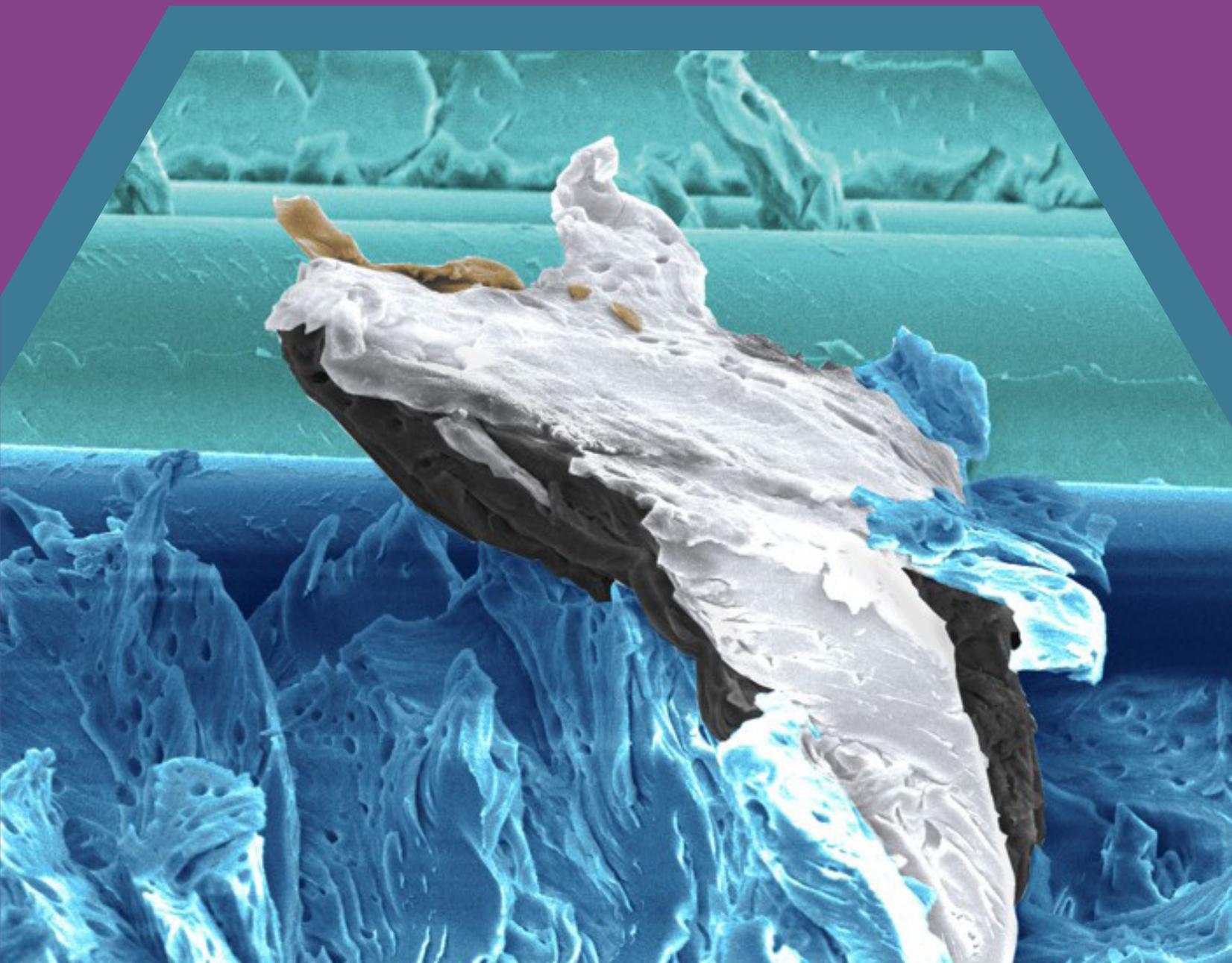


ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA / COPPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANAIS
8ª SEMANA METALMAT E
PAINEL PEMM 2022
Prof. Rupen Adamian

Editores

André Luiz Moraes Alves
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro
Anderson de Farias Pereira
Felipe Sampaio Alencastro



ANAIS

**8ª Semana Metalmat e
Painel PEMM 2022
Prof. Rupen Adamian**

Editores

André Luiz Moraes Alves
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro
Anderson de Farias Pereira
Felipe Sampaio Alencastro

Rio de Janeiro, 2023
Editora E-papers

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

ISBN 978-65-87065-71-7

Capa

Foto: Douglas Gama Caetano, "*Nos mares da Fratura*" (vencedora da categoria microscopia do 7º Concurso de Imagens Científicas – 8ª Semana METALMAT e Painel PEMM2022).

Publicado por E-papers Serviços Editoriais
Rio de Janeiro, Brasil
<http://www.e-papers.com.br>
atendimento@e-papers.com.br

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

Organização

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

Comitê organizador

Ana Carolina Marcelino Teixeira
Anderson de Farias Pereira
André Luiz Moraes Alves
Brendon Lopes
Bruna Malvar
Daniel Relva
Danielle Costal
Eduarda Barroso
Fabiano Mafra
Felipe Sampaio Alencastro
Gabriel Ribeiro
Henrique Alves
Jean Izidoro da Silva
Joelma Barros
Jonas Trajano
Kellen Barcelos
Lucas Rosa
Luísa Canelas
Nathalia Oliveira
Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro
Ronaldo da Silva Alves
Sergio Luis González Assías
Thales Santiago Medeiros Gama
Túlio Moreira Campos
Wanessa Conceição

Apoio

ESSS
Tecmetal
Tenaris
Ternium
Vesuvius
CREA-RJ
TSA Materiais & Metalurgia

Dedicamos estes Anais ao
Prof. Rupen Adamian

Agradecimentos

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

A Semana Metalmat e 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.

11 Biomateriais

- 12 ESTUDO DA VIABILIDADE DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E UREIA PARA SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NITROGÊNIO A PARTIR DA IMPRESSÃO 3D
- 14 FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICOS PARA ENTREGA TRANSDÉRMICA DE VITAMINA D3 (COLECALCIFEROL)
- 16 SISTEMA DE ENTREGA A BASE DE AMIDO NATIVO E SUA EFICÁCIA CONTRA O AEDES AEGYPTI
- 18 PRODUÇÃO DE ARCABOUÇOS HÍBRIDOS DE POLICAPROLACTONA (PCL) E HIDROGEL À BASE DE GELATINA E QUITOSANA DESTINADOS À REGENERAÇÃO ÓSSEA
- 20 FIBRAS DE POLICAPROLACTONA E QUITOSANA PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO PARA APLICAÇÃO EM REGENERAÇÃO DE PELE
- 22 NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE PCL/TANSAGEM (PLANTAGO MAJOR L.) COM POTENCIAL APLICAÇÃO PARA REGENERAÇÃO TECIDUAL EM FERIDAS CRÔNICAS DE PELE
- 24 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE IMPRESSÃO 3D DE OSSO ARTIFICIAL TRABECULAR DE PLA ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

27 Corrosão

- 28 ESTUDO DA PROTEÇÃO CATÓDICA ATENUADA NO AÇO CARBONO ASTM A36 EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA
- 30 METALURGIA EXTRATIVA E TECNOLOGIA MINERAL E AMBIENTAL
- 32 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO COBALTO: EFEITO DO Mn^{2+} EM SOLUÇÕES DE SULFATO E INFLUÊNCIA DO USO DE DIFERENTES CONTRAELETRODOS (Pb e $TiRuO_2$) NA ELETORRECUPERAÇÃO.
- 34 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ECONÔMICO DO ENRIQUECIMENTO DE METAIS CONTIDOS EM RESÍDUOS DE LÂMPADAS E CHIPS DE LED
- 36 METODOLOGIA PARA CONTROLE DAS CONDIÇÕES DE pH NO ELETRÓLITO DURANTE A ELETORRECUPERAÇÃO DO COBALTO
- 38 AVALIAÇÃO DE CIRCUITO DE MOAGEM DE BARRAS PARA PREPARAÇÃO DE COQUE BREEZE PARA SINTERIZAÇÃO
- 40 MODELAGEM E SIMULAÇÃO INTEGRADA DO PROCESSO DE COMINUIÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO ITABIRÍTICO
- 42 DEGRADAÇÃO MECÂNICA DE BRIQUETES DE CARVÃO VEGETAL
- 44 CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À QUEBRA SUPERFICIAL EM BRIQUETES DE CARVÃO VEGETAL
- 46 CARACTERIZAÇÃO POR DRX DO RESÍDUO SÓLIDO DE LIXIVIAÇÃO DO PROCESSO DE SULFATAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO BRASILEIRO EM FORNO ROTATÓRIO

49 Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

- 50 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTUDO DA ADIÇÃO DE MANGANÊS EM LIGAS DE Zr-Nb
- 52 CREEP BEHAVIOR OF A MODIFIED HP-NB STAINLESS STEEL AGED IN SERVICE IN A STEAM REFORMER FURNACE AS A FUNCTION OF THE MICROSTRUCTURAL EVOLUTION
- 54 ESTUDO COMPUTACIONAL DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO NUCLEAR
- 56 DETERMINAÇÃO SEMI-AUTOMÁTICA DA MICRODUREZA VICKERS POR PROCESSAMENTO DE IMAGENS

- 58 COMPORTAMENTO EM FLUÊNCIA DA SUPERLIGA DE Ni INCONEL® 718 NA CONDIÇÃO SUPERENVELHECIDA
- 60 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE UMA NOVA LIGA α/β Ti-24Nb-5Mo-7Zr PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA
- 62 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL HP (Nb)
POR MAPEAMENTO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE FASES
- 64 CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS NO AÇO 2,25Cr-1Mo APÓS EXPOSIÇÃO PROLONGADA EM ELEVADAS TEMPERATURAS.

67 Soldagem e Ensaios Não-Destrutivos

- 68 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTE EM AÇO ALTA RESISTÊNCIA BAIXA
LIGA 2,5Cr-1Mo IMPRESSO VIA MANUFATURA ADITIVA COM ARAME E ARCO
- 70 ESTUDO DE TINTAS DE ISOLAMENTO TÉRMICO POR TERMOGRAFIA ASSISTIDA POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL
- 72 UTILIZAÇÃO DO DEEP LEARNING PARA O PROCESSAMENTO DE IMAGENS RADIOGRÁFICAS DE
JUNTAS SOLDADAS DE AÇO CARBONO: UMA COMPARAÇÃO ENTRE AS ACURÁCIAS DE TREINAMENTO
DE UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL E UMA REDE NEURAL CONVOLUCIONAL
- 74 DETECÇÃO DE DEFEITOS EM AÇOS AUSTENÍTICOS HP ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL DE SENSOR DE CORRENTES PARASITAS
- 76 ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS DE CORRENTES PARASITAS E APRENDIZADO DE MÁQUINA
NA CARACTERIZAÇÃO DE TUBOS DE AÇO HP ENVELHECIDOS EM SERVIÇO
- 78 ALGORITMO PARA ELIMINAÇÃO DE REPETIÇÕES EM DESCONTINUIDADES DETECTADAS POR ULTRASSOM
- 80 METODOLOGIA PARA DETECÇÃO DE DESCOLAMENTO NA INTERFACE AÇO-POLÍMERO UTILIZANDO ULTRASSOM
- 82 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO PRFV POR ULTRASSOM

85 Superfícies e Filmes Finos

- 86 ESTUDO DO PLASMA DE ÁCIDO ACÉTICO EM CELULOSE
- 88 FILMES PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES À BASE DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE
LIGNINA OBTIDOS A PARTIR DA ATIVAÇÃO POR JATO DE PLASMA FRIO
- 90 AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DA IGUALDADE DE JARZYNSKI EM DIFERENTES REGIMES
DE ATRITO OBSERVADOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA LATERAL

93 Materiais Poliméricos

- 94 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE EVA: ARGILOMINERAIS E SUA AVALIAÇÃO COMO ADITIVOS
DEPRESSORES DE PONTO DE FLUIDEZ EM SISTEMAS-MODELO PARAFÍNICOS E PETRÓLEO
- 96 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE AMOSTRAS DE SILICONE NO COMPORTAMENTO DE
SOLUÇÕES MODELO DE ASFALTENOS POR MEIO DE REOLOGIA INTERFACIAL
- 98 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE INCHAMENTO E ADSORÇÃO DE HIDROGÉIS POLIMÉRICOS PARA POSSÍVEL
APLICAÇÃO COMO MODIFICADORES DE PERMEABILIDADE RELATIVA DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO
- 100 EFEITO DE CARGAS HÍBRIDAS NA ABSORÇÃO ELEROMAGNÉTICA DE COMPÓSITOS DE PDMS
- 102 SELEÇÃO DE MATERIAL DE LONA PARA COBERTURA DE BARRACAS DA FEIRA NOTURNA DE CAMELÔS DA LAPA
- 104 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL APLICADO A ADSORÇÃO DE Cr (III) EM
PALYGORSKITA FUNCIONALIZADA COM AMINOSSILANO

- 106** ESTUDO PRELIMINAR DO USO DE MONTMORILLONITA FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDO IÔNICO PARA ADSORÇÃO DE Cr (VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA.
- 108** ESTUDO DA RESISTÊNCIA DO PVDF SUBMETIDO À SUCESSIVOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO VIA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO
- 110** PRODUÇÃO DE MANTAS FIBROSAS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA.
- 112** MANANA PURA: UM POLISSACARÍDEO NATURAL FOTOLUMINESCENTE
- 115** **Materiais Compósitos**
- 116** VERIFICAÇÃO DO MECANISMO DE CRACK BRIDGING EM SUPERFÍCIES DE FRATURA DE DELAMINAÇÕES EM LFM UTILIZANDO MEV
- 118** EFEITOS DO ENVELHECIMENTO DE REPARO COMPÓSITO EM FLUIDO DE INTERESSE INDUSTRIAL
- 120** CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA BASEADOS EM LIGA Al-Si COM PARTÍCULAS DE SÍLICA FUNDIDA E TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO
- 122** EFEITO DA FRAÇÃO DE FASE LÍQUIDA NA SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ METÁLICA ALUMIX-231 COM 30% DE ZrW_2O_8 FABRICADO POR METALURGIA DO PÓ
- 124** AVALIAÇÃO DE DENSIFICAÇÃO DO COMPÓSITO DE MATRIZ METÁLICA PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ ATRAVÉS DE TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DE IMAGENS
- 127** **Índice de autores**

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Biomateriais

Estudo da viabilidade de complexos de inclusão de poli(ácido láctico) e ureia para sistemas de liberação controlada de nitrogênio a partir da impressão 3D

Gabriella Neto Chagas^{1,2*}, Marcell do Nascimento da Conceição², Roberto Carlos da Conceição Ribeiro²,
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

**gabriella.chagas@coppe.ufrj.br*, bolsista de mestrado da FAPERJ

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

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

Resumo

A fertilização excessiva é uma das principais causas de problemas ecológicos na agricultura. Uma alternativa em potencial para este problema é a utilização de sistemas de liberação controlada (SLC), no entanto, demanda-se o uso de solventes durante sua fabricação. O presente trabalho propõe a obtenção de complexos de inclusão (CI) de poli(ácido láctico) (PLA) e ureia a partir de métodos de processamento sem a utilização de solventes, para aplicação em SLC. Duas formulações foram adotadas, contendo 5% e 10% de ureia, em matrizes de PLA. Os filamentos foram produzidos a partir de extrusão, seguidos da geração das peças a partir da impressão 3D. Caracterizações morfológicas e químicas acerca dos complexos foram realizadas apontando boa printabilidade, eficiência de incorporação de cerca de 27% de nitrogênio e liberação lenta dos filamentos fabricados.

Palavras-chave: biopolímeros, ureia, agricultura, sustentabilidade, impressão 3D

Introdução

A fertilização de solos agrícolas por meio de sistemas de liberação controlada (SLC) proporciona um melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas e atenua os impactos ambientais causado pelo excesso de fertilizantes. Nesse contexto, a liberação lenta da ureia - fertilizante amplamente utilizado devido ao seu alto teor de nitrogênio (46%) e baixo custo - tem se mostrado como um potencial objeto de estudo [1].

O revestimento ou encapsulamento é a abordagem mais convencional para produzir SLC de ureia utilizando polímeros [2]. Os materiais de revestimento variam de não degradáveis ambientalmente (como as poliolefinas) [3] a polímeros degradáveis (por exemplo, poliésteres alifáticos) [4]. No entanto, o acúmulo de polímeros convencionais de encapsulamento, e a alta demanda de solventes orgânicos das técnicas atuais de revestimento de ureia com polímeros degradáveis, direciona a relevância da busca por processamentos de sistemas de liberação controlada mais sustentáveis.

Nesse sentido, o presente trabalho objetiva desenvolver um sistema de liberação controlada de nitrogênio ambientalmente amigável a partir de etapas de processamento sem a utilização de solventes. Para isso, a ureia foi incorporada ao PLA por extrusão gerando filamentos para a confecção de peças a partir da impressão 3D.

Materiais e métodos

A confecção dos filamentos foi realizada em uma miniextrusora monorosca (modelo AX16:26, AX Plásticos), utilizando poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo 2003D (NatureWorks) e 5 e 10 % m/m de ureia, fornecida na forma de grânulos pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), com pureza mínima de 99%. As temperaturas nas zonas de processamento variaram de 130° a 190°C, a depender da formulação, a velocidade da rosca foi fixada em 20 r.p.m. e o bobinador a 13,5 r.p.m., obtendo filamentos com diâmetros próximos a 1,75 mm. A morfologia dos filamentos foi analisada por estereomicrografia (Zeiss, SteREO Discovery V8) com lente objetiva de 1.0x (FWD 81mm) e aumento nominal de 1x. Um estudo preliminar referente ao encapsulamento da ureia nos filamentos foi realizado a partir da solubilização de 25mg de filamento PLA/ureia (90/10 %m/m) em 7,5 ml de clorofórmio e 7,5 ml de água, seguido de agitação e separação das fases. Então, a fase contendo ureia foi submetida ao teste colorimétrico para amônia "Amônia Tóxica" (Labcon) e analisada em um espectrofotômetro UV/VIS ($\lambda = 618 \text{ nm}$) para quantificação do nível de amônia presente no filamento. Ademais, realizou-se um ensaio de liberação de ureia em incubadora, submetendo 1,0 g de filamento PLA/ureia (90/10 %m/m) em 50 ml de água destilada em um período total de 30 dias, sob agitação de 100 r.p.m e 30°C. Neste trabalho, alíquotas de 2,0 ml de cada formulação foram

coletadas nos primeiros sete dias e avaliadas com o teste colorimétrico. Esses filamentos foram utilizados como matéria-prima para a produção de peças utilizando a impressora 3D Dual Extruder N2 (Raise3D, Tesla), após a geração de um código G obtido a partir do software de fatiamento IdeaMaker 4.2.2.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o aspecto macroscópico dos filamentos obtidos pelo processo de extrusão, destacando a variação de cor entre as formulações de PLA e ureia. Não foi observada variação significativa entre os diâmetros.

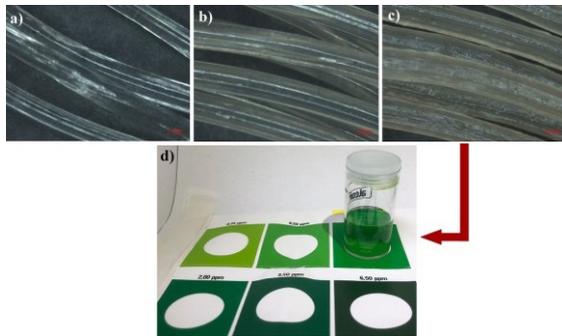


Figura 1 – Imagens dos filamentos de PLA/ureia obtidas com estereomicroscópio nas formulações em % m/m: a) 100/0 b) 95/5 e c) 90/10; d) Teste colorimétrico realizado no filamento com 10% em massa de ureia.

O teor de ureia incorporada ao filamento PLA/ureia (90/10 %m/m) foi avaliado pelo uso do teste colorimétrico, ilustrado na Figura 1d, em conjunto com o espectrofotômetro. A partir da curva padrão gerada para elucidação do teste, a amostra de filamento estudada apresentou uma eficiência de encapsulamento de aproximadamente 27%.

O ensaio de liberação da ureia a partir do filamento PLA/ureia (90/10 %m/m) apontou um fornecimento gradual da amônia ao meio. Até o quarto dia, o teor de ureia não foi detectável ao teste. No entanto, após sete dias, 50% do conteúdo incorporado foi liberado, expondo sua aplicabilidade como um artefato de liberação lenta de nitrogênio com eficiência de incorporação do insumo. O teste permanece em andamento e será investigado em um período de 30 dias para o estudo da concentração de equilíbrio.

A impressão das peças utilizando os filamentos produzidos foi realizada com sucesso. Todos os parâmetros experimentais foram iguais para as formulações, variando apenas a temperatura do

bico (215°C para o PLA puro e 190°C para PLA/ureia). O aspecto das peças impressas pode ser visto na Figura 2.

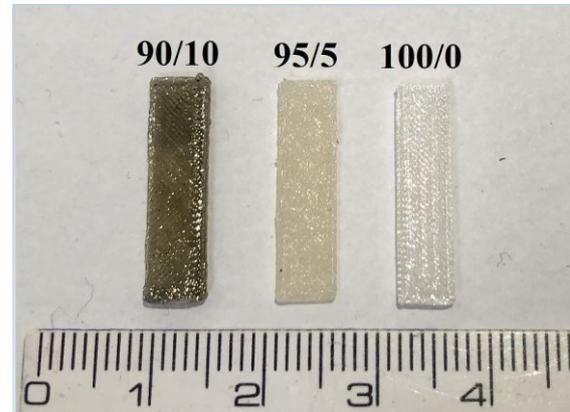


Figura 2 – a) Foto das peças impressas em 3D (90/10, 95/5, 100/0 % m/m de PLA/ureia).

Conclusões

Este trabalho elucidou a viabilidade da produção de complexos de inclusão de PLA e ureia para SLC, a partir de extrusão e impressão 3D. Os resultados apontaram a funcionalidade do material utilizando até 10% de ureia, a qual foi liberada gradualmente, atingindo 50% da liberação em sete dias. Estes resultados demonstram o potencial desta metodologia como uma alternativa aos processos de revestimento de fertilizantes utilizando solventes.

Agradecimentos

A Profª R. L. Fialho (PEI/ UFBA) pela doação da ureia. Ao apoio do grupo de pesquisa BIOPOLI. Às agências de fomento FAPERJ e CAPES pelo financiamento.

Referências

- [1] G. dong Feng et al., Prog. Org. Coatings, **133**, 267 (2019).
- [2] B. Azeem et al., J. Control. Release, **181**, 11 (2014).
- [3] M. Xu et al., Agron. J., **105**, 277 (2013).
- [4] K. Lubkowski et al., J. Agric. Food Chem., **63**, 2597 (2015).

Filmes de amido termoplásticos para entrega transdérmica de vitamina D3 (colecalfiferol)

Soraya Nassar Sakalem^{1*}, Ariane de Jesus Sousa Batista², Renata Antoun Simão¹

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

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

²*Programa de Engenharia da Nanotecnologia, PENt-COPPE-UFRJ*

Resumo

Um sistema capaz de integrar a liberação controlada de fármacos e a administração por via transdérmica é algo promissor e benéfico para a sociedade em geral. Nesse contexto, decidiu-se desenvolver um adesivo transdérmico (patch), que permita a liberação controlada de vitamina D). Para isso foram produzidos filmes controle (sem vitamina D) e com vitamina D. Os filmes apresentaram boa maleabilidade, no entanto, os resultados de caracterização indicam que não houve a formação de um filme homogêneo, o que pode ser um empecilho no processo de liberação controlada. Portanto, a metodologia de fabricação do filme foi alterada, no intuito de melhorar sua morfologia, mostrando-se promissora para a fabricação do patch.

Palavras-chave: Patch, Transdérmicos, Amido, Vitamina D

Introdução

Um sistema capaz de integrar a liberação controlada de fármacos e a administração por via transdérmica é algo promissor e benéfico para a sociedade em geral. A entrega controlada de fármacos possibilita que eles sejam administrados em menor frequência, reduzindo assim, o custo total do tratamento [1]. A via transdérmica é uma via alternativa de administração, que tem como benefício evitar efeitos de primeira passagem, como problemas gastrointestinais [2,3]. Diante disso, enxergou-se a oportunidade de desenvolver um adesivo transdérmico (patch), que permita a liberação controlada de princípios ativos. Levando ao objetivo desse trabalho, que é desenvolver um patch biodegradável para a liberação controlada de vitamina D3 (colecalfiferol).

Materiais e métodos

O esquema com a metodologia de fabricação dos filmes encontra-se na figura abaixo (Figura 1). O reator utilizado na fabricação dos filmes foi desenhado com um sistema de recirculação de água, para manter a temperatura do sistema constante.



Figura 1 – Metodologia de fabricação dos filmes

Resultados e discussão

Os filmes foram produzidos em triplicatas sem vitamina D (C20) e com vitamina D (AD20), ambos apresentaram boa maleabilidade, no entanto, observou-se a presença de gotículas de óleo dispersas, indicando que não houve a formação de um gel homogêneo. O mesmo foi observado nas imagens de MEV confirmando a presença das gotículas dispersas, com dimensões irregulares.

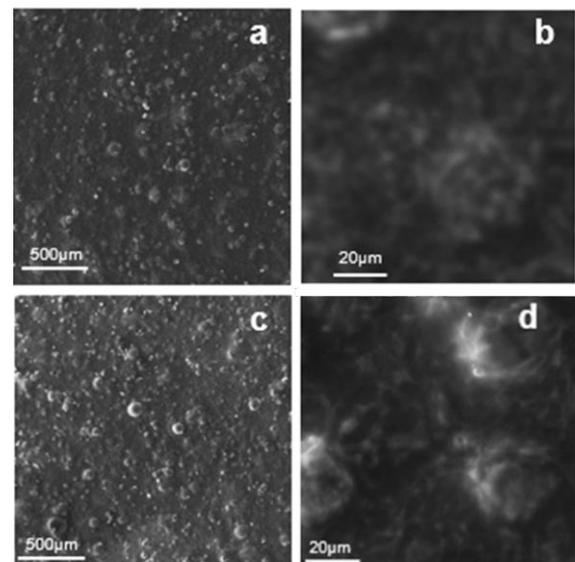


Figura 2 – Imagens de MEV dos filmes C20 com aumentos de (a) 100x, (b) 2000x e AD20 com aumentos de (c) 100x, (d) 2000x.

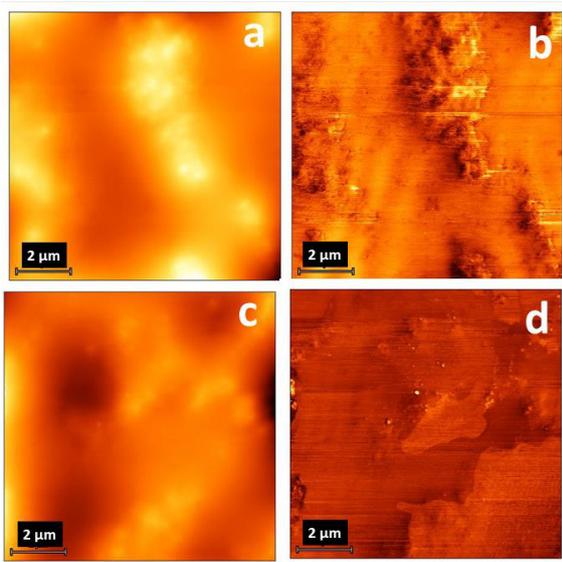


Figura 3 – Imagens de AFM do filme C20 (a) topografia (b) contraste de fases e do filme D20 (c) topografia e (d) contraste de fases

Ambos os filmes apresentaram ângulos de contato com a água em torno de 40°, inicialmente, caindo até cerca de 25° nos filmes C20 e 20° nos filmes AD20, após 6 minutos de análise (Figura 4). A presença da vitamina D não modificou quimicamente o filme, uma vez que C20 e AD20 apresentaram espectros de FTIR similares (Figura 5), com a presença de uma banda intensa em 997cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C-O, típica do amido.

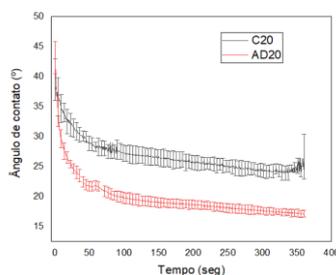


Figura 4 – Perfil do ângulo de contato com a água do filme C20 (preto) e do filme AD20 (vermelho)

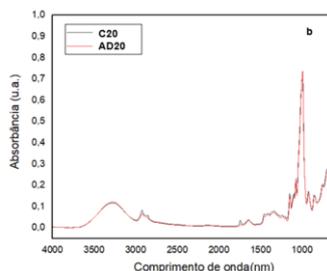


Figura 5 – Espectros de FTIR do filme C20 (preto) e do filme AD20 (vermelho)

Os filmes não apresentaram morfologia homogênea, necessitando assim, de melhorias no processo de fabricação. Diante disso, decidiu-se sonicar o óleo de girassol com 15mL de água milli-Q, formando uma emulsão, antes de incorporá-lo à mistura que dará origem ao filme. Então produziu-se filmes controle (CS20) com a nova metodologia e avaliou-se a homogeneidade dos mesmos através de imagens de MEV e AFM (Figura 6), confirmando a efetividade da nova metodologia.

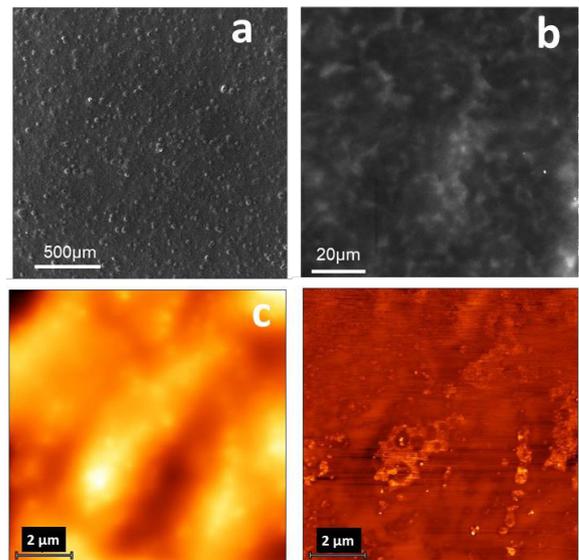


Figura 6 – Imagens de MEV do filme CS20 com aumentos de (a) 100x, (b) 2000x e AFM (c) topografia (d) contraste de fases

Conclusões

Os filmes produzidos com a etapa de sonicação inicial apresentaram maior homogeneidade que os produzidos sem essa etapa, mostrando-se, assim, promissores no desenvolvimento do *patch* para a liberação controlada princípios ativos.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPERJ pelo apoio financeiro, ao Núcleo Multiusuário de Microscopia pelas imagens de MEV e ao CETEM pelas imagens de AFM.

