) alvo; (c) filme 50 mJ; (d) filme 100 mJ

A figura 2 mostra os espectros de XPS do alvo (A) e dos filmes depositados com 50 e 100 mJ (B e C, respectivamente). Comparando os três espectros é possível identificar os mesmos elementos (Ca(2p), C(1s), Nb(3d), O(1s), P(2p)). Analisando os espectros de alta resolução, podemos sugerir que as três superfícies são constituídas pelas mesmas fases, variando apenas sua concentração relativa, concluindo-se que houve transferência estequiométrica do alvo para os filmes.

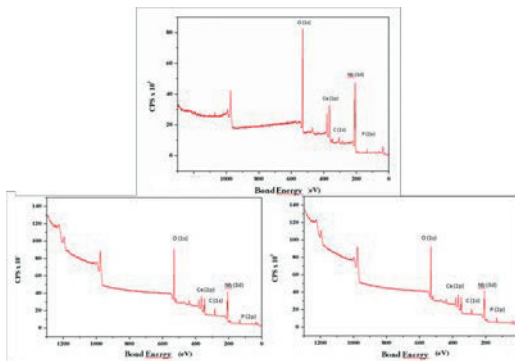


Figura 2 - Espectros de XPS de baixa resolução (full scan), (a) alvo; (b) filmes depositados com 50 mJ; (c) filmes depositados com 100 mJ.

A figura 3 mostra o resultado do ensaio de proliferação celular, comparando as amostras depositadas com 50 mJ, 100 mJ e a amostra controle, de titânio puro. Usando um valor de  $p < 0,001$ , não houve diferença estatística entre as

amostras pelo teste ANOVA, apesar do sutil aumento observado na quantidade de células da amostra de 50 mJ. A figura 4 apresenta uma micrografia para análise da formação de contatos focais. Os resultados mostram uma boa interação celular nas três amostras analisadas, indicando o início de grau favorável para diferenciação.

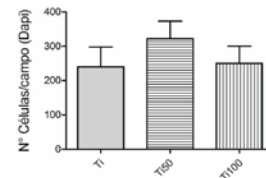


Figura 3 - Resultados dos ensaios de proliferação celular.

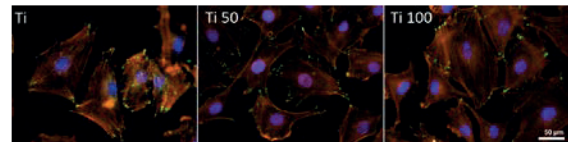


Figura 4 - Micrografia de imunofluorescência de células MC3T3 durante 48h.

## Conclusões

A síntese do vidro niobo-fosfato foi realizada e filmes finos foram depositados pela técnica PLD com sucesso. Os filmes depositados sobre titânio comercialmente puro embora de estrutura amorfa, exibiram as mesmas fases que o material do alvo. Os ensaios celulares mostraram boas respostas na interação célula-superfície, com a formação de contatos focais, sugerindo um bom potencial de biocompatibilidade na superfície.

## Agradecimentos

Aos laboratórios do IME e do CBPF.

## Referências

- [1] JONES, J., 2013, "Review of bioactiveglass: From Hench to Hybrids". Acta Biomaterialia, v.9.
- [2] BAUER, S., *et al.*, 2013, "Engineering biocompatible implant surfaces", Prog Mater Sci., v.58.
- [3] SILVA, M., *et al.*, 2008, "In vitro assessment of new Niobium Phosphate Glasses Ceramics", Key Eng. Mat., v361, pp. 229-232.



## Elaboração de Nanoadsorventes Magnéticos: Síntese e Recobrimento

BARREIRO, A.C.F.C.<sup>1\*</sup>, ARANHA, W.M.<sup>1</sup>, LUZ, A.T.B., MANSUR, M.B.<sup>1</sup>

\*annacarolinabarreiro@poli.ufrj.br, bolsista de IC

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos (LpH), PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

**Resumo** O estudo apresenta resultados parciais acerca das etapas de síntese e recobrimento, inerentes ao desenvolvimento de nanoadsorventes magnéticos. Na etapa de síntese, diferentes métodos experimentais para obtenção de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram avaliados. Na etapa de recobrimento, foi avaliada a influência da temperatura e da quantidade de polímero utilizado.

**Palavras-Chave:** nanopartículas magnéticas, coprecipitação, recobrimento com polímero.

### Introdução

A necessidade de adequação de licores e efluentes industriais após tratamento visando à remoção de metais para atender às legislações ambientais impulsiona o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas ao polimento de soluções aquosas. A adsorção é uma técnica de separação em que o adsorvato, no caso um íon metálico presente em uma solução aquosa, é removido da solução e acumulado na superfície de uma fase sólida porosa e com elevada área superficial, denominada adsorvente, em virtude de uma diferença de concentração ou potencial químico. A técnica é consagrada e particularmente vantajosa quando a fase aquosa se encontra diluída, normalmente abaixo de 100 mg/L [1]. O adsorvente mais usado comercialmente é o carvão ativado, que normalmente possui valor elevado. Para baratear o processo, o uso de carvões alternativos obtidos a partir da carbonização de resíduos diversos (bagaço de cana, casca de camarão, ossos bovinos, etc) tem sido investigado. Uma desvantagem do método é a baixa seletividade dos carvões. Outra desvantagem é que partículas de adsorventes muito pequenas são difíceis de serem separadas após carregadas com o metal.

Neste contexto, nanoadsorventes magnéticos podem constituir uma alternativa tecnologicamente interessante, pois não possuem as desvantagens inerentes aos carvões. Nanopartículas magnéticas são constituídas de ferritas cúbicas de ferro com uma estrutura cristalina tipo espinélio, podendo ser o próprio ferro, como é o caso da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Estes óxidos metálicos possuem comportamento ferrimagnético no tamanho massivo (bulk), mas tornam-se superparamagnéticos quando em escala nanométrica, sendo esta característica crucial para facilitar sua separação via ação de um campo magnético. Se usadas no tratamento de metais presentes em soluções ácidas, as nanopartículas

magnéticas devem ser revestidas com material polimérico ou cerâmico para conferir resistência química à acidez do meio. E, finalmente, funcionalizadas com extratantes específicos, idênticos aos usados em extração por solventes, a depender do metal a ser extraído. Com isso, se garante, também, seletividade elevada.

Para a obtenção de nanoadsorventes magnéticos é necessário realizar três etapas consecutivas: (i) síntese das nanopartículas, (ii) recobrimento, no caso com polímero, e (iii) funcionalização com um extratante seletivo. No presente trabalho, os resultados parciais das etapas (i) e (ii) são apresentados.

### Materiais e métodos

Para a síntese das nanopartículas, dois procedimentos (método 1, segundo metodologia de Lobato *et al.* [2], e método 2, segundo metodologia de McCarthy *et al.* [3]) foram adotados, baseados na principal rota de obtenção de nanopartículas de magnetita: a coprecipitação. Os procedimentos possuem um escopo idêntico, i.e., através de sais de ferro precursores, em uma proporção 2:1 de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , a partícula é precipitada em uma solução aquosa, em pH alcalino.

A principal diferença entre os métodos de síntese utilizados foram a base adicionada e o método de agitação, sendo no método 1 utilizado  $\text{NH}_4\text{OH}$  e agitação mecânica (1000 rpm), enquanto que no método 2 usou-se  $\text{NaOH}$  e agitação magnética branda. Além disso, a etapa da dissolução dos sais precursores também apresenta diferenças: no método 1 se dissolve os sais em água destilada, enquanto que no método 2 se utiliza  $\text{HCl}$  0,4 M. Parâmetros como diâmetro médio e distribuição de tamanho foram determinados utilizando-se equipamento Malvern Zetasizer Zs.

Com relação à etapa de recobrimento das nanopartículas obtidas, o mesmo procedimento foi adotado, o qual utiliza polietilenoglicol para a

formação da camada protetora, conforme metodologia de Aliakbari *et al.* [4]. Variou-se a temperatura da reação (25 e 50°C) e a razão em massa PEG/nanopartícula (4:1 e 6:1). A qualidade do recobrimento foi avaliada contactando 0,25 g de nanopartícula recoberta em 100 mL de solução 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com agitação mecânica constante de 300 rpm, por 1 hora. Em seguida, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e as partículas removidas com auxílio de um ímã. A fase aquosa foi analisada por absorção atômica (Shimadzu, AA-6800) sendo a presença de ferro na solução um indicativo de falha no revestimento protetor.

### Resultados e discussão

Com relação ao procedimento da síntese, a obtenção das nanopartículas através do método 1 se mostrou mais benéfico, por apresentar um tamanho médio de partícula favorável (aproximadamente 60 nm) em relação ao segundo método (aproximadamente 1000 nm). Tal resultado se atribui principalmente às condições de agitação mais vigorosa do método 1. A distribuição de tamanho das duas técnicas se mostrou equivalente, com uma baixa dispersão, como mostrado nas Figuras 1 e 2.

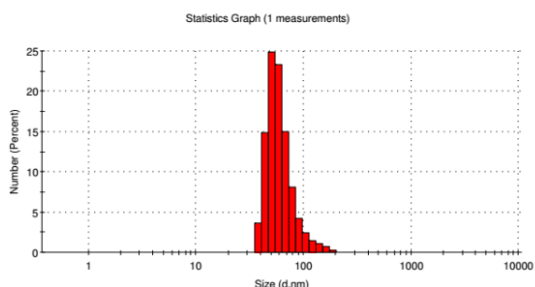


Figura 1 – Distribuição de tamanho – método 1

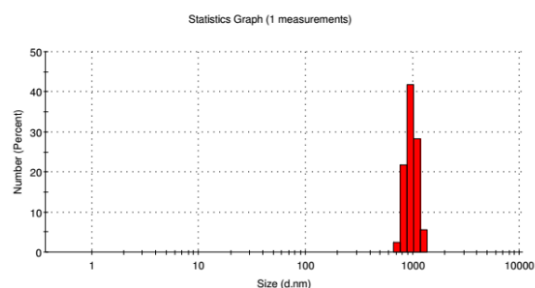


Figura 2 – Distribuição de tamanho – método 2

No caso do recobrimento com o polímero, os resultados encontram-se reunidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da etapa de recobrimento

Razão PEG/nanopartícula	Temperatura (°C)	Concentração de ferro (mg/L)
6:1	50	490,6
4:1	50	344,1
6:1	25	318,0
4:1	25	328,6

### Conclusão

Observa-se que o procedimento usado no revestimento das nanopartículas ainda não está eficiente, uma vez que houve perda de 11-17% de ferro. A amostra que apresentou melhor resultado foi a de proporção 6:1, ensaiada na temperatura de 25°C. Há aparentemente um efeito combinado entre as variáveis, uma vez que o aumento na razão PEG/Nanopartículas resultou em melhor recobrimento das partículas apenas à 25°C, tendo sido obtido efeito inverso a 50°C. Portanto, ainda é preciso avaliar melhor tais efeitos.

### Referências

- [1] Kentish, SE, Stevens, GW. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chem Eng J* 2001; 84;149-159.
- [2] Lobato, NCC, Ferreira, AM, Mansur, MB. Evaluation of magnetic nanoparticles coated by oleic acid applied to solvent extraction processes. *Sep Pur Technol* 2016; 168;93-100.
- [3] McCarthy, AS, Davies, G-L, Gun'ko, YK. Preparation of multifunctional nanoparticles and their assemblies. *Nature Protocols* 2012; 7;1677-1693.
- [4] Alikbari, M, Saberyan, K, Noaparast, M, Abdollahi, H, Akcil, A. Separation of hafnium and zirconium using TBP modified ferromagnetic nanoparticles: effects of acid and metals concentrations. *Hydrometallurgy* 2014; 146;72-75.

## Estudo das propriedades mecânicas em chapas finas de Zr em função da orientação de laminação

Aymê Fernandes de Assis<sup>1\*</sup>, Carla Brandão Woyames<sup>1</sup>, Leonardo Sales Araujo<sup>2</sup>

\**aymeassis@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq. Laboratório de Propriedades Mecânicas, I227/229, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>1</sup> *Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise, F203, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup> *Laboratório de Propriedades Mecânicas, I227/229, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

As ligas de Zircônio são utilizadas no setor nuclear como varetas que revestem a pastilha de combustível, assim como grades espaçadoras fabricadas a partir de chapas finas. Tais ligas possuem alto ponto de fusão, alta resistência à corrosão, baixa seção de choque e boa resistência mecânica, propriedades fundamentais para viabilizar o funcionamento de usinas nucleares. Este estudo busca avaliar como as propriedades mecânicas de uma liga experimental Zircônio-Nióbio, com tratamento térmico de recozimento, variam de acordo com a orientação de laminação (0°, 90° e 45° ao corte). Com tal propósito, dois corpos de prova de cada orientação foram submetidos a tratamento de recozimento com resfriamento ao ar e, posteriormente, a ensaios de tração. Observou-se uma significativa anisotropia de propriedades em função da direção de processamento da chapa.

**Palavras-chave:** propriedades mecânicas, liga de Zircônio, aplicação nuclear.

### Introdução

As ligas de Zircônio são amplamente utilizadas em razão da alta resistência mecânica, resistência à corrosão e alta temperatura de fusão. O setor nuclear exige ligas de Zircônio para fabricação de suas peças, uma vez que as mesmas devem absorver poucos nêutrons. Uma vez que falhas no setor nuclear representam risco considerável, é extremamente importante o estudo aprofundado do comportamento mecânico dos materiais presentes nas usinas nucleares, especialmente das ligas de Zircônio.

### Materiais e métodos

No estudo, foi utilizada uma chapa fina de liga de Zircônio-Nióbio, laminada a quente e a frio com reduções de 55% e 30%, com uma etapa de recozimento entre as laminações [1]. Foram produzidos seis corpos de prova a partir da chapa, sendo dois de cada orientação em relação à

laminação (0°, 90° e 45° ao corte). Os seis corpos de prova foram introduzidos em um tubo de quartzo para realização de tratamento térmico em 580°C por 4h. Após, os corpos de prova foram lixados, de modo a permitir a retirada de possíveis óxidos formados na superfície e aferidos com auxílio de medidor de perfil. Posteriormente, foram submetidos a ensaio de tração com uma taxa de deformação de  $6,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

A partir da curva de tensão *versus* deformação de engenharia, foi possível obter o limite de escoamento, limite de resistência e alongamento percentual de cada corpo de prova. Adicionalmente, o expoente de encruamento das amostras foi determinado segundo a Equação 1 pela curva verdadeira.

$$\sigma = k \cdot \epsilon^n \quad \text{Eq. 1}$$

onde: K = coeficiente de resistência,  $\epsilon$  = deformação verdadeira e n = coeficiente de encruamento. [2]

## Resultados e discussão

A Figura 1 exibe a microestrutura do material com grãos alongados, alinhados na direção de processamento da chapa.

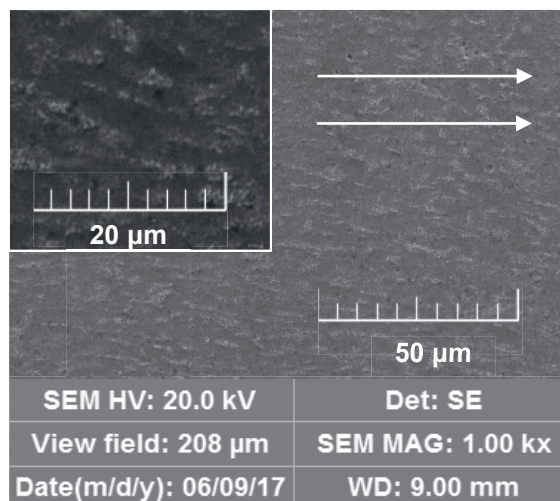


Figura 1 – Imagem de MEV SE em liga de Zircônio-Nióbio com aumento de [1.000x] e [2.000x]. As setas brancas indicam a direção de laminação.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios dos limites de escoamento (L.E) e resistência (L.R), assim como seus coeficientes de variação (CV). Os resultados se assemelham à literatura [3], uma vez que ambos encontraram maiores limites de escoamento na orientação 90° para um material hexagonal compacto (HC).

Tabela 1 – Limites de escoamento, resistência e respectivos coeficientes de variação.

Orientação	L.E (MPa)	C.V (%)	L.R (MPa)	C.V (%)
Longitudinal (0°)	348,94	1,29	491,94	2,87
Transversal (90°)	429,55	0,34	453,05	0,07
Diagonal (45°)	359,95	1,90	406,68	1,61

Nota:  $CV = \left( \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \right) * 100$

A Tabela 2 apresenta o alongamento percentual e o grau de encruamento observados em média nos

corpos de prova de cada orientação, assim como seus coeficientes de variação.

Tabela 2 – Alongamento percentual, expoente de encruamento e seus coeficientes de variação.

Orientação	Along. (%)	C.V (%)	n	C.V (%)
Longitudinal (0°)	30,44	0,39	0,16	14,74
Transversal (90°)	23,15	16,48	0,05	2,24
Diagonal (45°)	30,15	1,49	0,08	8,52

Assim, em tese, a laminação poderia provocar uma reorientação dos grãos, acentuando a anisotropia do comportamento mecânico da liga [4].

## Conclusões

Foi possível observar uma marcante anisotropia das propriedades mecânicas e expoente de encruamento com a orientação dos corpos de provas em relação à direção de processamento das chapas. Tal aspecto pode estar relacionado ao caráter anisotrópico da microestrutura e/ou pelo desenvolvimento de textura, temas que serão explorados em estudo futuro.

## Agradecimentos

Agradecimentos aos profissionais dos laboratórios do PEMM que possibilitaram a realização deste trabalho.

## Referências

- [1] Ughor M. V. Silva, Processamento Termomecânico de Chapas de Liga Experimental de Zircônio para Aplicações Nucleares (2016)
- [2] Dieter, G.E. Metalurgia Mecânica, 2ª Ed. Guanabara Dois, 1981. 653 p.
- [3] Y.N Wang, J.C Huang. Texture analysis in hexagonal materials. Materials Chemistry and Physics n°81, 2003. p. 11-26
- [4] B.A Cheadle, C.E Ells, W. Evans. The development of texture in zirconium alloy tubes. Journal of Nuclear Materials n°23, Ontario Canadá, 07 abr. 1967. p. 199-208





**ANAIS DA 3ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2017**

## **Sessão de Pôsteres 3**

## Estudo da fragilização pelo hidrogênio e formação de filmes em um aço API 5L X80 metal de base e junta soldada

Mariana Costa Folena<sup>1\*</sup>, José Antônio Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O comportamento de aço API X80, considerando-se uma junta soldada e metal de base (JS e MB), foi estudado em soluções com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio de forma a gerar indiretamente H<sub>2</sub>S. São utilizadas as técnicas de permeação de hidrogênio e de tração sob baixa taxa de deformação além de MEV, EDS e DRX para análises superficiais. Buscou-se avaliar particularmente, nesse processo de fragilização, as condições de formação e estabilidade de filmes de sulfeto de ferro em diferentes soluções. As análises superficiais confirmaram a relação existente entre diferentes concentrações de H<sub>2</sub>S, morfologia do filme de sulfeto de ferro, e atenuação da difusão de hidrogênio. A solução 10<sup>-3</sup>M a mais fragilizante para o metal de base. As juntas soldadas ensaiadas apresentaram menores perdas de ductilidade comparadas ao metal de base.

**Palavras-chave:** Corrosão, Hidrogênio, Junta soldada, Filme de sulfeto, Aços API.

### Introdução

A corrosão é um dos maiores e mais custosos problemas encontrados nas indústrias onde segundo a ABRACO, um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor as perdas causadas pela corrosão.

Além das propriedades mecânicas, deve-se também avaliar os aços microligados de alta resistência em relação as suas propriedades em termos de resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio em presença de H<sub>2</sub>S. Entretanto, grande parte desses dutos apresentam juntas soldadas (JS), tornando um fator complicador, visto que dependendo do processo de soldagem utilizado, essas não apresentam a mesma resistência alcançada pelo metal de base (BALESTEROS, 2010).

O principal objetivo desse trabalho é avaliar e estudar a comportamento em presença de H<sub>2</sub>S, ou a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, de um aço API X80, metal de base e junta soldada. Especificamente, avalia-se a influência do teor de H<sub>2</sub>S e a formação de filmes de sulfetos na corrosividade e no potencial fragilizante do meio. Foram realizadas análises da superfície

de fratura após ensaios de tração BTD e da superfície dos materiais pós ensaios para se verificar a formação de potenciais filmes de sulfeto formados nos diversos ensaios de laboratório. Foi possível concluir que a concentração de H<sub>2</sub>S afeta diretamente a formação de filme e difusão de hidrogênio no aço.

### Materiais e métodos

Duas regiões diferentes foram utilizadas para confecção das amostras: uma região apenas com metal de base (MB), e outra de junta soldada longitudinal, obtida através de soldagem por arco submerso (SAW) contendo as três regiões (MB, JS e ZTA). A composição química do MB e da JS foram obtidas por espectroscopia de emissão ótica de acordo com a norma ASTM A 751-2014, vide Tabela 1.

O método de ensaio de baixa taxa de deformação (BTD) foi utilizado em acordo com a norma ASTM G129/00 ao ar e em solução para obtenção dos parâmetros de FPH a partir da RRA (razão de redução de área). Adicionalmente realizou-se ensaios de permeação de hidrogênio, para analisar o comportamento do material quanto

Tabela 1 - Composição química do metal de base e junta soldada em % de peso

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Mo
Metal Base	0,06	0,21	1,91	0,016	0,001	0,13	0,020	0,020	0,19
Junta Soldada	0,05	0,273	1,59	0,027	0,006	0,10	0,023	0,017	0,178

a absorção e difusão de hidrogênio nas diferentes concentrações com foco no mecanismo de formação de filmes de sulfeto, sua influência na permeação, e análise de seu comportamento mecânico.

Foram preparados quatro meios de ensaio, com base em solução de Tiosulfato de Sódio, gerando H<sub>2</sub>S indiretamente, (Tabela 2) com diferentes concentrações e uma solução com a substituição do NaCl por Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

Tabela 2 – Composição químicas dos meios.

Sol	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	NaCl	CH <sub>3</sub> COOH	pH
10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-2</sup>	5%	0,5%	3,63
10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-3</sup>	5%	0,5%	3,59
10 <sup>-4</sup> M	10 <sup>-4</sup>	5%	0,5%	3,61
10 <sup>-3</sup> M s/Cl	10 <sup>-3</sup>	-	0,5%	3,60

Os filmes gerados nas superfícies foram caracterizados por ensaios de difração de raios X (DRX), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa também foi utilizada para caracterização da superfície de fratura e medida do diâmetro final.

**Resultados e discussão**

A partir da razão de redução de área (Figura 1) é possível observar que a solução 10<sup>-3</sup>M foi a solução mais fragilizante para o MB. Tal resultado é devido a formação de menor quantidade de mackinawita (sulfeto de ferro) e presença de pirrotita, Figura 2a. A diminuição da presença de mackinawita, devido a cogeração de pirrotita diminui o efeito barreira do filme de sulfeto, de forma a permitir maior difusão de hidrogênio para o aço [3]. Essa maior permeação de hidrogênio pode ser observada na Figura 2b onde tal solução (com e sem cloreto) apresentou os maiores valores de corrente de permeação (6.69 µA/cm<sup>2</sup>).

Todas as soluções fragilizaram tanto o MB como a JS. Entretanto, a junta soldada apresentou menor fragilização pelo hidrogênio nas soluções testadas em relação ao MB. Tal resultado provavelmente está relacionado a diferença microestrutural entre a JS e o MB. No MB a microestrutura encontrada foi ferrita perlita com microconstituintes MA, já na JS foi observada ferrita acicular e ferrita de contorno de grão. Os microconstituintes MA encontrados no MB são

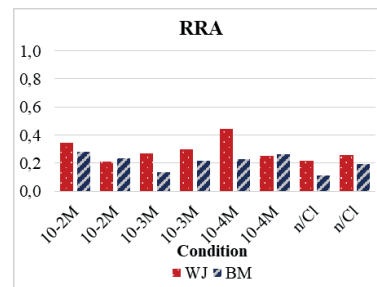


Figura 1 – RRA das amostras ensaiadas em relação ao Ar.

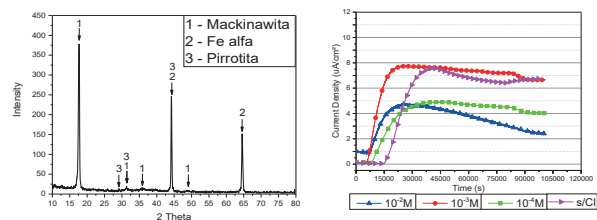


Figura 2 – a) Resultados da DRX na solução 10<sup>-3</sup>M e b)Ensaio de permeação de hidrogênio.

locais preferenciais de aprisionamento de hidrogênio, o que resulta em uma maior susceptibilidade à FPH [3].

**Conclusões**

Foi comprovada a relação existente entre diferentes concentrações de H<sub>2</sub>S, morfologia do filme de sulfeto de ferro, e atenuação da difusão de hidrogênio. A presença de mackinawita tem influência direta na permeação e fragilização pelo hidrogênio. A solução 10<sup>-3</sup>M foi a mais fragilizante para o metal de base além de apresentar maior corrente de permeação de hidrogênio. As JS ensaiadas apresentaram menores perdas de ductilidade comparadas ao metal de base sendo a solução s/Cl a mais fragilizante para tal amostra.

**Agradecimentos**

Ao CNPq pela bolsa concedida.

**Referências**

[1] H. L. D. Cabral, UFPE, Pernambuco, 2007.  
 [2] A.F. Ballesteros, J.A.C. Ponciano, I.S. Bott, IPC-2010 31243 (2010).  
 [3] F.A. Martins, J.A.C. Ponciano, I.S. Bott, Mat. Sci. For., 2006.

## Desenvolvimento de um equipamento para avaliação da corrosão-erosão em meios contendo cloreto e CO<sub>2</sub> baseado na metodologia do *Jet impingement*

Érica Vidaurre Senatore<sup>1\*</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>, Anne Neville<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering-University of Leeds, LS2 9JT, Leeds, UK

### Resumo

Na indústria de petróleo e gás, a presença de partículas sólidas no fluido pode agravar o desgaste da superfície do metal. Em adição à corrosão, tem-se um efeito de erosão, ou seja, o aumento do desgaste da superfície é ocasionado pela colisão de partículas contidas no fluido. O processo de corrosão-erosão é resultante de uma ação combinada entre a erosão mecânica e a corrosão. À medida que os sistemas de produção e transporte de óleo e de gás envelhecem, os processos de corrosão-erosão se tornam mais críticos, pois as quantidades de água e de partículas sólidas produzidas aumentam. Sendo assim, nesse trabalho foi desenvolvido um equipamento baseado na metodologia do *Jet impingement* para estudar os mecanismos e fenômenos de corrosão-erosão em um meio salino saturado com CO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** *Jet impingement*, corrosão-erosão, solução salina, corrosão por CO<sub>2</sub>

### Introdução

O aço carbono é comumente utilizado em sistemas de produção de óleo e de gás. A presença de sais torna o meio muito agressivo, e isso ocorre devido à presença de íons dissolvidos, tais como cloreto, cálcio, magnésio, bário, estrôncio e sulfato que aumentam a condutividade do meio e promovem um processo corrosivo acelerado nas estruturas de aço carbono. Na maioria das vezes, gases dissolvidos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub>) também estão presentes na solução, promovendo mudanças nas características, tais como o abaixamento do pH, tornando o meio ainda mais agressivo.

Entre os gases dissolvidos, o CO<sub>2</sub> é o mais comum, e seu principal efeito é a acidificação do meio [1]. Isso ocorre devido à produção de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), resultante da dissolução de CO<sub>2</sub> na água. Apesar de ser um ácido fraco, o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> provoca uma diminuição do pH, agravando o meio e, portanto, favorecendo a degradação dos produtos e equipamentos usados na produção e transporte de petróleo e gás [2].

O processo de corrosão-erosão é resultante de uma ação combinada entre a erosão mecânica e a corrosão. A corrosão acelerada por erosão mecânica é mais severa em meios bi ou

multifásicos. Nas correntes de produção de um sistema de petróleo e gás é comum se encontrar areia, e, quando se tem uma velocidade do fluxo relativamente alta, esta areia pode erodir as tubulações e/ou válvulas [3]. Esse tipo de corrosão ocorre mais intensamente onde se tem limitações ou desvios de fluxo [4].

No presente estudo, foi desenvolvido um equipamento para estudar a resistência à corrosão do aço API 5L X65 em condições de corrosão-erosão em meios salinos com a presença de CO<sub>2</sub>, com o intuito de avaliar a degradação do material.

### Materiais e métodos

A montagem do equipamento foi baseada em um esquema experimental completo do sistema, de acordo com a exigência dos testes de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão a serem realizados (Figura 1).

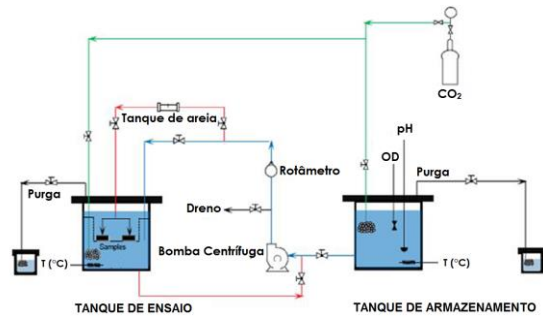


Figura 1 – Esquema do equipamento de *Jet Impingement*

Antes de cada ensaio, a solução é saturada com CO<sub>2</sub> em um tanque de armazenamento totalmente vedado. Enquanto isso, as amostras são posicionadas em suportes que ficam a um ângulo de 90° no tanque de ensaio, que é vedado imediatamente.

Após o tempo de saturação previamente estabelecido, a solução é transferida para o tanque será continuamente borbulhada com CO<sub>2</sub> durante todo o ensaio. O sistema de recirculação da solução é controlado por uma bomba centrífuga através do uso de um inversor de frequência para selecionar a velocidade do fluxo.

Um armazenamento de areia foi acoplado à tubulação para introdução de areia antes de cada ensaio, para evitar a entrada de oxigênio no sistema. À medida que a solução circular no sistema, a mistura do fluido com as partículas de areia ocorre. Essa mistura irá atingir a superfície plana da amostra através de quatro bicos, permitindo a execução de quatro ensaios simultâneos. O diâmetro de cada bico é 4mm e sua posição é fixada à 5mm da superfície da amostra.