Referências

- [1] Ronald A. Siegel et al., Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery, (2012).
- [2] M. R. Prausnitz et al., Nat. Rev. Drug Discov., 3, 115 (2004).
- [3] M. N. Pastore et al., Br. J. Pharmacol., 172, 2179 (2015).

Sistema de entrega a base de amido nativo e sua eficácia contra o *Aedes aegypti*

Jessica Montenegro Santana da Silva^{1*}, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹, Edgar Aparecido Sanches², Renata Antoun Simão³ Thaiana Vale Smilgevicius³

^{1*}jessicamontenegro17@coppe.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq

¹Laboratório de Biopolímeros, PEMM-COPPE-UFRJ, Av. Horácio Macedo, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Universidade Federal do Amazonas, Av. General Rodrigo Octavio, CP 69067-005, Manaus, AM

³Laboratório de Superfícies, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O uso de inseticidas químicos é intenso no Brasil, gerando grandes impactos negativos no meio ambiente e resistência a insetos. Foi reportado que o timol (*Thymus vulgaris*) possui excelentes propriedades inseticidas, porém sua alta volatilidade limita sua aplicação. Neste trabalho, filmes de amido do caroço de abacate e de amido de milho foram avaliados como carreadores do ativo timol, podendo ser uma alternativa viável no controle de larvas de *Aedes aegypti*. Inicialmente, nanopartículas de amido contendo timol foram produzidas pela técnica de nanoprecipitação. Em seguida, a técnica de casting foi utilizada para a produção de filmes de amido contendo estas nanopartículas. Ambos os filmes foram produzidos com sucesso. No entanto, os filmes de amido de milho apresentaram uma eficiência de encapsulamento 255% maior do que o do amido de caroço de abacate.

Palavras-chave: amido do caroço de abacate, amido de milho, nanoprecipitação, filmes.

Introdução

O *Aedes aegypti* é uma espécie de vetor que traz consigo doenças arbovirais, as quais geram impactos negativos na saúde, e a utilização de produtos naturais vem sendo considerado um excelente candidato no controle do inseto vetor [1]. É sabido que o timol possui grande ação inseticida, além de diversas outras propriedades biológicas, e, embora o timol seja uma substância degradável em relação de sua volatilidade, estratégias inovadoras como os sistemas de entrega coloidais vêm sendo utilizadas como forma de aprisionamento e prolongamento de suas propriedades biológicas [2]. Sendo assim, o amido, um importante carboidrato dentre os polissacarídeos existentes, vem sendo bastante estudado no desenvolvimento de materiais biodegradáveis em diversas áreas, devido ao seu bom desempenho e custo relativamente baixo [3]. O milho é uma das principais fontes de amido.

O caroço de abacate (*Persea americana*, Mill) é um resíduo agroindustrial, gerando poluição ao meio ambiente devido ao seu descarte. No entanto, esse material pode apresentar grande potencial de estudo e aplicabilidade como uma fonte alternativa ao amido natural. Apesar disso, há poucos relatos na literatura abordando este assunto [4]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir filmes de amido termoplástico com funcionalidades adicionais, como atividades inseticidas de forma natural, simples e barata, para possível aplicação no combate/controlar das larvas de *Aedes aegypti*.

Materiais e métodos

Os filmes foram produzidos com base nos processos de gelatinização e casting descritos na literatura, com adaptações [5]. Amidos de milho (Amidex 3001, Ingredion, teor de amilose = 27%, teor de amilopectina = 73%) e do caroço de abacate (gentilmente doados pela Universidade Federal da Bahia, teor de amilose = 39,56%, teor de amilopectina = 60,44%) foram utilizados como matéria-prima. Uma solução composta por amido (3 g) e água destilada (100 ml) foi mantida sob agitação a uma temperatura de 90-95°C durante 1 h. Após o resfriamento da solução em 25°C, etanol (100 ml) e timol (50 mg) foram adicionados por gotejamento e o sistema foi mantido sob agitação por 16 h. Para a formação dos filmes por "casting", uma nova solução de amido foi produzida com as mesmas condições da etapa anterior em constante agitação. Após a gelatinização completa do amido, etanol foi gotejado (100 ml) na solução de amido gelatinizado e, logo em seguida, o precipitado da solução anterior será adicionado e deixado em agitação por 30 minutos, finalizando com a adição de 20% de glicerol. Em seguida, alíquotas do precipitado foram transferidas para placas de petri de silicone e secas a temperatura ambiente por 2 dias para produção dos filmes.

Amostras dos filmes do amido do caroço de abacate e do amido de milho, de tamanho 0,8 cm², foram recobertas com ouro e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, usando o Tesca VEGA3, com aceleração de voltagem de 12 kV, 100 pA. A eficiência de encapsulamento do

princípio ativo timol foi analisada por espectroscopia UV-vis (Perkin Elmer). Inicialmente foi realizada uma varredura do ativo, obtendo o pico máximo de absorção em $\lambda = 276,69$ nm. Para o cálculo da eficiência de encapsulamento, o sobrenadante foi separado por centrifugação a 3000 rpm durante 20 min a fim de determinar a quantidade do timol livre.

Resultados e discussão

Após a evaporação do solvente da solução filmogênica por 2 dias, foi avaliada a formação de filmes tanto para o amido do caroço de abacate, quanto para o amido de milho, independentemente do teor de amilose. Os filmes foram retirados facilmente e inteiramente, não apresentando aspecto pegajoso ou quebradiço. O aspecto visual dos filmes é mostrado na Fig. 1.

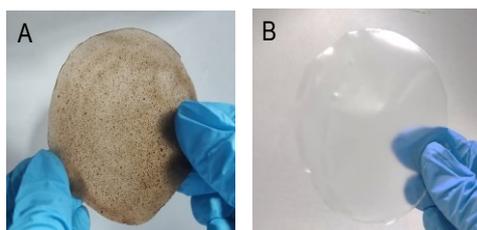


Figura 1 – Aparência visual dos filmes produzidos a partir de (A) amido do caroço de abacate e (B) amido de milho.

Pode-se observar que o filme do amido do caroço de abacate apresentou um aspecto opaco, com algumas granulosidades, que podem estar relacionadas à presença de fibras. Por outro lado, o amido de milho apresentou um aspecto visual translúcido. Imagens de MEV da superfície do filme de amido do caroço de abacate mostraram estruturas semelhantes a grânulos de amido danificados, com aspecto murcho (envelopes granulares) [6], Fig. 2A. Este pode ser um indício de que as condições de agitação, tempo e/ou temperatura utilizados não foi suficiente para promover a gelatinização completa desse amido.

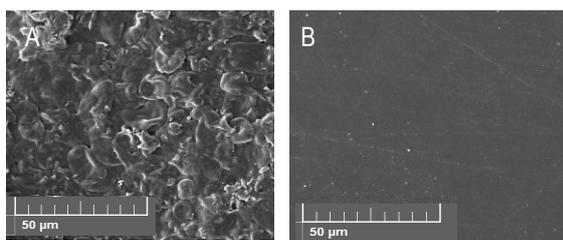


Figura 2 – Micrografias de MEV da seção superficial dos filmes obtidos a partir de (A) amido do caroço de abacate e (B) amido de milho

Por outro lado, o filme do amido de milho apresentou uma morfologia mais homogênea (Fig. 2B), indicando que o processo de gelatinização foi completo. Partículas em formato circular (indicadas por setas), possivelmente contendo timol, podem ser visualizadas. Em relação à avaliação da eficiência de encapsulamento, foram obtidos um percentual de 38,7% e 98,7% para o amido do caroço de abacate e para o amido de milho, respectivamente. O baixo percentual de eficiência de encapsulamento do amido do caroço de abacate pode estar relacionado com a presença de fibras que dificultou a sua gelatinização num tempo de 1 h, prejudicando a formação das partículas que iriam englobar o timol. Por outro lado, uma alta eficiência de encapsulamento foi atingida para o amido de milho, o que era de se esperar, já que o MEV mostrou as partículas no filme.

Conclusões

Ao escolher o amido do caroço do abacate, foi pensado no descarte desse resíduo, sendo uma importante fonte de poluição ambiental. Com isto em mente, este estudo se preocupou em encontrar formas de beneficiar o caroço de abacate para combater tais problemas, sendo um recurso valioso a ser utilizado. Os filmes iniciais foram produzidos com êxito e um amplo estudo está em andamento a fim de encontrar melhores condições para obtenção do filme, aumentando assim a sua eficiência e investigar as funcionalidades e aplicações deste biopolímero.

Agradecimentos

Ao Núcleo Multiusuário de Microscopia Eletrônica (PEMM/COPPE/UFRJ), ao CNPq pelo apoio financeiro e a Profa. R.L.L. Fialho do PEI/UFBA pela doação do amido do caroço de abacate.

Referências

- [1] J. L. Duarte et al., *Acta Tropica*, **216**, 1016, (2021).
- [2] F. Q. Pires et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **137**,1007, (2019).
- [3] A. Caldonazo et al., *International Journal of Biological Macromolecules*, **181**, 697 (2021).
- [4] S. H. F. Martins et al., *Journal of Agriculture and Food Research*, **8**, 100303 (2022).
- [5] I. C. S. Lima. Efeito das condições de síntese sobre a morfologia de nanopartículas de amido e sua aplicação como carreador de fármaco. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2018).
- [6] R. M. S. M. Thiré et al., *Carbohydrate Polymers*, **54**, 2 (2003).

Produção de arcabouços híbridos de policaprolactona (PCL) e hidrogel à base de gelatina e quitosana destinados à regeneração óssea

Carolina Barbosa de Andrade^{1*}, Bruna Nunes Teixeira¹, Aline Raybolt dos Santos²,
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

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

¹Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

²Faculdade de Odontologia da UFRJ, CCS, Rio de Janeiro - RJ

Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi produzir arcabouços porosos (*scaffolds*) híbridos, compostos por policaprolactona (PCL) e quitosana/hidrogel de gelatina, visando sua aplicação na regeneração óssea. A análise de FTIR provou a interação química entre quitosana e gelatina na formação do hidrogel. Os arcabouços produzidos apresentaram boa printabilidade e degradação *in vitro* parcial ao final de 4 semanas após imersão em saliva artificial, solução tampão e meios aquosos. O material apresenta potencial hemostático, absorvendo fluidos e liberando íons gradualmente. Testes biológicos *in vitro* com células F-OST mostraram capacidade de induzir mineralização. Foi possível produzir um arcabouço híbrido PCL/quitosana-gelatina que demonstra bom potencial para regeneração óssea.

Palavras-chave: Impressão 3d, arcabouço, PCL, hidrogéis, regeneração óssea.

Introdução

Lesões ósseas são um grande problema de saúde. Estratégias baratas que ajudem na recuperação de fraturas possuem grande relevância, e por isso, a engenharia tecidual busca restaurar completamente, e de forma mais rápida, as funções desse tecido [1].

A utilização de arcabouços porosos que guiam as células e suportem o crescimento do novo tecido é uma das principais estratégias da engenharia tecidual. A manufatura aditiva (AM), ou impressão 3D, tem ganhado notoriedade por assegurar produção personalizada, reprodutível e livre de solventes destes arcabouços, além de apresentar baixo custo. Dentre os polímeros utilizados para impressão de arcabouços voltados para a engenharia tecidual, a policaprolactona (PCL) se destaca por possuir propriedades mecânicas compatíveis com as do osso. Seu caráter hidrofóbico e estrutura cristalina confere uma degradação lenta, podendo chegar a 3 anos [2] [3].

Avanços na AM permitiram a impressão de hidrogéis em conjunto com polímeros termoplásticos, produzindo arcabouços híbridos [4]. A combinação de materiais proporciona a união de suas vantagens promovendo um ambiente mais rico para o desenvolvimento celular. A porção termoplástica provê sustentação mecânica para o arcabouço, enquanto a porção de hidrogel introduz um ambiente mais amigável para as células penetrarem, aderirem e se proliferarem [5]. Essa

estratégia melhora a bioatividade do componente termoplástico e mitiga o problema das propriedades mecânicas dos hidrogéis puros. O objetivo desse trabalho foi produzir um arcabouço híbrido de PCL e hidrogel de quitosana/gelatina (HCG) destinado à regeneração óssea via AM.

Materiais e métodos

O hidrogel foi obtido a partir de uma solução de 2,5% de quitosana e 5% de gelatina. O pH da solução de quitosana foi corrigido, com o auxílio de uma solução de 0,1 mol/L de NaOH e um pHmetro. A solução de gelatina foi incorporada à quitosana, gota a gota, sob agitação mecânica constante, e, após nova correção do pH, o hidrogel se formou [6]. A bioimpressora utilizada foi a Genesis II™ da Biotechnology Solutions (São Paulo), demonstrada na Figura 1.

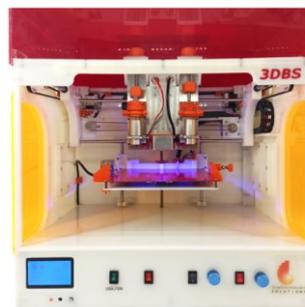


Figura 1 – Impressora utilizada para realizar a impressão híbrida.

Resultados e discussão

FTIR

De acordo com o espectro de FTIR, o complexo quitosana-gelatina foi criado de forma eficiente, sendo confirmado pela alteração nas conexões sacarídicas que ocorreram nas bandas em 1030 e 1080 cm^{-1} .

Microscópio Eletrônico de Varredura

Os arcabouços apresentam arquitetura compatível com o modelo digital, além disso, observa-se também que, a partir das imagens que foram obtidas pelo MEV, observou-se que o hidrogel cobriu toda a estrutura, em forma de filme, e mesmo após a secagem, permaneceu intacto conforme é possível observar na Figura 2.

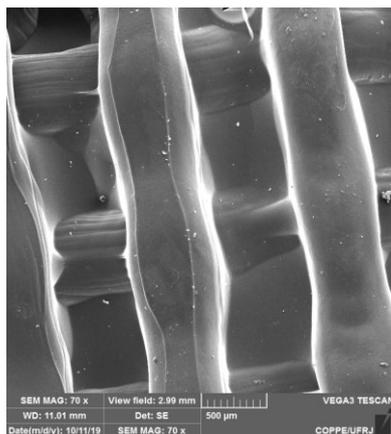


Figura 2 – Imagem de micrografia eletrônica de varredura, mostrando a morfologia do arcabouço.

Testes de degradação in vitro e absorção de fluidos

Os testes de degradação foram realizados em tampão e saliva artificial, com e sem lisozima por 28 dias. Testes de absorção de fluidos foram realizados (até 180 minutos) para estudar o comportamento apresentado pelas amostras de degradação, que apresentaram ganho de massa. Em ambos os testes, a amostra apresentou o mesmo comportamento de ganho de massa, e após um tempo, uma perda de massa. Isso se deve à entrada de fluidos no interior do filme de hidrogel, levando a um fluxo de íons, tornando o arcabouço mais pesado, mesmo após a secagem. A perda repentina de massa sugere que o material entrou no terceiro estágio de degradação, com quebra das ligações principais e degradação do material. A

análise de EDS realizada ao final do teste de absorção de líquidos confirmou essa teoria, pois, após 180 minutos imerso na saliva, o arcabouço apresentava, de fato, uma composição ligeiramente diferente da apresentada no início.

Cultura celular

A cultura celular de 28 dias de células F-Ost demonstrou que após esse período de tempo as células começaram a depositar vesículas mineralizadas, características do tecido ósseo. E, ao realizar o teste de EDX, foi possível observar a presença de íons cálcio e fosfato na amostra.

Conclusões

Foi possível produzir arcabouços híbridos de PCL/HCG por bioimpressão 3D. A interação química entre quitosana e gelatina formou um complexo coacervado. Os arcabouços foram capazes de absorver e adsorver sais em sua superfície até o momento de sua degradação. O arcabouço produzido possui um bom potencial hemostático, sendo também capaz de capturar os íons do meio. Os arcabouços híbridos PCL/HCG encontrados neste trabalho têm potencial para regeneração óssea, como foi possível perceber pelo ensaio de cultura de células, no qual F-Ost células depositaram matriz extracelular ao final de 28 dias.

Agradecimentos

Agradecimento ao PEMM e ao CNPQ.

Referências

- [1] F. Loi et al., Bone, **86**, 119 (2016).
- [2] C. M. Murphy et al., Biomaterials, **31**, 461 (2010).
- [3] K. Fox et al., Nanomater. 2020, Vol. 10, Page 948, **10**, 948 (2020).
- [4] B. Holmes et al., Nanotechnology, **27**, (2016).
- [5] S. Buyuksungur et al., J. Biomed. Mater. Res. Part A, **109**, 2425 (2021).
- [6] W. L. Ng et al., Int. J. Bioprinting, **2**, 53 (2016).

Fibras de policaprolactona e quitosana produzidas por fiação por sopro em solução para aplicação em regeneração de pele

Agnes Chacor de Figueredo^{1*}, Javier Mauricio Anaya Mancipe¹, Bruna Nunes Teixeira¹,
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

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

¹Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A fiação por sopro em solução é uma potencial alternativa à eletrofiação para obtenção de filme de fibras a partir de uma solução polimérica. Dentre alguns fatores que regem a produção de fibras, os parâmetros de solução podem influenciar a morfologia obtida. Nesse sentido, visando futuramente uma aplicação como curativo, o objetivo deste trabalho foi produzir fibras com diferentes proporções de policaprolactona e quitosana em uma mistura de 70:30 de ácido acético e ácido fórmico, avaliando como características da solução polimérica, viscosidade e tensão superficial, podem afetar as estruturas fiadas.

Palavras-chave: Policaprolactona, Quitosana, Fiação por Sopro em Solução, Curativos.

Introdução

A fiação por sopro em solução (SBS) é um método de processamento para a produção de fibras a partir de uma solução polimérica. Em comparação à eletrofiação, uma técnica mais popular, o SBS tem menor custo e maior rendimento, além de ser mais seguro e permitir maior variedade de solventes para utilização. Composto de fonte de ar comprimido, bomba de infusão, coletor e dispositivo com bicos concêntricos para saída simultânea dos fluxos de ar e de solução polimérica, o sistema (Figura 1) se baseia no princípio de Bernoulli e funciona a partir do arraste da solução pela pressão de ar. Assim como na eletrofiação, a produção depende de diversos parâmetros, que se subdividem entre ambientais, da solução e do processamento. As fibras se destacam na engenharia tecidual graças à morfologia dos filmes nanoestruturados que mimetiza a matriz extracelular dos tecidos [1,2].

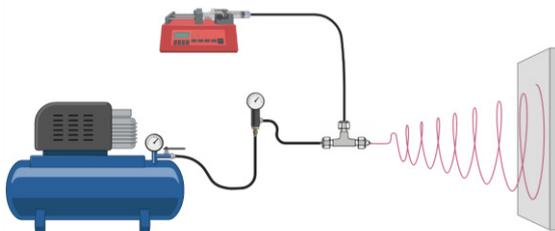


Figura 1 – Representação do sistema de SBS.

A policaprolactona (PCL) se sobressai entre os polímeros utilizados, pois é um poliéster de fácil processamento, biocompatível e biodegradável, já aprovado pelo FDA [3]. A quitosana (CS), por sua vez, além de biocompatível e bioabsorvível, possui

atividade antimicrobiana, efeito hemostático e analgésico, além de contribuir na regeneração tecidual [4].

Considerando uma possível aplicação na área de curativos, o objetivo deste trabalho foi, portanto, a produção de fibras com diferentes proporções de PCL e CS, avaliando sua morfologia com base na viscosidade e tensão superficial, parâmetros de fiação relacionados à solução.

Materiais e métodos

Quatro soluções foram produzidas a partir de diferentes porcentagens de PCL (Sigma-Aldrich Brasil, $M_n=85.000$) e CS (Polymar, lote: QP12615): 10/0, 9/1, 8/2 e 7/3 % m/v. A CS foi solubilizada em uma mistura de ácido acético (AA) e ácido fórmico (AF) 98% (Indústria Vetec Química Fina) nas proporções 70:30 v:v por 24 horas a 35 °C, antes da adição do PCL. Após a solubilização do PCL por 6 horas à mesma temperatura, as soluções foram fiadas por uma hora a uma distância de 20 cm do coletor, vazão de 6 mL/h e pressão do ar de 10 psi.

O sistema de SBS utilizado neste estudo foi composto por uma bomba injetora Beyond Medical BYZ-810, dispositivo com agulha metálica interna de 22 G e um motocompressor Pratic Air 8,5 Pés 2 HP 25L Monofásico – SCHULZ.

As soluções foram caracterizadas quanto tensão superficial e viscosidade, enquanto que as fibras produzidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Diâmetros foram quantificados a partir do software SizeMeter 1.1.

Resultados e discussão

Tabela 1 – Resultados de tensão superficial e viscosidade.

PCL/CS	Tensão Superficial (dyn/cm)	Viscosidade (mPa.s)
10/0	48,12±0,15	247,5
9/1	53,99±2,22	579,5
8/2	60,52±1,90	596,3
7/3	59,59±0,88	730,6

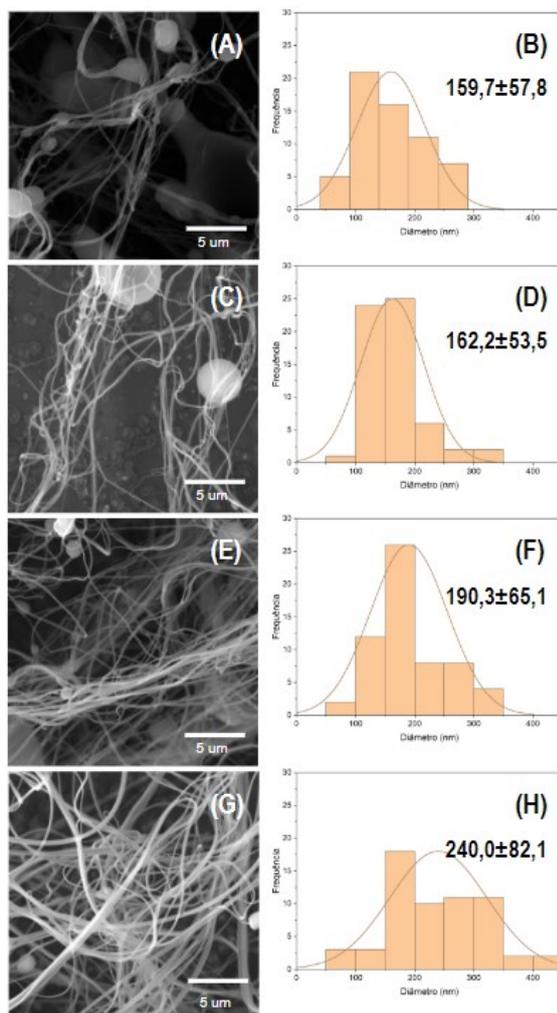


Figura 2 – Imagens de MEV e histograma dos diâmetros das fibras de PCL/CS: (A,B) 10/0; (C,D) 9/1; (E,F) 8/2; e (G,H) 7/3.

O aumento da proporção de CS nas soluções proporcionou aumento da tensão superficial e da viscosidade (Tabela 1). Além disso, as imagens de MEV e os histogramas dos diâmetros das fibras (Fig. 2) permitiram observar que estes parâmetros afetaram a qualidade das fibras produzidas: quanto maior a proporção de CS, menor frequência de

defeitos, como contas e irregularidades. Porém, não houve diferença significativa em seus diâmetros.

Por ter apresentado menor valor de viscosidade e tensão superficial, supõe-se que a solução 10/0 PCL/CS tenha apresentado uma menor afinidade polímero-solvente. Assim como as fibras eletrofiadas em [5], as fibras por SBS apresentaram mais defeitos quando PCL puro foi solubilizado em 70:30 AC:AF. Portanto, acredita-se que a adição de CS ao PCL e sua interação entre cadeias acarretaram em maior afinidade aos solventes: maiores valores de viscosidade e a tensão superficial podem indicar conformações de cadeia mais expandidas. Essa melhora é importante, já que ambos parâmetros estão associados ao jateamento da solução e produção de fibras mais contínuas e uniformes.

Conclusões

Embora não haja diferença significativa de diâmetro, o incremento de quitosana nas soluções aumentou a viscosidade e diminuiu a frequência de defeitos, indicando que houve melhora nas interações e no emaranhamento entre cadeias de PCL e CS. Uma quantidade maior de CS nas fibras tem potencial para auxiliar no processo de recuperação dos tecidos da pele. Futuramente, um estudo de parâmetros de processamento elucidará a influência de outros fatores na fiação de PCL juntamente com CS. Outras caracterizações também serão realizadas para análise das propriedades físico-químicas dos filmes de fibras.

Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração do Núcleo Multiusuário de Microscopia do PEMM/COPPE/UFRJ e às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- [1] A. L. M. Carlos et al. *J Appl Polym. Sci.*, **139**, 52081 (2022).
- [2] F. T. G. Dias et al. *J. Pol. Res.*, **27**, 1(2020).
- [3] D. Mondal et al., *Int. J. Polymer. Mater.* **65**, 255 (2016).
- [4] I. Bano et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **102**, 380 (2017).
- [5] J.M. A. Mancipe et al. *Revista Matéria: Rio de Janeiro*, **24** (2019).

Nanofibras eletrofiadas de PCL/Tansagem (*Plantago major L.*) com potencial aplicação para regeneração tecidual em feridas crônicas de pele

Javier Mauricio Anaya Mancipe^{1*}, Bruna Nunes Teixeira¹, Marcos Lopes Dias²,
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

*javier.anaya@metalmat.ufrj.br, bolsista de Doutorado da CAPES.

¹Laboratório de Biomateriais e Bioengenharia, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis (LCPRB), IMA-UFRJ, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O número de pacientes que sofrem com problemas de cicatrização de feridas vem aumentando, devido a doenças como diabetes, circulatorias entre outras. A formulação de curativos biotivos capazes de oferecer proteção ao mesmo tempo que permitam a aceleração do reparo da ferida é uma busca constante para engenharia tecidual. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a produção de matrizes eletrofiadas de policaprolactona (PCL) com extrato de folhas de tansagem (*Plantago major L.*) como fitofarmaco para a regeneração em feridas crônicas de pele. Análises de MEV e de DSC foram utilizadas para estudar a influência do extrato na morfologia e nas propriedades térmicas das fibras de PCL usando duas concentrações (5 e 10 % (m/m) em relação a massa de PCL) do extrato em pó. A sua encapsulação foi avaliada por FTIR.

Palavras-chave: Eletrofição, nanofibras, PCL, *Plantago major L.*, Engenharia Tecidual.

Introdução

A eletrofição é uma técnica usada para a produção de matrizes nanoestruturadas capazes de mimetizar as estruturas fibrilares da pele (matriz extracelular). Esta característica tem impulsionado a sua aplicação, na engenharia tecidual. Outra característica importante desta técnica é a possibilidade de encapsular diversos tipos de princípios ativos e/ou fármacos, criando sistemas eficientes de liberação e direcionamento destas biomoléculas. [1,2]

O uso de medicina popular nas ciências médicas é um tema que vem tomando importância nos últimos anos, com objetivo de usar os conhecimentos populares referentes a fármacos naturais com menores efeitos colaterais. [3] Dentre estes fitofármacos, se encontra a tansagem ou *Plantago major L.* Esta é planta perene originária da Europa Setentrional que teve seu uso popularizado no mundo todo como tônico curativo para feridas cutâneas, gastrointestinais e até como anticancerígeno. Estas aplicações advêm do seu conteúdo de flavonóides, antocianinas, carotenóides, entre outras substâncias que oferecem excelentes propriedades regenerativas, antibacterianas, antifúngicas etc. [4] A policaprolactona (PCL) é um poliéster sintético, biodegradável, hidrofóbico, biocompatível, aprovado pela FDA para uso em aplicações clínicas.

O objetivo principal deste estudo foi obter nanofibras eletrofiadas de PCL contendo extrato liofilizado de tansagem e avaliar a incorporação do extrato na morfologia e nas propriedades térmicas das nanofibras, visando seu uso potencial como curativo para pele.

Materiais e métodos

Foi usada policaprolactona (PCL) em pellets (Mn: 80.000 g/mol, GH: 98%), adquirida da Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil. Como solventes foram usados: Diclorometano (DCM) Dimetilformamida (DMF) e etanol – PA, adquiridos da Vetec Industrias Finas, São Paulo, Brasil. As folhas secas da Tansagem (*Plantago Major L.*) foram adquiridas da RioFlora (Ervas Medicinais, Rio de Janeiro, Brasil).

O extrato da tansagem foi produzido a partir das folhas secas, em solução hidro-alcoólica de etanol:água (1:1) por 24 h. Após filtragem à vácuo, o extrato foi liofilizado por 48 h e refrigerado ~ 4°C. As soluções para eletrofição monolítica de PCL foram preparadas segundo metodologias descritas em estudos prévios [5] usando concentração de 10 % (m/v) de PCL em DCM/DMF (7:3). Para isto 0,5 g de PCL foram solubilizada em 3,5 ml de DCM, enquanto que o extrato liofilizado foi re-suspendido em 1,5 ml de DMF em duas concentrações (25 mg e 50 mg) sob agitação magnética e a temperatura ambiente. As soluções foram misturadas (PCL/DCM e extrato/DMF) até obter uma mistura homogênea.

As amostras foram preparadas via eletrofiação monolítica usando uma fonte de alta voltagem PS/FC 60p02,0-1, uma bomba injetora de seringa KDS serie 100 e uma placa coletora de alumínio conectada ao fio terra. As soluções foram fiadas por aproximadamente 4 h. A morfologia das fibras foi avaliada por MEV. A composição química do extrato e sua incorporação nas fibras foram estudados por FTIR, enquanto que as transições térmicas foram avaliadas por DSC.

Resultados e discussão

O estudo da morfologia das fibras obtidas com e sem extrato são apresentadas na Figura 1.

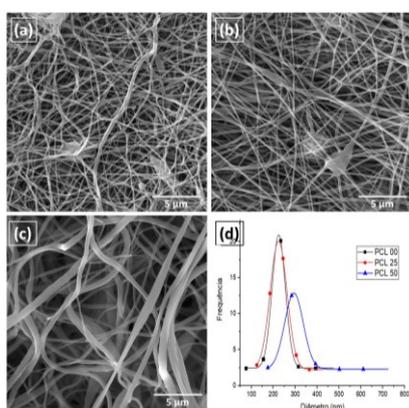


Figura 1 – Imagem de MEV com seus histogramas das nanofibras eletrofiadas de PCL com diferente concentração do extrato hidro-alcoólico de tansagem. (a) PCL puro; (b) 25 %_PCL; (c) 50%_PCL; (d) Histogramas.

Na Figura 1(a e b), apresentam a morfologia fibrilar do PCL puro ($233,2 \pm 84,2$ nm) e com 5% m/m de extrato ($235,5 \pm 72,2$ nm), respectivamente, mostrando que a inclusão nesta proporção do extrato não teve influência significativa no diâmetro das fibras. No entanto, para amostras com maior teor de extrato (10 % m/m), foi observada a presença de defeitos e contos, além de fibras com diâmetro maior ($378,5 \pm 118,5$ nm) como visto na Fig. 1C. Estas variações podem ser atribuídas à instabilidade da solução com a adição do extrato, já que este, não é solúvel no DCM e pode criar separação de fases durante a fiação.