Após completada essa etapa, antes de dar início aos testes de corrosão-erosão, algumas calibrações no equipamento foram necessárias, com o intuito de observar a vazão em cada bico assim como o funcionamento do equipamento como um todo. O equipamento e seus detalhes estão exibidos na Figura 2 e Figura 3, respectivamente.

A instrumentação utilizada na obtenção de medidas de pH e oxigênio dissolvido foi acoplada em uma célula de transferência, na qual tem-se a retirada de uma pequena alíquota da solução para realização das medidas.

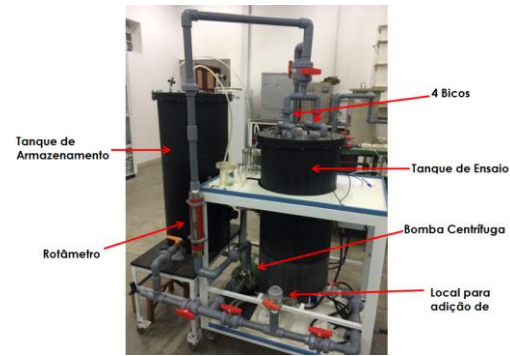


Figura 2 – Equipamento de *Jet Impingement* para ensaios de corrosão-erosão

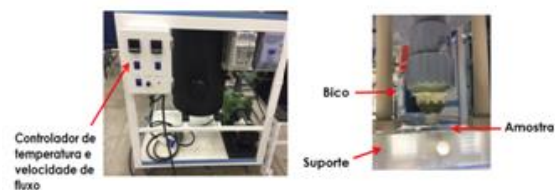


Figura 3 – Detalhes do Equipamento de *Jet Impingement*

**Conclusões**

As calibrações do sistema de fluxo e areia comprovaram a eficiência do equipamento. Foi possível prever a vazão em cada bico com diferentes frequências aplicadas na bomba. Além disso, também foi possível calcular a quantidade de areia necessária para a concentração exigida por bico. Ensaios de corrosão induzida por fluxo e corrosão-erosão estão sendo realizados no equipamento.

**Agradecimentos**

A todos os integrantes do Laboratório de Corrosão, à Universidade de Leeds, a BG/Shell e ao CNPq.

**Referências**

[1] MARCHEBOIS, H., et al., CORROSION/2007, paper nº. 07090 (Nashville, TN : NACE, 2007)  
 [2] BELTRÃO, R. L. C. et al., Offshore Tech. Conf., paper no. 19880 ( Houston, TX: 2009)  
 [3] SHADLEY, J.R., et al., CORROSION. 52 (9) (1996) 714  
 [4] GENTIL, V., Corrosão. LTC, 4º. ed., 2003.



## Corrosão por crêvice em reabilitações dentárias com implantes

Camila Dias dos Reis Barros<sup>1\*</sup>, José Antonio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão, LabCorr, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

As reabilitações com componentes de sistemas de implantes dentários estão sujeitas a cargas mastigatórias e desaparafusamento. Este processo pode gerar o surgimento de frestas entre os componentes, permitindo a ocorrência de corrosão por crevice. No presente trabalho, avaliou-se a possibilidade de ocorrência de corrosão por crevice em ligas a base de titânio e NiCr fundido, utilizadas em reabilitações. Foi utilizado um procedimento experimental adaptado da norma ASTM G 78-15. As ligas avaliadas mostraram ser susceptíveis a ocorrência de corrosão por crevice com dissolução uniforme e aumento da rugosidade superficial.

**Palavras-chave:** titânio, implante, crevice, fundição odontológica, saliva artificial.

### Introdução

A reabilitação com implantes dentários utiliza ligas à base de titânio associadas à respectiva estrutura protética confeccionada com ligas a base de NiCr ou CoCr. A configuração e a montagem desses componentes de reabilitação possibilita a existência de espaços, que podem conduzir à susceptibilidade a corrosão por crevice. A infiltração de saliva nesse espaço que constitui uma fresta é seguida de acidificação local, associada a processos eletroquímicos desencadeando a ocorrência de corrosão significativa. A acidificação do meio dentro da fresta acelera a dissolução local e a taxa de corrosão interna. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a ocorrência de corrosão por crevice em saliva artificial, que pode afetar a resistência à corrosão de implantes dentários, levando a falhas desse processo de reabilitação [1-4].

### Materiais e métodos

Foram realizados testes de imersão das ligas Ti ASTM F 67 / Ti ASTM F 136 e NiCr fundido, com corpos de prova na forma de disco de 30mm, com furo central de 7mm, preparados com acabamento até lixa 600. A solução utilizada foi a saliva artificial Fusayama modificada por Meyer, sendo o pH ajustado com a adição de NaOH. Os procedimentos de teste adotados foram baseados na norma ASTM G 78-15. O ensaio foi realizado com temperatura de 37°C, sendo os tempos de imersão estabelecidos em 30, 60 e 90 dias. A montagem do ensaio está representada na Figura 1. Seguindo as recomendações da norma, foram realizadas inspeções visuais iniciais e finais das superfícies das amostras, com auxílio de uma lupa

estereoscópica. Medidas gravimétricas e de rugosidade foram realizadas antes e depois dos testes de imersão, assim como a variação do pH da solução. As medidas de rugosidade foram realizadas com um perfilmetro TalySurf PGI.



Figura 1 – Montagem de célula eletroquímica baseada na adaptação da ASTM G 78-15.

### Resultados e discussão

A inspeção visual comparando as imagens iniciais e finais obtidas por lupa estereoscópica permitiram observar a modificação da superfície dos corpos de prova, que ficaram em contato com o componente inerte que permitiu a formação de uma célula oclusa, contendo múltiplas cavidades que permitiram a ocorrência do efeito de crevice. As imagens obtidas correspondentes a cada material para os diferentes tempos de imersão são apresentadas na Figuras 2.

A perda de massa medida não foi significativa, sendo visível pela sobreposição das marcas iniciais e finais no gráfico para todos tempos de imersão e materiais avaliados. Esses valores de variações de perda de massa são consequência da massa total

dos corpos de prova dos materiais avaliados, que leva a uma baixa sensibilidade desse parâmetro para a avaliação pretendida. As medidas de perda de massa para os tempos de imersão utilizados, estão apresentadas na Figura 3. Para todos os tempos de imersão, assim como para os diferentes materiais testados, pode ser observado um aumento da rugosidade associada a região de penetração do eletrólito. Foram comparadas para o mesmo corpo de prova medidas de rugosidade do perfil na região associada a abertura promovida pelo corpo inerte, denominada linha A, comparando com a rugosidade do perfil na região associada a área isolada do eletrólito pelo componente inerte, denominada linha B. A representação dessas regiões no corpo de prova encontra-se na Figura 4, obtida por lupa estereoscópica, e os parâmetros de rugosidade de Ra obtidos na Figura 5.

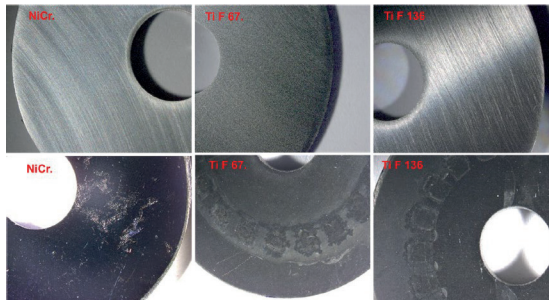


Figura 2 – Imagens iniciais e finais dos copos de prova de cada liga no ensaio de crevice da norma adaptada ASTM G 75-18.

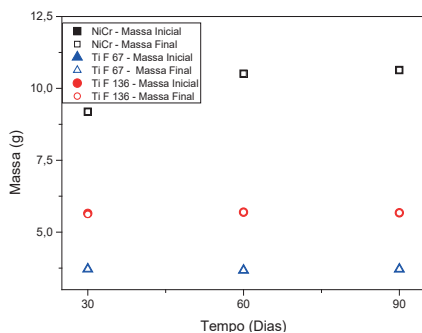


Figura 3 – Medidas gravimétricas iniciais e finais.



Figura 4 – Representação das diferentes regiões de medidas de rugosidade nos corpos de prova.

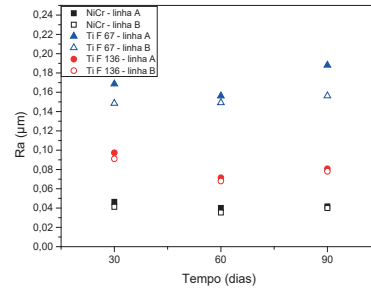


Figura 5– Medidas de rugosidade nas diferentes regiões dos corpos de prova.

**Conclusões**

Concluiu-se que as ligas à base de titânio e a liga NiCr fundida são suscetíveis à corrosão por crevice em saliva artificial. A corrosão ocorre segundo uma morfologia de dissolução uniforme, sem contribuição relevante de corrosão localizada, levando a um aumento de rugosidade na superfície. Esses fatores são importantes porque o aumento da rugosidade da superfície pode levar a um incremento do coeficiente de atrito entre os componentes do implante. Além disso, pode promover o acúmulo de colônias bacterianas nesses locais, tornando mais grave o processo de deterioração. Outro aspecto relevante a se ter em conta é que o desgaste mecânico entre essas superfícies aumenta o espaço, contribuindo para a relaxação dos componentes, favorecendo a fratura do implante.

**Agradecimentos**

Agradecimentos ao prof. Sylvio Ribeiro do Laboratório de Tribologia Departamento de Engenharia Mecânica da COPPE/ UFRJ, no auxílio com as medidas de rugosidade e utilização do perfilmetro. Agradecimento aos técnicos do LabCorr, no auxílio do preparo das amostras bem como as adaptações de montagem necessárias para a realização dos ensaios. Agradecimento ao suporte financeiro do CNPq.

**Referências**

- [1] MANAM,N.S. *et al.* 2017, Journal of Alloys and Compounds, v. 701, p. 698-715.
- [2] PRASSAD,S *et al.* 2015, Journal of Oral Biosciences, v. 57, p. 192-199.
- [3] SAJI,V. & CHOE,H.,2009, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, v. 19, n. p. 785-790.
- [4] TUNA,S.H., *et al.* , 2009, Dental Materials, v. 25, p.1096-1103.

## Identificação de Domínios Magnéticos na Fase Ferrita em Aços Duplex

Ana Beatriz Dantas Fonseca <sup>1,2\*</sup>, Mariana Gaudencio B. Lima <sup>1,2</sup>, Johanna Pacheco <sup>1</sup>, Cesar Giron Camerini <sup>1,2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira <sup>1,2</sup>

\**anabeatrizdf@poli.ufrj.br*, bolsista de IC do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem - LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

### Resumo

No presente estudo foi utilizada a técnica de microscopia de força magnética (MFM) para identificação da resposta magnética de aços inoxidáveis duplex. Duas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos diferentes, obtendo-se proporções desiguais das fases ferrita-austenita, sendo: uma amostra com 50,8%-49,2% e outra com 87,0%-13,0%. Com base nos resultados obtidos foi observada a presença de domínios magnéticos na ferrita, característicos de um material ferromagnético, enquanto que na austenita observou-se uma resposta homogênea, típico de um material paramagnético.

**Palavras-chave:** aço inoxidável duplex, microscopia de força magnética (MFM), domínios magnéticos.

### Introdução

A microscopia de força magnética (MFM) é uma técnica variante da microscopia de força atômica (AFM) que avalia qualitativamente a distribuição das interações magnéticas na superfície das amostras.

Nessa técnica, as imagens são construídas através da detecção de gradientes de força magnética, cuja intensidade vai determinar a deflexão da sonda que, por sua vez, determinará o contraste (claro ou escuro) de cada ponto da imagem. [1]

Desta forma, esse trabalho teve como objetivo avaliar as fases ferromagnéticas e paramagnéticas presentes na microestrutura de um aço inoxidável duplex. Tal aço é comumente caracterizado como um material bifásico, composto por uma matriz ferrítica ( $\delta$ ) e ilhas de austenita ( $\gamma$ ). Decorrente da presença de ambas as fases, essa classe de aços possui uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Tais características proporcionam ampla utilização na indústria de óleo e gás, petroquímica, entre outros. [2]

### Materiais e métodos

Foram preparadas duas amostras de aço duplex com dimensões 10 x 10 x 5 mm, as quais foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. A primeira foi solubilizada a 1120°C por uma hora, enquanto a segunda, foi inicialmente solubilizada com o mesmo tratamento acima e, na sequência, envelhecida a 1350°C por duas horas. Ambas as amostras foram resfriadas em água.

Em seguida, as mesmas foram submetidas a um tratamento superficial, respeitando a sequência padrão de lixas e panos de polimento. A quantificação metalográfica seguiu a norma ASTM E562, onde concluiu-se que a amostra solubilizada apresentava uma proporção de 50,8%-49,2%, enquanto a amostra envelhecida apresentou uma proporção de 87,0%-13,0% de ferrita e austenita.

Por fim, as amostras foram caracterizadas por MFM. Nesta análise, foi utilizado o equipamento **Nanosurf FlexAFM** com uma sonda de silício recoberta com cobalto. A sonda foi magnetizada e, posteriormente, a amostra foi posicionada no microscópio e, então, foram realizadas varreduras em diferentes regiões de cada amostra.

Na varredura, foi aplicado o modo de “não contato” e as imagens foram obtidas pelo modo *Dual Scan*.

Nessa configuração, a ponta realiza, a cada linha da imagem, duas varreduras: uma topográfica, na qual a ponta segue o relevo da superfície, e a outra magnética, na qual a ponta se movimenta a uma altura especificada e efetua a varredura das forças magnéticas. A medida é realizada de acordo com a topografia, de forma que a intensidade da resposta obtida não seja influenciada pela mesma. Em outras palavras, a movimentação da sonda a uma distância fixa garante a detecção de forças de longo alcance (forças magnéticas) sem a interferência de forças de curto alcance, referentes à topografia (forças de *van der Waals*).

Deste modo, os parâmetros utilizados nas análises foram os seguintes: área de varredura de 80  $\mu\text{m}$  x 80  $\mu\text{m}$ , resolução de 256 linhas, tempo de 3 segundos e *lift* de 100 nm.

### Resultados e discussão

Para cada uma das amostras analisadas foram obtidas 5 imagens em diferentes regiões. Foi selecionada uma imagem representativa de cada amostra.

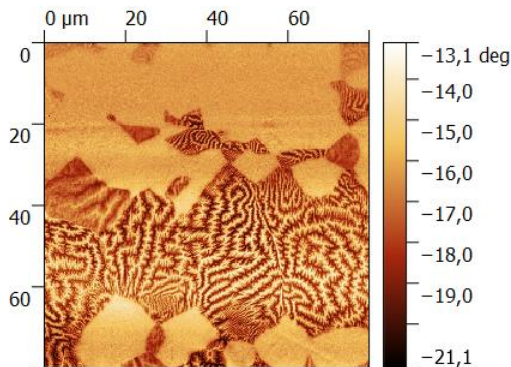


Figura 1 – Imagem MFM do aço inoxidável Duplex 50,8-49,2.