As nanofibras foram avaliadas quimicamente por FTIR (Fig. 2a). A incorporação do extrato foi corroborada, já que as matrizes contendo extrato mostraram a presença de bandas associadas à componentes do extrato: banda em 3275 cm^{-1} , correspondente a vibrações de estiramento do -OH de polissacarídeos banda em 1558 cm^{-1} , atribuída a vibrações de -COO^- do ácido galacturônico. [4]

Como não houve deslocamento das bandas principais do PCL, pode-se dizer que não houve interação química entre polímero-extrato.

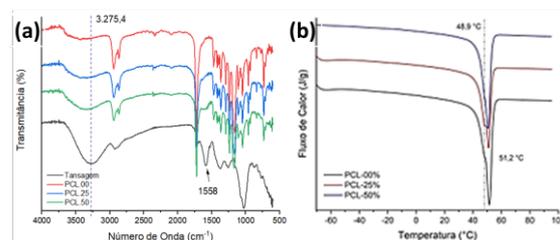


Figura 2 – Caracterização das amostras eletrofiadas de PCL com e sem extrato de tansagem. (a) espectroscopia de infravermelho e (b) DSC.

Estudos térmicos foram realizados para as amostras eletrofiadas de PCL com e sem extrato (Fig. 2b). Não houve variação significativa na temperatura de fusão das matrizes. No entanto, foi observado que a adição do extrato reduziu a cristalinidade do PCL eletrofiado, indicando que as moléculas dos componentes do extrato se localizaram entre as cadeias do PCL impedindo a aproximação das mesmas. [3]

Conclusões

Foi possível a incorporação do extrato da tansagem (*Plantago major* L.) nas nanofibras eletrofiadas de PCL, avaliada por FTIR. A morfologia das fibras foi mantido para as duas concentrações do plantago visto por MEV, porém o diâmetro das fibras apresentou incremento significativo para a maior quantidade de extrato. Finalmente, foi visto que as moléculas do extrato conseguiram se alocar entre as cadeias do polímero diminuindo a concentração como foi observado por DSC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Nucleo de Microscopia do PEMM/COPPE/UFRJ, pelas análises de MEV. Ao Instituto de Macromoléculas, Professora Eloisa Mano, IMA/UFRJ, pelas análises Termicas. As agencias de fomento Capes e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] L. Liverani, *Bioct. Mater.*, **3**, 55 (2018).
- [2] A. C. de Figueiredo, et al., *Molecules*, **27(16)**, 5351 (2022).
- [3] F. Pourhojat, et al., *Res. Chem. Inmed.*, **43**, 297 (2017).
- [4] P. Lukova, et al., *Appl. Sci.*, **10(8)**, 2648 (2020).
- [5] J. M. A. Mancipe, et al., *Rev. Mater.*, **24(3)**, e-12400 (2019).

Avaliação dos parâmetros de impressão 3D de osso artificial trabecular de PLA através de Planejamento de Experimentos

Adones Almeida Rocha^{1*}, Anna Carla Araujo², Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

*adones.rocha@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado da FAPERJ

¹Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, INSA Toulouse, 135 Av. de Rangueil, 31400 Toulouse, França

Resumo

A mimetização da estrutura do tecido ósseo é um dos fundamentos da engenharia óssea, uma vez que o tecido artificial quando com as mesmas características morfológicas do tecido vivo tende a ter maior biocompatibilidade e maior facilidade para adesão, proliferação e diferenciação celular. Porém, a impressão via *Moldagem por Fusão e Deposição* (FDM) de dispositivos que mimetizem o osso trabecular tem sido um desafio: as técnicas devem ser adaptadas para maior acurácia entre modelos digitais (CAD) e peças. O presente trabalho teve como objetivo imprimir estruturas de osso trabecular via FDM com poli(ácido láctico) com um Planejamento de Experimentos (2^{2+1}). A velocidade de impressão de 5 mm/s e altura de camada de 0,15 mm foram os valores que tiveram menor desvio em relação ao modelo CAD utilizado.

Palavras-chave: osso, estrutura porosa, FDM.

Introdução

A engenharia tecidual é uma área da medicina regenerativa que tem como objeto de estudo o desenvolvimento de condições ideais para o reparo e a substituição de tecidos lesados [1]. Esta quando aplicada à engenharia de tecidos ósseos revela a necessidade de se mimetizar a morfologia óssea. De forma geral, a estrutura óssea pode ser definida como esponjosa ou compacta. O osso compacto tem uma massa sólida mineralizada, já o osso esponjoso (também conhecida como trabecular) possui estruturas como feixes, denominadas espículas e trabéculas, além de poros [2].

Na tentativa de se compreender todo o complexo metabolismo ósseo foram desenvolvidos alguns modelos matemáticos que descrevem a remodelagem constante deste tecido [3, 4]. Komarova e colaboradores [3] desenvolveram um modelo matemático que descreve a dinâmica populacional de células ósseas, com o número de osteoclastos e osteoblastos em uma unidade multicelular básica. Alguns autores implementaram este modelo de forma a se obter um *design* tridimensional que mimetiza a estrutura do osso trabecular [2, 4]. Em trabalho anterior dos autores deste presente estudo foi desenvolvido o modelo tridimensional utilizando estratégias de cálculo numérico [5].

Objetivou-se neste trabalho avaliar a utilização de FDM (*Moldagem por Fusão e Deposição*), uma técnica de impressão 3D simples, para a impressão de arcabouços porosos (*scaffolds*) com arquitetura

complexa similar a do osso trabecular, através da utilização do modelo tridimensional desenvolvido previamente [5] e de Planejamento de Experimentos.

Materiais e métodos

Os arcabouços porosos foram fabricados a partir de filamento de poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo 2003D (*NatureWorks*, EUA), com teor de 3,5% de isômero D. Uma impressora por FDM, Dual Extruder N2 (*Raise3D*, Tesla, EUA), foi utilizada, fazendo-se uso de seu *software* de fatiamento *IdeaMaker* 4.2.2.

Um planejamento de experimentos fatorial completo e ponto central (2^{2+1}) com duplicatas foi aplicado, avaliando-se os efeitos da velocidade de impressão e da altura de camada nas respostas de porosidade aparente, tamanho de poro médio e desvio dimensional (67%, 0,45 mm e 10mmx10mmx10mm no modelo CAD, respectivamente) (Tabela 1). Teste de Tukey foi utilizado para avaliar a diferença entre as médias ($p < 0,05$).

Para determinação da porosidade aparente das peças impressas foi utilizado o método de Arquimedes. A determinação do tamanho de poro médio foi realizada com o *software* *SizeMeter* 1.1. O desvio dimensional dos dispositivos impressos foi determinado pela Equação 1:

$$A_d = \frac{(m-m')}{m'} \times 100 \quad (1)$$

onde: m é a medida obtida para cada uma das dimensões (x, y e z) com paquímetro digital e m' é

o valor projetado para a medida, neste caso 10 mm. Finalmente, avaliou-se qualitativamente as estruturas através de estereomicroscópio (Zeiss, SteREO Discovery V8, Alemanha) com aumento de 25x.

Tabela 1 – Níveis dos parâmetros de impressão avaliados pelo planejamento de experimentos.

Parâmetro	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
Velocidade de Impressão (mm/s)	5	7,5	10
Altura de Camada (mm)	0,1	0,125	0,15

Resultados e discussão

Em geral, os arcações obtidos apresentaram qualidade e semelhança com o modelo CAD, Figura 1a e 1b. Entretanto, filamentos não projetados e estruturas que necessitavam de suportes foram observadas.

Tabela 2 – Resultados do planejamento de experimentos para as cinco corridas e as correspondentes respostas.

Corrida	Porosidade aparente (%)	Tamanho de Poro (mm)	Desvio dimensional (%)
TB1 (++)	73,2 ^a	0,48 ^b	6,3 ^a
TB2 (-+)	70,1 ^b	0,49 ^{bc}	6,2 ^a
TB3 (--)	73,1 ^a	0,46 ^a	6,5 ^b
TB4 (+-)	73,2 ^a	0,50 ^{bc}	5,3 ^{ab}
TB5 (c)	73,1 ^a	0,60 ^c	4,4 ^{ab}

Percebeu-se que não foram observadas diferenças significativas para a porosidade, exceto naquela da corrida TB2 (menor velocidade de impressão e maior altura de camada), Tabela 2. Isto se deve, provavelmente, a que camadas mais espessas permitirem maior aderência quando depositadas lentamente.

Notou-se que a combinação de parâmetros de impressão TB2 resultou em desvio dimensional relativamente baixo (6,2%). Os detalhes em comparação, Figura 1c e 1d, revelam que os cantos da peça eram mais definidos e as camadas

estavam mais bem distribuídas na corrida TB2. Entretanto, o desvio dimensional mais baixo com significância estatística foi aquele observado no ponto central (4,4%), podendo apontar uma não-linearidade das respostas. Um ponto ótimo dos parâmetros pode existir, portanto, para a impressão das peças.

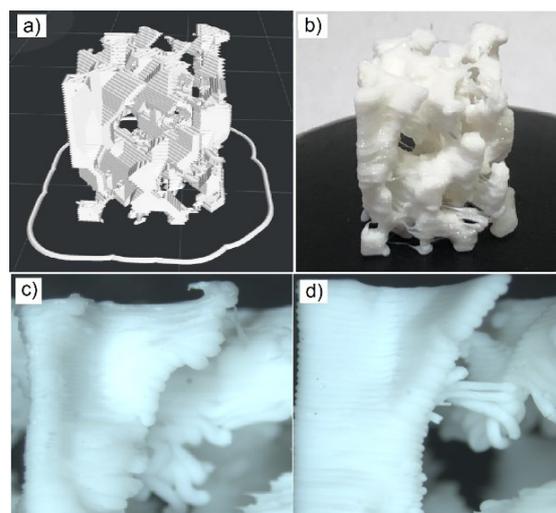


Figura 1 – a) Modelo CAD observado no software IdeaMaker 4.2.2, b) Fotografia da corrida TB2, c) Imagem obtida estereomicroscópio de detalhe da corrida TB4 e d) mesmo detalhe na corrida TB2.

Conclusões

Percebe-se que arcações mimetizando a complexa estrutura do osso trabecular foram fabricados com boa acurácia dimensional. No entanto, um estudo mais avançado de planejamento de experimentos pode ser implementado para se obter uma acurácia ótima entre o modelo CAD e a peça impressa.

Agradecimentos

A colaboração do CETEM nas análises de microscopia. Ao apoio da equipe do Biopoli. Às agências de fomento FAPERJ e CAPES pelo financiamento.

Referências

- [1] M. N. Collins et al., *Adv. Funct. Mater.*, 31, 2010609 (2021).
- [2] I. Fernández-Cervantes et al., *J. Mater. Sci.*, 9478 (2019).
- [3] S. V. Komarova et al., *Bone*, 33, 206 (2003).
- [4] B. P. Ayati et al., *Biol. Direct*, 5, 1 (2010).
- [5] A. A. Rocha et al., in *An. 7a Sem. Met. Painel PEMM 2021*, A. L. M. Alves et al. (org.), E-papers (2021).

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Corrosão

Estudo da Proteção Catódica Atenuada no Aço Carbono ASTM A36 em água do mar sintética

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

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

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

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

Resumo

O comportamento do aço carbono ASTM A36 imerso em água do mar sintética (ASTM D1141) foi estudado sob proteção catódica atenuada. O potencial de corrosão foi monitorado ao longo do ensaio (30 dias) através da metodologia de potencial de circuito aberto (OCP). Na técnica de cronoamperometria, utilizou-se os potenciais de -750 e -810 mV_{Ag/AgCl} para colocar o ferro na região de imunidade, como determinam as normas de proteção catódica, e em potencial acima dessa, comparando-se a eficiência da proteção. Para complementar essa análise, ensaio de perda de massa foi realizado. Com isso, verificou-se que o aço sob proteção catódica com o potencial alternativo de -750 mV_{Ag/AgCl} apresentou resultados de taxa de corrosão baixa e plausíveis em comparação com os potenciais estipulados pelas normas (abaixo de -800 mV_{Ag/AgCl}).

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

Introdução

Água do mar é um meio complexo e de elevada corrosividade. Normalmente, é vista na literatura a substituição desse eletrólito por água do mar sintética, definida segundo a norma ASTM D1141, por apresentar composição química e parâmetros físico-químicos similares [1]. Quando um metal é exposto a esse ambiente, água do mar, se faz necessário o uso de uma técnica de proteção, que visa garantir a integridade do material durante o tempo de sua vida útil.

Uma das técnicas utilizadas para proteger o aço carbono em meio marítimo é a proteção catódica, que pode ser galvânica ou por corrente impressa [2,3]. Ambas, consistem em aplicar uma sobretensão catódica ao metal, deslocando o seu potencial para a região de imunidade do ferro, segundo descreve o diagrama de Pourbaix [4].

No presente trabalho, o objetivo é analisar a taxa de corrosão do aço carbono ASTM A36 submetido à sobretensão catódica com potenciais de -750 e -810 mV_{Ag/AgCl}. Para isso, utilizou-se técnicas eletroquímicas como potencial a circuito aberto (OCP) e cronoamperometria, assim como ensaios de perda de massa.

Materiais e métodos

Ensaio eletroquímico em bancada com o aço A36 de área superficial exposta de 2,30 cm², em água do mar sintética (ASTM D1141) foram executados durante 30 dias de imersão a 25°C. Os sistemas ficaram em regime estático e sob aeração natural com valor de oxigênio dissolvido entre 7,50 e 7,82 ppm durante todo o ensaio. Foram utilizadas células

eletroquímicas de 500 ml, no sistema de 03 eletrodos (RE - Ag/AgCl, WE - ASTM A36, CE - platina). Estas células foram conectadas a um potenciostato multicanal PalmSens para registro do OCP e aplicação da técnica de cronoamperometria a -750 e -810 mV_{Ag/AgCl}.

As medidas de potencial de eletrodo a circuito aberto (OCP) foram monitoradas com o tempo, em triplicata, assim como as amostras sujeitas a proteção catódica. Seguindo com as mesmas condições, ensaios de perda de massa também foram realizados com o objetivo de se obter a taxa de corrosão do aço A36 de acordo com a ASTM G1 e ASTM G31. Após os ensaios, foram realizadas análises de superfície nas amostras após os ensaios.

Resultados e discussão

A técnica de OCP foi realizada com o intuito de monitorar o comportamento do potencial de corrosão do aço em estudo até a sua estabilidade. Nas primeiras 144h o potencial da triplicata decaiu, porém após 150h de imersão torna a aumentar aos poucos até a sua permanência em torno de -710 mV_{Ag/AgCl}. De posse desses resultados, foi verificada a possibilidade da aplicação da sobretensão catódica de -750 mV_{Ag/AgCl} pelo método potencioestático, sem que ocorresse a inversão de polaridade. A Figura 1 mostra o comportamento do potencial de corrosão do aço ASTM A36 durante 30 dias (720h) de imersão.

A região destacada no gráfico (cor verde) refere-se a faixa de potencial de proteção que visava ser aplicada.

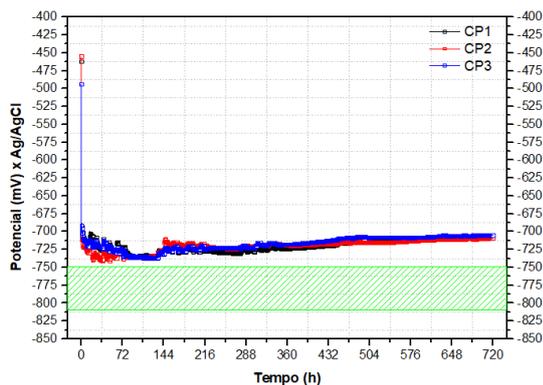


Figura 1 – OCP do aço A36 em água do mar sintética - 30 dias (720h) de imersão.

Na Figura 2 é possível observar que os corpos de prova (CP) submetidos à PC de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, nas primeiras horas, mostraram similaridade na demanda de densidade de corrente (Dc). Porém, após 72h, o CP 6 revelou uma diminuição, mantendo-se entre $4 \text{ e } 6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Isso, pode estar associado ao fato de o potencial de corrosão ter se aproximado do potencial aplicado. Enquanto isso, os CP 4 e 5 exibiram um aumento de Dc com o decorrer do tempo. Mas, após 576h tenderam a ficar num intervalo de $17 \text{ a } 23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Em relação ao potencial de $-810 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ as exigências de Dc foram maiores do início ao final em relação ao potencial de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Observa-se variações até 468h, e após, uma tendência a estabilização entre $23 \text{ e } 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no término do ensaio.

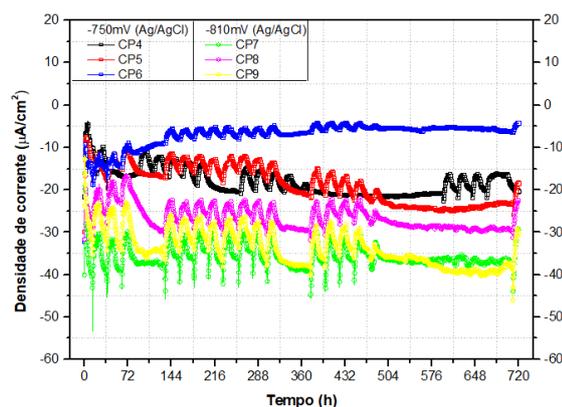


Figura 2 – Técnica de proteção catódica aplicada ao aço A36 em água do mar sintética - 30 dias (720h) de imersão.

Em relação ao ensaio de perda de massa, é visto na Tabela 1 que a taxa de corrosão em OCP é maior quando comparada a taxa sob PC, atendendo ao esperado. Logo, quando se compara os valores entre as triplicatas que estavam com proteção catódica, é visto que as taxas ficaram próximas.

Assim, diante da classificação quanto a categorização qualitativa de corrosão, segundo a norma [5], obteve-se categoria baixa em ambos os potenciais, o que torna satisfatório e eficiente o uso do potencial $-750 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, uma vez que para o potencial de $-810 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ já é esperado uma proteção mais eficaz. Para os valores apresentados, nos cálculos da média da taxa de corrosão e desvio padrão, foram considerados um maior número de dados.

Tabela 1 – Taxas de corrosão do aço A36 em água do mar sintética com 30 dias de imersão.

Ensaio	Taxa de corrosão (mm/ano) - média	Categoria qualitativa de corrosão
OCP	$0,136 \pm 0,038$	Alta
-750 mV	$0,014 \pm 0,016$	Baixa
-810 mV	$0,004 \pm 0,002$	Baixa

Conclusões

Os resultados de OCP obtidos na faixa de $-700 < E < -710 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ foram importantes para verificar a viabilidade da aplicação da técnica de PC pelo método potencioestático no potencial de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ sem que ocorra a inversão de polaridade.

A taxa de corrosão obtida a um potencial alternativo de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, foi comparável a taxa de corrosão obtida sob o potencial preconizado em norma, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, próximas a zero. Esse resultado indica a possibilidade de proteção catódica nesse potencial.

Agradecimentos

A CAPES/ COPPETEC pelo apoio financeiro e a equipe do Labcorr.

Referências

- [1] Y. Xu et al., Corros. Eng. Sci. Technol., **55**, 579 (2020).
- [2] J. Nezgoda et al., Chem. Eng. Technol., **44**, 1094 (2021).
- [3] E. Diler et al., Corrosion, **11**, 76 (2020).
- [4] Ivanov, H., Honors Research Projects, 281 (2016).
- [5] NACE Standard RP0775-2005, Standard recommended practice: preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations, NACE International (2005).

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Metalurgia Extrativa, Tecnologia Mineral e Ambiental

Estudo Voltamétrico do Cobalto: Efeito do Mn^{2+} em soluções de sulfato e influência do uso de diferentes contraeletrodos (Pb e $TiRuO_2$) na eletrorrecuperação.

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

**danielle.costal@coppe.ufrj.br*, bolsista de Doutorado do CAPES

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

Resumo

O cobalto (Co) metálico possui propriedades físicas e químicas bem definidas, como alta resistência térmica e a corrosão, e, por essa razão, é associado à produção de materiais de alto desempenho. Em 2018 a procura por Co chegou ao ápice (95250 U\$/ton), devido à produção de baterias recarregáveis e, recentemente, retornou a crescer alcançando o valor de 81495 U\$/ton, levando às indústrias metalúrgicas a investirem na sua recuperação. Assim, neste trabalho, o efeito do íon Mn^{2+} e o uso dos anodos Pb-Sb-Ag e $TiRuO_2$ na Co-eletrorrecuperação foram investigados por testes de 6h-eletrólise e voltametria. Na eletrólise, o menor consumo energético e maior eficiência de corrente foram obtidos com o anodo de $TiRuO_2$, além de depósitos de Co sem evidências de pits. Os resultados voltamétricos indicaram maior polarização para o anodo de Pb-Sb-Ag e com a adição de 1 ppm do íon Mn^{2+} .

Palavras-chave: eletrorrecuperação, cobalto metálico, impureza, eletro-indústria, voltametria cíclica.

Introdução

O processo de eletrorrecuperação do Co possui um elevado gasto energético. Para produzir Co metálico são consumidos em torno de 5300 kWh/ton [1]. Após um período de baixa, a expansão de investimentos nesse setor voltou a crescer devido ao aumento do valor dos commodities, impulsionado pela alta demanda por baterias recarregáveis [2]. Nesse contexto, alguns parâmetros da eletrorrecuperação, já estabelecidos pelas indústrias de eletrólise, necessitam ser reavaliados para otimizar a produção de Co metálico.

O contraeletrodo de Pb-Sb-Ag é comumente empregado para processos de eletrorrecuperação de Co, Ni e Cu [3]. Em termos de gasto energético para a produção desses metais, o Pb-Sb-Ag se desgasta com o tempo [4]. Uma alternativa para otimizar a eletrorrecuperação é substituí-lo pelo de $TiRuO_2$, caracterizado por ser dimensionalmente estável [5].

A principal diferença entre os anodos é o alto sobrepotencial das reações anódicas com o uso do Pb-Sb-Ag, devido à baixa atividade catalítica para a evolução do oxigênio, que favorece o processo corrosivo dos materiais e aumenta o consumo energético. Além disso, a presença da impureza Mn^{2+} , oriunda dos processos de extração de Co, pode ser um possível interferente nas reações anódicas [6].

Destarte, neste trabalho a diferença do consumo energético e da eficiência de corrente entre os contraeletrodos Pb-Sb-Ag e $TiRuO_2$ foi verificada a

partir dos testes de 6h-eletrorrecuperação do Co. A polarização dos contraeletrodos por voltametria cíclica sem e com a presença de manganês na solução de sulfato de cobalto também foi investigada.

Materiais e métodos

A solução eletrolítica consistiu em uma solução de sulfato de cobalto de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Co, na presença dos aditivos: $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de lauril sulfato de sódio, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $CoCl_2$, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , à temperatura de 60°C e pH 4. Os testes de eletrorrecuperação foram realizados a $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e com duração de 6h. Pb-Sb-Ag e $TiRuO_2$ foram utilizados como contraeletrodos e o aço inoxidável AISI 304, como eletrodo de trabalho. A eficiência de corrente (EC) e o consumo energético específico (CES) foram calculados pela Eq.1 e Eq.2, respectivamente. As imagens dos depósitos de Co foram obtidas pelo microscópio digital portátil AVANSOPE.

$$EC = \frac{\text{massa obtida}}{\text{massa teórica}} \quad (\text{Eq.1})$$

$$CES = I \cdot t \frac{V}{EC} \quad (\text{Eq.2})$$

Para os testes de voltametria cíclica, a diferença entre Pb-Sb-Ag e $TiRuO_2$ e a influência do manganês em diferentes concentrações ($0,001 - 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), foi investigada a uma velocidade de varredura de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-2}$, utilizando o eletrodo de referência Ag/AgCl e contraeletrodo o aço inoxidável AISI 304.

Resultados e discussão

Os resultados de testes de eletrorrecuperação com 6 horas de duração, apresentados na Tabela 1, indicaram o menor consumo energético específico (1,94 kWh/kg) e maior eficiência de corrente (90%) com o uso do contra-eletródo dimensionalmente estável (TiRuO₂).

Tabela 1 – Resultados das médias de eficiência de corrente (EC) e consumo energético específico (CES) obtidos com testes de 6 horas de eletrorrecuperação.

Anodos	CES (kWh/kg)	Desvio padrão	EC (%)	Desvio padrão
TiRuO ₂	1,94	0,029	90	0,010
Pb-Sb-Ag	2,30	0,048	83	0,016

A influência do uso de diferentes contra-eletródos foi verificada a partir da Figura 1, em que A e B ilustram os depósitos gerados com os anodos de Pb-Sb-Ag e TiRuO₂, respectivamente. De acordo com as análises macroscópica e microscópica é observado um maior número de pits com o uso do anodo de Pb-Sb-Ag (Fig. A2) se comparado ao TiRuO₂ (Fig. B2). A interferência do uso de diferentes anodos nos processos catódicos de interface eletrodo/solução deve ser investigada em detalhes.

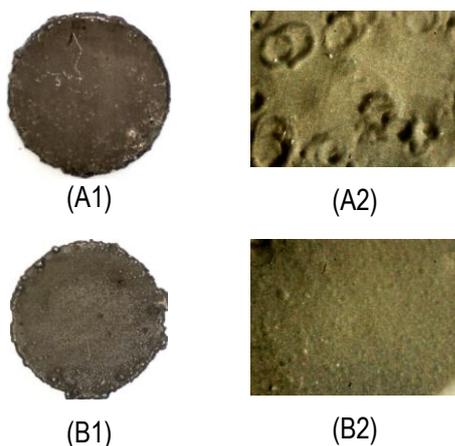


Figura 1 – Imagens dos depósitos de Co produzidos com anodos de (A1) Pb-Sb-Ag ; aumento 30x/ (A2) 200x; e (B) TiRuO₂ ; 30x/ (B2) 200x.

Os resultados da voltametria anódica são apresentados na Figura 2 e é possível observar que o anodo de Pb-Sb-Ag apresenta uma maior polarização, visto que o crescimento da corrente foi iniciado a partir do potencial de 1,7 V, enquanto o anodo de TiRuO₂, em 0,7 V.

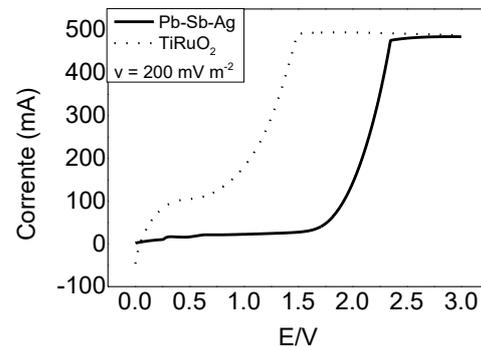


Figura 2 – Curvas de polarização anódica dos anodos de Pb-Sb-Ag e TiRuO₂ obtidas por voltametria.

Referente à presença dos íons de Mn²⁺ na solução, a concentração de 1 ppm de Mn²⁺ levou ao aumento da polarização anódica para 1,0 V e a adição em maiores concentrações contribuiu para o crescimento. Em contrapartida, a estimativa da EC por voltametria cíclica catódica foi de 75%, verificando um aumento de 5%, já que a condição sem a impureza foi de 60%. De acordo com a literatura a presença de Mn²⁺ aumenta a EC, porém prejudica a qualidade do depósito [6].

Conclusões

O anodo TiRuO₂ apresentou a melhor condição de eletrorrecuperação com menores valores de CES e polarização, maior EC e redução do número de pits no depósito. Além disso, a presença dos íons Mn²⁺ aumentou a eficiência de corrente, porém elevou a polarização anódica.

Agradecimentos

Agradecimento ao Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais (PEMM/Coppe) e ao Instituto Tecnológico da Vale (ITV).

Referências

- [1] P. D. Alves et al., Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility, Publications Office of the European Union, Luxembourg (2018).
- [2] M. B. Mansur et al., Miner. Process. Extr. Metall. Rev, **43**, 489 (2021)
- [3] M. Clancy et al., Hydrometallurgy, **131**, 144 (2013).
- [4] A. Elrefaey et al., Eng. Fail. Anal., **108**, 104 (2020).
- [5] K. Krstić et al., Hydrometallurgy, **185**, 71 (2019)
- [6] B. C. Tripathy et al., Metall. Mat. Trans. B, **32**, 395 (2001).

Avaliação do potencial econômico do enriquecimento de metais contidos em resíduos de lâmpadas e chips de LED

Rafaela Zamprogno Rebello^{1*}, Marcelo Borges Mansur¹

*rafaelazrebello@gmail.com, mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Metalurgia Extrativa e Tecnologia Ambiental, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

As lâmpadas de LED vêm gradualmente substituindo as convencionais e conseqüentemente a geração deste tipo de resíduo aumenta. O presente trabalho trata da avaliação econômica do potencial de recuperação de metais em lâmpadas, onde foi proposta para o presente estudo, a seguinte estrutura de análise: seleção de literatura que contenha a caracterização de lâmpadas de LED; desmontagem manual e caracterização de chips de LED; avaliação do potencial econômico de recuperação de metais preciosos; comparação do potencial econômico de recuperação entre os resíduos estudados e fontes de matéria prima secundária. Após a realização das análises, concluiu-se que o ouro é o metal de maior contribuição de renda nas lâmpadas e chips de LED e está 35% mais concentrado nos chips, quando comparado às lâmpadas.

Palavras-chave: Lâmpadas de LED, enriquecimento, potencial econômico, metais, ouro.

Introdução

O Brasil segue a tendência mundial de consumo crescente de lâmpadas de LED, entretanto ainda não possui implementado um sistema de gerenciamento sustentável para este tipo de resíduo. Entre as evidências encontradas, observa-se que um dos principais problemas relacionados é a inexistência de tratamento e legislação para os diodos, desde a coleta até a sua disposição final (CENCI et al., 2020). A identificação de materiais de interesse é etapa essencial para que o processo de reciclagem se torne viável, pois permite o reconhecimento de elementos que possuam valor agregado e os que se apresentam em elevadas concentrações (SANTOS et al., 2020). Estudo realizado por Cucchiella et al. (2015) mostrou que na lista top 10 materiais, o ouro está em primeiro lugar e representa 50,4% de potencial de lucro quando se trata da reciclagem de resíduos eletroeletrônicos. Já a prata está em quinto com 3,6%. Sendo assim, evidencia-se que, mesmo presentes em eletrônicos de baixo valor econômico, como as lâmpadas de LED, esses metais podem oferecer contribuições relevantes se disponíveis em quantidades consideráveis. Diante dos fatos relatados, este trabalho visa ampliar a perspectiva mercadológica acerca do enriquecimento de metais provenientes de lâmpadas de LED, focando no estudo de viabilidade econômica das lâmpadas e possível tratamento apenas dos chips de LED.