Na figura 1, observaram-se duas regiões com aspectos distintos. As zonas claras e homogêneas são típicas de um material paramagnético, referentes à austenita. E as zonas com heterogeneidade de contraste, evidenciam domínios magnéticos característicos de um material ferromagnético, referentes à ferrita. Com relação aos domínios magnéticos presentes na ferrita pôde-se notar uma variação de espessura, morfologia e orientação dos mesmos.

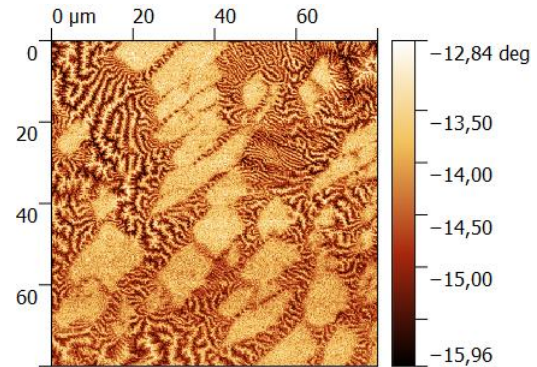


Figura 2 – Imagem MFM do aço inoxidável Duplex 87-13.

Na figura 2, também foram observadas duas regiões com diferentes características, uma homogênea e a outra heterogênea, caracterizando a presença das fases austenítica (paramagnética) e ferrítica (ferromagnética) do aço duplex. Nesta, também foram visualizados domínios magnéticos que diferem entre si em relação à espessura, morfologia e orientação.

Comparando as figuras 1 e 2, foi possível notar na figura 2 uma maior distribuição de domínios magnéticos por área, devido à maior concentração de ferrita. Além disso, as análises realizadas na amostra 87-13 levam a crer que há uma maior proporção de domínios magnéticos estreitos, em comparação com a amostra 50,8-49,2.

### Conclusões

A técnica de microscopia de força magnética se mostrou adequada para a identificação dos domínios magnéticos da ferrita e da resposta paramagnética da austenita em aços inoxidáveis duplex.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CAPES pelo apoio financeiro e pelo incentivo à pesquisa.

### Referências

- [1] S.M. Gheno, F.S. Santos, S.E. Kuri, J. Appl. Phys., 103 (2008), pp. 053906-1-053906-3
- [2] C. G. Camerini, Desenvolvimento de Sondas de Correntes Parasitas para Detecção e Quantificação de Fase Sigma em Aço Inoxidável Duplex, UFRJ/COPPE (2012).



## Modelagem Constitutiva de um Polímero Semicristalino Sensível ao Tempo

Bianca Bastos dos Santos<sup>1\*</sup>, Marysilvia Ferreira da Costa<sup>1</sup>, Ilson Paranhos Pasqualino<sup>2</sup>

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

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

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

### Resumo

Neste trabalho, foi feita a revisão de alguns modelos constitutivos desenvolvidos para a descrição do comportamento elástico-viscoelástico-viscoplástico de polímeros semicristalinos e foi selecionado o modelo mais adequado para a reprodução de dados experimentais obtidos para o poli(flúoreto de vinilideno). Verificou-se em todos os modelos estudados uma limitação importante na descrição do descarregamento de tensões após o escoamento do material.

**Palavras-chave:** poli(flúoreto de vinilideno), modelagem constitutiva, modelos elástico-viscoelástico-viscoplásticos.

### Introdução

A resposta de polímeros semicristalinos a uma solicitação mecânica é fortemente dependente do tempo e da temperatura em que ela está sendo aplicada, assim como de todo o seu histórico de carregamentos anteriores. Portanto, é de extrema importância a previsão do comportamento desses materiais quando utilizados em aplicações estruturais, principalmente aquelas que envolvem elevados carregamentos e altas temperaturas. Esta previsão pode ser feita com o uso de modelos constitutivos, uma simplificação matemática para o complexo comportamento físico do material. Ainda não se chegou, entretanto, a um modelo que descreva o comportamento de um polímero semicristalino de maneira satisfatória e sob uma gama variada de tipos de comportamento [1]. O poli(flúoreto de vinilideno) é um polímero semicristalino que vem sendo usado na indústria de óleo e gás, na composição de dutos flexíveis, aplicação onde a confiabilidade durante a vida em serviço é primordial. As dificuldades encontradas na descrição numérica do comportamento mecânico de polímeros semicristalinos de aplicações estruturais, como o PVDF, evidenciam a necessidade de criação de um modelo que permita uma previsão mais precisa de seu comportamento sob diferentes solicitações mecânicas e temperaturas de serviço.

### Materiais e métodos

Foi avaliada a correspondência entre o modelo desenvolvido por Bergström *et al.* [2] para modelagem numérica de polímeros fluorados utilizando resultados experimentais de trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso grupo para dois grades diferentes de PVDF. Todos os ensaios experimentais foram realizados a 25°C, a uma taxa de deformação constante e diferentes deformações máximas. As curvas numéricas foram geradas com auxílio do software Matlab, utilizando as funções que descrevem os modelos reológicos Dual Network Fluoropolymer, DNF, e Eight-Chain, EC [3]. A calibração dos parâmetros do modelo foi feita a partir da média das curvas de carregamento para os dados experimentais obtidos para cada polímero.

### Resultados e discussão

A Figura 1 mostra as curvas experimentais e numéricas obtidas para o ensaio de carregamento-descarregamento-relaxação realizado com o PVDF copolímero. Nota-se que quanto maior a deformação máxima atingida no ensaio, maior a inclinação da curva experimental de descarregamento subsequente. Em todas as curvas numéricas, entretanto, o descarregamento apresenta uma inclinação similar, independente da



deformação máxima alcançada. Nesses casos, a inclinação da curva no descarregamento é aproximadamente paralela à região inicial do carregamento. O modelo DNF apenas apresentou relaxação de tensão após o descarregamento quando a deformação foi mantida constante ao alcançar valores de tensão negativos. O modelo não representou da relaxação de tensão quando a deformação foi mantida constante ao se alcançar zero de tensão após o descarregamento.

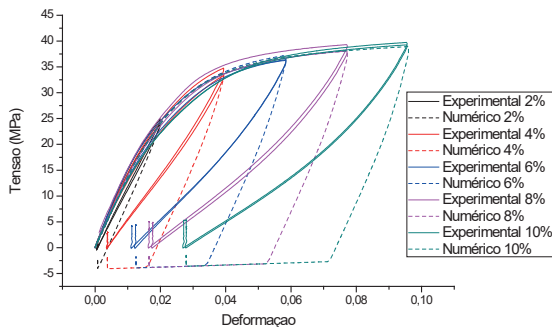


Figura 1 – Curvas experimentais e numéricas de carregamento-descarregamento-relaxação à  $10^{-3}s^{-1}$ .

As Figuras 2 e 3 mostram as curvas experimentais do ensaio de carregamento-descarregamento-recuperação realizados com o homopolímero de PVDF. Nota-se que quanto menor a taxa de deformação, melhor o modelo reproduz o comportamento do polímero. No início do carregamento anterior ao escoamento do material e durante o descarregamento, os mecanismos de deformação são apenas elásticos e viscoelásticos, o que, pelo modelo DNF, resultou em regiões da curva com inclinação semelhante. Experimentalmente, as curvas obtidas a uma taxa de deformação mais lenta apresentam nessas duas regiões uma inclinação com valores mais próximos, o que leva a melhor previsão do modelo.

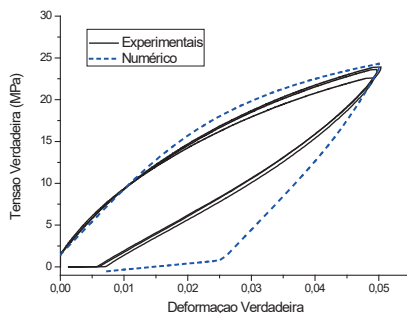


Figura 2 – Curvas experimentais e numéricas de carregamento-descarregamento-recuperação à  $10^{-3}s^{-1}$ .

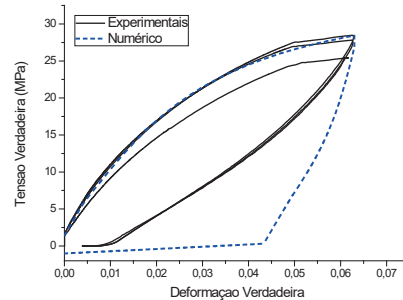


Figura 3 – Curvas experimentais e numéricas de carregamento-descarregamento-recuperação à  $10^{-2}s^{-1}$ .

**Conclusões**

O modelo DNF apresentou uma boa correspondência numérico-experimental para o carregamento em tração a deformação constante para os dois grades de PVDF. Entretanto, apesar de ser um modelo desenvolvido especificamente para polímeros fluorados, o modelo mostra limitações quanto à reprodução do descarregamento realizado após grandes deformações. Outra limitação do modelo é na reprodução de diferentes ensaios com um mesmo conjunto de parâmetros. Apesar de Bergström et al. [2] relatarem a possibilidade de reproduzir com o modelo o comportamento de polímeros semicristalinos fluorados usando um único conjunto de parâmetros, não foi possível chegar a esse conjunto único para o homopolímero de PVDF com experimentos realizados com diferentes taxas de deformação constantes. O modelo mostrou melhores resultados para taxas de deformação mais lentas e deformações inferiores.

**Referências**

[1] D. W. Holmes, J. G. Loughran, H. Suehrcke: Constitutive model for large strain deformation of semicrystalline polymers, *Mech Time-Depend Mater*, (2006) 281–313.  
 [2] J. S. Bergström, L. B. Hilbert Jr.: A constitutive model for predicting the large deformation thermomechanical behavior of fluoropolymers. *Mech Mat* 37 (2005) 899-913.  
 [3] J. Bergström: *Mechanics of Solid Polymers Theory and Computational Modeling*. 1º ed. Elsevier, 2015.

## Verificação do limite de escoamento por carregamento cíclico em polímero

Lucas Kenji Ychisawa<sup>1\*</sup>, Celio A. Costa<sup>1</sup>

\**lucaskenji@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC*

<sup>1</sup>*Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, DMM-POLI-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

Estudos foram feitos no Halar ECTFE sob diferentes formas de carregamento cíclico com controle de deformação. Os estudos dos picos e vales de tensão mostram que diferentes formas de carregamento podem levar a diferentes comportamentos no material, ou relaxação ou endurecimento cíclico, mesmo a tensões abaixo do limite de escoamento definido por normas. Esse fenômeno foi associado ao dano a tensão trativa causa às lamelas dos esferulitos e ao alinhamento dos pedaços de lamela distribuídos na matriz, respectivamente.

**Palavras-chave:** Ensaios cíclicos, Acúmulo de dano, Limite de escoamento.

### Introdução

Os polímeros são cada vez mais encontrados em aplicações estruturais. Assim, o estudo de suas propriedades mecânicas sob diferentes formas de carregamento é de grande importância.

O limite de escoamento é o ponto a partir do qual ocorre a deformação plástica. Pela norma ASTM D638-14 o limite de escoamento de um material polimérico sob tração é dado pelo primeiro ponto em que temos um aumento de deformação sem alteração na tensão.

O Halar ECTFE é um polímero que apresenta como principais propriedades a alta resistência química e térmica, além de mecânica.

Este estudo se propõe em analisar os efeitos de diferentes carregamentos cíclicos sobre as propriedades do Halar ECTFE, em particular sobre as propriedades elásticas e seu limite de escoamento.

### Materiais e métodos

O material utilizado nesse estudo foi um copolímero fluorado, cujo nome comercial é Halar ECTFE (Solvay). Os corpos de prova foram usinados seguindo a norma ASTM D638-14 tipo I para ensaios mecânicos, sendo a espessura média 6mm. Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina servohidráulica (INSTRON-8862).

Foi realizado ensaio monotônico com uma taxa de deformação de 0,4%/s até atingir 5% de deformação, quando o ensaio foi interrompido, visto que a formação do pescoço ocorreu a cerca de 3% de deformação. A curva tensão-deformação resultante está na Figura 1. A partir da análise de regressão linear, determinou-se que o material apresenta comportamento linear até cerca de 0,8% de deformação.

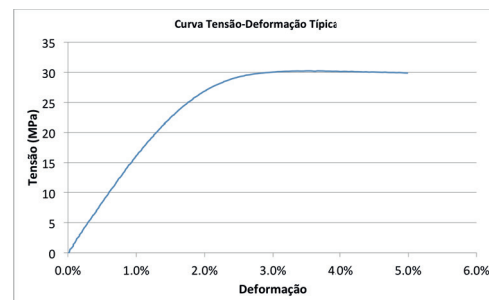


Figura 1 - Curva típica tensão-deformação do ensaio de tração monotônico.

Os ensaios de carregamento cíclicos foram feitos com controle de deformação e até 50 ciclos. As deformações máximas alcançadas foram de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1% e 2%. Ou seja, foi englobada tanto a região linear quanto a não-linear, supostamente ambas com comportamento elástico.

A aplicação de deformação foi feita com uma onda triangular e uma senoidal. Os ensaios com onda triangular foram feitos com taxas de deformação de 0,2%/s e 0,4%/s. Para os ensaios com onda senoidal, a frequência, os picos e os vales de

deformação foram escolhidos de forma que o primeiro pico de deformação da onda triangular coincidissem com o da senoidal. Dito de outra forma, os tempos para atingir o pico/vale de cada tipo de onda foram iguais.

## Resultados e discussão

A análise de dados foi feita pelo estudo dos picos e vales de tensão. Os ensaios foram divididos pela forma com que o carregamento foi aplicado (triangular ou senoidal), pela taxa de deformação ou taxa de deformação equivalente e pela deformação máxima alcançada em cada ciclo.

Na Figura 2 estão as curvas dos picos e dos vales de tensão de cada ciclo dos ensaios a uma taxa de deformação de 0,4%/s de uma onda triangular e deformações máximas variando de 0,25% até 2%. Pode-se observar que para deformações máximas de até 0,5% os picos e vales são aproximadamente constantes, o que é característica de um comportamento linear e elástico. Para a deformação máxima de 0,75%, os picos e vales de tensão tendem a ser praticamente constantes, mas verifica-se uma leve tendência ao endurecimento cíclico. Para deformações maiores, verifica-se que o material passa pelo relaxamento das tensões, não tendo mais o comportamento nem linear e nem elástico. O comportamento para os ensaios de onda triangular e taxa de deformação 0,2%/s é similar, porém com tensões ligeiramente menores.

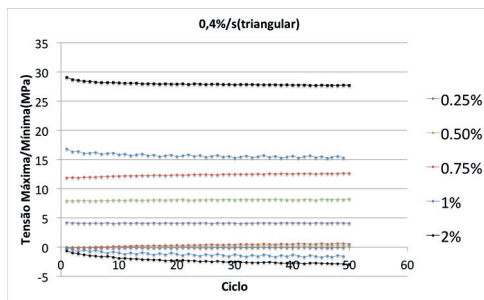


Figura 2 - Picos de tensão dos ensaios com onda triangular e taxa de deformação de 0,4%/s.

As curvas de picos e vales de tensão por ciclo dos ensaios senoidais equivalentes aos triangulares analisados na Figura 2 apresentaram o mesmo comportamento para todas as deformações, com exceção a curva de deformação máxima alcançada de 0,75%. No caso da onda senoidal ocorreu uma relaxação de tensão.