Materiais e métodos

Com o objetivo de obter novos produtos a partir de matérias-primas secundárias, o resíduo em questão deve demonstrar potencial econômico contabilizado, principalmente, a partir de análises quantitativas de substâncias valiosas presentes no mesmo. Para

tanto, foi proposta para o presente estudo, a seguinte estrutura de análise: 1. Seleção de literatura que contenha a caracterização de lâmpadas de LED; 2. Desmontagem manual e caracterização de chips de LED (Figura 1); 3. Avaliação do potencial econômico de recuperação de substâncias preciosas nos chips e nas lâmpadas; 4. Comparação do potencial econômico geral de recuperação entre lâmpadas de LED, fontes de matéria prima primária e secundária.

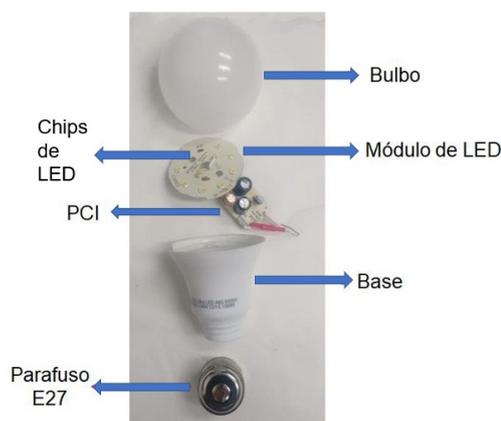


Figura 1 – Componentes das lâmpadas de LED.

Resultados e discussão

Considera-se importante para embasar o potencial econômico do enriquecimento de um resíduo, a identificação de elementos que possuam valor agregado e os que se apresentam em elevadas concentrações. A composição típica (concentração média e desvio padrão) das lâmpadas de LED usada na presente análise foi obtida utilizando-se as informações relatadas em Cenci et al. (2020), Oliveira et al. (2020), Rebello et al. (2020), Kumar et al. (2019), Tuenge et al. (2013), Lim et al. (2013) e Lim et al. (2011).

Tabela 1 - Top 5 metais que contribuem com a renda advinda da reciclagem de lâmpadas de LED com base na literatura.

Posição	Contribuição de renda do metal	Metal
1	88,02%	Ouro
2	3,32%	Alumínio
3	3,09%	Cobre
4	2,44%	Prata
5	1,48%	Estanho
Total	98,35%	

Após o processo de enriquecimento a partir da desmontagem manual e posterior caracterização, os chips de LED selecionados também foram avaliados com relação a seu potencial econômico.

Tabela 2 - Top 5 metais que contribuem com a renda advinda da reciclagem de chips de LED.

Posição	Contribuição de renda do metal	Metal
1	66,60%	Ouro
2	20,40%	Prata
3	3,90%	Tálio
4	2,60%	Gálio
5	2,00%	Rubídio e Ítrio
Total	97,50%	

Diante das Tabelas 1 e 2 apresentadas, o ouro demonstra ser o metal com maior potencial econômico, assim como em outros eletroeletrônicos como constatou Cucchiella et al. (2015) em seus estudos.

Tabela 3 - Top 5 metais que contribuem com a renda advinda da reciclagem de lâmpadas de LED com base na literatura.

Equipamento Eletroeletrônico	Concentração média de ouro (mg/kg)	Concentração média de prata (mg/kg)
Chips de LED	176,68	3866,66
Lâmpadas de LED	130,15	257,3
Notebook de LED*	62,85	71,42
TV de LED*	11,00	45,00
Monitor de LED*	40,00	104,00
Smartphone*	316,66	2033,33
Tablet*	88,00	100,00

É possível observar que ouro e prata aparecem com potencial significativo pré e pós enriquecimento e que o Tálio, Gálio, Rubídio e o Ítrio são apresentados apenas nos chips de LED, devido a sua concentração reduzida, mas valor de mercado considerável. Na Tabela 3, pode-se observar as concentrações obtidas nas caracterizações, onde o ouro contido nos chips de LED se apresenta 35% mais concentrado do que nas lâmpadas. Tanto a lâmpada quanto o chip LED se posicionam bem com relação a concentração do ouro disponível, sendo inferiores apenas aos smartphones. O elemento que mais se destaca é a prata contida nos chips que tem a concentração até 85 vezes maior quando comparada a outros eletroeletrônicos.

Conclusões

A pesquisa demonstra o potencial econômico de lâmpadas de LED e as vantagens do enriquecimento através da desmontagem manual, o qual possibilita a identificação de valor econômico do metal gálio, que é também um material estratégico devido ao seu uso na indústria de tecnologia. O ouro é o metal de maior contribuição de renda nas lâmpadas e chips de LED e está 35% mais concentrado nos chips, quando comparado às lâmpadas. Além disso a prata também se apresentou em destaque e quando enriquecida nos chips de LED tem sua concentração até 85 vezes maior quando comparada a outros eletroeletrônicos.

Referências

- [1] CENCI, M. P. et al., *W. Management*, **107**, 285 (2020).
- [2] SANTOS, E. C. A. et al., *E-waste Recycling and Management*, 159 (2020).
- [3] CUCCHIELLA, F. et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**, 263 (2015).
- [4] OLIVEIRA, R. P. et al., *Energy Technology 2020: Recycling, Carbon Dioxide Management, and Other Technologies*, 317 (2020).
- [5] REBELLO, R. Z. et al., *Resources, Conservation and Recycling*, **153**, 1 (2020).
- [6] KUMAR, A. et al., *Resources, Conservation and Recycling*, **146**, 329 (2019).
- [7] TUENGE, J. R. et al., *Life-cycle assessment of energy and environmental impacts of LED lighting products. Part 3: LED Environmental Testing*, Richland, WA, United States (2013).
- [8] LIM, S.-R. et al., *Environmental Science & Technology*, **47**, 1040 (2013).

Metodologia para controle das condições de pH no eletrólito durante a eletrorecuperação do cobalto

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

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

¹Laboratório de Eletroquímica Aplicada, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

Os íons H^+ interferem consideravelmente na eletrorecuperação do cobalto, pois consomem parte da corrente elétrica destinada à deposição desse metal e podem alterar propriedades físicas do depósito. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia para o controle do pH do eletrólito durante a eletrorecuperação. Um sistema com reciclo de reagente com polpa de $Co(OH)_2$ foi utilizado, onde foram variados o fluxo de alimentação e a velocidade de agitação da polpa. O fluxo de $30 mL \cdot min^{-1}$ e agitação de 100 rpm levaram a um pH final de 2,26, enquanto o de $60 mL \cdot min^{-1}$ e 200 rpm levaram ao pH final de 5,91, todos fora da faixa ideal do processo. Portanto, faz-se necessário um novo estudo desses fatores, além da utilização de um filtro na saída do tanque com a polpa.

Palavras-chave: cobalto, pH, eletrorecuperação, hidróxido de cobalto, reciclo de reagente.

Introdução

O controle do pH é de suma importância para a obtenção do cobalto metálico, visto que Co^{2+} e H^+ competem pela corrente fornecida na polarização. Em trabalho anterior [1], com eletrorecuperação em batelada por 24 h, o pH reduziu para 0,5 partindo dos valores iniciais 4 e 2. Isto ocorre devido à geração do H^+ no anodo, maior do que seu consumo no catodo [2].

Das e Subbaiah [3] utilizaram polpa de $Co(OH)_2$ diretamente no reator em batelada, o que afetou diretamente nas propriedades físicas do depósito obtido. Sharma *et al.* [4] utilizaram um esquema de reciclo de reagente com polpa de $Co(OH)_2$, obtendo bons resultados em 3h de eletrólise.

A maior parte das metodologias investigadas nos estudos com $Co(OH)_2$ são limitadas a algumas horas de reação e as metodologias não são práticas a ponto de representarem uma forma de controle do pH durante dias de eletrorecuperação, como normalmente ocorre na indústria.

Testes preliminares de reciclo de reagente foram realizados por 2 e 6h anteriormente em Passos *et al.* [5], onde foi utilizado um tanque de condicionamento de reagente com $Co(OH)_2$ e um reator eletroquímico, onde foi observada a relação do fluxo de reagente pelo sistema com o pH final do eletrólito. Porém, outro parâmetro importante é a velocidade de agitação da polpa de $Co(OH)_2$.

Desta forma, neste trabalho propôs-se uma metodologia cujos parâmetros pudessem tanto evitar a passagem de $Co(OH)_2$ para o reator quanto

permitir o controle do pH durante o processo em testes de longa duração.

Materiais e métodos

Foi preparada uma solução de sulfato de cobalto contendo $60 g \cdot L^{-1}$ de Co^{2+} , além de $10 g \cdot L^{-1}$ de H_3BO_3 , $15 g \cdot L^{-1}$ de Na_2SO_4 e $30 mg \cdot L^{-1}$ de lauril sulfato de sódio (LSS). O pH inicial foi ajustado para 4 com $NaOH$ e H_2SO_4 , ambas $1 mol \cdot L^{-1}$.

Uma placa de aço inoxidável 304 com $3 cm^2$ de área ativa foi utilizada como catodo, enquanto que o anodo foi uma placa composta de liga Pb-Sb-Ag (93-6-1%). Os dois eletrodos, distantes 5 cm um do outro, foram submetidos à polarização com densidade de corrente de $250 A \cdot m^{-2}$ durante 24 h.

O sistema eletrolítico de reciclo foi constituído por um reator eletrolítico, um tanque de condicionamento de reagente e um tanque de decantação, todos de Pyrex® e encamisados. O sentido do fluxo de reagente está apresentado na Figura 1.

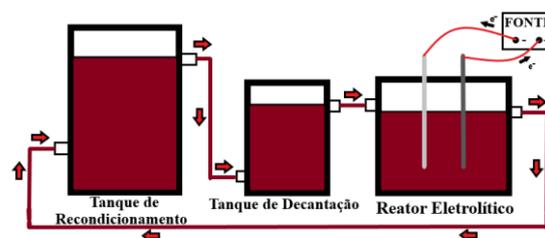


Figura 1 – Esquema do sistema eletrolítico nos testes de eletrorecuperação do cobalto por 24h.

No tanque de recondicionamento é adicionada uma polpa de Co(OH)_2 a 1% (m/v) em solução de CoSO_4 , sob agitação. A temperatura do sistema, de 60 °C, foi controlada por banho termostático.

Foram realizados testes com fluxos de alimentação do reagente de 30 e 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, variando a velocidade de agitação da polpa de hidróxido entre 100 e 200 rpm. Ao final de cada teste, o pH da solução no reator foi medido em pHmetro.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de pH final nos testes de eletrorrecuperação do cobalto por 24 h.

Tabela 1 – Valores de pH final obtidos nos testes de 24 h de eletrorrecuperação do cobalto com fluxo contínuo de reagente.

Fluxo de Alimentação ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Velocidade de agitação da polpa de Co(OH)_2 (rpm)	
	100	200
30	2,26	2,53
60	2,81	5,91

De acordo com o exposto na Tabela 1, as combinações dos valores escolhidos para o fluxo de alimentação e a velocidade de agitação da polpa de hidróxido não mantiveram o pH na faixa ideal de trabalho para obtenção de depósitos de cobalto com boa qualidade morfológica, geralmente entre 3 e 4 [5]. A Figura 2 mostra as características morfológicas dos depósitos obtidos durante a eletrorrecuperação do cobalto por 24h.

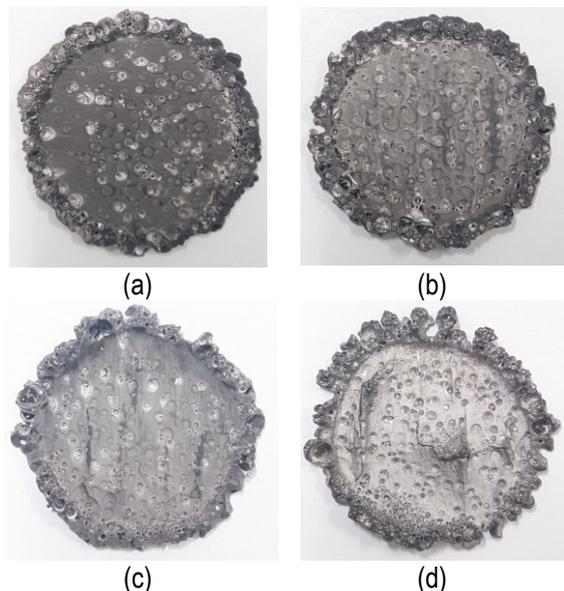


Figura 2 – Depósitos de cobalto obtidos nos testes de eletrorrecuperação com reciclo de reagente por 24 h.

Notou-se a presença de grande quantidade de pites em todos os depósitos, em menor quantidade no depósito cujo pH final do teste foi maior. Além disso, valores de pH final maiores levaram a depósitos de cor cinza mais clara. No depósito obtido cujo pH final foi de 5,91, observou-se a presença de rupturas, provavelmente provocadas pela adsorção de Co(OH)_2 na estrutura do cobalto.

Outro fato que foi observado durante os testes de eletrorrecuperação com reciclo de reagente utilizando os 3 tanques mencionados foi que nos testes com 200 rpm de velocidade de agitação de polpa de hidróxido muito do Co(OH)_2 passou para o tanque de decantação, o que somente permitiu uma maior mistura com a solução gasta do reator quando foi utilizado o fluxo de 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Conclusões

Os valores de fluxo de alimentação e da velocidade de agitação da polpa precisam ser melhor explorados de forma a manter o pH do eletrólito no reator na faixa ideal, entre 3 e 4. Como muito do Co(OH)_2 passou para o tanque de decantação, faz-se necessária a utilização de um filtro na saída do tanque de recondicionamento para evitar que partículas maiores do hidróxido não passem para os demais tanques.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Referências

- [1] F. A. C. M. Passos et al., *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, (2022).
- [2] N. Mulaudzi e M. H. Kotze, in *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, BMC (2013), p. 209-222.
- [3] S. C. Das e T. Subbaiah, *Hydrometallurgy*, **12** (1984).
- [4] I. G. Sharma, P. Alex, A. C. Bidaye, A. K. Suri, *Hydrometallurgy*, **80** (2005).
- [5] F. A. C. M. Passos et al., in *7ª Sem. Met. e Painel PEMM 2021*, Rio de Janeiro (2021).

Avaliação de circuito de moagem de barras para preparação de coque *breeze* para sinterização

Thales Santiago Medeiros Gama*, Rodrigo Magalhães de Carvalho¹, Luís Marcelo Marques Tavares¹

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

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Um moinho de barras é usado, juntamente a uma peneira flip-flop, na moagem de coque *breeze* na Ternium S.A., principalmente pela sua características de evitar a sobreamoagem dos finos, indesejáveis no processo de sinterização. No presente trabalho, amostragens do circuito industrial foram realizadas com o intuito de investigar o efeito do grau de enchimento do moinho e da taxa de alimentação no desempenho do circuito de moagem de coque *breeze*. Os resultados das amostragens, após a devida reconciliação, mostraram que o desgaste progressivo da carga moedora do moinho resultou na redução do consumo de energia da moagem, porém com o aumento da granulometria do produto.

Palavras-chave: processamento mineral, siderurgia, cominuição, moagem de barras, classificação

Introdução

Na siderurgia, o coque *breeze* é utilizado como combustível na sinterização, para gerar o sinter, que por sua vez, alimenta o Alto-Forno. O coque alimentado na sinterização deve ser passante em peneira de 3 mm [1], com fração mássica maior que 90% para atingir propriedades superiores de sinter. O calor interno do sinter depende diretamente do tamanho das partículas de coque *breeze*. Partículas mais grossas de coque *breeze* queimam mais lentamente no forno, causando heterogeneidade térmica. Por outro lado [1], partículas finas queimam muito mais rápido, sem gerar calor suficiente para as reações de sinterização. Portanto, é necessário adequar o tamanho das partículas de coque *breeze* à sinterização pela moagem.

O circuito de moagem de coque *breeze* instalado na Ternium consiste em um britador de rolos, uma peneira *flip-flop* e um moinho de barras dispostos em circuito aberto, no qual a peneira recebe a alimentação nova do circuito (correia B1.010); enquanto seu produto grosso da peneira (*oversize*) é alimentado diretamente no moinho. O produto final do circuito (correia B1.025) é composto pelo fluxo de finos (*undersize*) da peneira que caem na correia B1.025 e do produto do moinho (correia B1.033) (Figura 1). No circuito, é possível ainda desviar parte do fluxo de alimentação para um britador de rolos, cujo produto é descarregado sobre a peneira.

O moinho de barras possui 2,5 m de diâmetro e 4,3 m de comprimento e opera com grau de enchimento variando de 15% a 3,5% e percentual da velocidade crítica de 65%. A peneira *flip-flop*, por sua vez, mede 8,5 m de comprimento e 2,75 m de largura, 22 m² de área de peneiramento, inclinação de 25°, percentual

de área aberta de 38% e frequência de vibração de 67 Hz.

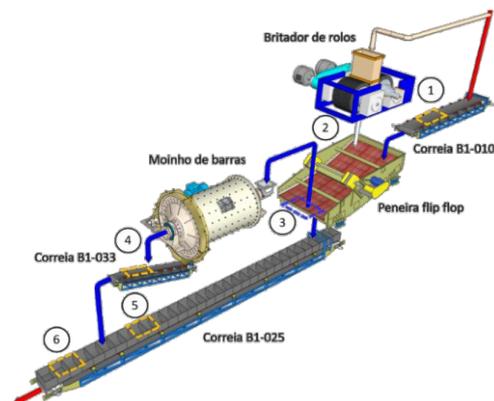


Figura 1 – Representação do circuito de moagem.

Metodologia

Foram realizadas seis amostragens completas do circuito, sem desvio de fluxo da alimentação ao britador, nas quais foram variadas a taxa de alimentação do circuito e o grau de enchimento do moinho, tendo o teor de umidade sido considerada uma variável adicional relevante. Após cada campanha, as amostras foram pesadas e identificadas no local e transportadas até o Laboratório de Tecnologia Mineral para secagem e análise granulométrica.

A amostragem consistiu de cinco pontos distintos: a alimentação do circuito (1), o *oversize* da peneira (3), o *undersize* da peneira (5), o produto do moinho (4) e o produto do circuito (6) (Figura 1). Em cada amostragem, o grosso da peneira foi coletado com o auxílio de uma calha, com o equipamento em funcionamento. Os demais pontos foram

amostrados por meio de cortes de correias, após a parada e bloqueio dos equipamentos e correias. As taxas mássicas e as distribuições granulométricas de cada corrente do circuito de moagem de barras foram reconciliadas utilizando o *software* IES®.

A potência específica teórica do moinho (em kW/t) foi calculada utilizando a Equação 1, proposta por Rowland e Kjos [2], e os fatores de correção convenientes foram aplicados

$$\frac{P_m}{M_r} = 1,752D^{0,33}(6,3 - 5,4 * J_R)\phi_c \quad (1)$$

na qual, D é o diâmetro interno do moinho (m), J_R é o grau de enchimento e ϕ_c é a percentual da velocidade crítica. A Equação 2 representa a potência teórica (P) requerida pelo motor do moinho

$$P = U * i * \cos\theta \quad (2)$$

na qual U é a tensão de alimentação (V), i é a corrente elétrica que alimenta o motor (A) e θ é o ângulo de fase da corrente.

Resultados e discussão

Um resumo dos resultados das amostragens é apresentado na Tabela 1, em que as maiores energias específicas de cominuição foram associadas aos maiores graus de enchimento do moinho. Como consequência, as maiores razões de redução e energias específicas de cominuição também foram alcançadas nessa condição.

Tabela 1 – Condições operacionais das condições amostradas

Caso	Grau de enchimento (%)	Taxa de alimentação nova (t/h)	Energia específica (kWh/t)	Razão de redução
1	3,3	55	4,78	4,78
2	15	40	8,07	8,07
3	15	55	6,00	6,00
4	3,7	40	2,92	2,92
5	3,7	55	1,81	1,81
6	3,5	44	1,59	4,78

As curvas de partição das amostragens são exibidas na Figura 2. Nota-se que a peneira apresenta alto desempenho nas amostragens 1, 2 e 3; e baixo desempenho e diâmetro de corte (d_{50}) muito distintos nas demais amostragens, o que é devido à variação do teor de umidade do coque *breeze* alimentado ao circuito. O coque, quando apresenta alta umidade,

obstrui parcialmente a tela da peneira, aumentando a fração de finos destinado ao *oversize*. Previamente às amostragens 1 e 2, a peneira *flip-flop* foi limpa com jatos de ar; enquanto a amostragem 3 ocorreu após um longo período seco, o que pode explicar o alto desempenho da peneira nesses casos.

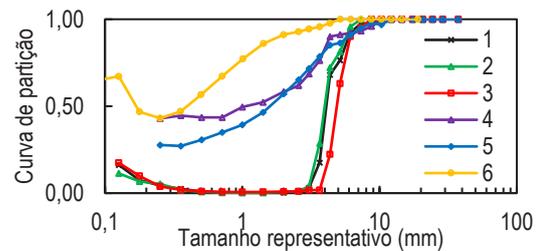


Figura 2 – Curvas de partição das condições amostradas.

A eficiência da peneira influenciou o desempenho do moinho, já que o excesso de finos prejudica a cominuição, reduzindo a razão de redução e a eficiência energética. O cenário onde a peneira opera com baixo desempenho, somado ao fim de vida das barras deve ser evitado, já que tal cenário une a baixa capacidade do moinho com o excesso de finos vindos da peneira, gerando um produto final fora das especificações necessárias à sinterização.

Conclusões

A reconciliação dos dados de balanço de massas do circuito mostrou-se coerente e indica que a metodologia da amostragem foi satisfatória. Os dados experimentais comprovaram que o desgaste progressivo das barras, assim como a taxa de alimentação do circuito e o teor de umidade do coque, influenciam a energia específica de cominuição e a razão de redução do moinho.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] T. Umadevi et al., *Ironmak. Steelmak.*, **35**, 567 (2008).
- [2] C. Rowland e D. Kjos, *Mineral Processing Plant Design*, SME/AIME (1980).

Modelagem e simulação integrada do processo de cominuição de minério de ferro itabirítico

Brena Karolyne Nunes da Rocha^{1*}, Túlio Moreira Campos¹, Luciana Pereira Alves¹,
Luís Marcelo Marques Tavares¹

**brena.nrocha@metalmat.ufrj.br*, bolsista de mestrado da COPPETEC

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

Resumo

Redução dos teores de jazidas minerais estão impondo à indústria mineral um cenário desafiador no beneficiamento de minérios. Um cenário particular que enfrenta tais desafios é a operação de Minas-Rio, da Anglo American. Ainda que desafiadores, avanços na modelagem matemática da moagem e simulações integradas de processo têm se mostrado uma ferramenta importante para investigar e otimizar tais problemas. Assim, o presente trabalho aplica a modelagem matemática da moagem e simulações integradas de processo para descrever o circuito de cominuição do Minas-Rio. Resultados mostraram boa aderência dos modelos e simulação de cenários permitiram avaliar potenciais mudanças no produto final do circuito a partir de variações na alimentação da usina.

Palavras-chave: Simulação, Modelagem, Minério de ferro, IES

Introdução

Com o crescente aumento da demanda por metais, os depósitos com minérios de alto teor estão sendo exauridos e as mineradoras incumbidas de processar, cada vez mais, minérios de baixo teor, mais competentes e com maior variabilidade na jazida. Um exemplo de empreendimento que está passando por isso é a unidade operacional do Minas-Rio (Anglo American) que lavra e beneficia minério de ferro itabirítico de baixo teor [1], que vem enfrentando sérios desafios para garantir um ótimo desempenho da usina. Dentre diferentes ferramentas operacionais utilizadas para otimização, simulações de processo representa a melhor e menos dispendiosa alternativa para avaliar cenários operacionais que atuam sobre as variáveis de processo. Trabalhos recentes dos autores [2] demonstraram viabilidade na aplicação de tal técnica quando na descrição de circuitos industriais de maneira integrada, permitindo avaliar potenciais cenários ótimos. Assim, o objetivo desse trabalho é realizar a modelagem e simulação do processo da cominuição de minério de ferro itabirítico integrando diferentes operações unitárias desde a britagem primária até as etapas de moagem e classificação. Simulações de cenários são realizadas para avaliar potenciais variações da alimentação da usina no produto final do circuito de moagem.

Materiais e métodos

Amostragens

O fluxograma simplificado de Minas-Rio é apresentado na Figura 1, com destaque para as diferentes operações unitárias.

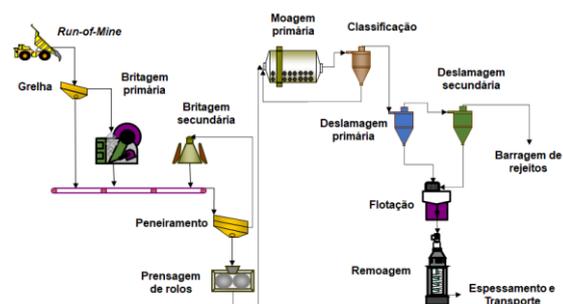


Figura 1 – Desenho esquemático do circuito de cominuição do Minas Rio (Anglo American).

Campanhas de amostragens industriais foram realizadas nas diferentes etapas do circuito para avaliar o desempenho dos diferentes equipamentos. Informações do processo e amostras coletadas ao longo da amostragem foram utilizadas para dar suporte à calibração dos diferentes modelos matemáticos utilizados no presente trabalho. Reconstituição de fluxos dentro do circuito foram realizadas a partir de balanço de massas.

Implementação e calibração de modelos

A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais modelos matemáticos utilizados no presente trabalho. Todos os modelos matemáticos foram implementados no *Integrated Extraction Simulator* (IES) e ajustes dos parâmetros foram realizados com base em informações de amostragem e/ou testes de bancada. Pela inviabilidade de se realizar amostragem do *Run-of-Mine* (ROM), foi realizada reconstituição da granulometria com base em informações de processo e em informações provenientes das etapas de britagem primária.

Tabela 1 – Resumo dos principais modelos matemáticos utilizados no presente trabalho.

Operação unitária	Modelo matemático
Grelha	Curva de partição
Britador de mandíbulas	Modelo de Whiten
Britador cônico	Modelo de Whiten
Peneiramento	Curva de partição
Prensa de rolos	Mod. Modif. Torres/Casali
Moinho de bolas	Herbst/Fuerstenau
Classificação	Curva de partição
Deslamagem primária	Curva de partição

Simulação de estudo de caso

Uma simulação de estudo de caso foi realizada para investigar a influência de variações do ROM no produto final do circuito de moagem e classificação. A simulação contou com uma integração completa do processo, indo desde a etapa de britagem primária, passando pela britagem secundária e terciária e indo até a moagem de bolas. As variações do ROM consistiram em variações na granulometria (Figura 2), com P80 de 4,6 mm, 1 mm, 18,7 mm e 91,4 mm, para o Caso base, Cenário I, Cenário II e Cenário III, respectivamente.

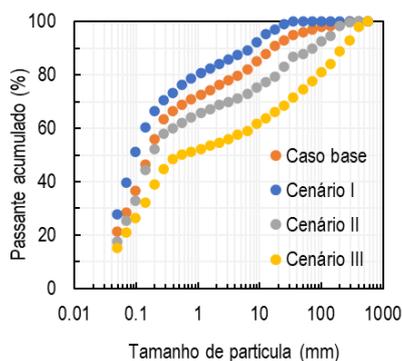


Figura 2 – Distribuições granulométricas de ROM testadas nas simulações.

Resultados e discussões

De maneira geral, as simulações mostraram que mudanças na granulometria do ROM aumentam a taxa de alimentação dos equipamentos de cominuição localizados em circuitos fechados, como na britagem secundária e moagem primária. Nos casos do Caso base e Cenário I, a taxa de alimentação do circuito ficou demasiadamente

baixa, fazendo com que o britador opere abaixo da capacidade. Por outro lado, os cenários II e III requisitaram o uso de 2 e 3 equipamentos, respectivamente, constatando um aumento significativo do número de equipamentos para suprir a demanda de minério processado. A comparação entre a taxa de alimentação da britagem secundária e a capacidade calculada por equipamento pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre a taxa de alimentação da britagem secundária e a capacidade calculada por equipamento.

Variável	Caso base	Cenários		
		I	II	III
Taxa de alimentação (t/h)	1098	438	2162	3402
Capacidade prevista (t/h)	1743	3466	1334	1281

Quando se tratando da moagem de bolas, o engrossamento da alimentação da usina nos cenários I, II e III indicaram um aumento significativo do volume de lama processado, evidenciado pelo aumento do Número de Arbriter igual a 6,6 para Cenário I, 6,7 para Cenário II, 7,2 para Cenário III e 5,9 para o Caso Base.

Conclusões

Aplicação de modelagem matemática e simulações de processo integrada se mostraram efetivas para descrever um circuito de cominuição industrial processando minério de ferro. Simulações integradas do circuito mostram-se efetivas para entender o efeito de pequenas variações na granulometria da alimentação da usina no comportamento do circuito como um todo.

Agradecimentos

À Anglo American, à CAPES e ao CNPq.

Referências

- [1] J. R. França et al, Miner. Eng, **158**, 106590 (2020).
- [2] B. K. N. Rocha et al., in 21st Min. Symp, São Paulo (2022), p. 212-225.

Degradação mecânica de briquetes de carvão vegetal

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

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

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

Resumo

O processo de pelletização tem na etapa de endurecimento seus maiores custos de produção, principalmente pelo consumo de gás natural. Recentemente, foi proposta a utilização de briquetes de carvão vegetal como substituto parcial do combustível fóssil. No entanto, eles têm baixa resistência mecânica e sua adição ao sistema pode afetar a qualidade das pelotas, visto que os fragmentos de briquetes poderiam alterar a permeabilidade do leito. Este trabalho visa avaliar a degradação mecânica de briquetes de carvão vegetal durante o manuseio. Ensaios de impacto foram realizados, para calibração do modelo mecanicista capaz de prever a fragmentação dos briquetes e a geração de finos no sistema. Foi possível prever o nível de quebra sofrido pelos briquetes, em que impactos sobre leito autógeno apresentam potencial de mitigação de sua degradação durante manuseio. **Palavras-chave:** briquete, impactos ambientais, fratura, abrasão, simulação.

Introdução

As pelotas são produzidas a partir de finos de minério de ferro no processo de pelletamento, em que os produtos, denominados pelotas verdes (ou cruas), possuem formato esférico na faixa de tamanhos 8-18 mm. Posteriormente, para que o material adquira as condições físicas e mecânicas ideais para seu transporte e uso, ocorre o endurecimento das pelotas, que pode ser realizado em fornos de grelha móvel, sendo o gás natural a principal fonte combustível utilizada neste processo.

Uma patente de 2021 [1], trata da substituição parcial desse gás consumido no endurecimento das pelotas cruas pela adição de briquetes (técnica de aglomeração) de carvão vegetal sobre seu leito. Tal acréscimo implica em adequações para a produção e o manuseio dos briquetes até sua aplicação, além de novos desafios a serem superados. As distintas propriedades mecânicas entre os briquetes e as pelotas, que interagem entre si, podendo causar deformações e fraturas, a integridade dos briquetes durante seu manuseio e a possível interferência no escoamento gasoso são aspectos a serem levados em consideração.

A modelagem mecanicista desenvolvida pelo grupo de pesquisa [2] permite prever a degradação ocorrida com materiais granulares durante operações de manuseio, sendo, recentemente, aplicado com sucesso para pelotas queimadas [3]. Dessa forma, o presente trabalho apresenta um estudo de caso usando o modelo mecanicista na previsão da degradação dos briquetes durante seu manuseio até o leito de pelotas verdes.

Materiais e métodos

A caracterização da quebra visando a modelagem matemática, passa pela determinação da probabilidade de quebra e medição da distribuição de fragmentos gerados no manuseio dos briquetes. Para tal, amostras de briquetes na faixa de tamanho de 26,5-22,4 mm foram separadas em lotes, em que as partículas foram submetidas individualmente a impactos repetidos em 9 níveis de energia, entre 6 e 346 J/kg, por meio de ensaios de queda (QI) ou de projeção (PP) contra um anteparo. O ensaio de QI também foi utilizado para mensurar os efeitos do arraste aerodinâmico na movimentação das partículas.

Simulações de impactos sucessivos foram realizadas, de modo que sejam avaliadas diversas combinações de quedas, que totalizem uma altura (H) correspondente no manuseio, ilustrado na Figura 1. Foram avaliadas quedas sobre uma superfície de aço e sobre um leito de briquetes. Os valores de H utilizados foram 5,0 m, 4,0 m, 3,0 m, 2,0 m, 1,0 m e 0,5 m, cada qual com 2^n quedas ($n = 0,1,2, \dots, 9$), totalizando 120 simulações.

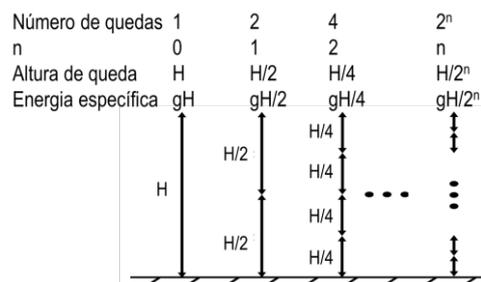


Figura 1 – Metodologia das simulações de manuseio, representadas por quedas sucessivas.

Resultados e discussão

Dos ensaios de impacto, determina-se, em função da energia específica do impacto, a probabilidade de quebra dos briquetes de carvão vegetal (Figura 2), com ajuste dos dados pela função gama. Desse resultado, nota-se que impactos de 19,62 J/kg, equivalentes a queda livre de 2,0 metros, sobre uma superfície de aço, seriam suficientes para quebrar cerca de 15% da população de briquetes.

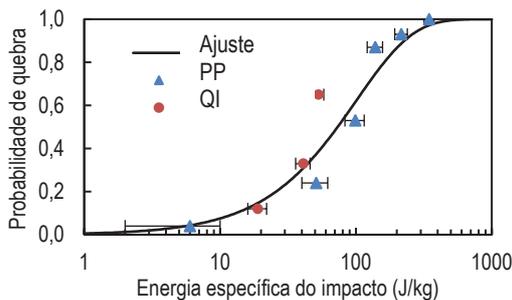


Figura 2 – Probabilidade de quebra dos briquetes em função da energia específica do impacto.

As simulações permitem mensurar os percentuais de perda mássica sobre a superfície de aço e sobre o leito de briquetes, para as alturas de queda estudadas, conforme apresentado na Figura 3. Os resultados mostraram que quedas sobre o leito autógeno implicam em menor geração de finos, dada a menor rigidez dos briquetes em relação ao aço [2,3]. No sistema industrial, isso pode ser interpretado como a adição de uma caixa de pedra no sistema para amortecer os impactos. Adicionalmente, para a geração de até 10% de finos, são toleradas as quedas: 1x2,0 m, ou 2x0,5 m ou até 4x0,1 m sobre o leito de briquetes.

Além disso, os resultados permitiram o mapeamento da origem dos fragmentos gerados. Houve predomínio da fratura volumétrica no processo de degradação física dos briquetes e os impactos sobre o leito autógeno resultaram em maior proporção de finos de abrasão do que sobre a superfície de aço. E, considerando a mesma altura de queda total H, quanto menor a altura de queda de cada impacto, maior a proporção de finos de abrasão gerados. Um estudo de caso de um sistema de manuseio que precise transpor 4,0 m, é apresentado na Tabela 1. É primordial que os briquetes sejam impactados em um leito autógeno e que haja poucas operações de transferência, pois conforme os impactos se sucedem, os briquetes tendem a ter um rápido aumento na proporção de fratura. Então, infere-se que os briquetes sofrem dano aceleradamente, atingindo, em poucos

quedas, 100% de quebra volumétrica, reduzindo portanto, a geração de finos pela quebra superficial.

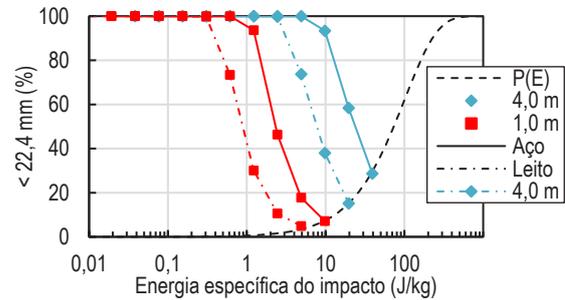


Figura 3 – Perda mássica para duas alturas totais de queda (H) de briquetes sobre aço e leito autógeno.

Tabela 1 – Contribuição do mecanismo na fragmentação dos briquetes.

Nº	Quedas h (m)	Sup.	H (m)	Quebra (%)	< 22,4 mm (%)	
					Fratura	Abrasão
1	4,0	Aço	4,0	28,6	98,4	1,6
1	4,0	Leito	4,0	15,2	97,7	2,3
8	0,5	Leito	4,0	100,0	99,0	1,0
1	1,0	Leito	1,0	4,9	96,7	3,3

Conclusões

Observou-se aumento da probabilidade de quebra dos briquetes de carvão vegetal com o aumento do nível de energia do impacto. Nas simulações, verificou-se que colisões sobre o leito autógeno liberam menos fragmentos do que sobre a superfície de aço e que, em ambos os cenários, há predominância do fenômeno de fratura volumétrica. Sugere-se, então, o uso de caixas de pedra para o amortecimento das colisões. Logo, visando a redução da geração de finos, o sistema industrial de manuseio dos briquetes deve ser projetado de modo a submetê-los a poucos impactos (poucas transferências) e, se possível, de baixas energias.

Agradecimentos

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

Referências

[1] F. A. D. Macedo et al., Patente: BR 10 2021 004299-0 A2 (2021).
 [2] L. M. M. Tavares e R. King, Powder Tech. **123**, 138 (2002).
 [3] P. P. S. Cavalcanti et al., Powder Tech. **378**, 795 (2021).

Caracterização da resistência à quebra superficial em briquetes de carvão vegetal

Eduardo Rodrigues Mussap^{1*}, Rodrigo Magalhães de Carvalho¹

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

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

Resumo

Os briquetes de carvão vegetal são agregados de carvão vegetal em pó que sofreram um processo de briquetagem, sendo este material utilizado como combustível para alguns processos pirometalúrgicos. O estudo para caracterizar suas propriedades mecânicas é de grande importância, já que essas partículas devem ser transportadas podendo sofrer degradação por quebra volumétrica e superficial, e poderão alimentar processos pirometalúrgicos que requerem um leito permeável, portanto não há uma grande tolerância para a geração de material fino. Este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento para a quebra superficial (abrasão), com três amostras diferentes de briquetes de carvão vegetal, a partir de peneiramento utilizando um peneirador RO-TAP para simular uma condição de impactos de baixa magnitude aplicados sobre as partículas.

Palavras-chave: briquete de carvão vegetal, abrasão, material fino, peneiramento, modelagem matemática de quebra.

Introdução

As aplicações para os briquetes de carvão na indústria podem ser variados, como foi mencionado anteriormente atuam como combustível em processos pirometalúrgicos, possuindo atualmente um destaque na queima de pelotas do minério de ferro, visando substituir o gás natural utilizado. É necessário estudar as propriedades dos briquetes, já que a geração de finos pelos mesmos pode resultar numa redução de permeabilidade do leito, ou a degradação dessas partículas pode gerar uma redução de poder calorífico [2].

Recentemente foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LTM/COPPE/UFRJ um modelo matemático, chamado de modelo mecanicista [1], capaz de prever a degradação mecânica de materiais granulares aplicado a pelotas de minério de ferro queimadas. Nesse contexto, pretende-se compreender como a fragmentação superficial de briquetes de carvão ocorre, visando aplicar o modelo mecanicista na previsão da geração de finos de briquetes de carvão vegetal.

Materiais e métodos

Para poder avaliar e comparar a quebra superficial, 3 amostras de briquetes de carvão vegetal com especificações diferentes, denominadas B1, B2 e B3 foram submetidas a um ensaio de degradação utilizando um peneirador RO-TAP, à exemplo do ensaio realizado por Cavalcanti *et al.* [1] com pelotas queimadas. Em cada um destes ensaios foram selecionadas 30 partículas de briquete, que apresentavam aspecto íntegro, ou seja, sem sinais de trincas ou fraturas prévias. O ensaio consiste de

peneiramento dos briquetes durante diferentes intervalos de tempo (5 a 60 minutos). Após tempos selecionados, as partículas retidas em cada peneira eram pesadas em balança analítica.

Resultados e discussão

As amostras B1 e B2 apresentavam inicialmente briquetes íntegros na faixa de 22,4 x 19,0 mm, enquanto a amostra B3 estava contida em 19,0 x 10,0 mm. As partículas de briquetes contidas nas três amostras apresentavam presença de rebarbas remanescentes do seu processo de fabricação (Figura 1a).

Os resultados do ensaio de peneiramento mostram que os briquetes da amostra B3 sobreviventes após 60 minutos apresentavam formato elipsoidal, sem a presença de rebarbas, conforme pode ser visto na Figura 1b.

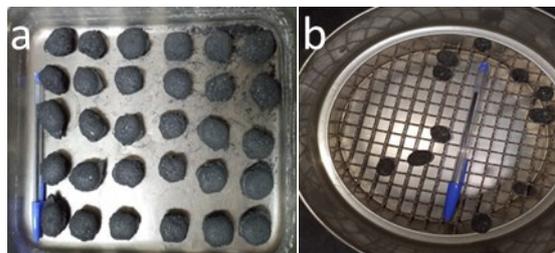


Figura 1 – Briquetes da amostra B3 selecionados para o ensaio (a) e após os 60 minutos de ensaio (b).

Ao analisar a evolução da fração mássica de briquetes remanescentes na faixa de tamanho

original, observa-se para as amostras B1 e B2 o comportamento cinético de primeira ordem com taxas específicas de $0,044 \text{ min}^{-1}$ e $0,017 \text{ min}^{-1}$ respectivamente, como pode ser observado na Figura 2. Após 60 minutos, a quantidade de briquetes íntegros remanescentes das amostras B1 e B3 foram semelhantes, entretanto a amostra B3 apresentou maior taxa de abrasão durante o início do ensaio, cerca de 4 vezes maior do que a taxa de abrasão observada para a amostra B2.

A Figura 2 também mostra que para o B2 realizado em réplica, foi observado desvio padrão médio de aproximadamente 3% para as frações retidas no top size ao longo do tempo.

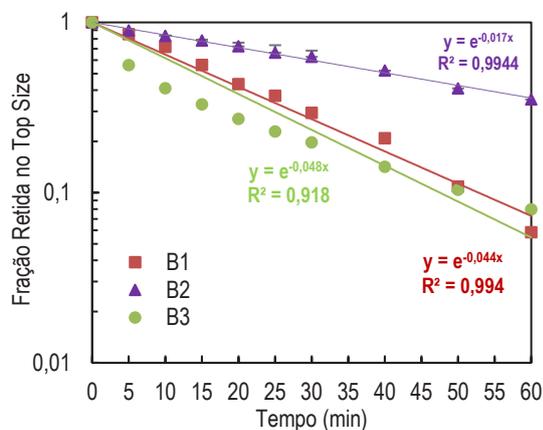


Figura 2 – Curvas da fração mássica retida no top size em função do tempo para as 3 amostras.

Quanto à distribuição dos fragmentos gerados após 60 minutos de ensaios, apresentada na Figura 3 para as três amostras, nota-se que a amostra B3 gerou a maior quantidade de partículas menores que $<1,18\text{mm}$.

Nota-se ainda que a amostra B2 apresentou maior percentual de briquetes (35%) ainda contidos na faixa de tamanho original. Para as amostras de briquetes naturalmente mais resistentes (B1 e B2), não foi observado presença significativa de partículas nas faixas de 6,3 e 8 mm.

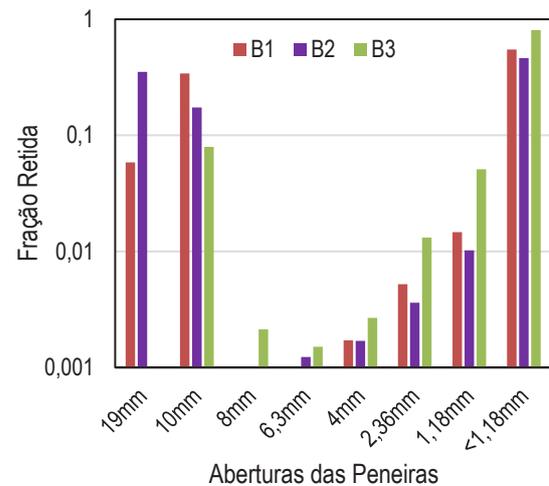


Figura 3 – Distribuição em fração mássica para cada classe de tamanho das amostras.

Conclusões

A partir dos dados obtidos é possível concluir que a amostra B2 apresentou uma menor taxa de desgaste que as demais quando submetida às mesmas condições de ensaio. Sendo portanto a mais adequada para utilização futura na indústria.

A cinética de degradação da amostra B3 não se adequou ao modelo utilizado, apresentando uma maior taxa de degradação inicial, esse fato pode ser explicado pelo tipo de biomassa usado na fabricação desses briquetes.

Na próxima etapa do projeto, a degradação dos briquetes será avaliada em outras condições dinâmicas como em tambores rotativos e chutes de transferência.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica PIBIC/UFRJ e à Vale S.A pelo apoio ao projeto.

Referências

- [1] P. P. Cavalcanti, et al, Surface breakage of fired iron ore pellets by impact, Powder Technology, 342, (2019).
- [2] F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, Vol 3., Pyrometallurgy, 1 ed., CRC Press, Boca Raton (2009).

Caracterização por DRX do resíduo sólido de lixiviação do processo de sulfatação seletiva de minério de níquel laterítico brasileiro em forno rotatório

Bruna Malvar Castello Branco^{1*}, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro¹, Achilles Junqueira Bourdot Dutra¹, Iranildes Daniel dos Santos²

*bruna.malvar@poli.ufrj.br, bolsista de IC do ITV-Vale S.A

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

²Instituto Tecnológico Vale, Ouro Preto, MG

Resumo

Com a crescente demanda mundial de níquel e o esgotamento das fontes sulfetadas, tem-se a necessidade de novas rotas de beneficiamento e extração mineral para exploração dos depósitos de minérios lateríticos. A complexa composição mineralógica das lateritas inviabiliza a extração do níquel por meio de rotas já existentes. No presente trabalho, a sulfatação seletiva em forno rotatório foi empregada para a extração de níquel, foram investigadas duas temperaturas de tratamento térmico para a etapa pirometalúrgica da rota: 700°C e 740°C. O resíduo sólido foi caracterizado por difração de raios-X e a quantificação das fases presentes foi efetuada pelo método de Rietveld. As principais fases minerais identificadas foram quartzo, hematita, goethita, maghemita, talco e clorita; esta foi a principal fase carreadora de níquel do resíduo sólido.

Palavras-chave: níquel, minério laterítico, sulfatação seletiva, resíduos sólidos, difração de raios-X.

Introdução

Os sulfetos magmáticos e os minérios lateríticos são fontes para a produção industrial de níquel [1]. Recentemente, os minérios sulfetados, fonte primária, tem se esgotado, promovendo crescente produção de níquel a partir das lateritas [2].

O níquel laterítico é formado a partir de intenso intemperismo de rochas ultramáficas cenozoicas [3]. Devido a sua complexidade mineralógica, seu processamento exige grandes custos de operação e de investimento inicial quando usadas rotas convencionais [4]. Assim, é preciso uma nova rota com menos custos que as rotas existentes. A sulfatação seletiva é uma rota capaz de extrair o níquel, independente da composição da laterita.

Neste trabalho, foram quantificadas as principais fases minerais dos resíduos sólidos de lixiviação obtidos na sulfatação seletiva de minério laterítico brasileiro, com uso de forno rotatório na etapa pirometalúrgica.

Materiais e métodos

A rota iniciou com a sulfatação de 50 g de amostra com a adição de 10% (m/m) de água bidestilada e 50% (m/m) de ácido sulfúrico. A mistura foi, então, submetida a um pré-tratamento térmico, em forno rotatório parado, durante 1 hora, a 265 °C. Em seguida, realizou-se um tratamento térmico por 20 min a 700°C ou 740°C sem remover a amostra do forno. A vazão de N₂ foi de 1 L/min. Depois, 10 g de amostra foram submetidos à lixiviação aquosa com

relação sólido-líquido de 12,5% (m/m) a 60°C por 30 min. Enfim, a mistura foi filtrada sob vácuo e os resíduos foram lavados com água destilada.

As difrações de raios-X foram feitas no equipamento Bruker-D4 Endeavor, com as seguintes condições operacionais: radiação Co K α , $\lambda = 0,179021$ nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA, velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 105° (2 θ), com detector sensível à posição LynxEye. A quantificação das fases minerais por refinamento de Rietveld foi realizada com o software Diffrac.Topas 5.0 da Bruker-AXS.

Resultados e discussão

As fases minerais encontradas no resíduo de lixiviação foram quartzo, hematita, talco, clorita, maghemita e goethita. A Figura 1 apresenta os teores das fases minerais por amostra analisada.

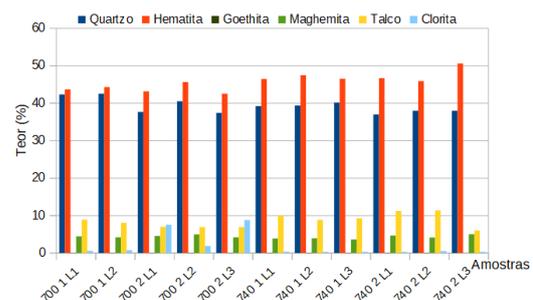


Figura 1 - Teores das fases minerais por amostra.

A rota foi realizada duas vezes para cada temperatura, com triplicatas da etapa de lixiviação, exceto na primeira sulfatação para 700°C onde foi feita duplicata.

Pela Figura 1 é possível notar que o teor de clorita no resíduo sólido é menor para temperatura de 740°C, praticamente desaparecendo. A faixa de decomposição da clorita é de 594°C a 920°C [5]. Devido à difração de raios-x, ao refinamento de Rietveld e à análise química por dispersão de energia realizados na amostra original, concluiu-se que as principais fases carreadoras de níquel são a clorita e a goethita, com 73.6% e 19.4% do níquel presente na amostra, respectivamente.

A quantidade de goethita encontrada nos resíduos de lixiviação das amostras foi desprezível. O quartzo apresenta teores altos em ambas as temperaturas, pois é refratário e apresenta atividade unitária durante todas as etapas do processo. O talco apresenta maiores teores para a temperatura de 740°C pois, além de não ser reativo, ele pode ser formado a partir da decomposição de silicatos como clorita e lizardita, seguida da recristalização do SiO₂.

Para a hematita pode-se concluir que seu teor aumenta em função da decomposição de sulfatos, silicatos e hidróxidos de ferro. A quantidade de magnetita é menor para 740°C por ação da atmosfera levemente oxidante do forno, permitindo sua oxidação para a hematita.

Os difratogramas dos resíduos de lixiviação medido e o calculado pelo refinamento de Rietveld, e a diferença entre os dois para a amostra "740 2 L3" podem ser vistos na Figura 2. Os resultados obtidos para as outras amostras foram semelhantes ao apresentado abaixo.

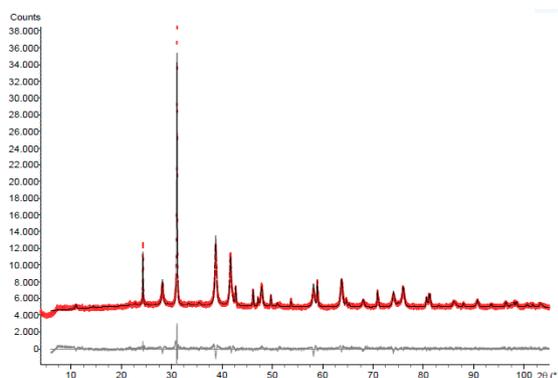


Figura 2 - Difratogramas dos resíduos de lixiviação medido (vermelho) e calculado (preto), e a diferença entre os dois (cinza) para a amostra "740 2 L3".

Os parâmetros matemáticos Rwp (weighted profile residual) e χ (goodness-of-fit) que indicam a qualidade do refinamento variam, respectivamente, de 2,58 a 3,38 % e de 1,9 a 2.51, indicando um bom refinamento. A visualização gráfica corrobora essa conclusão, visto que as curvas medida e calculada são coincidentes e a curva diferença tem pouca variação.

A Tabela 1 apresenta a recuperação média de níquel para cada sulfatação. A recuperação média é a média aritmética das recuperações obtidas nas etapas de lixiviação de cada teste.

Tabela 1 - Recuperação média de níquel para cada sulfatação realizada.

Sulfatação	700 1	700 2	740 1	740 2
Recup.(%)	80,12	77,11	80,12	79,17

Conclusões

A caracterização do resíduo é extremamente relevante para a sulfatação seletiva, visto que ela possibilita identificar em quais fases minerais do resíduo o níquel não-recuperado se encontra, permitindo aprimorar-se a rota.

As principais fases identificadas no resíduo sólido de lixiviação foram quartzo, hematita, goethita, maghemita, talco e clorita. Foi identificado no resíduo sólido de lixiviação que a clorita é a principal fase carreadora de níquel.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, ao CETEM e ao ITV-Vale.

Referências

- [1] A. Oxley, N.A. Barcza, *Miner. Eng.*, **54**, 2 (2013)
- [2] P. Meshram et al, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **40**, 157 (2019)
- [3] H. Silva e F. C. Braga, *Estudos Geológicos* **30**, 79 (2020).
- [4] A. Oxley et. al, *Miner. Eng.*, 88, 53 (2016).
- [5] M. Fildvari, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Geological Institute of Hungary, (2011).

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

Simulação computacional termodinâmica para a previsão de fases em ligas Zr-Nb-Mn

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer^{1*}, Bernardo Pompermayer Eduardo¹, Rafaella Martins Ribeiro¹

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

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

Resumo

As ligas de zircônio são amplamente utilizadas na indústria nuclear. Para aumentar a vida útil de componentes de reatores nucleares é necessário o desenvolvimento de ligas. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de Mn em ligas à base de Zr-Nb através da termodinâmica computacional e da metodologia CALPHAD, com auxílio do *software* Thermo-Calc. A análise das fases presentes em diferentes temperaturas de interesse permitiu identificar que a adição de Mn está diretamente associada ao aparecimento de uma fase de Laves deletéria e que a adição de Nb não altera a quantidade dessa fase. O conjunto de resultados permitiu indicar quatro novas ligas para posterior análise experimental.

Palavras-chave: ligas à base de Zr-Nb, fase de Laves, termodinâmica computacional, reatores nucleares.

Introdução

A vareta combustível é o componente fundamental do reator nuclear PWR. Geralmente é fabricada em ligas de zircônio, devido à baixa absorção de nêutrons, boa resistência à corrosão em ambiente aquoso e boas propriedades mecânicas nas temperaturas de operação do reator [1].

A absorção de hidrogênio leva à degradação e, conseqüentemente, à diminuição da vida útil das ligas de zircônio em aplicações nucleares, pois está associada à formação de hidretos responsáveis pela fragilização e diminuição da tenacidade à fratura desses materiais [1]. Estudos indicam que a adição de Mn em ligas à base de Zr-Nb pode aumentar a fração volumétrica de precipitados, aumentando a resistência à corrosão e a solubilidade do hidrogênio, reduzindo assim a quantidade de hidretos [2].

Portanto, é necessário o desenvolvimento de ligas capazes de aumentar o tempo de operação dos componentes em reatores nucleares. A termodinâmica computacional e a metodologia CALPHAD fornecem uma abordagem mais rápida e menos custosa para a identificação de ligas promissoras para se realizar uma posterior análise experimental [3].

Materiais e métodos

O presente estudo tem por objetivo avaliar novas composições de ligas Zr-Nb com adição de Mn. As composições foram determinadas baseadas no histórico de desenvolvimento das ligas Zr-Nb, nas quais a adição de Mn é limitada a valores abaixo de 0,5%p [4]. As ligas propostas para análise possuem composição Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn, onde x =

0,1; 0,2; 0,3 e 0,4. Os requisitos para as ligas são: Mn em solução sólida, presença de precipitados de (Zr-Nb)- β e matriz de Zr- α . É necessário que a adição de Mn não provoque a precipitação de fases deletérias.

A simulação computacional foi utilizada para obtenção de diagramas binários, isotermas ternárias, isopletas, curvas de resfriamento e tabelas com dados sobre a distribuição de elementos e de fases em temperaturas de interesse, todos obtidos através da metodologia CALPHAD. O software utilizado foi o Thermo-Calc, versão 2018b, com auxílio do banco de dados TCNI8 (versão 8.1).

Resultados e discussão

Isopletas foram geradas para identificar o comportamento da adição de Mn em detrimento do Zr, o que permitiu identificar que haverá formação da fase de Laves Mn₂Zr em todas as composições analisadas e que há uma relação direta entre esta fase e a adição de Mn. A fase de Laves possui elevada interação com o hidrogênio [5] e, portanto, possui efeito deletério associado à formação de hidretos nas ligas de zircônio. A Figura 1 apresenta a isopleta gerada para as ligas com 1% de Nb. A isopleta gerada para as ligas com 2,5% de Nb possui comportamento semelhante.

A partir das curvas de resfriamento geradas, pode-se observar que o aumento no teor de Mn provoca um aumento no percentual da fase de Laves e pequenas variações nas temperaturas de transformação. A Figura 2 apresenta o percentual das fases para as ligas com 1% de Nb em diferentes temperaturas de interesse. É possível

observar que o aumento do teor de Mn diminui a quantidade da fase β , mas que a 650°C a adição de 0,1 e 0,2% Mn gera um aumento na quantidade dessa fase com relação à liga de referência. Visto que a presença dos precipitados da fase β aumenta a resistência à corrosão das ligas de Zr-Nb [6], uma maior quantidade dessa fase é benéfica para a performance do material em operação.

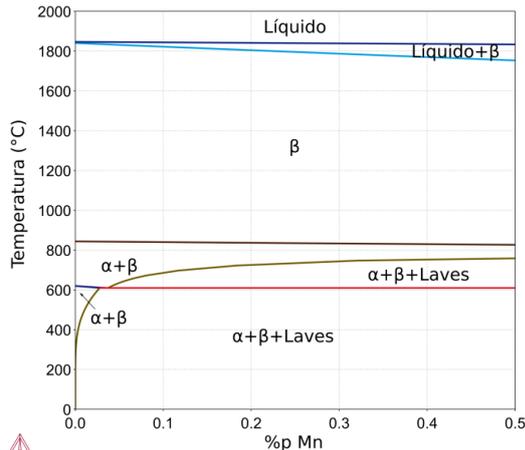


Figura 1: Isopleta Zr-1Nb-Mn.

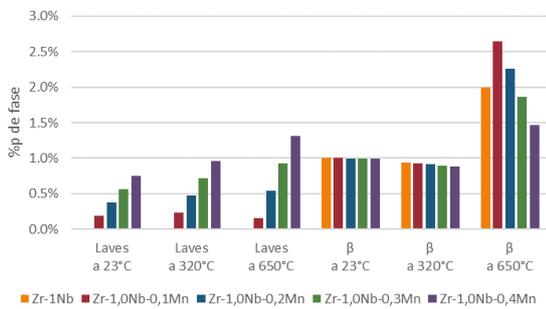


Figura 2: Percentual das fases de Laves e β nas ligas Zr-1Nb-xMn.

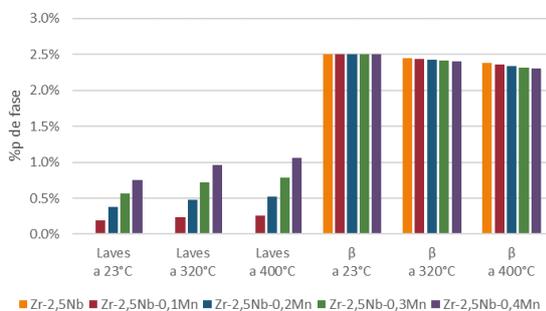


Figura 3: Percentual das fases de Laves e β nas ligas Zr-2,5Nb-xMn.

A Figura 3 apresenta o percentual das fases para as ligas com 2,5% de Nb em diferentes temperaturas de interesse. Nesse caso, a adição de

Mn não provocou um aumento na quantidade da fase β , no entanto é possível observar que, para um mesmo teor de Mn e mesma temperatura, a adição de Nb não provocou aumento na quantidade da fase de Laves.

Conclusões

A simulação termodinâmica indica a presença de uma fase de Laves deletéria para todas as ligas analisadas, o que está diretamente associado à adição de Mn.

A adição de Nb não alterou a quantidade da fase de Laves em 23 e 320°C. As ligas Zr-1Nb-0,1Mn e Zr-1Nb-0,2Mn possuem maior quantidade de precipitados de (Zr-Nb)- β a 650°C que a liga de referência.

Visto que o estudo de Pintor [2] indicou que a adição de Mn nas ligas Zr-(1-x)Nb-xMn (x = 0,1; 0,2 e 0,4) diminui a absorção de hidrogênio, pode-se inferir que, após o processamento, não houve a formação da fase de Laves. Como a adição de Nb não altera o comportamento da fase de Laves, a adição de Nb nas ligas testadas por Pintor [2] resultaria nas composições analisadas nesse trabalho. Portanto, é esperado que, após o processamento, não ocorra a precipitação da fase de Laves nas ligas analisadas.

Assim, devido à potencial diminuição da absorção de hidrogênio nas ligas Zr-Nb-Mn, as ligas mais promissoras para posterior análise experimental são as Zr-1Nb-0,4Mn e Zr-2,5Nb-0,4Mn. Além disso, as ligas Zr-1Nb-0,1Mn e Zr-1Nb-0,2Mn também devem ser analisadas experimentalmente devido ao potencial aumento da quantidade de precipitados de (Zr-Nb)- β .

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- [1] S. Banerjee, Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys, Pergamon (2007).
- [2] T. de B. Pintor, Interação do hidrogênio com a microestrutura da liga Zr-Nb-Mn para aplicação em reatores nucleares (2018).
- [3] Y. A. Chang et al., Prog. Mater. Sci., 49, 313 (2004).
- [4] Z. Duan et al., Nucl. Eng. Des., 316, 131 (2017).
- [5] T. B. Flanagan et al., J. Alloys Compd., 185, 339 (1992).
- [6] M. Ito et al., J. Alloys Compd., 446-447, 451 (2007).