O leve endurecimento foi descrito por Drozdov (2011). Ele propôs que tensões trativas podem levar à quebra de lamelas fracas nos esferulitos e os pedaços são distribuídos na matriz. As tensões trativas também alinham esse pedaços de lamelas quebradas e distribuídos na matriz e levam a um endurecimento. Esse fenômeno compete com a relaxação causada pelo próprio dano causado a estrutura cristalina. A partir de uma deformação característica do material, o dano passa a ser o mecanismo dominante e observa-se a relaxação da tensão, não importando a forma com que o carregamento foi aplicado[1,2]. O carregamento de onda senoidal apresentou relaxação para deformações menores do que o de onda triangular, indicando que esse tipo de carregamento favorece o mecanismo de dano sobre o de alinhamento.

Da Figura 1 e pela norma ASTM D638-14, o limite de escoamento do material é de cerca de 30 MPa e 3% de deformação. Os fenômenos observados acima ocorreram em deformações abaixo do limite de escoamento definido por norma. Desta forma, em regimes cíclicos, a deformação plástica pode ser observada mesmo antes do limite de escoamento definido por norma. Assim, a definição de limite de escoamento pelas normas de tração deve ser reavaliado.

## Conclusões

A partir dos estudos feitos, podemos concluir que a estrutura do polímero sofre danos cíclicos, ou seja, apresenta deformação plástica, mesmo a tensões menores do que a considerada de escoamento pelas normas ASTM e ISO.

Além disso, diferentes formas de carregamento podem levar a diferentes mecanismos de dano na estrutura dependendo da deformação aplicada, podendo levar ao endurecimento ou a relaxação.

## Agradecimentos

Ao Dr. Geovanio pelo apoio dados aos ensaios.

## Referências

- [1] A.D. Drozdov. Mat. Sci. and Eng. volume(2011) primeira página do artigo.
- [2] A.D Drozdov, N. Dusunceli. Mul. Mod. in Mat. and stru.(2013).

## Utilização da Técnica de Termografia e de Simulação Computacional para Detecção de Defeitos em Compósitos de Fibra de Carbono

Nicole Villalva Vilardo<sup>1,2\*</sup>, Marcella Grosso<sup>1,2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

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

<sup>1</sup>*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem – LNDC, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil*

### Resumo

Este trabalho tem o objetivo principal de analisar a capacidade da técnica não destrutiva de termografia ativa para a inspeção de materiais compósitos poliméricos reforçados por fibra de carbono (CFRP) e detecção de defeitos que podem ocorrer nestes materiais. Um modelo de simulação computacional da técnica será utilizado para validar os resultados experimentais, com o intuito de estimar o limite de detecção da técnica para estes defeitos e ainda avaliar a influência dos aspectos geométricos dos defeitos no contraste térmico. Resultados preliminares mostraram que a técnica mostrou-se satisfatória para detecção de defeitos sub-superficiais.

**Palavras-chave:** Termografia, Fibra de Carbono, Simulação Computacional.

### Introdução

Materiais compósitos reforçados por fibras têm sido aplicados em diversos setores da economia, sobretudo no setor petroquímico e na indústria aeronáutica. A incorporação de estruturas fabricadas em material compósito se deve especialmente à sua elevada relação peso/resistência mecânica e alta resistência à corrosão [1]. A crescente demanda pelo uso desses materiais fez surgir a necessidade de um controle de qualidade para detecção de falhas estruturais e descontinuidades, desde as etapas de fabricação do compósito assim como a sua posterior inspeção em serviço. Nesse contexto, técnicas de ensaios não destrutivos despontam como alternativa promissora confiável para detecção, localização e dimensionamento de regiões defeituosas e avaliação da integridade. A termografia se apresenta como uma poderosa ferramenta frente às demais técnicas não destrutivas por ser uma técnica de fácil inspeção e armazenamento de dados, que dispensa o contato com o material e permite alta velocidade de inspeção [2].

A termografia se baseia em analisar o perfil de temperaturas na superfície do material e, através desta análise, detectar regiões que, por diferença de temperaturas, apresentem alterações no fluxo de calor na região dos defeitos superficiais ou sub-

superficiais [2]. O objetivo deste trabalho é utilizar a termografia ativa e a simulação computacional para avaliar a capacidade da técnica em detectar defeitos nos materiais CFRP.

### Materiais e métodos

Para o presente estudo, o material utilizado é um CFRP, recebido na forma de um tubo sem emendas. A peça foi produzida pelo processo de laminação manual e compactação a vácuo, e possui dimensões 110mm de diâmetro externo e espessura de 5mm. A partir deste tubo, serão extraídos corpos de prova (CP's), e os entalhes serão usinados na região correspondente a parte interna do tubo, situados em diferentes profundidades a fim de simular delaminações, como esquematizado na Figura 1.

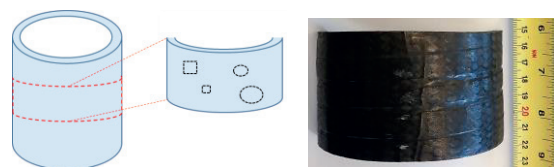


Figura 1 – Esquema representativo do plano de preparação das amostras.

O aparato utilizado para o ensaio termográfico é uma câmera FLIR SC640, além de conjunto de

lâmpadas halógenas de potência 5 kW, para excitação térmica de 10 segundos, com resposta captada no modo de reflexão e tempo total de observação da temperatura de 60 segundos. Para simular defeitos na peça e determinar os parâmetros a serem empregados, foi utilizado o software COMSOL Multiphysics®, com a interface correspondente ao módulo de transferência de calor em sólidos, aplicados em três dimensões, sendo a evolução da temperatura dependente do tempo. Inicialmente, as simulações que representarão CP's foram feitas utilizando um sólido virtual em forma de chapa plana, de dimensões 300mm x 300mm x 2mm. Na Tabela 1, são apresentadas as especificações de cada defeito, todos internos, equidistantes e situados numa mesma profundidade de 1mm.

Tabela 1 – Características dos defeitos.

Defeito	Espessura [mm]	Ø equivalente [mm]
D1	0,2	15
D2	0,2	10
D3	0,2	7
D4	0,2	5
D5	0,2	3

Após o estudo nesta configuração geométrica, serão feitas simulações em sólidos virtuais de geometria cilíndrica, com as dimensões dos CP's confeccionados. A metodologia a ser utilizada neste trabalho consiste na avaliação dos termogramas obtidos, utilizando como parâmetro de análise o valor do contraste térmico dos defeitos.

Os resultados apresentados neste trabalho são referentes apenas ao modelo de simulação do sólido virtual, a parte experimental será desenvolvida futuramente.

### Resultados e discussão

Na Figura 2 são apresentadas as imagens termográficas da superfície do material durante a simulação, ilustrando a distribuição de temperaturas na superfície ao longo do tempo de ensaio para regiões com e sem defeito. As regiões mais claras nos termogramas representam as descontinuidades do material. É possível observar que todos os cinco defeitos foram detectados pela termografia ativa. Esse resultado preliminar sugere que a técnica é promissora para detecção de defeitos com diâmetro

médio equivalente variando de 3mm a 15mm e com profundidade de 1mm.

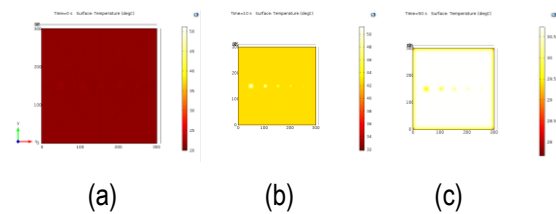


Figura 2 – Imagem termográfica da distribuição de temperaturas na superfície do sólido virtual nos tempos: (a) 0s, (b) 10s e (c) 50s.

Além da análise da influência do diâmetro equivalente e profundidade dos defeitos também foi avaliada a influência destes parâmetros na evolução da temperatura e no contraste térmico para cada um dos defeitos. As curvas de evolução do contraste térmico absoluto, calculadas a partir da diferença entre a temperatura na região com defeito e a temperatura no ponto considerado de referência na placa, deixa evidente que o parâmetro de área também gera uma influência no valor do contraste térmico dos defeitos. Portanto, é possível avaliar a relação entre a geometria (dimensão) do defeito e a capacidade de detecção da técnica.

### Conclusões

O estudo preliminar empregando simulação mostrou que a técnica é efetiva para detecção de defeitos sub-superficiais em compósitos do tipo CFRP, sendo o tamanho do defeito, um fator a ser elencado quando da escolha do tamanho da malha utilizada nos cálculos do COMSOL. Portanto, esta ferramenta de simulação, depois de validada pelos ensaios termográficos feitos experimentalmente, será capaz de estimar o limite de detecção da técnica.

### Agradecimentos

Agradecimento à equipe de ensaios não destrutivos do LNDC, a PETROBRAS, a FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] M.M. Schwartz, Composite Materials, New Jersey, Prentice Hall, 1997.
- [2] X. Maldague, Theory and Practice of Infrared Technology for Nondestructive Testing, John Wiley & Sons, New York, 2001.



## Novos Materiais Magnetos Duros

Tainara C. de Carvalho<sup>2\*</sup>, I. G. De Moraes<sup>1</sup>, D. Givord<sup>2</sup>, V. M. T. S. Barthem<sup>2</sup>

\*tainara@nano.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq

<sup>1</sup>, Laboratório de Instrumentação e Fotônica, PEE-COPPE-UFRJ, CP 68504, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Nanomateriais Magnéticos, IF-UFRJ, CP 68528, 21941-914, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O presente trabalho se insere no projeto de elaboração de materiais de forte coercividade. Nesta apresentação mostraremos a parte relacionada a elaboração do magnetito duro, a liga FePt em sua fase tetragonal, L1<sub>0</sub>. Serão discutidas todas as etapas de preparação e caracterização para obtenção de tal liga. Relacionando os parâmetros de depósito, morfologia dos filmes e propriedades magnéticas obtidas. Foram depositados em substrato de Si filmes finos de FePt com tratamento térmico em temperaturas de 400°C e 450°C. Em todas as amostras as análises de difração de raio-x revelam a presença da fase ordenada de FePt. Por fim, as medidas magneto-ópticas mostram um comportamento coercivo dos filmes.

**Palavras-chave:** filmes finos, coercividade, ímãs permanentes, FePt

### Introdução

Dos discos rígidos a motores e máquinas elétricas, os ímãs permanentes estão presentes nos mais diversos produtos [1]. A característica mais importante desses materiais para sua aplicação é a sua coercividade. Podemos definir coercividade como a resistência à desmagnetização consequente da aplicação de um campo magnético em oposição ao estado magnético do material [2]. Por ser uma propriedade extrínseca, pequenos defeitos podem facilmente levar a redução e até a total perda da coercividade. A proposta deste projeto é de elaborar um novo tipo de material coercivo composto de um magnetito duro e um material magnético que irá reforçar suas interações ao mesmo tempo que serve de proteção para a oxidação. A idéia é a de depositar sobre o magnetito duro uma camada de um material magnético que irá reforçar sua coercividade através das interações de troca e magnéticas entre as camadas. O material magnetito duro escolhido será a liga FePt em seu estado ordenado de simetria tetragonal L1<sub>0</sub>.

Sobre o filme de FePt será depositado a liga GdFe<sub>2</sub>, ferrimagnética, de forte interação entre os momentos de Fe e de Gd. O Fe desta liga deverá se acoplar ao Fe da liga FePt reforçando assim suas interações. Neste posters apresentarei a parte inicial do projeto que consiste em elaborar filmes de FePt na fase L1<sub>0</sub>, escolher os parâmetros

adequados para conseguir o máximo de coercividade

Uma vez definido o protocolo de depósito da liga FePt nesse trabalho, poderemos passar para a etapa seguinte que será o depósito de ligas de GdFe<sub>2</sub> na superfície das ligas coercivas de FePt. Nos quais, buscaremos explorar a coercividade oriunda não somente da anisotropia magneto cristalina como também, das interações de troca e energia de Zeeman que estarão presente nesse novo sistema.

### Materiais e métodos

Nesta primeira etapa, os filmes de FePt foram codepositados em substrato de Si, por *magnetron sputtering*, em temperaturas de 400°C e 450°C com sistema de aquecimento por radiação. Conforme mostrado na Tabela 1, cada temperatura foi testada com e sem tempo para estabilizar a temperatura, mantendo os demais parâmetros de depósito.

Os depósitos Si/Ta(30nm)/FePt/Ta(3nm) possuem 31nm de espessura de Fe e 24nm de espessura de Pt. E contam ainda, com duas camadas de Ta necessárias para evitar tanto a ocorrência de difusão do filme de FePt no substrato (30nm) como para conceder uma proteção extra contra a oxidação (3nm).

Tabela 1 – Parâmetros dos depósitos

Amostras	T(°C)	Tempo de estabilização
A	400	0 min
B	450	0 min
C	400	10 min
D	450	10 min

Após os depósitos feitos, foram realizadas análises de difração de raio-x em cada amostra conforme mostrado na Figura 1. Todas as análises de difração de raio-x foram realizadas sob as mesmas condições ( $2\theta$  variando entre 30 e 71, rotação de 16rpm e  $\tau=5$

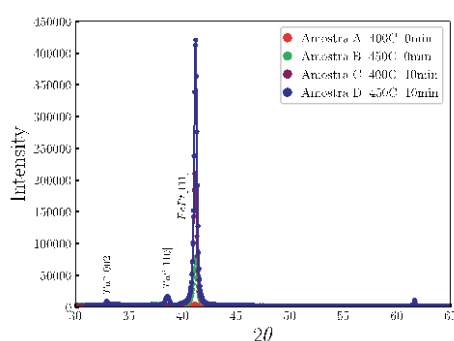


Figura 1 – Análise de difração de raio-x das amostras em diferentes temperaturas e tempo de estabilização

Por fim, para caracterizar magneticamente os filmes foram realizadas medidas Magneto-ópticas, MOKE com frequência do pulso de campo de 250 $\mu$ s, tensão aplicada +100V e -100V. Os resultados estão apresentados na Figura 2.

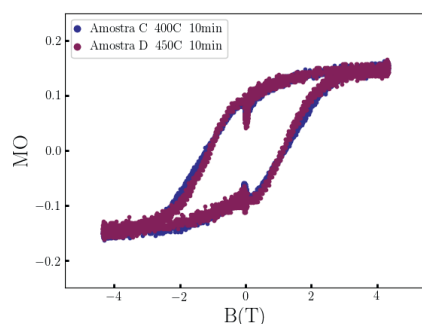


Figura 2 – Curvas de histerese das amostras C e D.

## Resultados e discussão

Nas análises de raio-x (vide Figura 1), podemos verificar que todas as amostras apresentaram a

fase ordenada FePt com 45% de Pt texturizadas na direção [111]. A intensidade do pico FePt[111] varia de acordo com o tempo de estabilização e com a temperatura de codeposição.

As amostras com tempo de estabilização de 600s tem uma forte textura, na direção [111] do FePt L1<sub>0</sub>. Os depósitos feitos sem tempo de espera, foram feitos portanto a uma temperatura mais baixa, pois observamos a perda da textura. Pelo diagrama vemos que a temperatura ideal do ponto de vista da textura é 450°C.

Em relação as medidas de MOKE, podemos verificar que ambas as amostras (C e D) apresentam a mesma variação da magnetização com o campo. Ambos tem a mesma coercividade, extraordinária, de 1,5T.

## Conclusões

Observamos a importância de um tempo de espera para que a temperatura chegue no valor desejado. Com relação a textura a codeposição a 450<sup>o</sup>, foi a mais favorecida. Porém em termos de coercividade ambas as temperaturas (400<sup>o</sup> e 450<sup>o</sup>) chegaram a um mesmo valor. Portanto parece que nesse intervalo de temperatura não há variação significativa no tamanho dos grãos ou formações de defeitos tais que conduzam a uma variação da coercividade. Ao que parece o aumento da textura em até 4 vezes não foi significativa para alterar a coercividade.

Para a continuação desse projeto é importante a realização de um estudo detalhado da microestrutura dos filmes em função da temperatura do depósito sempre acompanhado das medidas MOKE para a caracterização das coercividades das amostras.

## Agradecimentos

Agradecemos o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de iniciação científica.

## Referências

- [1] J. M. D. COEY, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press; 1 edition, 2010.
- [2] C. DERESK, Magnetism, principles and applications, Wiley; 1 edition, 1995.
- [3] TAKAHASHI, Y., OHNUMA, M., HONO, K. "Ordering process of sputtered FePt films", Journal of applied physics, v. 93, n. 10, pp. 7580–7582 (2003).

## Avaliação das propriedades condutoras e de atenuação da radiação eletromagnética das misturas envolvendo PVDF/PMMA/PAni.DBSA a partir da polimerização *in situ* em diferentes solventes

Ketly Pontes<sup>1</sup>, Bluma G. Soares<sup>1,2</sup>

\*ketly@metalmat.ufrj.br, (doutorado) do CNPq.

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PEMM/COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Rio de Janeiro, RJ/Brasil.

### Resumo

A utilização de polímeros condutores juntamente a polímeros isentos desta característica dá origem a uma classe de polímeros conhecidos como extrinsecamente condutores. O Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino e polimorfo, onde em uma de suas fases cristalinas possui propriedades ferroelétricas. A polianilina, é um polímero condutor semicristalino e despertou o interesse para aplicações em vários campos de aplicações. O objetivo deste trabalho consiste na polimerização de polianilina dopada com o ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (PAni.DBSA), utilizando diferentes solventes, na presença de Poli (Fluoreto de Vinilideno-co-Hexafluorpropileno) (PVDF-HFP) e Poli (Metacrilato de Metila) e avaliar suas propriedades condutoras bem como as propriedades de atenuação da radiação eletromagnética.

**Palavras-chave:** PVDF, PAni.DBSA, PMAA, síntese, mistura polimérica.

### Introdução

O uso de materiais absorvedores de radiação eletromagnética apresenta, de modo geral, um enfoque estratégico de defesa, quando ligado ao setor militar, e também de bem estar, ao se tratar da área civil, uma vez que existem preocupações que vão desde a área médica (desenvolver materiais que possam revestir aparelhos cardíacos, como o marca passo) ao setor de telecomunicação. Estes materiais têm como função atenuar as interferências de micro-ondas, e assim, minimizar a “poluição eletromagnética”, advinda dos avanços tecnológicos<sup>1</sup>. Desta forma, misturas envolvendo polímeros condutores têm sido estudadas, dentre eles, a polianilina por possuir boa estabilidade ambiental, baixo custo, fácil síntese, e processo simples de dopagem e desdopagem com ácidos<sup>2</sup>. Assim, a polimerização *in situ* da polianilina em PVDF e PMMA vem sendo preparada de forma a obter misturas poliméricas condutoras com função de atenuação da radiação eletromagnética.

### Materiais e métodos

A polimerização<sup>3</sup> via emulsão da anilina foi realizada na presença do PVDF e também de PMMA (polimerização *in situ*) em DMF e tolueno se deu da seguinte forma:

Juntamente com a anilina utilizou-se o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) (agente dopante), e dimetilformamida e tolueno como solventes. O meio reacional foi mantido a temperatura ambiente e uma solução aquosa contendo persulfato de amônio (APS) foi adicionada. Após 7h de reação, a solução foi precipitada em metanol, centrifugada e seca a vácuo.

As amostras sintetizadas nos dois diferentes solventes e com e sem a presença de Poli (Metacrilato de Metila) PMMA, estão nomeadas na tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.

Nomenclatura das amostras	
KD01	PVDF/PAni em DMF
KD02	PVDF/PAni em Tolueno
KD03	PMMA/PAni em DMF
KD05	PVDF/PMMA/PAni em DMF
KD06	PVDF/PMMA/PAni em tolueno
KD07*	PVDF/PAni em tolueno

A amostra KD07 difere de KD02 na proporção de solvente usado.

### Resultados e discussão

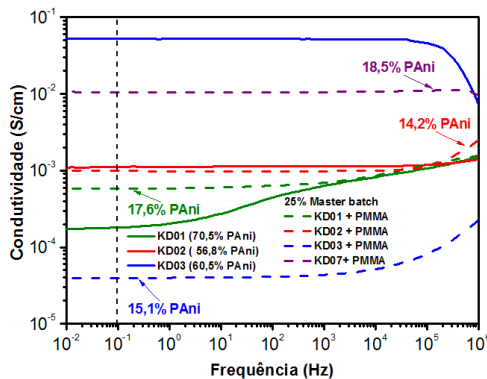
A tabela 2 mostra as proporções utilizadas de cada componente para a obtenção das misturas.

É observado que para a amostra KD07, que difere de KD02 na quantidade de solvente, ela apresentou valor de condutividade superior à KD02, o que pode

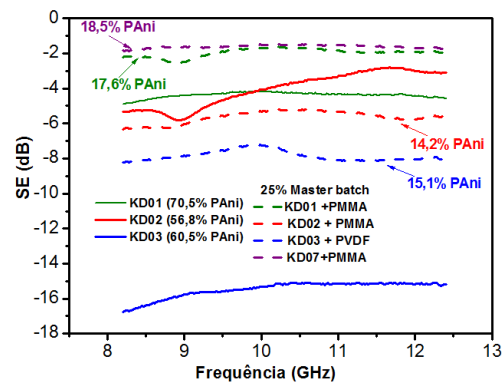
Tabela 2 – Percentual de cada componente nas misturas.

Amostras	Master Batch (25%)		PMMA ou PVDF (%)
	PAni	PVDF ou PMMA	
KD01 + PMMA	17,6	7,4	75
KD02 + PMMA	14,2	10,8	75
KD03 + PVDF	15,1	9,9	75
KD07 + PMMA	18,5	6,5	75

estar relacionado com o rendimento de polianilina, tendo em vista que o teor de polianilina presente na mistura é maior.



Em relação as medidas de atenuação da radiação eletromagnética, é verificado que, possivelmente, a presença do PMMA tenha favorecido a dispersão da PAni nas matrizes, e assim melhorando sua interação com a onda eletromagnética, haja vista que para a amostra sintetizada em PMMA, é verificado uma melhora brusca na atenuação, em torno de (-18dB), o que corresponde à 98,42% de energia atenuada. Os valores de atenuação estão em concordância com os de condutividade, os quais se mostraram melhores também para as amostras sintetizadas em tolueno, mesmo possuindo menor rendimento. Além disso, amostra de polianilina sintetizada em PMMA também foi a que apresentou maior valor de condutividade.



**Conclusões**

De acordo com os resultados obtidos, é verificado que, a polimerização *in situ* da PAni preparada em PMMA e PVDF apresentou resultados distintos, sendo que para a amostra sintetizada em PMMA e tolueno, apresentou resultados de condutividade maiores, e consequentemente melhores propriedades de atenuação da radiação eletromagnética quando comparada às demais.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

**Referências**

[1] HE, C.; TAN, Y.; LI, Y. Conducting Polyaniline Nanofiber Networks prepared by the doping induction of camphor sulfonic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87 (2003) p. 1573-1540.

[2] Z-Y. Wang, H-Q. FAN, K-E. SU, Z-Y. WEN. Structure and piezoelectric properties of poly (Vinylidene Fluoride) studied by density functional theory. *Polymer* (2006) v. 47, 7988-7996.

[3] G. M. O. Barra, M. E. Leyva, M. M. Gorelova, B. G. Soares, M. Sens, X-Ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid as a function of the synthetic method, *J Appl Polym Sci* 80 (2001) 556-565.

## Caracterização de arcabouços de poliácido láctico (PLA) fabricados por impressão 3D via deposição de material fundido (FDM) e recobertos com apatita via SBF para aplicação na Engenharia Tecidual Óssea

Marianna O. C. Maia Pinto<sup>1\*</sup>, Mônica C. Maia<sup>2</sup>, Rossana M. S. M. Thiré<sup>1</sup>

\*mocosta@metalmat.ufrj.br

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

<sup>2</sup>Faculdade de Odontologia, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

### Resumo

*Técnicas de impressão 3D tem sido aplicadas na Engenharia Tecidual para produzir arcabouços porosos, com geometrias complexas e porosidade controlada. Poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero sintético biodegradável, sendo amplamente utilizado na fabricação de arcabouços. Revestimentos de fosfatos de cálcio podem ser utilizados para aumentar da biocompatibilidade e bioatividade de arcabouços sintéticos. O objetivo deste trabalho é avaliar a biocompatibilidade e o grau de deposição de apatita em arcabouços de PLA obtidos por impressão 3D pela técnica de deposição de material fundido (FDM) para aplicações na Engenharia Tecidual. Modelos digitais cúbicos com orientação de camada de 0-90° foram impressos com filamento de PLA comercial em impressora FDM. Os arcabouços foram expostos a solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) durante 7, 14 e 21 dias. Resultados de microscopia eletrônica (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostraram que foi possível depositar apatita nos arcabouços de PLA em diferentes níveis. Os picos de FTIR mostram a presença de grupamentos fosfatos após a exposição à solução SBF.*

**Palavras-chave:** PLA, bioatividade, SBF, impressão 3D, FDM, Engenharia Tecidual.

### Introdução

Tecnologias de impressão 3D têm sido adaptadas para a fabricação de arcabouços visando aplicações na Engenharia Tecidual. Uma delas é a modelagem por deposição de material fundido - FDM (*Fused Deposition Modeling*), onde filamentos termoplásticos são fundidos pelo aquecimento da cabeça de impressão e guiados por um dispositivo robótico acoplado ao computador, para imprimir a peça 3D de acordo com um modelo digital pré-estabelecido [1]. O poli(ácido láctico) um polímero sintético termoplástico, biodegradável, biocompatível, possui plasticidade térmica e mecânica, que são propriedades adequadas para tal finalidade. Revestimentos de fosfatos de cálcio podem ser utilizados para aumentar da biocompatibilidade e bioatividade de arcabouços sintéticos. A camada de apatita revestindo o PLA pode estimular a formação óssea e permitir a osteocondutividade. O objetivo do trabalho foi caracterizar arcabouços de poliácido láctico (PLA) fabricados por impressão 3D via deposição de material fundido (FDM) e recobertos com apatita

pela exposição à solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) para aplicação na Engenharia Tecidual Óssea.

### Materiais e métodos

#### 2.1. Material

O material utilizado como matéria-prima para a produção dos arcabouços foi o poli (ácido láctico) (PLA), obtido comercialmente na forma de filamento com 1,75 mm de diâmetro fabricado pela eSun (China).

#### 2.2 Confeção dos modelos 3D, conversão e slicer

Os modelos computacionais (CAD) foram desenvolvidos no programa Solidworks® versão 2014. Modelos cúbicos com orientação de camada 0°-90° foram construídos.

#### 2.3. Fabricação dos arcabouços via FDM

A impressão foi realizada na Impressora 3D Cloner (Microbrás, Brasil). As peças foram impressas com temperatura de extrusão da cabeça de impressão ajustada em 220 °C. As peças fabricadas foram



hidrolisadas utilizando solução de NaOH 1M, aquecidos a 65°C por 30 minutos. Após esta etapa, os arcabouços foram lavados com água destilada sob agitação a temperatura ambiente.

## 2.4 Revestimento com solução SBF.

O tratamento para o recobrimento com apatita na superfície do material polimérico foi realizado colocando o material em contato com a solução simuladora de fluido corpóreo (SBF), sob condições biomiméticas, 37°C e pH 7,4, durante 7, 14 e 21 dias.

## 2.5 Caracterizações

Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível avaliar a morfologia e a interconexão dos filamentos das peças impressas. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) avaliou a composição elementar. De modo a obter os modos vibracionais dos grupamentos químicos presentes no arcabouço de PLA e PLA recobertos com apatita, a espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada na faixa de comprimentos de onda do infravermelho médio (4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ) no módulo de ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

## Resultados e discussão

As imagens de MEV mostram a deposição da apatita em diferentes tempos, sendo escolhido o tempo de 14 dias por apresentar deposição mais homogênea em relação aos outros tempos (Fig. 1).

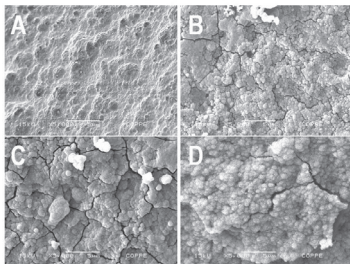


Figura 1 - Micrografia os arcabouços de PLA puro (A) e em diferentes tempos de exposição à solução SBF: 7 dias (B), 14 dias (C) e 21 dias (D).

A composição química apresentada no espectro de EDS condiz com a composição do PLA, onde basicamente encontramos carbono e oxigênio. Porém, foi observado um pequeno pico de titânio. Tal fato pode estar relacionado à presença do pigmento utilizado para a fabricação do filamento. O pigmento branco mais utilizado comercialmente possui dióxido de titânio em sua composição ( $\text{TiO}_2$ ) (Fig. 2).

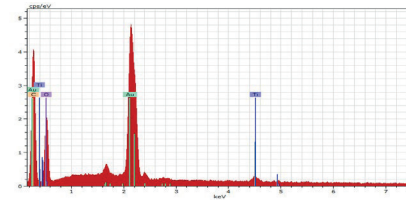


Figura 2 - Espectro de EDS do PLA sem deposição.

Após a exposição à solução simuladora de fluido corpóreo (SBF), observa-se a presença de picos de cálcio e fósforo, mostrando a deposição efetiva da apatita em sua superfície (Fig. 3).

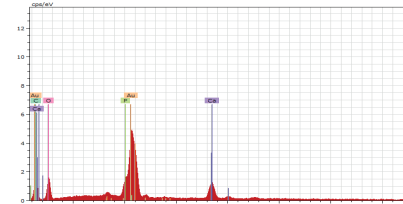


Figura 3 - Espectro de EDS do PLA exposto à solução SBF por 14 dias.

O espectro de FTIR comparando os arcabouços com e sem apatita são apresentados na figura 4. Os picos localizados em 2921 e 2842  $\text{cm}^{-1}$  são vibrações assimétrica e simétrica do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Uma banda característica do PLA foi encontrada em 1746  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo a vibração do grupo  $-\text{C}=\text{O}$ . No espectro do arcabouço recoberto com apatita via solução SBF por 14 dias, foi detectada as bandas características de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a 1021  $\text{cm}^{-1}$  e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) a 867  $\text{cm}^{-1}$ .