Creep behavior of a modified HP-Nb stainless steel aged in service in a steam reformer furnace as a function of the microstructural evolution

Flávia da Cruz Gallo^{1*}, Fabio dos Santos Queiroz¹, Luiz Henrique de Almeida¹

**flacruz@metalmat.ufrj.br, bolsista de pós-doutorado da ANP PRH7*

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

Abstract

In the present work, creep behavior of a modified HP-Nb stainless steel was investigated through creep tests under different stress conditions at 950°C. The catalyst reformer tube assembly was removed from operation after 107,000 hours. Due to the characteristic temperature profile to which the tube's wall is usually subjected to in operation, samples were extracted from different heights and characterized in accordance with their in-service microstructural evolution state of aging. Creep specimens from the same wall positions were tested. Creep data, such as minimum strain rates (MSR) and Larson Miller parameters (LMP), were analyzed in respect to the state of aging, ultimately to assess tubes' remaining safe life. The results show that creep resistance systematically decreases for more advanced stages of aging.

Keywords: Modified HP-Nb stainless steels; Microstructural evolution; Creep; Remaining safe life; Larson Miller parameter.

Introduction

Modified HP-Nb heat resistant stainless steel is the current state-of-the-art material for industrial high temperature applications, especially at petrochemical facilities such as reformer furnaces for hydrogen production. A reformer furnace is composed of a set of catalyst tubes assembly (CTA) which operates for long periods (>100,000 hours) with an internal pressure between 1-5 MPa and temperatures up to 1000°C [1,2].

A typical microstructure of centrifugally cast HP-Nb steel comprehends a network of interdendritic primary Cr₂₃C₆ and NbC carbides in an austenitic matrix. Whereas the addition of Nb promotes a higher volume fraction of the more stable and refined NbC, in replacement of the Cr₂₃C₆, known to improve the material's creep properties [3]. In-service aging encompasses changes in the primary precipitates as well as the precipitation of secondary intradendritic carbides [4,5]. Temperatures above 900°C induce the transformation of primary NbC into G-phase (Ni₁₆Nb₆Si₇) [3]. Microstructural evolution during service impacts the mechanical behavior of the material, diminishing its remaining life [5,6].

Prediction of creep properties is of great importance but still very challenging for modified HP steels. Thus, in the present study, one in-service aged tube, with 0.92 wt% Nb, was removed from operation after 107,000 hours and characterized according to its microstructural evolution at different height positions along tube wall. The state of aging was determined by means of optical (OM), scanning electron (SEM)

and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Creep tests were performed at different levels of stress for the same temperature of operation, 950°C. Results show that the in-service maximum achieved temperature, translated into the microstructural state of aging, is a rather important parameter to determine the creep resistance and remaining life than the total in-service exposure time.

Materials and methods

One vertical catalyst tube used in a top-fired reformer furnace was studied after being removed from service after 107,000 hours in operation. Modified-HP steel nominal composition was 34Ni26Cr0.92Nb.

Samples' surfaces, oriented in cross-section of the tube wall, were taken from different heights of the tubes in order to classify the microstructure according to the states of aging criterion by using optical microscopy (OM), as seen in Fig.1. Further microstructural evolution characterization of the phases present, as a function of exposure temperature, was achieved by the use of scanning electron microscopy (SEM) analysis with backscattered electrons (BSE) compositional contrast and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Creep tests were performed in an electromechanical STM / MF-1000 model creep machine equipped with a radiation furnace, in regular atmosphere at 950°C and different stress levels (18-45 MPa).

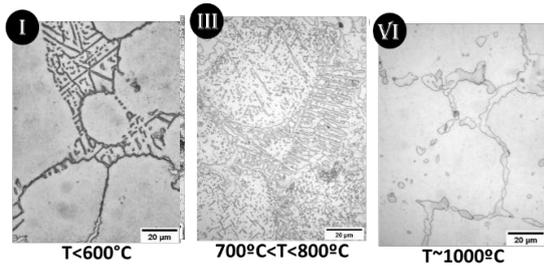


Figure 1 – Optical micrographs identifying the states of aging I, III and VI.

Results and discussion

The in-service temperature profile along the tubes' walls due to particularities of the industrial operation generates heterogeneous microstructural evolution. Whereas, aging is more pronounced in the regions exposed to higher temperatures. The microstructure in the state of aging I is similar to the as-cast condition. State of aging III is related to an intradendritic region with secondary carbides. The state of aging V usually presents interdendritic regions with partial transformation of NbC to G-phase, as well as the onset of secondary carbides dissolution and the presence of η-phase. SEM/BSE image of the interdendritic region characterized as a state of aging V, and its EDS maps and point spectra, are shown in Fig.2, showing G and η phases.

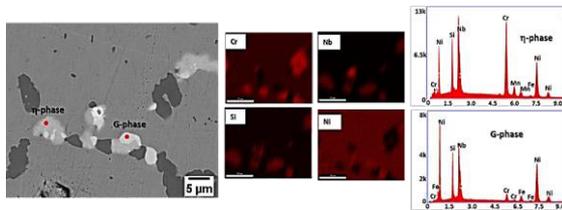


Figure 2 – SEM/BSE micrographs with EDS maps and spectra, showing G-phase and η-phase, characteristics of the states of aging V.

Creep data were analysed in terms of the sample's state of aging. It stands out that a clear relation between the creep behavior and the state of aging of the samples is present. It means that the creep behavior, and ultimately, the residual safe life of the material, is not simply a function of the years of in-service exposure as frequently claimed in the literature, but furthermore, it is a function of the temperature profile along the tube's wall. For the same stress, minimum strain rate (Fig.3-a) is higher, and rupture time (Fig.3-b) is lower the more advanced the microstructural state of aging is. The Larson Miller parameter (LMP) decreases as well, for state of aging V/VI (Fig.3-c). The LMP for samples in

the state of aging I and III are within the standard limits provided by the manufacturer.

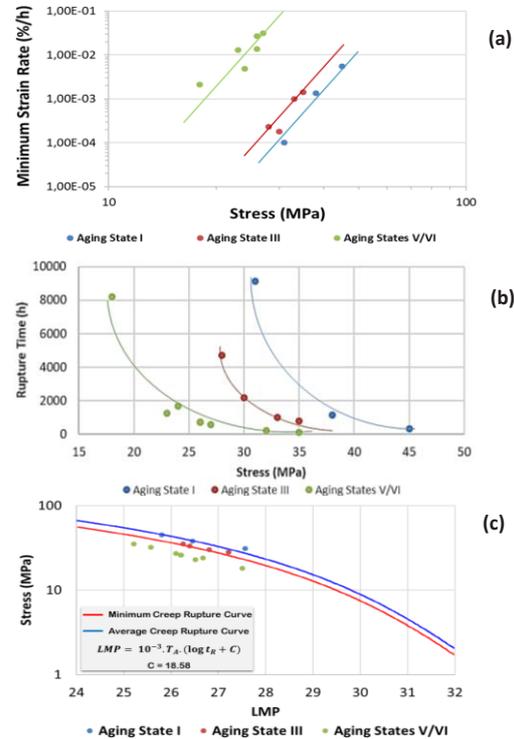


Figure 3 – (a) Minimum strain rate (%/h) versus stress (MPa), (b) Rupture time (h) versus Stress (MPa), (c) Stress (MPa) versus LMP, for the states of aging I (blue), III (red) and V/VI (green).

Conclusions

The results, translated into the LMP, show that creep resistance systematically decreases for more advanced microstructural state of aging. This work contributes to creep remaining safe life prediction, adjusting the standard LMP curves based on a new approach in regard to the states of aging.

Acknowledgements

The authors would like to thank PETROBRAS for providing the samples, ANP for the postdoctoral scholarship to Flavia Gallo and CNPq for financial support.

References

- [1] T. L. da Silveira e I. Le May, Arab. J. Sci. Eng., **31**, 99 (2006).
- [2] I. U. Perez et al., J. Fail. Anal. Prev., **13**, 779 (2013).
- [3] G. D. Barbela et al., U.S. Dep. Energy Off. Sci. Tech. Inf., **26**, (1991).
- [4] G. D. de Almeida Soares et al., Mater. Charact., **29**, 387 (1992).
- [5] G. N. Haidemenopoulos et al., Metals (Basel), **9**, 1 (2019).
- [6] K. G. Buchanan e M. V. Kral, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci., **43**, 1760 (2012).

Estudo Computacional do Processamento Termomecânico de Ligas de Zircônio para Aplicação Nuclear

Fillype lang Cotegipe^{1*}, Bernardo Pompermayer Eduardo¹, Rafaella Martins Ribeiro¹

*fillype.cotegipe@coppe.com.br

¹Laboratório de Propriedades Mecânicas. PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Ligas de zircônio são utilizadas na indústria nuclear devido à sua baixa absorção de nêutrons, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. As varetas combustíveis são componentes fundamentais de um reator nuclear e são fabricadas em ligas de zircônio, por meio de uma rota de processamento que envolve laminação a quente e a frio. Neste trabalho foi desenvolvido um modelo computacional de laminação, baseado em análise de elementos finitos, para a Zircaloy-4 com o auxílio do software DEFORM. Os resultados obtidos provaram que foi possível replicar o comportamento da Zircaloy-4, em laminação, com erro máximo de 8,5%.

Palavras-chave: Ligas de Zircônio, DEFORM, Elementos Finitos, Simulação Computacional.

Introdução

O processamento das varetas combustíveis está intimamente ligado ao seu desempenho em serviço. Dessa forma, o estudo de rotas de fabricação tem o objetivo de otimizar as propriedades desses componentes. Simulações computacionais são uma alternativa para replicar etapas do processamento de materiais. Neste estudo, foram desenvolvidas simulações de laminação de chapas de Zircaloy-4, no software DEFORM, a fim de replicar e prever o comportamento dessa liga em processamentos industriais. Previamente, foi construído um banco de dados capaz de descrever o comportamento plástico da liga. Em seguida, foi desenvolvido um modelo computacional de laminação para replicar a laminação a quente e a frio de chapas. Os resultados obtidos, em função da tensão efetiva e da espessura final da chapa, foram validados com base na literatura. Alguns pequenos desvios entre o resultado simulado e o esperado foram encontrados, entretanto, eles não invalidam os modelos desenvolvidos. Dessa forma, foram construídos modelos computacionais de laminação da Zircaloy-4 respaldados na congruência entre resultados obtidos via simulação e dados da literatura, que foi superior à 90%.

Materiais e métodos

O cadastro das propriedades mecânicas da Zircaloy-4 foi a primeira etapa desse trabalho e foram obtidos dos estudos [1,2]. Em seguida, foi desenvolvido um modelo de laminação no software DEFORM, constituído por dois rolos, mesa de laminação, uma chapa e um pusher, conforme a Figura 1. Ao todo, foram desenvolvidas quatro

simulações, duas a quente (LAM_QT_1 e LAM_QT_2) e duas a frio (LAM_F_1 e LAM_F_2). Os principais parâmetros inseridos em cada simulação, como taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$), velocidade angular (ω), grau de redução e distância entre rolos estão representados na Tabela 1.

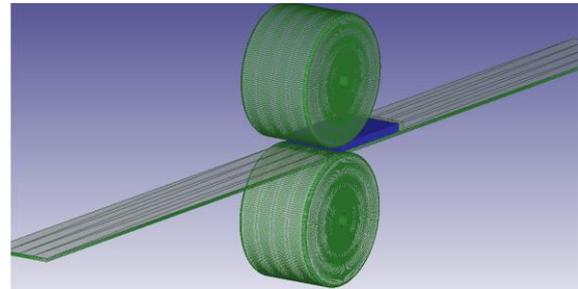


Figura 1- Disposição dos componentes da laminação.

Tabela 1 - Parâmetros de entrada das 4 simulações desenvolvidas.

Simulação	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	ω (rpm)	Redução (%)	Distância entre rolos (mm)
LAM_F_1	10 ⁻³	0,0642	10	10,84
LAM_F_2	10 ⁻²	0,0642	10	10,86
LAM_QT_1	10 ⁻³	0,075	10	5,41
LAM_QT_2	10 ⁻³	0,04039	20	8,18

Resultados e discussão

A partir das simulações foram obtidos dois parâmetros de saída: a espessura final e a tensão efetiva imposta na chapa durante a laminação. Para a LAM_F_1, foi obtida uma espessura média de

10,86 mm, igual ao valor esperado [3], conforme a Figura 2 (a). Pode-se observar ainda o perfil de tensão na chapa durante a laminação, foi obtida uma tensão efetiva máxima na superfície de 515 Mpa e era esperada [3] uma tensão de 525 Mpa. Esses resultados apontam uma congruência de 98% entre o modelo computacional e a literatura. Na simulação LAM_F_2, Figura 2 (b) foi obtida uma espessura média de 10,87 mm, entretanto o esperado era 10,86 mm [4]. Essa diferença foi atribuída ao retorno elástico que a chapa apresenta após laminação. Em relação a tensão efetiva máxima, o valor simulado foi de 706 MPa, apresentando uma congruência de 96% [4].

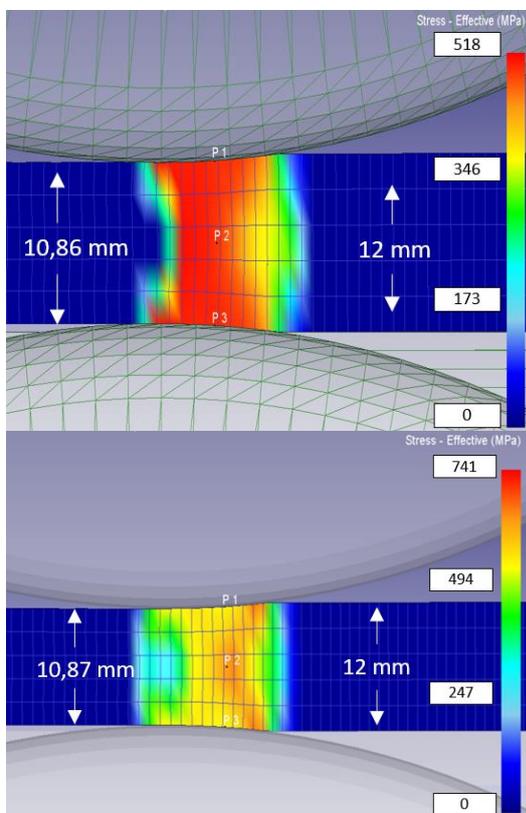


Figura 2 - Tensão efetiva: (a) LAM_F_1; (b) LAM_F_2.

Na simulação LAM_QT_1, Figura 3 (a), foi obtida uma espessura de 5,41 mm e a literatura registrou 5,43 mm [5]. Em relação à tensão efetiva máxima, era esperada um valor próxima de 350 Mpa [5] e foi obtido via simulação uma tensão de 320 MPa, o que resulta em uma congruência de 91,5 %. Já na LAM_QT_2, Figura 3 (b), a espessura média da chapa após a laminação foi de 8,15 mm, sendo menor do que o resultado esperado de 8,18 mm, conforme a literatura [6]. Em relação a tensão efetiva máxima, foi simulado um valor de 111 Mpa e comparando com o resultado esperado de 120 Mpa

[6], o valor simulado apresentou uma congruência de 92%.

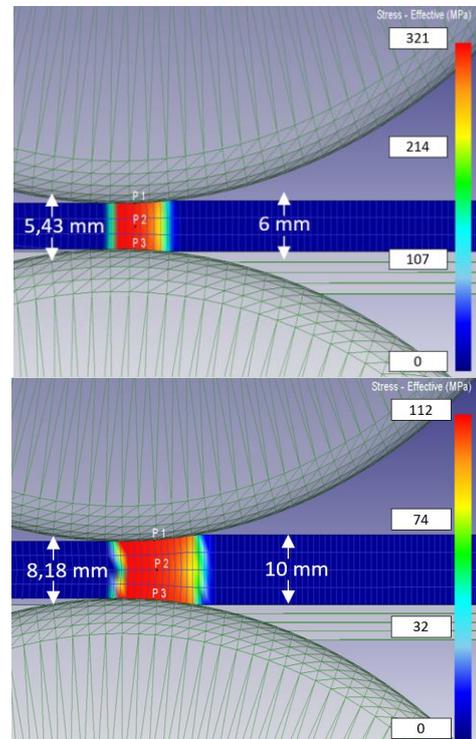


Figura 3 - Tensão efetiva: (a) LAM_QT_1; (b) LAM_QT_2.

Conclusões

É possível simular a laminação da Zircaloy-4, com o DEFORM, sob diferentes velocidades de laminação e temperatura, com elevado grau de confiabilidade, permitindo prever o comportamento do material em casos reais. Os resultados computacionais podem apresentar pequenos desvios dos valores reais, esses erros são inerentes ao processo de transladar condições experimentais para simulações computacionais. Para as simulações propostas nesse estudo, concluiu-se que o tamanho da malha do rolo e da chapa foi o principal responsável pelas diferenças entre os resultados experimentais e das simulações.

Referências

- [1] N. Kumar et al., J. Nucl. Mater., 504, 41 (2018).
- [2] K. Limbadri et al., Mater. Today Proc., 5, 3793 (2018).
- [3] S. Deng et al., Int. J. Solids Struct., 213, 63 (2021).
- [4] C. Liu et al., Mater. Sci. Eng. A, 719, 147 (2018).
- [5] G. Bharat Reddy et al., Mater. Sci. Eng. A, 734, 210 (2018).
- [6] C. Evans et al., J. Nucl. Mater., 424, 123 (2012).

Determinação semi-automática da microdureza Vickers por processamento de imagens

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer^{1*}, Hendrick Villela Carrijo², Augusto Veríssimo Passos²,
Leonardo Sales Araújo¹, João da Cruz Payão Filho²

*yurifleischhauer@poli.ufrj.br

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

²Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O ensaio de microdureza Vickers é comumente utilizado para analisar propriedades mecânicas em materiais soldados. No entanto, devido ao elevado número de indentações, a determinação manual se torna um processo custoso devido ao tempo demandado. Nesse contexto, o processamento de imagens pode ser utilizado para desenvolver métodos automáticos e/ou semi-automáticos. Assim, o objetivo desse trabalho é determinar as medidas de microdureza através de segmentação de imagens. Foi realizado um tratamento estatístico da influência de diferentes parâmetros na precisão e no tempo. Ao final do trabalho foi possível obter erros menores que 12% em 99% das medidas e redução de mais de 90% do tempo de análise.

Palavras-chave: processamento de imagens, microdureza Vickers.

Introdução

Devido à complexa microestrutura gerada e em aplicações que envolvem soldagem e manufatura aditiva, testes de microdureza são utilizados para checar, entre outras, a homogeneidade das propriedades mecânicas ao longo de toda região soldada. Devido à grande quantidade de indentações geradas, faz-se necessário a concepção de um processo automático e/ou semi-automático para diminuir o tempo de análise. Assim, técnicas de processamento de imagens podem ser utilizadas para tal finalidade [1,2].

Materiais e métodos

As imagens utilizadas no presente estudo são provenientes de indentações realizadas em cordões de solda depositados por manufatura aditiva a arame a arco (do inglês, WAAM) utilizando o arame ER90S-B3 (aço baixo carbono). Para realizar o processamento das imagens e determinar as medidas de dureza, foi utilizado o *software* Octave. O processo foi dividido em três etapas: corte das imagens originais, seleção dos pontos de análise e processamento para determinação da dureza. Foi utilizada a função *magicwand2* [3] para realizar um crescimento de região [4] a partir dos pontos selecionados utilizando a cor dos pixels como critério, com uma determinada tolerância. Essa função utiliza como entrada uma imagem em RGB e retorna uma imagem binarizada, com a região de interesse segmentada. Em seguida foi realizada a operação morfológica de fechamento [4]: dilatação seguida de erosão. Finalmente, para se obter uma aproximação das medidas das diagonais da

indentação, foi utilizada a função *regionprops* e a opção *boundingbox*.

A microdureza Vickers foi obtida a partir da Equação 1:

$$HV = 1854,4 * \frac{P}{\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2} \quad (1)$$

Onde d_1 e d_2 são as diagonais da indentação em μm e P é a carga em g. No presente trabalho o valor de P foi de 1000 g.

A fim de aumentar a precisão da medida final, para cada imagem foram realizadas cinco medidas, cada uma com os pontos de análise originais transladados por uma distância equivalente a cinco pixels. Além disso, seguindo os preceitos da norma ISO 6507-1:2005 [5], se a diferença entre o tamanho das diagonais obtidas fosse maior que 5%, a medida seria desconsiderada. Assim, para cada imagem foram obtidas, no máximo, cinco medidas de dureza e a média destas foi utilizada como resultado final. Tal resultado foi, em seguida, comparado com a dureza medida pela maneira convencional a fim de se avaliar a precisão obtida. A influência da tolerância utilizada como critério na função *magicwand2* [3], do número de iterações e do tamanho do elemento estruturante na precisão e no tempo de análise foi analisada estatisticamente.

Resultados e discussão

O corte das imagens originais foi realizado para diminuir o esforço computacional e forçar que a indentação ficasse no centro da nova imagem. Essa primeira etapa do método é a única que demanda interação humana. Foram necessários

cerca de 5 minutos para cortar as 125 imagens. A Figura 1a apresenta um exemplo de imagem cortada, o ponto vermelho central é o ponto determinado manualmente pelo usuário, o que permite estabelecer um sistema de coordenadas determinado por um tamanho pré-estabelecido. No caso da Figura 1a esse tamanho foi determinado em 410 pixels. Ainda, é possível perceber que a indentação possui imperfeições devido à falta de preparação da superfície da amostra e que também há presença de sombreamento em parte da indentação. Tais fatores dificultaram a obtenção de valores mais precisos através do método proposto.

A segunda etapa do método utiliza o sistema de coordenadas as imagens gerados na primeira etapa para determinar pontos dentro da indentação os quais serão utilizados na última etapa para realizar o crescimento de região. Um exemplo de configuração de pontos pode ser visto na Figura 1b.

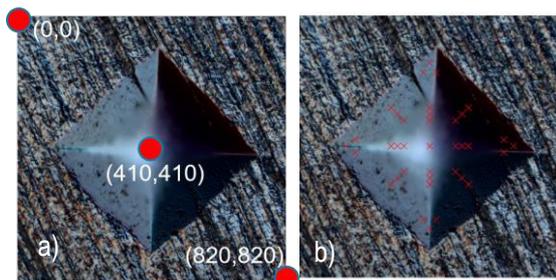


Figura 1 – a) Exemplo de imagem cortada. Pontos vermelhos indicam pontos de interesse no sistema de coordenadas gerado. b) Exemplo de configuração de pontos.

Na última etapa do método, os pontos determinados na segunda etapa são utilizados como input na função *magicwand2* [3]. A avaliação de diferentes valores de tolerância permitiu identificar que, quanto maior esse valor, maior o erro da medida e que essa variável não possui forte impacto no tempo de análise. Foi identificado um valor ótimo de tolerância capaz de obter erros menores que 8% em 91%, e menores que 12% em 99% das medidas. Aumentar o número de iterações não resultou em melhorias na precisão e aumentou significativamente o tempo de análise. Assim, os testes foram realizados com apenas uma iteração. Além disso, diferentes tamanhos de elemento estruturante (em forma de diamante) foram testados e foi escolhido o menor tamanho possível, visto que resulta em maior precisão sem grandes alterações no tempo.

A Figura 2 apresenta um exemplo de imagem binarizada obtida ao final do processamento, bem como um exemplo esquemático da utilização do bounding box para aproximação do tamanho das diagonais.

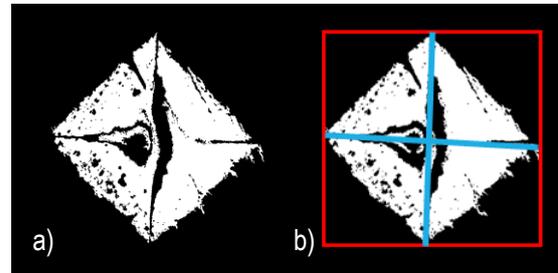


Figura 2 - a) Exemplo de imagem binária gerada contendo apenas a área de interesse. b) exemplo esquemático da utilização do *bounding box*.

O tempo médio de análise para um conjunto de 125 imagens foi de cerca de 30 minutos, porém sem a necessidade de interferência do usuário. Foi possível reduzir o tempo total em mais de 90%. O valor ótimo para o critério de tolerância depende fortemente da qualidade da imagem obtida e, portanto, cada conjunto de imagens possui um valor ótimo. Ainda, o tempo de análise é proporcional à quantidade de imagens e depende da capacidade computacional do equipamento utilizado.

Conclusões

O método proposto foi capaz de determinar as medidas de dureza de maneira semi-automática, com erros menores que 12% em 99% das medidas e redução de mais de 90% do tempo de análise.

Agradecimentos

Agradecemos à equipe do Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem pela obtenção das indentações.

Referências

- [1] T. Sugimoto, IEEE Trans. Ind. Electron., 44, 696 (1997).
- [2] S. M. Domínguez-Nicolas et al., Meas. Sci. Technol., 32, 015407 (2021).
- [3] Y. Tal, magicwand2 - File Exchange - MATLAB Central. <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6034-magicwand2>. (Acessado: 11 ago. 2022).
- [4] R. C. Gonzalez et al., Digital image processing using MATLAB, (2020).
- [5] ISO, ISO - ISO 6507-1:2005 - Metallic materials — Vickers hardness test — Part 1: Test method.

Comportamento em fluência da superliga de Ni Inconel® 718 na condição superenvelhecida

Gabriel Alvarenga Lavrado*¹, Luiz Henrique de Almeida¹, Flávia da Cruz Gallo¹

*gabriel.lavrado@poli.ufrj.br, bolsista de IC CNPq PIBIC

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

Resumo

A superliga Inconel® 718 mantém boas propriedades mecânicas em altas temperaturas. No entanto, a liga não possui aplicação a partir de 650°C pela possibilidade de ocorrência de fratura intergranular assistida por oxidação. Em faixas de temperaturas próximas também ocorre o fenômeno de envelhecimento dinâmico, em que ocorre a precipitação de fase δ . Assim, a amostra utilizada passou por superenvelhecimento, maximizando a formação de δ . Através dos ensaios de fluência, foi possível analisar a superfície de fratura por MEV, em que foi evidenciado o aspecto dúctil, exceto nas bordas dos corpos de prova, onde o aspecto era predominantemente frágil. Após preparo, foram analisadas as trincas secundárias, sendo elas intergranulares e ao longo de precipitados aciculares δ , evidenciando que a precipitação de δ compromete a vida útil do material em fluência.

Palavras-chave: Inconel 718, fluência, fratura, trincas secundárias.

Introdução

A liga de níquel Inconel® 718 é a superliga comercial mais produzida [1], possuindo um amplo leque de utilidades nas indústrias aeroespacial, petroquímica, nuclear e outros ambientes agressivos pelas suas propriedades de alta resistência mecânica e resistência à oxidação até 650°C [2]. O fenômeno conhecido como “*oxidation assisted intergranular cracking*”, ou OAIC, ocorre entre 650°C e 850°C [1–3], ocorrendo mesmo em ambiente a vácuo, mas com taxa de crescimento de trincas reduzida [4]. Alguns estudos mostraram que a segregação de nióbio para a superfície e para os contornos de grão tornam o material susceptível à oxidação [3].

Outro fenômeno que ocorre em faixas de temperaturas semelhantes é o “*Dynamic Strain Aging*” (DSA), ocorrendo quando a deformação à taxa constante de uma liga em solução sólida ocasiona perda de ductilidade e pico de resistência mecânica [1,3].

Materiais e métodos

O Material utilizado foi fabricado e fornecido pela Villares Metals, tendo sido recebida na forma de eletrodos oriundos de lingotes fundidos em dupla etapa, nos fornos VIM e VAR, que foram homogeneizados, e os eletrodos então submetidos a refusão, produzidos novos lingotes. As barras foram então cortadas por eletroerosão, para que a usinagem fosse feita formando os corpos de prova, que foram então solubilizados a 1050°C por 1h, encapsulados em quartzo para impedir a oxidação. As amostras então foram superenvelhecidas a 950°C por 32h.

Foram realizados ensaios de tração a quente (700°C) a um vácuo de 8.10^{-2} mbar com taxa de deformação da ordem de 10^{-5} s⁻¹ para determinar o limite de escoamento (L.E.) de 476,72 MPa, tendo esse resultado sido obtido antes do presente projeto. Foram então realizados dois ensaios de fluência, ambos a 700°C. A tensão constante foi determinada em função do limite de escoamento obtido no ensaio de tração na mesma temperatura. De modo que, uma amostra foi submetida a uma tensão equivalente a 95% do L.E. e outra a 80%, sendo os ensaios realizados até ocorrer fratura por fluência. Em seguida suas superfícies de fratura foram caracterizadas em MEV utilizando um detector SE, para contraste de topografia. Após preparo envolvendo corte longitudinal, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico, a amostra ficou pronta para a caracterização de trincas secundárias, também no MEV, mas com detector BSE, para obtenção de contraste por composição. Também foi realizado uma caracterização por EDS nas regiões de trincas secundárias.

Resultados e discussão

Durante o ensaio de fluência, o corpo de prova E17 submetido a 95% do L.E. rompeu em 76,6h tendo sofrido 16% de deformação. Já o corpo de prova E18 submetido a 80% do L.E. rompeu em 245h e deformou 10%. As Figuras 1 e 2 revelam as fractografias realizadas do corpo de prova E17 e E18 respectivamente, e é possível notar que apesar do interior da superfície de fratura possuir característica dúctil com deformação plástica, há um aspecto mais frágil próximo das bordas, região onde o efeito da propagação de trincas se pronuncia.

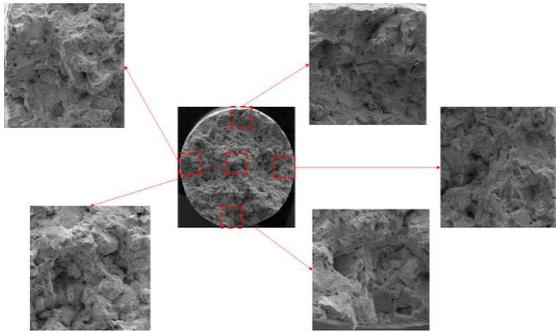


Figura 1: Fractografia do corpo de prova E17.

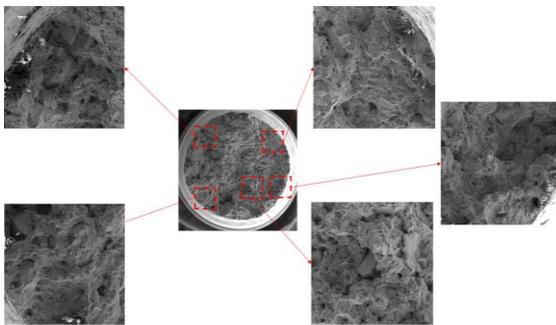


Figura 2: Fractografia do corpo de prova E18.