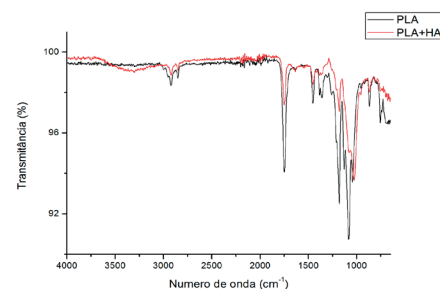


Figura 4 - Comparação do PLA puro e PLA imerso em SBF por 14 dias.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

## Referências

[1] O'Brien C. M., Holmes B., Faucett S., Zhang L. G., 2014., *Tissue Engineering: Part B*, Vol 00, No 00, 1–12.

## Estudo do Gap Resultante do Ajuste Manual da Base da Impressora 3D (FDM) Pelo Isolamento de Um Único Plano no G-code

Marceli do N. da Conceição<sup>1,2\*</sup>, Fernando L. Bastian (*in memorian*), Rossana M.S.M. Thiré<sup>T1</sup>, Roberto C.C. Ribeiro<sup>2</sup>

\*marceli@metalmat.ufrj.br, bolsista doutorado do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de Biopolímeros, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, CP 21941-908, Rio de Janeiro, RJ Av. Pedro Calmon, 900

### Resumo

A limitação das peças fabricadas na Impressora 3D tem sido pela baixa resistência mecânica atribuída, principalmente, à não junção total dos filamentos depositados, *gap*. Neste trabalho tem como ênfase indicar a influência do ajuste da base nas Impressoras 3D, que está na ordem de milímetros ou micrômetros, o que dificulta a repetibilidade deste parâmetro já que os equipamentos são projetados para que tal ajuste seja realizado de forma manual. A análise do *gap* foi feita pelo isolamento de um único plano no G-code do corpo de prova para avaliação por microscopia ótica. Os resultados indicam grande variação do *gap* devido ao ajuste da base, indicando que um mesmo código pode apresentar resultado satisfatório de resistência mecânica ou não. Desta forma, se faz necessária a automatização deste parâmetro pelos fabricantes das Impressoras 3D (FDM).

**Palavras-chave:** ajuste de mesa, *gap*, FDM, G-code, isolamento de um plano.

### Introdução

Dentre as tecnologias de impressão 3D a técnica de Moldagem por Fusão e Deposição do Fundido (FDM) tem sido a mais difundida, atribuída, entre outros, ao baixo custo e facilidade no processo de fabricação. Apesar disso, o uso da técnica tem se restringido à fabricação de protótipos devido ao baixo desempenho mecânico das peças. Tal resultado tem sido atribuído ao não preenchimento completo da peça, a baixa adesão entre as camadas, ao espaçamento entre os filamentos (*gap*) entre outros. O processo de fabricação da peça consiste na deposição de camadas sucessivas que são formadas pelo preenchimento de um único bico que deposita o polímero seguindo as coordenadas XYZ do arquivo G-code, que contém as informações para a formação da peça. Neste trabalho tem como ênfase o estudo da influência do ajuste de mesa que são feitos de forma manual pelo operador. Atualmente este ajuste é realizado de forma qualitativa com o auxílio de uma espátula de metal que é posicionado logo abaixo do bico e então se ajusta o pino para mais ou menos apertado. A grande dificuldade desse ajuste é devido a alta precisão que é exigido para que seja feito manualmente que estaria na ordem de milímetros ou micrômetros o que dificulta a

repetibilidade deste parâmetro com precisão. A diferença do ajuste da base foi observado por meio do *gap* resultante entre os filamentos pelo isolamento de uma única camada no G-code e posterior análise por meio de microscopia ótica. Isto indica a necessidade de desenvolvimento de técnicas que permitam o ajuste automatizado. Em relação ao *gap* a literatura reporta desenhos esquemáticos indicando a deposição dos filamentos que podem ser positivo, zero ou negativo, Figura 1. O *gap* negativo tem apresentado melhores resultados de resistência mecânica sendo indicado como o mais adequado

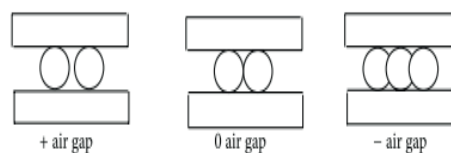


Figura 1 – Representação do *gap* [1].

### Materiais e métodos

Foi utilizado um corpo de prova com dimensão de 63mm de comprimento por 10mm de largura para isolamento do plano com Z fixo e XY variando, para a análise do *gap*, Figura 2. Foi utilizado o mesmo código nos corpos de prova fabricados, Figura 3. O ajuste da base, ou mesa, foram feitos de forma

manual por meio do ajuste dos três pinos com o auxílio de uma espátula metálica medindo a pressão entre o bico e a base, Figura 4. O filamento utilizado foi de Poli(ácido láctico) (PLA) comercial, *Esun 3D Filament*, 400 µm de diâmetro do bico, à 210°C e 350 mm de espessura de camada. Os corpos de prova foram feitos na impressora 3D *Cloner* do Laboratório de Biopolímeros e as imagens no microscópio óptico da marca *Zeiss HBO 400* no CETEM.

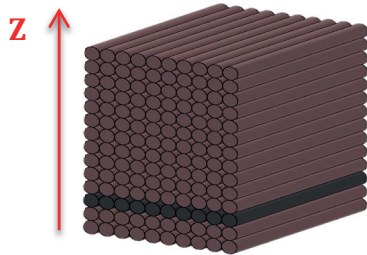


Figura 2 – Representação do isolamento do plano.

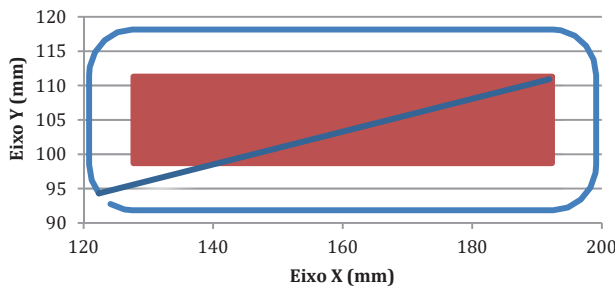


Figura 3 – Código do G-code utilizado.

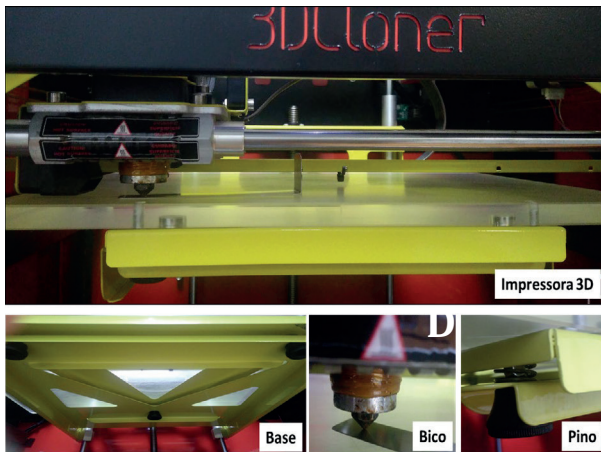


Figura 4 – Impressora 3D *Cloner* e o sistema de controle manual da base, bico e pino.

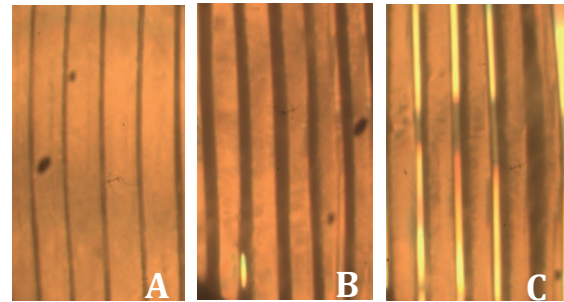


Figura 5 – Microscopia do corpo de prova para estudo do *gap* com três diferentes ajustes da base.

**Resultados e discussão**

Na Figura 5 se encontra as micrografias dos corpos de prova utilizando três diferentes ajustes. Na imagem A, os filamentos estão mais juntos em relação aos demais, como pode ser observado. Já na imagem B, os filamentos estão mais separados, isto foi observado pelo aparecimento de pontos onde os filamentos não se tocam, além das sombras indicaram um filamento mais arredondado. Por fim, na imagem C, os filamentos estão totalmente separados. Segundo o que indica a literatura a condição do ajuste da base na imagem C não estaria apropriada para peças que se deseja aplicar esforço mecânico. Já os ajustes anteriores estariam mais apropriados, sendo melhor a condição da imagem A.

**Conclusões**

Os resultados indicam que foi possível analisar e comprovar, de forma qualitativa, o efeito do erro relativo ao ajuste manual da base, sendo isso observado pelos diferentes *gap* resultantes no corpo de prova. Os resultados indicam que se faz necessário o ajuste automatizado pelos fabricantes das impressoras 3D no processo FDM. Como o diâmetro do bico está na ordem de micrômetros conseguir o mesmo ajuste da base de forma manual não é adequado.

**Agradecimentos**

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

**Referências**

[1] G. C. Onwubolu, F. Rayegani, International Journal of Manufacturing Engineering, vol. 2014, p. 13, 2014  
 [2] Frans Johansson, Optimizing Fused Filament Fabrication 3D printing for durability, Master's Degree Thesis Mechanical Engineering, 2016.

## Análise da cristalização secundária do PHBV em blendas com PLA

Flávia Rocha Drummond<sup>1\*</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

\*flaviadrummond@poli.ufrj.br

<sup>1</sup>Laboratório de Biopolímeros, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Este estudo buscou avaliar a influência da composição de blendas de PHBV/PLA com adição de plastificante na cristalização secundária do PHBV. Para avaliar a cristalização secundária, uma análise de Difração de Raios X (DRX) foi feita no dia da fabricação e após sete dias nas mesmas amostras, que ficaram estocadas em sacos hermeticamente fechados. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que com uma maior quantidade de PHBV na composição não ocorre cristalização secundária do PHBV.

**Palavras-chave:** Blenda, PHBV, PLA, cristalização secundária.

### Introdução

Este trabalho teve como objetivo produzir blendas com diferentes composições de poliésteres termoplásticos, biodegradáveis e de fonte renovável, poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) – PHBV e Poli(ácido-lático) – PLA, a fim de analisar a relação da composição e do uso de plastificante com a cristalização secundária do PHBV. A cristalização secundária é de grande importância, uma vez que tal fenômeno influencia na qualidade do produto final ao longo do seu uso [1]. Blendas são misturas físicas de dois ou mais polímeros que tem por objetivo modificar as propriedades de sistemas poliméricos, sendo mais econômicas que as copolimerizações [2].

### Materiais e métodos

Os polímeros usados foram PHBV em forma de pó – Biocycle 2000 (lote 109) – fornecido pela PHB Industrial S.A. (São Paulo, Brasil) com 4% de hidroxivalerato (HV), PLA em *pellets* comercial Ingeo Biopolymer 2003D (Lote: BH0728B122) – Natureworks – e como plastificante foi utilizado triacetina fabricada pela Aldrich. Os polímeros foram previamente secados em estufa a 100°C por 1 hora para serem misturados manualmente e extrudados. As blendas foram fabricadas em uma extrusora monorroscas, com zonas de temperatura de 170°C, 180°C e 190°C, velocidade da rosca em torno de 30 rpm, matriz de 1,75mm e com banho de água a temperatura ambiente. A fim de caracterizar

as blendas quanto ao seu padrão de difração, foi feita análise de Difração de Raios-X (DRX) com varredura contínua  $2\theta$  entre 5° e 40° realizada a 2°/min e passo de 0,02° no dia da fabricação e após sete dias, sendo que as amostras permaneceram em sacos hermeticamente fechados por todo esse período.

### Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o padrão de difração das blendas produzidas, onde as curvas vermelhas referem-se às análises feitas no dia da fabricação e as azuis, após 7 dias.

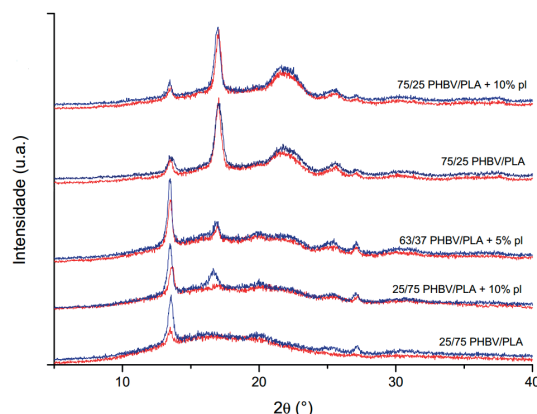


Figura 1 – Padrão de difração das amostras produzidas.

Pode-se observar na Figura 1 que nas blendas com maior quantidade de PLA na composição



provavelmente teve separação de fases, fazendo com que as cadeias do PHBV tivessem mais liberdade para se movimentar, ocasionando a cristalização secundária do PHBV após os sete dias, como pode ser observado pelo aumento da intensidade e da definição dos picos  $2\theta=13^\circ$  e  $2\theta=16,6^\circ$  e  $2\theta=27,2^\circ$ , característicos do PHBV, do PLA e do PHBV, respectivamente (em  $2\theta=16,6^\circ$  provavelmente ocorre uma sobreposição de pico com o pico característico do PHBV  $2\theta=17^\circ$ ) [3, 4]. A adição de plastificante na blenda com mais PLA possivelmente facilitou a mobilidade das cadeias também, como pode ser visto com o aumento da intensidade e da definição dos picos característicos do PHBV e do PLA após 7 dias. Nas blendas com maior quantidade de PHBV, o pico de difração principal muda em relação à blenda com menos PHBV ( $2\theta=13^\circ$ ) e passa a ser  $2\theta=17^\circ$ , característico do PHBV. Além disso, todos os picos dessas blendas estão mais bem definidos e com maior intensidade. Após os 7 dias de estocagem não ocorreu mudança significativa na intensidade e definição desses picos tanto para a blenda sem plastificante, quanto para a com plastificante. Provavelmente uma maior quantidade de PHBV na blenda facilitou a interação das cadeias do PHBV com as do PLA, dificultando a mobilização das cadeias e, conseqüentemente, sua cristalização secundária.

### Conclusões

As blendas de PHBV/PLA com diferentes composições foram fabricadas via extrusão. A composição com maior quantidade de PHBV (75/25 PHBV/PLA) apresentou melhor resultado tendo em vista que não ocorreu cristalização secundária das cadeias de PHBV, considerando apenas os resultados obtidos pela análise de DRX. O uso do plastificante, nesse caso, não apresentou influência na resposta.

### Agradecimentos

À Biocycle pelo fornecimento do PHBV e à CAPES.

### Referências

- [1] J.S. Macedo, Desenvolvimento de biocompósitos à base de polihidroxibutirato e resíduos do processamento de fibras de casca de coco, Tese de

D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

- [2] L. Akcelrud, Fundamentos da ciência dos polímeros, São Paulo, 2007.
- [3] D.A. D'Amico, M.L. Iglesias Montes, L.B. Manfredi, V.P. Cyras, Polym. Test. 49 (2016) 22.
- [4] Z. SU, Y. LIU, W. GUO, Q. LI, C. WU, Crystallization Behavior of Poly(Lactic Acid) Filled with Modified Carbon Black, J. Macromol. Sci. Part B: Phys., 48 (2009) 670.