As Figuras 3 e 4 mostram as trincas secundárias das amostras estudadas e observa-se que ocorreram ao longo dos contornos de grão e também através da decoesão entre matriz e precipitados aciculares de fase δ . A precipitação de fase δ está associada à perda de dureza e de resistência do material [5] e os precipitados aciculares nos contornos de grão promovem a concentração de tensão/deformação nos contornos, causando danos de deformação, perda de ductilidade e vida útil [6]. Não foi possível notar a presença de óxidos fragilizantes, apesar de o oxigênio estar claramente presente nas trincas.

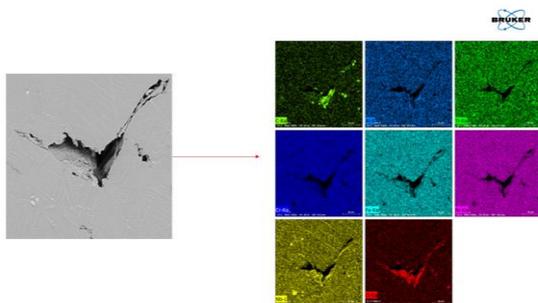


Figura 3: Trinca secundária em E17 e seu EDS.

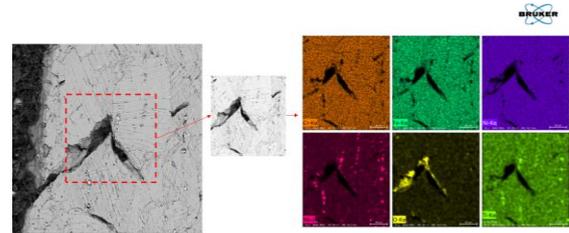


Figura 4: Trinca secundária em E18 e seu EDS.

Conclusões

O resultado dos ensaios de fluência e da caracterização da superfície de fratura evidenciou um aspecto majoritariamente dúctil da fratura por fluência, com regiões próximas da superfície do corpo de prova apresentando o aspecto frágil.

A elevada fração volumétrica de fase δ precipitada no material superenvelhecido compromete a vida útil do material.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo, aos meus pais pelo apoio, aos meus orientadores Luiz Henrique de Almeida e Flávia da Cruz Gallo pela grande ajuda e contribuição ao projeto, aos técnicos Oswaldo e Marcos Vinícius, indispensáveis para o prosseguimento do projeto e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] A. de Vasconcelos Varela, OXIDATION ASSISTED INTERGRANULAR CRACKING PHENOMENON ON 718 NICKEL SUPERALLOYS, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).
- [2] F. da Cruz Gallo et al., Mater. Sci. Eng. A, **825**, 141922 (2021).
- [3] T. Sugahara et al., Mater. Res., **25**, (2022).
- [4] P. Valerio et al., Scr. Metall. Mater., **30**, 1269 (1994).
- [5] S. R. Singh et al., J. Manuf. Process., **82**, 374 (2022).
- [6] S. Zhang et al., Compos. Part B Eng., **224**, 109202 (2021).

Caracterização mecânica de uma nova liga β Ti-24Nb-5Mo-7Zr para aplicação biomédica

Mateus Pinto Rezende^{1*}, Flávia da Cruz Gallo¹, Luiz Henrique de Almeida¹

*mateus.rezende@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq

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

Resumo

As ligas Ti-Nb-Mo-Zr apresentam boa biocompatibilidade, elementos de liga não nocivos à saúde e possuem um baixo módulo de elasticidade, prevenindo o efeito do stress shielding, assim, são cogitados para substituir a atual liga Ti-6Al-4V em implantes biomédicos. A nova liga de titânio β metaestável β -Ti-24Nb-5Mo-7Zr apresentou elevada resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, devido a sua matriz de fase β com precipitados da fase martensítica α'' . Foi realizada a avaliação de diferentes tratamentos termomecânicos, na condição de laminada a 90%, laminada e envelhecida a 400°C por 2 horas e laminada e recozida a 950°C por 1 hora. Foi feito o ensaio de tração e caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. A liga manteve boa ductibilidade, com módulo menor que o da liga Ti-6Al-4V, sendo uma potencial substituta.

Palavras-chave: Titânio, liga biomédica, módulo de elasticidade.

Introdução

Com o aumento da qualidade e da expectativa de vida no Brasil para 79 anos, alguns dos materiais biomédicos não apresentam tempo de vida útil adequado. Como a liga de titânio Ti-6Al-4V, que tem sido muito utilizada em implantes, mas que, com o tempo, pode liberar átomos de metais (alumínio e vanádio) no corpo que são capazes de causar efeitos toxicológico, além de possuir um alto módulo de elasticidade, gerando o *stress shielding phenomenon*, uma redução da densidade óssea. o [1].

A liga de titânio beta metaestável β -Ti-24Nb-5Mo-7Zr, com precipitações da fase α'' geradas por meio de laminação, vem apresentando bons resultados, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, pois combina boas características de ambas as fases, as quais são necessárias para o material ser biocompatível e funcional [2,3]. Por este fato, foi efetuada uma avaliação de como os diferentes tratamentos térmicos afetam as propriedades mecânicas e microestruturais.

Materiais e métodos

A liga estudada, de composição Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr, foi desenvolvida na COPPE/UFRJ anteriormente ao presente trabalho [3]. A composição química, processamento termomecânico e o grau de redução da laminação a frio foram escolhidos com base em estudos anteriores para obter a liga com um menor módulo de Young, mantendo sua dureza [3,4,5].

Após a produção da liga no forno de fusão a vácuo (VAR), o material passou por um processo de

homogeneização a 1000°C por 24 horas e têmpera em solução salina gelada, seguido de laminação a frio com redução de 90% da espessura. Após a laminação, foram separados 3 grupos: o primeiro não sofreu outros tratamentos, o segundo foi envelhecido a 400°C por 2 horas, seguido de têmpera em água gelada e o último recozido a 950°C por 1 hora. Podemos ver melhor essa relação na Tabela 1.

Tabela 1 – Tratamentos realizados em cada grupo.

Condição	Grupo
Laminado 90%	A
Laminado 90% e envelhecido	B
Laminado 90% e recozido	C

Após os tratamentos, foram realizados ensaios de ultrassom para determinar o módulo de elasticidade para cada condição e corrigir a curva do ensaio de tração que foi realizado em dois corpos de prova de cada grupo, em temperatura ambiente e com uma taxa de deformação de $10^{-4}s^{-1}$. A partir das curvas de tração, foram determinadas as propriedades mecânicas do material, como o limite de resistência, limite de escoamento e sua ductibilidade

Após ensaios de tração, foram realizadas análises de fractografia nas superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos, com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e detectores de elétrons secundários para contraste de topografia.

Resultados e discussão

Os dados obtidos por meio do ensaio de tração estão apresentados na Tabela 2 abaixo, o limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e o módulo de elasticidade (E). O material laminado e recozido apresenta o maior valor para o limite de escoamento e um valor menor para o limite de resistência quando comparado com as condições A e B. Isso pode ser explicado pelo fato de que ao laminar a peça estamos gerando nela uma certa deformação que causa uma transformação de fase da liga que antes continha apenas fase beta e agora contém uma morfologia característica da transformação martensítica α'' , o que já foi visto em outros trabalhos com ligas de titânio com concentração similar de nióbio [6]. O recozimento nas peças laminadas, eliminou os precipitados de segunda fase, e assim apresentou apenas a fase beta, mudando suas características mecânicas observadas durante o ensaio de tração do grupo C, essa recristalização já foi vista anteriormente em outros trabalhos [3].

Tabela 2 – Propriedades mecânicas

Condição	Corpo de prova	LE [MPa]	LR [MPa]	E [MPa]
A	1	255	952	38,3
	2	307	1008	
B	3	280	1113	31,4
	4	269	1156	
C	5	603	703	58,7
	6	585	702	
Osso cortical [7]	-	80	130	17

Durante a análise de fratura dos corpos de prova, foi possível observar que as 3 condições apresentaram o mesmo tipo de fratura, dúctil-transgranular. Além disso, não foi observado nenhum ponto de concentrador de tensão ou região com fratura fratura frágil predominante. Podemos observar na Figura 1, os dimples, vazios gerados pela decoesão da matéria, que são característicos da fratura dúctil.

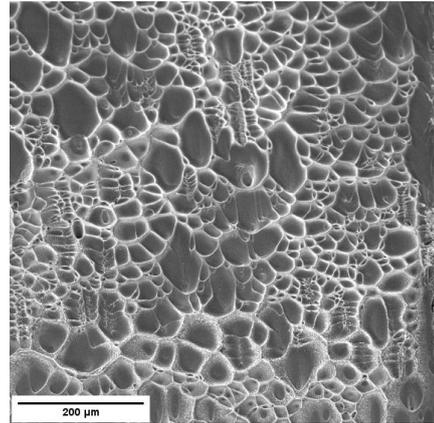


Figura 1 – Imagem do CP1 ampliado.

Conclusões

Com os resultados obtidos no ensaio de tração, podemos concluir que a liga de titânio na condição A e B, apresentaram um limite de escoamento mais baixo, porém um limite de ruptura maior, menor ductibilidade e menor módulo de elasticidade quando comparadas às ligas que foram recozidas. Para a aplicação esperada, as condições A e B apresentaram um melhor resultado, essa diferença das propriedades ocorre devido processo de recristalização, eliminando os precipitados da fase α'' . Com base nos dados da fractografia vemos que a liga de titânio β -Ti-24Nb-5Mo-7Zr, laminada e recozida ou envelhecida ou somente laminada, apresentando somente β ou então fase martensítica α'' na matriz β , continuam sendo dúcteis [3,6].

Agradecimentos

Agradeço a ajuda dos meus orientadores, Dsc. Flávia Gallo e Dsc. Luiz Henrique de Almeida, por todo apoio e conhecimento compartilhado e também ao CNPQ pela possibilitação financeira desse feito.

Referências

- [1] M. Geetha et al., *Progress in Materials Science*, 54, 397 (2009).
- [2] P. S. Nnamchi et al., *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 60, 68 (2016).
- [3] A. R. V. Nunes et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 820, 150378 (2020).
- [4] S.B. Gabriel., *Processamento e caracterização de ligas Ti-Mo-Nb para aplicações biomédicas*, Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, (2008).
- [5] M. Abdel-Hady et al., *Mater. Sci. Eng. A.*, 1, 167 (2008).
- [6] L. Fanton et al., *Adv. Eng. Mater.*, 19, 27 (2017).
- [7] N. Özkaya e M. Nordin, *Fundamentals of Biomechanics*, 2 ed., Springer, New York, (1999).

Caracterização da microestrutura de um aço inoxidável HP (Nb) por mapeamento de composição química de fases

Marcos Vinícius da Silva Rocha^{1*}, Fábio dos Santos Queiroz², Luiz Henrique de Almeida²

*marcosrocha@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC

¹Núcleo Multiusuário de Microscopia, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, +55 (21) 3938-8509, Rio de Janeiro, RJ

²Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Para a caracterização química das fases presentes de um aço inoxidável HP por espectroscopia de raios-X de contraste e energia dispersiva (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com mapeamento de composição química elemental utilizando elétrons retroespalhados (BSE) é necessário estabelecer algumas condições para que não haja superposição de elementos. O objetivo deste trabalho é mostrar um caso em que na operação rotineira pode-se obter um resultado falso em sua caracterização. Foi constatado que para a análise mais assertiva dos elementos Zr, Nb e Mo o mais indicado é trabalhar com tensões de feixe de elétrons a partir de 30 kV e também realizar EDS pontual para corroborar o resultado de qual desses elementos está presente na fase.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis HP; Composição Química; EDS; XEDS; MEV.

Introdução

A análise elemental é uma aplicação fundamental da espectroscopia de raio-X dispersivo por energia (EDS, também abreviados como EDX ou XEDS). Através dele informações de composição importantes são adicionadas à imagem do microscópio eletrônico, fornecendo uma visão da morfologia e composição química da amostra. O EDS pode também identificar uma ampla gama de elementos devido a sua assinatura única de raio-X e são ideais para distinguir átomos individuais. Devido à resolução limitada do detector EDS (~120 eV), é possível que os picos de raios-X de alguns elementos com níveis de energia semelhantes se sobrepõem, o que pode interferir com a quantificação química, já que o detector apenas identificará um sinal [1,2].

O objetivo do trabalho é mostrar a dificuldade de confirmação da existência de zircônio (Zr) e molibdênio (Mo) em um aço que contém Nióbio (Nb) se a análise for feita em baixa tensão em um microscópio eletrônico de varredura e entender como isso pode afetar o resultado final da caracterização desse material, uma vez que os elétrons têm o α em torno de 2,1 kV.

Materiais e métodos

Foi analisado um o aço HP modificado ao nióbio, utilizado em tubos de forno de reforma a vapor que trabalham próximos a 1000°C.

Foi selecionada uma seção transversal da amostra para analisar a composição química (Figura 1). A

amostra foi lixada e polida, observada sem ataque e a caracterização química foi realizada usando um microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise composicional de elétrons retroespalhados (BSE) e espectroscopia de raios-X de contraste e energia dispersiva (EDS) com tensão de 20 kV e work distance (WD) de 15 mm[3].

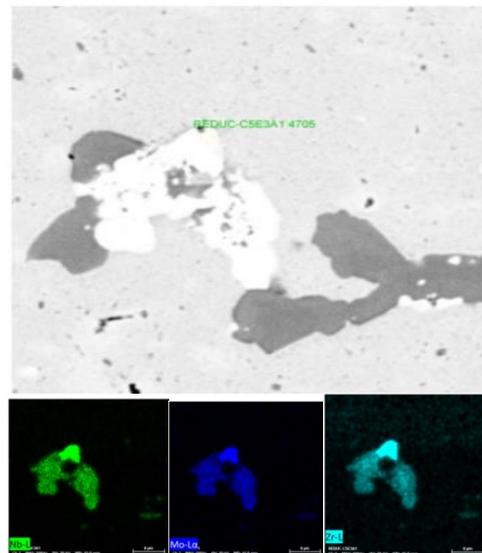


Figura 1 – Imagem de MEV e EDS, sinais de Zr, Nb e Mo.

Resultados e discussão

Por conta dos picos de energia similares à análise feita a 20 kV de tensão não é possível confirmar se há existência apenas de Nb ou se há também Zr ou Mo na amostra. O nióbio, o zircônio e o molibdênio precisam de uma alta excitação para que sejam removidos do sistema e com isso serem analisados.

Há uma tensão de 20 kV alguns elétrons são removidos, mas não o suficiente para uma caracterização concreta de qual desses elementos verdadeiramente está presente na amostra. Temos também que nessa tensão os picos secundários (picos de Zr, Nb e Mo próximos de 20 keV) não são claros o suficiente para confirmar qual desses elementos estão na amostra (Figura 2).

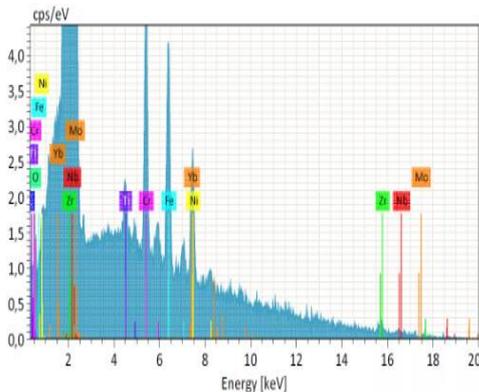


Figura 2 – Espectro de energia de aço HP Modificado a 20 kV.

Tanto o nióbio quanto o zircônio e o molibdênio possuem energias similares (Tabela 1), e em baixas tensões o detector pode não conseguir diferenciar com exatidão de qual elemento é o sinal recebido pelo detector. Com isso pode acarretar uma sobreposição dos picos de energia gerando um único pico e apresentando a possível existência dos 3 elementos naquela região (Figura 3).

Tabela 1 – Energias do Zr, Nb e Mo.

Elemento	Energia em eV
Zircônio	$1,02 \cdot 10^{-13}$
Nióbio	$1,04 \cdot 10^{-13}$
Molibdênio	$1,09 \cdot 10^{-13}$

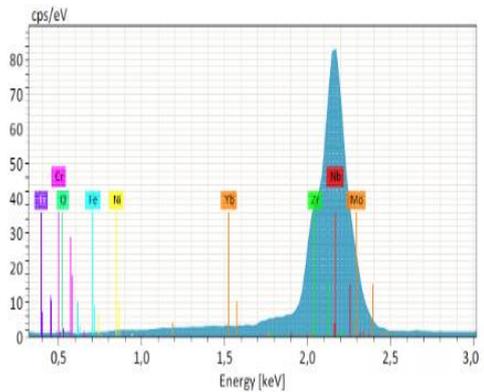


Figura 3 – Espectro de energia de aço HP Modificado a 20 kV.

Conclusões

Os resultados, obtidos através das análises, mostram que os picos do Nb, Mo, Zr transitam com energias muito similares, isso pode fazer com que o mapeamento represente uma situação falsa, com isso temos que a análise feita a 20 kV não é suficiente para identificar de forma clara qual dos elementos estão na amostra, então deve-se aumentar a tensão do feixe para valores a partir de 30 kV, ou se deve fazer o uso de outras técnicas como EDS pontual, análises químicas e raios-X para confirmar se esses elementos podem estar ou não na composição do aço.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Luiz Henrique pela orientação, ao Fábio Queiroz pela disponibilização das análises, a toda a equipe do Núcleo Multiusuário de Microscopia da UFRJ por todo apoio e auxílio na montagem e também ao professor João da Cruz Payão pela oportunidade de trabalhar com MEV.

Referências

- [1] John J. Friel, X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy, (2017).
- [2] Marcelo da Cruz Costa de Souza, Espectroscopia por Dispersão de raios-X, CM-UFMG (2018).
- [3] Fábio dos Santos Queiroz, 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.

Caracterização de precipitados no aço 2,25Cr-1Mo após exposição prolongada em elevadas temperaturas.

Arthur Ribeiro Figueiredo^{1,2,3*}, Heloisa da Cunha Furtado², Leonardo Sales Araújo², Adriana da Cunha Rocha¹, Heloisa Cunha Furtado³, Roberta Martins de Santana³, Bruno Reis Cardoso³.

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

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

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

³Centro de Pesquisas em Energia Elétrica, Cepel, CEP, 21941911, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

O aço 2,25Cr-1Mo é amplamente utilizado em aplicações em alta temperatura e pressões, deixando o aço susceptível ao fenômeno de fluência e, consequentemente, sujeito a instabilidades microestruturais. Estas alterações podem levar à diminuição da vida útil de componentes industriais ou até a falhas inesperadas em serviço. Com o objetivo de se aprimorar o conhecimento sobre o aço 2,25Cr-1Mo, o presente trabalho visa caracterizar a evolução microestrutural e avaliar a influência dos precipitados presentes neste aço na resistência à fluência.

Palavras-chave: Aço 2,25Cr-1Mo, fluência, precipitados.

Introdução

Algumas das principais aplicações de materiais no setor de geração de energia ocorrem sob condições de temperaturas elevadas. Os aços da classe Cr-Mo são bastante utilizados com destaque para o aço 2,25Cr-1Mo que foi desenvolvido para substituir os aços carbonos convencionais. Uma das aplicações mais importantes deste aço 2,25Cr-1Mo está na geração de energia [1]. Estes equipamentos operam sob temperaturas em torno de 550°C por tempos de exposição muito prolongados. Como se sabe os aços apresentam na sua microestrutura precipitados que induzem maiores resistência mecânicas, contudo, devido a exposição prolongada sob condições de elevadas temperaturas ocorre a degradação dos precipitados em sua microestrutura e, consequentemente, de suas propriedades mecânicas [2–8]. Atualmente o critério de Toft & Marsden [9] é utilizado para prever o final da vida útil de aços perlíticos, contudo, se trata de um critério conservador e reduz a vida útil do material por cerca de uma década. Neste sentido, o presente trabalho busca compreender a influência dos precipitados na vida em fluência do material através das técnicas de difração de raios - X e microscopia eletrônica de transmissão.

Materiais e métodos

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizado um coletor de superaquecedor de uma usina termoeletrica com composição química

equivalente ao aço 2.25Cr1Mo. O coletor foi retirado de operação após 31 anos em serviço, com condições de operação de 515°C e pressão de 12Mpa, que equivale a 57Mpa de tensão. As amostras retiradas para a realização dos ensaios de fluência, foram retiradas no sentido transversal ao comprimento do duto, uma vez que é a região onde se experimenta os efeitos trativos da operação e produzidos de acordo com a norma Din 50125. Os ensaios de fluência foram realizados utilizando máquinas do modelo STM/MF1000, apresentadas na Figura 4, de acordo com a norma ASTM E139. Os ensaios foram realizados sob temperaturas de 500 e 550 °C e as tensões em megaPascal foram de 108, 117, 127, 137, 147, 157 e 177, onde a carga foi mantida constante durante todo o ensaio.

Após a realização dos ensaios, as amostras obtidas através dos ensaios e fluência foram submetidas a preparação metalográfica por lixamento, polimento e ataque químico para a revelação da microestrutura. Em seguida as amostras foram analisadas por MET acoplado a um EDS para determinação da forma e composição dos precipitados. Por fim, os materiais metálicos foram dissolvidos para a extração dos precipitados presentes após o ensaio de fluência para sua caracterização por difração de raios x, com ângulo com varredura variando entre 30° e 110°. A indexação das fases foi realizada por meio do software EVA.

Resultados e discussão

Na análise de MET, utilizando-se a técnica de EDS, é possível quantificar o teor de cromo, molibdênio e ferro em cada precipitado selecionado. Para essa primeira análise, foram coletados os espectros pontuais de EDS de cerca de 50 precipitados em cada condição, tendo sido montado. Os valores nos teores de cada elemento nos precipitados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização dos precipitados por MET.

CARBONETO	ELEMENTO	%PESO
M ₆ C	Fe	40,2 ± 1,4
	Cr	4,8 ± 0,4
	Mo	55,0 ± 1,5
M ₂ C	Fe	1,7 ± 0,5
	Cr	13,8 ± 3,1
	Mo	84,4 ± 3,4
M ₇ C ₃	Fe	51,6 ± 1,7
	Cr	44,3 ± 1,7
	Mo	4,1 ± 0,3
M ₂₃ C ₆	Fe	54,4 ± 2,2
	Cr	36,7 ± 1,6
	Mo	9,0 ± 0,8

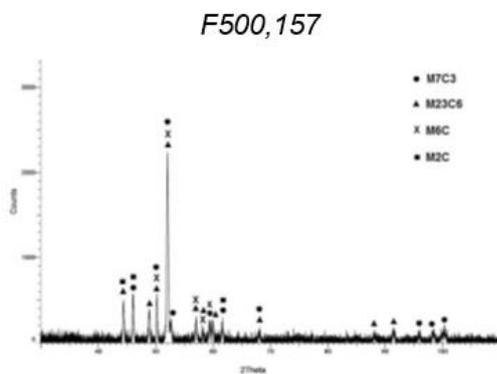


Figura 1 – Amostra ensaiada a 500°C e 157MPa.

Na caracterização por difração de Raios-X Foram observados os mesmos precipitados encontrados por MET. É possível observar a presença de M₇C₃, M₂₃C₆, M₂C e M₆C em todas as amostras.

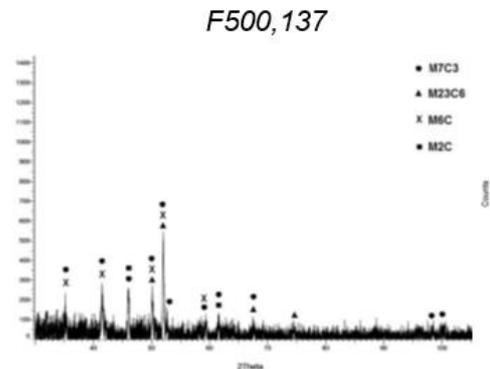


Figura 2 — Difratograma da amostra ensaiada em condições de 500°C e 137MPa.

Conclusões

Os carbonetos do tipo M₆C identificados nas amostras analisadas por MET apresentam um teor de molibdênio em torno de 55% com cerca de 40-50% de ferro;

Os carbonetos do tipo M₂C apresentam teores em geral acima de 80% de molibdênio;

O aço estudado não apresentou carbonetos do tipo Fe₃C nas amostras analisadas;

Ambas as técnicas identificaram precipitados semelhantes, contudo, a técnica por difração de raios x induz uma maior confiabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pelo fomento da pesquisa e ao Cepel para a realização das atividades.

Referências

- [1] T.-U. K. and R. V. Abe, Fujio, *creep resistant steels*, WoodHead Publishing Limited, Cambridge (2008).
- [2] R. G. BAKER, Iron Steel Inst., **192**, 257 (1959).
- [3] METALS HANDBOOK, *Properties and selection: irons, steels, and high performance alloys*, 10 ed., ASM International (1990).
- [4] V. S. PARAMESWARAN, P., VIJAYALAKSHMI, M., RAGHUNATHAN, High Temp. Mater. Process., **21**, 251 (2002).
- [5] Y. I. PIGROVA, G.D., SEDOV, V.M., ARCHAKOV, Met. Sci. Heat Treat., **6A**, 2089 (1975).
- [6] et al. LIMA W.F., RIGUEIRA G., FURTADO H.C., Mater. Res., **20**, 418 (2017).
- [7] et al. YANG, J.R., HUANG, C.Y., YANG, C.N., Mater. Charact., **30**, 75 (1993).
- [8] C. J. MITCHELL, D.R.G., BALL, Mater. Charact., **47**, 17 (2001).
- [9] R. A. TOFT, L.H., MARSDEN, *Structural processes in creep: special report no. 70*, London (1961).

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Soldagem e Ensaios Não-Destrutivos

Desenvolvimento e caracterização de componente em aço alta resistência baixa liga 2,5Cr-1Mo impresso via manufatura aditiva com arame e arco

Margareth Nascimento de Souza Lira^{1*}, João da Cruz Payão Filho¹

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

¹Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-914, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A manufatura aditiva tem sido reconhecida como uma técnica de fabricação alternativa para a sustentabilidade industrial por obter componentes com geometria próxima ao formato final, produção sob demanda e sintetização das etapas pós-processamento reduzindo desperdício de material, custos de fabricação e emissão de CO₂. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um componente de manufatura aditiva com arame e arco para aplicação no contexto das indústrias de óleo e gás. Realizou-se estudos de parâmetros de processo e trajetórias de deposição, seguidos de simulação computacional, caracterização microestrutural, mecânica e corrosiva. Concluiu-se que os materiais impressos apresentaram propriedades dentro dos requisitos das normas e propriedades equivalentes ou superiores ao seu correspondente fabricado via forjamento.

Palavras-chave: manufatura aditiva, produção sob demanda, sustentabilidade, arame e arco.

Introdução

Vista como um dos principais pilares indústria 4.0, a manufatura aditiva com arame e arco é um método de fabricação a partir de modelos em 3 dimensões, que segue uma sequência de deposição camada a camada [1,2]. Esta técnica de fabricação tem sido reconhecida como uma alternativa ideal para o desenvolvimento industrial sustentável por obter componentes com geometria próxima ao formato final, produção sob demanda e sintetização das etapas pós-processamento reduzindo desperdício de material, custos e emissão de CO₂ [3]. Além disso, os conhecimentos já consolidados dos processos de soldagem, permitem a produção de peças de aço alta resistência e baixa liga via manufatura aditiva com microestrutura análoga ao metal de solda, região na qual se tem as melhores propriedades mecânicas e refino microestrutural, justificando a substituição dos materiais produzidos via forjamento por materiais impressos [4].

Materiais e métodos

O primeiro passo para fabricação do componente foi o desenvolvimento dos parâmetros de deposição e trajetória a partir do design de experimentos fatorial 2^k para seleção de parâmetros. Utilizou-se o modo de transferência GMAW-CMT. Tendo em vista a melhor seleção de parâmetros, foi desenvolvido o modelo em CAD da pré-forma e planejamento da trajetória de deposição para o desenvolvimento do código de deposição, seguida da impressão da peça com uso do robô Kuka e fonte de soldagem da Fronius. Com a peça depositada, fez-se o tratamento térmico de alívio de

tensões, com temperatura de patamar de 675°C por 3 horas em conformidade com a norma ASTM A 182 para materiais forjados da classe F22, cuja composição química é análoga ao do arame ER90S – B3 utilizado neste estudo. Seguido de usinagem para acabamento, ensaio não destrutivo (Raio-x), avaliação microestrutural, caracterização mecânica (tração – ASTM E8/E8M, dureza Vickers – ASTM E92, impacto Charpy – ASTM A370 e CTOD – ASTM E1820/ASTM E1290) e avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão – NACE TM0177. As propriedades almeçadas tiveram como base os requisitos da norma API 6A, GFS SU.85.20.03, DNVGL-RP-0034 e NACE TM0177 e tiveram seu desempenho comparado com uma peça forjada do tipo ASTM A182 - F22. Em paralelo, realizou-se simulação termodinâmica do diagrama CCT com software JMatPro para composição química aferida. As etapas de desenvolvimento dos componentes são esquematizadas na Figura 1

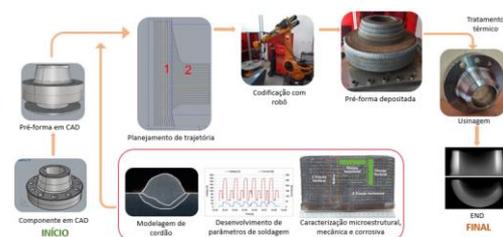


Figura 1 – Etapas de desenvolvimento de componente via WAAM.

Resultados e discussão

A partir da metodologia de impressão traçada, como primeiro resultado, constatou-se que o modo de fabricação em passes com uma trajetória oscilada apresentou melhores propriedades metalúrgicas e ausência de defeitos macroscópicos e microscópicos, como inclusões, poros ou falta de fusão que pudessem comprometer o desempenho da peça, ao contrário do que foi apresentado com a trajetória em passes paralelos. Tais características de deposição são exibidas na Figura 2.

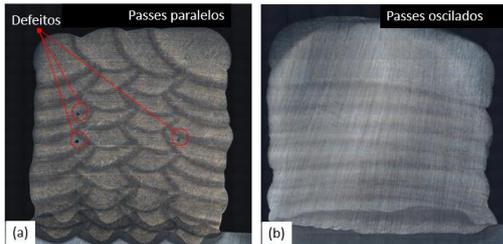


Figura 2 – Impressão (a) passes paralelos e (b) passes oscilados.

Microestruturalmente, todas as deposições estabilizaram uma microestrutura bainítica, em conformidade com o diagrama CCT simulado previamente conforme exibido na Figura 3.

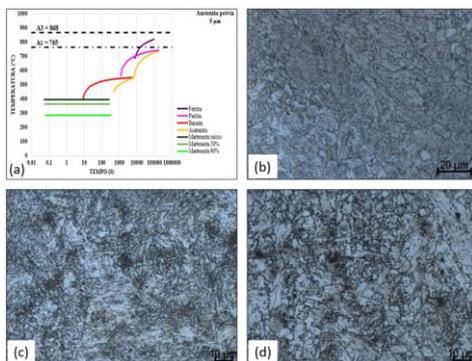


Figura 3 – Caracterização microestrutural com (a) simulação do diagrama CCT, (b) micrografia do material forjado, (c) micrografia da WAAM como depositada, (d) micrografia da WAAM tratada termicamente.