## Análise de asfaltenos por Microscopia de Força Atômica

Érica Massae Yamachi Oshro<sup>1\*</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Caracterização Superfícies (AFM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A proposta desse trabalho é de analisar amostras de asfaltenos proveniente de um CAP30/45 quanto a suas propriedades mecânicas por meio de técnicas como a de microscopia de força atômica (AFM). Esta técnica permite quantificar a rugosidade da superfície e sua propriedade viscoelástica.

**Palavras-chave:** Asfaltenos, AFM, Petróleo.

### Introdução

O petróleo é uma fonte de combustível energético importante responsável por 32,9% da energia global total (World Energy Council, 2016) e as condições de extração e transporte do óleo cru são bastante dependentes de sua composição. Os asfaltenos constituem a parte mais pesada do petróleo, e a quantidade de asfaltenos dissolvidos no óleo cru define a sua viscosidade. Assim os asfaltenos são considerados uma fração importante do óleo cru pois, a quantidade de asfaltenos dissolvidos no petróleo influencia nas suas propriedades interfaciais, mudança de fases e a viscosidade. Desta forma, é claro que a falta de compreensão da composição dos asfaltenos, de suas interações com o meio e entre si limita a melhor manipulação dos óleos, durante a extração, transporte e refino, já que dependendo do tipo de emulsão (água + óleo) eles podem se precipitar nas tubulações diminuindo a vazão e aumentando o tempo de trabalho de removê-los dos dutos. Portanto a proposta desse trabalho é a de estudar melhor as propriedades químicas e mecânicas dos asfaltenos por meio de microscopia de força atômica (AFM).

### Materiais e métodos

A partir de um cimento asfáltico de petróleo (CAP 30/45) a obtenção do asfaleno é feita pela separação dos asfaltenos e maltenos em

evaporador rotatório. O CAP é submetido primeiramente a refluxo com n-heptano, que é um solvente capaz de solubilizar somente a fração maltênica. A fração de asfaleno é então precipitada e através de uma filtração a vácuo é separada dos maltenos. O asfaleno será analisado em sua forma como precipitado e também solubilizado. Usa-se tolueno para solubilizar o asfaleno precipitado. Após a evaporação do tolueno, as análises são feitas. As análises foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica da JPK utilizando uma haste da nanosensor de soft tapping mode. Esta mesma haste foi utilizada para realizar indentações no asfaleno.

### Resultados e discussão

Tanto na forma precipitada, quanto após a solubilização em tolueno elas foram analisadas no AFM em modo de contato intermitente. Curvas de força também foram realizadas para verificar o comportamento viscoelástico do material. Os resultados estão apresentados na Figura 1.

Observa-se que as amostras de asfaleno precipitadas apresentam uma superfície bastante plana com rugosidade inferior a 5nm e que a superfície apresenta várias cavidades de tamanho médio de 100 nm. Já a amostra solubilizada em tolueno observa-se a formação de protrusões achatadas também de 100 nm de diâmetro médio. As curvas de força realizadas em ambas as amostras indicam que estas apresentam um

comportamento puramente elástico para forças de indentação de 200 nN.

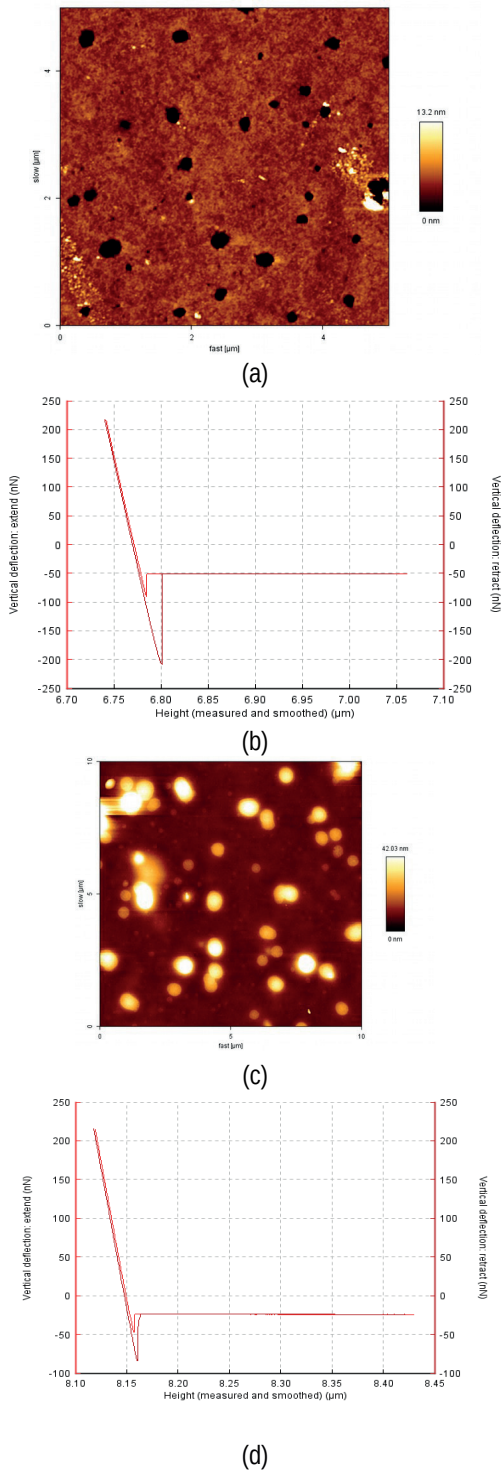


Figura 1 – Imagens de AFM de asfalto na forma precipitada em (a) e (b), na forma solubilizada e secada em (c) e (d). Onde (a) e (c) são imagem de topografia e (b) e (d) curva de força

As imagens de asfaltos CAP 30/45 estão apresentadas na Figura 2. Observa-se que o

asfalto, antes da separação de maltenos e asfaltenos, tem em sua superfície estruturas do tipo bees e também estruturas lamelares. As curvas de força por distância indicam um comportamento plástico e visco-elástico.

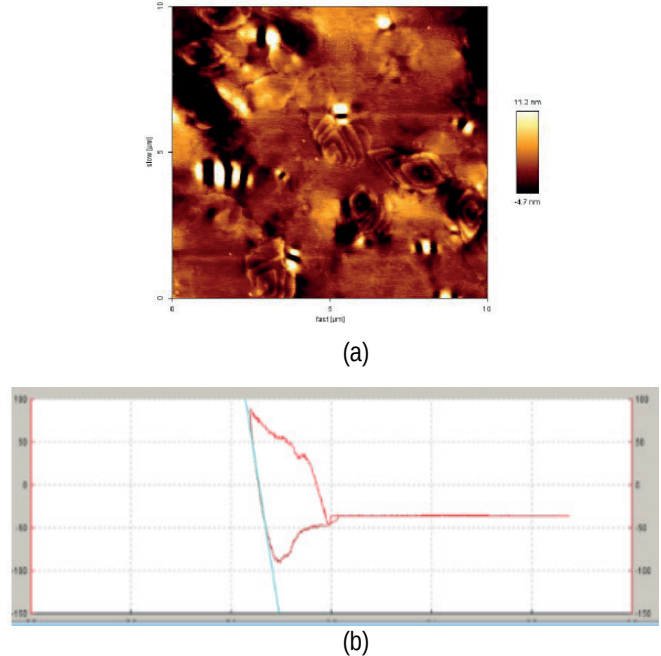


Figura 2 – Imagem de asfaltos no AFM, (a) topografia, (b) curva de força de asfalto[1]

**Conclusões**

Esses resultados iniciais de AFM indicam que a separação dos asfaltenos foi efetiva e que este material apresenta uma superfície completamente diversa do asfalto do qual ele foi extraído. O asfalto apresenta um comportamento puramente elástico em ensaios de indentação. Outras amostras serão analisadas para a melhor compreensão de diferentes asfaltenos.

**Agradecimentos**

Agradecimentos a Petrobrás pelas amostras fornecidas, ao CNPQ pelo apoio financeiro.

**Referências**

[1] B.P. Backx, Cimento Asfáltico de Petróleo Puro e Modificado com suas Frações Fundamentais: Um Estudo por Microscopia de Força Atômica, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

## Caracterização física e biológica de arcabouços de PLA produzidos por impressão 3D com diferentes espaçamentos

Bruna Nunes Teixeira<sup>1,2\*</sup>, Daniel J. Kelly<sup>2</sup>, Rossana M.S.M. Thiré<sup>1</sup>

<sup>1,2</sup> \*bteixeira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq

<sup>1</sup> Laboratório de Biopolímeros, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup> Trinity Centre for Bioengineering, Trinity College of Dublin, Dublin, Ireland

### Resumo

A modelagem por deposição de material fundido (FDM) é uma técnica eficiente para a produção de arcabouços porosos para engenharia de tecido ósseo. Desta forma, é possível produzir arcabouços com diferentes arquiteturas e geometrias complexas. O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a resposta celular a arcabouços de PLA com diferentes arquiteturas produzidos por FDM. A variação no espaçamento entre os filamentos alterou a porosidade e propriedades mecânicas dos arcabouços. A diferença no espaçamento não alterou a viabilidade celular e a produção de elementos de matriz extracelular. No entanto, arcabouços com menor espaçamento tiveram seus poros precocemente preenchidos, o que tende a prejudicar a cultura celular por longos períodos.

Palavras-chave: FDM, Poli(ácido láctico), Arcabouços, Porosidade.

### Introdução

A técnica de FDM vem sendo empregada na produção de arcabouços porosos com geometrias complexas, acurácia e reprodutibilidade [1]. A porosidade de um arcabouço é fundamental para o transporte de nutrientes e gases para as células cultivadas no interior da estrutura. O tamanho dos poros afeta, diretamente, na deposição de matriz extracelular e diferenciação das células utilizadas em linhagens específicas do tecido alvo. Por exemplo, o tamanho de poros ideal para a estruturação de um tecido ósseo vascularizado está em torno de 300-800  $\mu\text{m}$  [2,3]. No entanto, estruturas altamente porosas tendem a ter propriedades mecânicas reduzidas, o que pode acarretar o colapso da estrutura antes que ocorra a estruturação do tecido. Encontrar o balanço entre porosidade/ tamanho de poros e propriedades mecânicas é fundamental para produzir, de forma eficiente, arcabouços para a engenharia tecidual. O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de diferentes espaçamentos nas propriedades físicas, mecânicas e biológicas de arcabouços de PLA produzidos por FDM.

### Materiais e Métodos

Os modelos digitais foram projetados com orientação de camadas em 0-90° e 0,8, 1,0 e 1,2 mm de distância entre os filamentos. Os

arcabouços foram produzidos em uma impressora comercial (3D Cloner®) e, como pós processamento, foram submetidos a hidrólise (NaOH 1M, por 45min a 65°C). Os arcabouços foram caracterizados via desvio dimensional em relação ao modelo projetado, microscopia ótica, porosidade (norma ASTM F2450-10) e propriedades mecânicas sob compressão (Zwick Z005, 2.5 kN, 1 mm/ min). Para avaliação biológica *in vitro*, os arcabouços foram colonizados com  $5 \times 10^5$  células tronco mesenquimais (pBMSCs) e a eficiência da deposição celular foi avaliada pelo método Hoescht para análise de DNA. A deposição de matriz extracelular no lúmen dos poros foi observada via microscopia óptica e a quantificação da deposição de colágeno e cálcio foi obtida via análise bioquímica mais espectrofotometria.

### Resultados e Discussão

Os arcabouços produzidos foram compatíveis com o modelo projetado e apresentaram um desvio dimensional menor que 1% em cada eixo dimensional. A porosidade e as propriedades mecânicas dos arcabouços são apresentadas na Tabela 1. Todos os valores encontrados são compatíveis àqueles apresentados pelo osso esponjoso [4, 5].

Tabela 1 - Porosidade e propriedades mecânicas de arcabouços de PLA produzidos por FDM

Parametro	0,8 mm	1 mm	1,2 mm
Porosidade (%)	55 ± 1,12	60 ± 1,5	66 ± 0,34
Resistência (MPa)	13,25 ± 1,60	9,47 ± 0,48	5,75 ± 0,27
Módulo de Young (GPa)	0,52 ± 0,10	0,40 ± 0,006	0,46 ± 0,065

O espaçamento entre os filamentos não afetou na quantidade de células aderidas a superfície dos arcabouços. Após 14 dias em cultura, houve intensa deposição de matriz extracelular sobre a estrutura dos arcabouços (Figura 1). No entanto, foi possível observar um preenchimento maior dos poros do arcabouço com 0,8 mm de espaçamento. Após 21 dias, o mesmo padrão de preenchimento com matriz extracelular pôde ser observado. Nos arcabouços com espaçamento de 1,2 mm havia maior espaço vazio no interior dos poros em comparação com os arcabouços com 0,8mm. Não houve diferença significativa na produção de cálcio e colágeno nas células cultivadas sobre os arcabouços com diferentes espaçamentos.

### Conclusões

Os modelos projetados e a técnica de FDM permitiram produzir e reproduzir arcabouços com propriedades semelhantes ao osso esponjoso. A diferença no espaçamento entre os filamentos permitiu criar uma variação na porosidade e propriedade mecânica dos arcabouços produzidos no trabalho. Apesar de não interferir na atividade metabólica/produção de elementos de matriz, a diferença na porosidade afeta, diretamente, no fluxo de nutrientes e oxigênio, para as células, em cultura prolongada. O fechamento precoce dos poros pode levar a morte das células no interior da estrutura, prejudicando a regeneração do tecido. Os resultados apontam que os arcabouços de PLA impressos por FDM com espaçamentos de 1,0 e

1,2 mm são uma alternativa promissora para o suporte da regeneração de tecido ósseo.

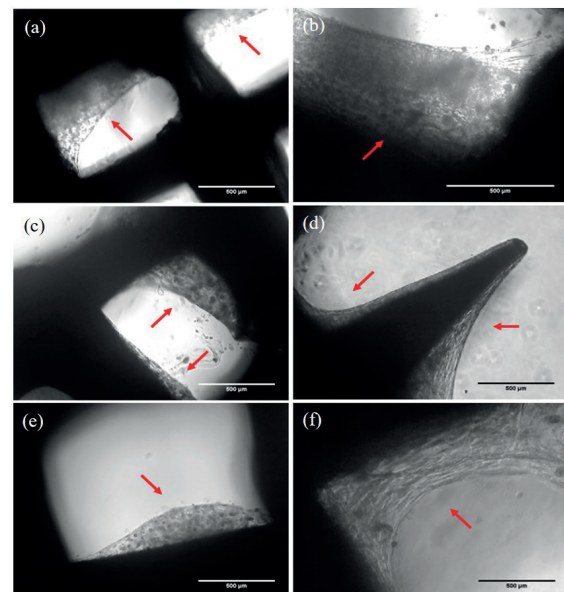


Figura 1 - Deposição de matriz extracelular por células tronco mesenquimais em arcabouços de PLA com 0,8 mm (a,b), 1 mm (c, d) e 1,2 mm (e, f) após 14 (a, c e e) e 21 dias (b, d e f). Escala= 500 µm.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro

### Referências

- [1] Pereira, T.F. et al., Virtual and Physical Prototyping, 7:275-285, 2012
- [2] Jafari et al., Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater, 105: 431 – 459, 2015
- [3] Murphy et al., J of Biomed Mat Part A, 104:291–304, 2016.
- [4] Bose et al., MaterToday,16:496–504, 2013
- [5] Hutmacher DW., Biomater Silver Jubil Compend., 2529-2543, 2000.