As propriedades mecânicas da peça impressa, do material forjado e os requerimentos utilizados para qualificação das peças em campo são exibidos na Tabela 1, na qual pode-se constatar a eficiência do processo de fabricação via manufatura aditiva para o material selecionado, o qual atinge as propriedades requeridas, fazendo-se uma rota alternativa mais econômica de produção para a indústria de óleo e gás.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos materiais na condição forjada e impressa.

	Requisitos (Norma)	Forjado	WAAM
Limite de escoamento [MPa]	Min. 517 (API 6A)	640	697
Limite de resistência [MPa]	Min. 655 (API 6A)	750	775
Alongamento [%]	Min. 15 (API 6A)	25,8	22
Dureza Vickers [HV10]	197-250 (API 6A-min e NACE MR 0175-máx)	235 ±6,08	238 ± 4,52
Tenacidade ao impacto à 46°C [J]	Min. 42 (GFS SU.85.20.03)	213	129
CTOD [mm]	Min. 0,25 (DNVGL-RP-0034)	0,52	0,35
Flexão em quatro pontos em meio 100% H2S - NACE TM0177	Aprovado. Ausência de trincas superficiais.	Aprovado	Aprovado

Conclusões

Conclui-se que a manufatura aditiva é uma técnica de fabricação promissora, com a possibilidade de desenvolvimento de componentes metálicos com propriedades equivalentes ou superiores às obtidas por modo de fabricação tradicional com um custo de produção inferior. Para os aços de alta resistência e baixa liga, sobretudo a composição trabalhada neste estudo, conclui-se que as peças não são limitadas mediante as condições ambientais, apresentando propriedades que permitem a sua aplicabilidade em campo.

Agradecimentos

Ao CNPq, à FAPERJ e a Shell pelo financiamento.

Referências

- [1] P. C. Priarone et al., CIRP Ann., **69**, 37 (2020).
- [2] A. Drizo e J. Pegna, Rapid Prototyp. J., **12**, 64 (2006).
- [3] W. E. Frazier, J. Mater. Eng. Perform., **23**, 1917 (2014).
- [4] T. A. Rodrigues et al., Addit. Manuf., **27**, 440 (2019).

Estudo de tintas de isolamento térmico por termografia assistida por simulação computacional

Bárbara Romão Ferreira^{1*}, Marcella Grosso¹, Gabriela Ribeiro Pereira¹

**bromao@metalmat.ufrj.br*, bolsista de Mestrado do CAPES.

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, CP 68505, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Componentes e equipamentos metálicos tendem a sofrer o efeito de processos corrosivos, ocasionando a diminuição de espessura da parede e, conseqüentemente, restringindo sua funcionalidade e reduzindo sua vida útil, acarretando prejuízos. A corrosão sob isolamento (CSI) é um mecanismo nocivo e pode ocorrer sem aviso prévio em tubulações com isolamento térmico que aparentemente não apresentam danos. Assim sendo, a CSI vem se tornando uma preocupação cada vez maior nas indústrias. A fim de minimizar esses problemas, as técnicas de ensaio não destrutivas para inspeções e monitoramentos vêm sendo amplamente estudadas. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é mostrar o potencial da técnica não destrutiva de termografia para análise e mapeamento de CSI assistida por simulação computacional.

Palavras-chave: termografia, corrosão sob isolamento, inspeção.

Introdução

A corrosão sob isolamento (CUI) é um processo que traz muita preocupação, uma vez que sua identificação é difícil, além de envolver elevados custos para remoção e substituição do material isolante. Por isso, diante da grande importância do controle e mapeamento de CUI nas indústrias, tanto em termos econômicos, quanto para a prevenção de acidentes e danos, esse trabalho visa o estudo da técnica de termografia para a análise e o mapeamento de corrosão sob isolamento, uma vez que essa técnica apresenta algumas vantagens significativas se comparadas à outras técnicas de ensaios não destrutivos [1,2,3].

Além do potencial da termografia apresentado para a detecção de defeitos, também foi validado o emprego da técnica de simulação computacional para a reprodução numérica dos fenômenos físicos existentes no ensaio de termografia, a fim de minimizar os custos e o tempo de saio.

Materiais e métodos

Com a finalidade de simular falhas de perda de espessura do substrato causado pela corrosão localizada, foram preparados corpos de provas com defeitos controlados com dimensões e localizações conhecidos. Deste modo foi possível reproduzir as condições encontradas na prática de revestimentos anticorrosivos [4]. Na Tabela 1, encontra-se os parâmetros utilizados durante os ensaios.

Tabela 1 – Parâmetros referentes às condições adotadas no ensaio

PARÂMETROS	Amostra 1	Amostra 2
Temp. Ambiente	297,3 K	297,5 K
Tempo de aquecimento	15 s	15 s
Tempo total do ensaio	65 s	65 s
Potência das lâmpadas	90%	90%
Emissividade	0,9	0,9

O material do revestimento utilizado é o Interthem 3350, um isolante térmico, e o do substrato é aço carbono com dimensões 150 mm de comprimento, 100 mm de largura e 4,6 mm de espessura. Em cada corpo de prova foram confeccionados 3 defeitos centrais, de perda de espessura devido a corrosão localizada, de dimensões e profundidades conhecidos em um dos lados da chapa, Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos defeitos nas amostras

DEFEITOS	ESPESSURA	DIÂMETRO	PROFUNDIDADE
A1	1,7 mm	5 mm	4,0 mm
A2		4,5 mm	3,5 mm
A3		4,0 mm	3,0 mm
DEFEITOS	ESPESSURA	DIÂMETRO	PROFUNDIDADE
B1	2,0 mm	6 mm	4,0 mm
B2		5,5 mm	3,5 mm
B3		5,0 mm	3,0 mm

Em seguida foi aplicado o revestimento por cima do substrato fazendo com que os defeitos não fossem vistos por meio da inspeção visual, ou seja, os defeitos são internos. Há dois furos vazados nas

extremidades de cada amostra, o que se deve a outro estudo que será realizado no laboratório e que não faz parte dos estudos desenvolvidos neste estudo.

Resultados e discussão

As Figuras 1-4 apresentam imagens termográficas obtidas por meio do ensaio experimental e por meio da simulação para as amostras 1 e 2.

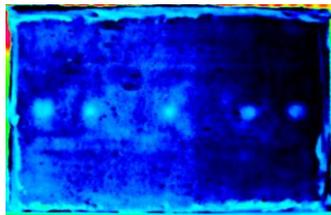


Figura 1 – Imagem termográfica de melhor contraste térmico obtida para a superfície frontal da amostra 1.

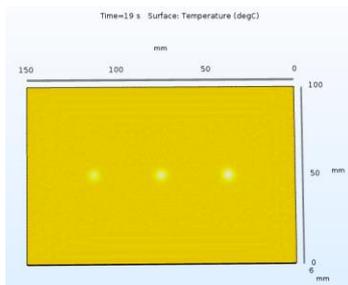


Figura 2 – Imagem ilustrando a distribuição de temperaturas da amostra 1 pela simulação.

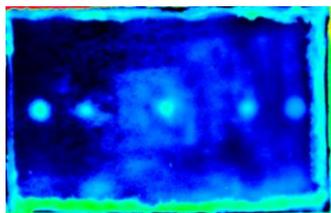


Figura 3 – Imagem termográfica de melhor contraste térmico obtida para a superfície frontal da amostra 2.

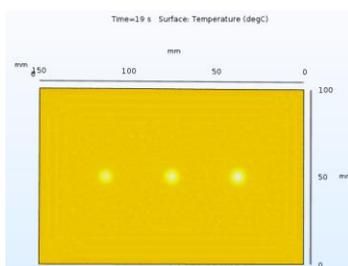


Figura 4 – Imagem ilustrando a distribuição de temperaturas da amostra 2 pela simulação.

Observa-se que em ambos ensaios todos os defeitos foram detectados, tanto no ensaio experimental quanto na simulação, e que há uma região mais clara ao redor dos defeitos, na qual pode se justificar pela diferença de espessura na camada do revestimento ou estas áreas são oriundas do ambiente externo durante o ensaio.

As curvas de contraste térmico absoluto obtidas pela simulação da amostra 1 e 2 mostram valores de temperatura máxima de pico inferiores a 2°C para todos os defeitos simulados, o que é tolerável.

Conclusões

Dessa forma, os valores encontrados para este modelo de simulação construído e validado, indicam que defeitos subsuperficiais descritos na Tabela 1 puderam ser detectados de maneira satisfatória. Ou seja, os resultados para o ensaio termográfico real e os obtidos pelo modelo de simulação se confirmaram. Desse modo, é possível afirmar que o modelo proposto neste estudo foi validado para a inspeção destes materiais contendo defeitos com as dimensões descritas anteriormente.

Além disso, ao analisar as amostras foi possível observar que o diâmetro e a profundidade têm grande influência na detecção dos defeitos, confirmando os resultados obtidos em outros estudos [4].

Agradecimentos

À Capes, ao CNPQ e à Faperj pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] H. C. M. Jambo e S. Fófano, Corrosão - Fundamentos, monitoração e controle, Revisada., Ciência Moderna LTDA (2008).
- [2] S. Winnik, Corrosion under-insulation (CUI) guidelines, 2 ed., (2015).
- [3] R. Baptista et al., 1, 25 (2012).
- [4] M. Grosso, 2016, Detecção de defeitos em aços com revestimentos anticorrosivos através da técnica de termografia aliada ao emprego de simulação computacional.

Utilização do *deep learning* para o processamento de imagens radiográficas de juntas soldadas de aço carbono: uma comparação entre as acurácias de treinamento de uma rede neural artificial e de uma rede neural convolucional

Vitor Eduardo Martins Maciel^{1*}, Gabriela Ribeiro Pereira^{1,2}, Mariana Burrowes M. Guimarães^{1,3}

*vitoreduardo@lndc.metalmat.ufr.br, aluno de mestrado do Programa PEMM.

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC), UFRJ-COPPE-PEMM-.

²gpereira@metalmat.ufrj.br, doutora e pesquisadora do Programa PEMM.

³marianaburrowes@gmail.com, mestre e pesquisadora do Programa PEMM.

Resumo

Neste artigo, utilizou-se a abordagem do Deep Learning para a construção de uma *Neural Networks Convolutional (CNN)*, afim de classificar defeitos, através do processamento de imagens radiográficas digitalizadas em materiais de juntas soldadas de aço carbono. Foram submetidas sessenta e oito imagens radiográficas digitalizadas de juntas soldadas e classificadas em cinco tipos de defeitos para treinamento (Falta de Fusão, Inclusão de Escória, Porosidade, Mordedura, Falta de Penetração, Sem Defeitos). A *CNN* precisou de 30 épocas para alcançar uma média de aprendizagem de 83,20% dos padrões submetidos.

Palavras-chave: *Deep Learning*, *Neural Networks Convolutional (CNN)*, Acurácia, Imagens Radiográficas, Juntas Soldadas.

Introdução

De acordo com [1], as transformações digitais fazem parte das principais diretrizes estratégicas organizacionais no contexto da indústria 4.0 e provoca o aumento da competitividade tecnológica e industrial. Dentro deste contexto, as abordagens do Machine Learning e do Deep Learning, auxiliam na transição dos processos convencionais para os processos digitais.

As redes neurais, são ferramentas que auxiliam os processos de inspeção, no que tange à detecção de defeitos em ativos, nos seguintes aspectos: redução do tempo de execução da inspeção; minimização dos custos do planejamento e execução dos ensaios não destrutivos; redução da subjetividade do inspetor ao tomar decisões; e maior acurácia e precisão no diagnóstico de identificação da falha

Materiais e métodos

Foi utilizado o método proposto por [2] e [3] (Figura 1), que explica as etapas de pré-processamento e desenvolvimento da *CNN*, quando é submetida um conjunto de imagens.

As imagens radiográficas, foram classificadas por cinco tipos de defeitos (Falta de Fusão, Inclusão de Escória, Porosidade, Mordedura, Falta de Penetração, Sem Defeitos), para a realização do treinamento e teste do algoritmo, com o objetivo de obter o resultado da acurácia de aprendizagem ao longo das épocas.

Na etapa de convolução foi realizada operações matriciais entre diferentes tipos de filtros e diferentes imagens. O resultado desta operação, gerou diferentes mapas de características, que representam as características mais relevantes de cada uma das imagens radiográficas de superfícies de juntas soldadas submetidas.

Na etapa de Pooling, realiza-se uma redução do Mapa de características, com a finalidade de obter os conjuntos de pixels ainda mais relevantes e também para fins de melhoria na agilidade de processamento [4].

Ao final, para cada imagem interpretada pela *CNN*, extraíam-se os pixels da etapa de Pooling e os transformaram em um vetor Flatte, cujo o mesmo foi submetido para a rede neural artificial, como neurônios da camada de entrada, para dar início ao processo de aprendizagem.

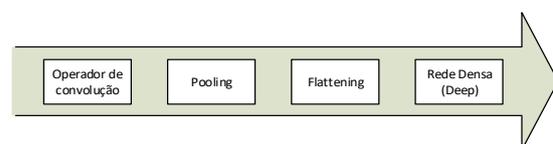


Figura 1 – Etapa de pré-processamento e construção da rede neural.

Resultados e discussão

Foram utilizados para a construção da primeira camada (camada de convolução), uma quantidade de trinta e dois tipos diferentes de detectores de características. Estes detectores, foram selecionados randomicamente, de modo que, os mesmos pudessem ao final da multiplicação dos pixels de cada imagem e de cada detector, resultar em um conjunto de mapa de características e considerar apenas os atributos mais relevantes de cada tipo de defeito.

Em seguida, aplicou-se a função *ReLU*, com o objetivo de maximizar os valores de pixels para cada posição da Matriz de Características. Esta função, serviu para a retirada os valores negativos (caso existissem) e substituí-los por zero. Além disso, foram extraídos possíveis ruídos da imagem, além dos seus efeitos de borda, e com isso, retornaram-se apenas valores de pixels positivos. Logo em seguida, aplicou-se uma normalização dos dados obtidos para um melhor processamento do algoritmo.

Na segunda camada de convolução, aplicou-se o operador *MaxPooling2D*, para realizar uma varredura no Mapa de Características e reduzir as dimensões das matrizes dos padrões radiográficos submetidos.

Na terceira e última camada de convolução, aplicou-se o *Flattening*, cujo o qual, possui a finalidade de realizar uma transformação da matriz com *MaxPooling2D* em um vetor de características. Posteriormente, foram passadas para a ANN, como camada de entrada, o vetor Flatten com.

Nesta última etapa, foram utilizados 256 neurônios na camada de entrada, 128 na camada oculta e 6 neurônios na camada de saída, ou seja, cada um dos neurônios representou 1 pixel da imagem. No entanto, inicialmente, cada imagem foi submetida com 1.300 pixels de largura e 430 pixels de altura, resultando no total de 559.000 pixels para cada imagem. Multiplicou-se este valor pela base de teste treinada (51 padrões radiográficos), e obteve-se um total de 28.509.000 pixels.

Conclusões

A *CNN* precisou de 30 épocas para alcançar uma média de aprendizagem de 83,20% dos padrões submetidos, conforme a Figura 2.

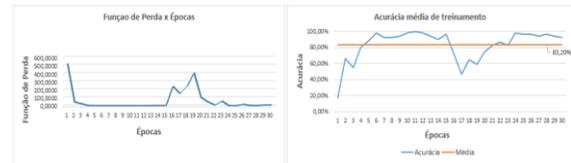


Figura 2 - Decaimento da Loss e Acurácia média de treinamento ao longo das 30 Épocas.

Percebeu-se que havia uma necessidade de um maior volume de imagens radiográficas para elevar ainda mais a acurácia do modelo.

A ferramenta pode ser útil nos processos de inspeção, com o objetivo de minimizar a subjetividade humana, contribuir com a confiabilidade e disponibilidade operacional dos ativos e analisar defeitos e descontinuidades com maior escala.

Agradecimentos

Agradeço ao Laboratório LNDC pela estrutura, a professora Gabriela e a Mariana pela parceria no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado!

Referências

- [1] Brekke, J.S., Machine Learning Effects on the Norwegian Oil and Gas Industry, Universidade Católica Portuguesa, Janeiro, 2020.
- [2] Marchi, D. L.; Mitchel, L. Hands-On Neural Networks – Learn how to build and train your first neural network model using Python. Birmingham, UK, 2018
- [3] Bastian, B. T.; Jaspreeth, N., Ranjith, S. K.; Jiji, C. V., Visual inspection and characterization of external corrosion in pipelines using deep neural network. Índia, 2019.
- [4] Suyama, F. M.; Delgado, M. R.; Silva, R. D., Deep neural networks based approach for welded joint detection of oil pipelines in radiographic images with Double Wall Double Image expourse. UTFPR, Paraná, 2019

Detecção de defeitos em aços austeníticos HP através de simulação computacional de sensor de correntes parasitas

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

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

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

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

Resumo

Os ensaios não destrutivos são aplicados na avaliação da integridade de componentes industriais. Tubos de aço austenítico HP, que atuam em fornos de reforma a vapor, são afetados por fenômenos termomecânicos como envelhecimento e fluência podendo gerar defeitos e falhar durante operação. Visando a prevenção, neste trabalho é avaliado através de simulação computacional o uso de sensor de correntes parasitas na detecção de defeitos em aços austeníticos HP. Dois tipos de simulação foram abordados, um para simular a interação entre sensor e amostra, outro para inspeção de defeitos, variando sua profundidade e a frequência de operação do sensor. Concluiu-se que o sensor tem a capacidade de detectar defeitos mais profundos que a profundidade de penetração padrão e que a diminuição da frequência de operação permite atingir maiores profundidades.

Palavras-chave: Correntes parasitas, simulação computacional, detecção de defeitos, aço austenítico HP.

Introdução

Aços austeníticos HP se destacam pela sua resistência mecânica a altas temperaturas e, por isso, são empregados na produção de tubos de fornos de reforma a vapor. Estes são projetados para operar de 850 a 900°C por 100.000h, podendo variar dependendo das condições de funcionamento do forno. Durante a operação, fenômenos termomecânicos como o envelhecimento e fluência ocorrem nos tubos podendo gerar vazios e trincas que se propagam até a falha do material [1]. O ensaio não destrutivo de correntes parasitas identifica variações no campo magnético decorrente da interação de uma bobina com materiais condutores e é utilizada na linha de pesquisa de aços austeníticos HP tanto para caracterização do material [2], quanto para a detecção de defeitos [3]. Através de simulação computacional, utilizado o software de simulação de ensaios não destrutivos CIVA® com parâmetros de amostras reais, procura-se determinar o efeito da frequência na profundidade de penetração padrão e na densidade de corrente de um sensor construído em laboratório e que apresentou resultados preliminares promissórios [3] e, assim, estudar sua aplicação em defeitos reais.

Materiais e métodos

O trabalho foi dividido em duas etapas, em ambas foram feitas simulações computacionais utilizando o software de simulação de ensaios não destrutivos CIVA® para verificar a aplicabilidade do sensor conhecido para a detecção de defeitos. Na primeira etapa foi avaliada a profundidade de penetração

padrão (PPP) que corresponde a profundidade a partir da superfície da amostra (contato com o sensor) em que a densidade de corrente (J_x) é equivalente a 37% de seu valor na superfície da amostra. Observou-se também a variação de frequência, parâmetro inversamente proporcional a PPP [4]. Nesta etapa foi utilizada a ferramenta *Field Computation* que simula a interação do campo magnético da bobina com o material da amostra.

Na segunda etapa foram feitas simulações de inspeção com a ferramenta *Inspection Simulation* variando a profundidade dos defeitos e as frequências de operação do sensor de correntes parasitas. Para a simulação foram utilizados parâmetros de uma amostra de tubo de aço austenítico HP de estado de envelhecimento V, diâmetro de 128 mm e espessura de 11,2 mm. A amostra possui composição química: Ni 34,00; Cr 26,10; C 0,44; Nb 0,92; com 107.000 horas de serviço a 900°C. As propriedades eletromagnéticas utilizadas foram permeabilidade relativa (μ_r): 1,06 e condutividade elétrica (σ): 0,98 MS/m. O sensor de correntes parasitas utilizado para a simulação de ensaio é formado por uma bobina absoluta de 1985 voltas, diâmetro interno 4,1 mm, diâmetro externo 8 mm, altura 7,6 mm e lift-off de 0,4 mm. A varredura foi feita longitudinalmente ao defeito de 40 mm de comprimento e 0,5 mm de largura com corrente de 100 mA e frequências de 0,5 a 4 kHz.

Resultados e discussão

Com o software de simulação CIVA® foi possível simular o alcance do campo magnético da sonda no

volume do material de 11,2 mm de espessura. Na Tabela 1 estão contidos os resultados quantitativos da densidade de corrente em 37% de intensidade ($J_{37\%}$) e a que distância da superfície se localiza (PPP).

Tabela 1 – Valores de densidade de corrente a 37% ($J_{37\%}$) e da profundidade de penetração padrão (PPP).

Frequência	$J_{37\%}$ (A/m ²)	PPP (mm)
500 Hz	17.371,132	2,218
1 kHz	34.619,944	2,218
2 kHz	69.004,348	2,195
4 kHz	136.660,010	2,139

A profundidade de penetração aumenta com a diminuição da frequência, porém a densidade de corrente também é reduzida, diminuindo a capacidade de detecção de defeitos. Os valores de PPP observado para as frequências de 500 Hz e 1 kHz são semelhantes, enquanto a densidade de corrente ($J_{37\%}$) para 1 kHz é o dobro da que para 500 Hz.

Na Figura 1 é apresentada a comparação gráfica da densidade de corrente pela profundidade de penetração em diferentes frequências. Pode ser observado que a densidade de corrente na superfície (J_0) aumenta proporcionalmente ao aumento da frequência.

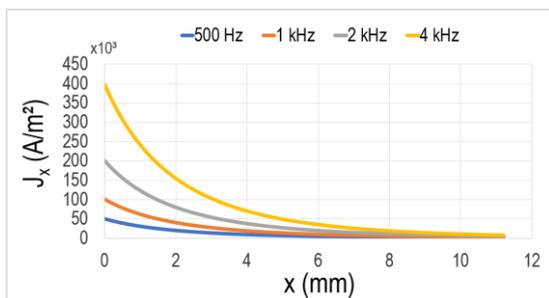


Figura 1 – Gráfico de densidade de corrente (J_x [A/m²]) por profundidade de penetração (x [mm]) em diferentes frequências.

Na etapa de simulação de inspeção, foi utilizado um entalhe de 40 mm de comprimento em diferentes profundidades. Na Figura 2 tem-se uma vista 3D do modelo de simulação e na Figura 3 os respectivos resultados para três profundidades distintas a uma frequência de 2 kHz. É possível identificar entalhes de 7 mm de profundidade para uma amostra com espessura de 11,2 mm. Com o sensor se obtém sinal do entalhe mesmo com densidades de corrente inferiores a $J_{37\%}$ (2,195 mm de profundidade). Na

comparação entre frequências, para o entalhe de 7 mm, a amplitude da impedância reduz em uma intensidade maior que a queda em frequência.

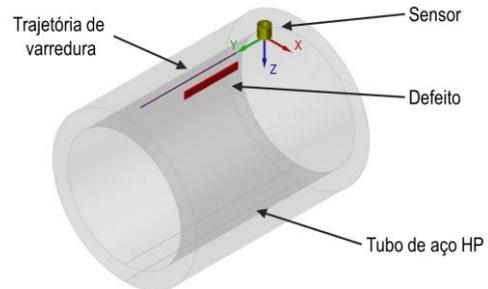


Figura 2 – Vista 3D do modelo utilizado na simulação de inspeção de um entalhe com 5 mm de profundidade.

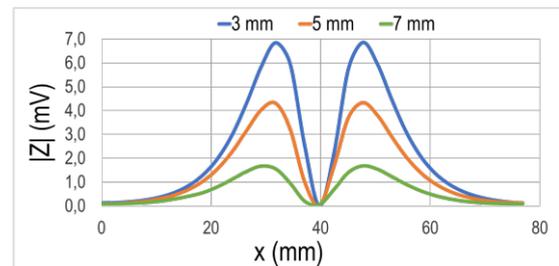


Figura 3 – Módulo de impedância ($|Z|$ [mV]) por posição de varredura (x [mm]) com diferentes profundidades para entalhe de 40 mm e frequência de 2 kHz.

Conclusões

As simulações realizadas indicaram que através do sensor proposto podem ser detectados entalhes de até 7 mm de profundidade, superiores a profundidade de penetração padrão. Todas as frequências utilizadas demonstraram detectabilidade, porém a utilização da frequência de 500 Hz pode não ser indicada pois o ganho em profundidade de penetração não é significativo.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES e a Petrobrás.

Referências

- [1] I. Le May et al., Int. J. Press. Vessel. Pip., 66, 233 (1996).
- [2] M. P. Arenas et al., Meas. J. Int. Meas. Confed., 127, 98 (2018).
- [3] L. K. e Silva, Detecção de trincas em aço do grau HP por correntes parasitas, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2018).
- [4] Iowa State University Center for Nondestructive Evaluation (CNDE), Depth of Penetration and Current Density. <https://www.nde-ed.org/Physics/Electricity/depthcurrentdensity.xhtml>. (Acessado: 08 ago. 2022).

Ensaios não destrutivos de correntes parasitas e aprendizado de máquina na caracterização de tubos de aço HP envelhecidos em serviço

Ana Beatriz Dantas Fonseca ^{1*}, Ana Carolina Pereira Soares Brandão ¹, Clara Johanna Pacheco ²,
Gabriela Ribeiro Pereira ¹

**anabeatrizdf@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado da COPPETEC*

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

² *Instituto de Física, UERJ, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

Os tubos de fornos de reforma a vapor são fabricados de aço inoxidável austenítico da classe HP. Durante a operação, devido ao longo período de exposição a altas temperaturas, os tubos sofrem envelhecimento em serviço, que pode ser classificado em diferentes estados. Isso torna necessário o monitoramento de sua condição microestrutural para avaliar sua vida útil remanescente. Dessa maneira, o ensaio não destrutivo de correntes parasitas pode ser usado com tal finalidade. No presente estudo, utilizou-se uma sonda híbrida, acoplada a um veículo de inspeção, para caracterizar a microestrutura dos tubos e classificar seu estado de envelhecimento por meio de um método de aprendizado de máquina. A partir desta metodologia, obteve-se um mapa de contraste que ilustra o gradiente de estados de envelhecimento dos tubos analisados.

Palavras-chave: aço HP, correntes parasitas, caracterização, aprendizado de máquina.

Introdução

Na indústria petrolífera, o principal meio de produção de hidrogênio é pelos fornos de reforma a vapor. Estes sistemas são compostos por uma série de tubos, nos quais ocorre a reação de reforma, responsável por converter hidrocarbonetos em hidrogênio em elevadas temperaturas. Como os tubos ficam expostos a essas condições por longos períodos, ocorre envelhecimento em serviço. Este fenômeno não acontece de maneira homogênea, pois as temperaturas variam entre 420 e 1000°C em sua extensão e, conseqüentemente, podem existir mais de um estado de envelhecimento no mesmo tubo. Esses estados são classificados de I a VI, de acordo com a temperatura que a região foi submetida. Os tubos são fabricados de aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor da classe HP modificados para suportar as condições em que são expostos e, por isso, são os componentes mais caros do forno [1].

Para evitar perdas econômicas e controlar adequadamente sua substituição, é preciso ter uma previsão confiável da vida útil. Inicialmente, a regra de retirada dos tubos era baseada no tempo de operação projetado, porém, devido à possibilidade de falha prematura (apesar da manutenção adequada) ou de vida útil prolongada, passou a se aplicar um critério baseado na condição microestrutural do material [2]. Por isso, os ensaios não destrutivos (END) são uma ferramenta muito importante para caracterização da integridade dos tubos.

A quarta revolução industrial na área de END é conhecida como END 4.0 e caracteriza-se pela digitalização, automatização e integração com tecnologias de aprendizado de máquina. A principal característica da última é a generalização de uma experiência de treinamento e a formulação de um modelo capaz de prever uma informação desconhecida. Por esse motivo, utiliza-se muito essa técnica na resolução de problemas de reconhecimento de padrões e classificação [3].

Assim, o objetivo desta pesquisa é avaliar os estados de envelhecimento de aços HP provenientes de tubos de reforma a vapor por meio de um sistema de inspeção baseado no ensaio não destrutivo de correntes parasitas e classificá-los usando aprendizado de máquina.

Materiais e métodos

Foram utilizados dois tubos (A e B) da classe HP modificados ao nióbio, retirados do mesmo forno de reforma a vapor com aproximadamente 135.000 horas de serviço, ambos com 12,6 metros de comprimento.

Para a caracterização por correntes parasitas, utilizou-se uma sonda híbrida constituída por dois sensores, cada um composto por uma bobina e um sensor Hall. Sendo que um deles também apresenta um yoke com ímãs permanentes nas extremidades, que têm a finalidade de saturar magneticamente a camada de óxido externa dos tubos. A sonda foi acoplada a um veículo de inspeção que foi usado

para fazer a varredura nos tubos no sentido do seu comprimento, como apresentado na Figura 1. Em ambos os tubos foram inspecionadas 4 geratrizes com 5 repetições cada, para verificar a reprodutibilidade do ensaio.



Figura 1 – Veículo de inspeção acoplado a sonda híbrida.

Por meio da ferramenta de classificação do *software Matlab* e de amostras de estados de envelhecimento conhecidos, criou-se um classificador pelo método de *Support Vector Machine* linear capaz de identificar os estados de envelhecimento I, III e V. Usando esse classificador, os dados da inspeção foram processados também pelo *software Matlab* para determinar os estados de envelhecimento dos tubos analisados.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos para ambos os tubos apresentam a média das repetições para cada uma das geratrizes. O mapa de contraste, apresentado na Figura 2, indica o envelhecimento no tubo A, sendo a cor vermelha referente ao estado I, a verde ao estado III e a azul ao estado V. Pode-se observar que a parte superior do tubo (entre os comprimentos de 0 e 0,5 m) apresentou estado I, que equivale ao estado como fundido, pois esta é a região acima do teto do forno que não foi exposta a altas temperaturas. Observou-se também uma região de transição, entre o teto do forno e o comprimento do tubo, em que ocorre o estado III. No restante do tubo, o estado de envelhecimento predominante foi o V.

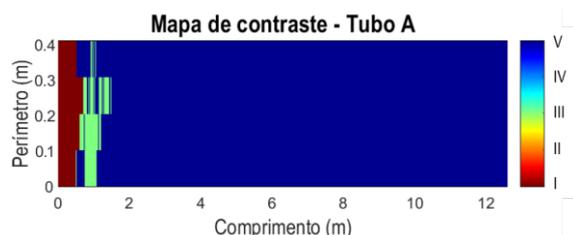


Figura 2 – Mapa de contraste indicando os estados de envelhecimento do tubo A.

No mapa de contraste do envelhecimento do tubo B, ilustrado na Figura 3, também se identificou o estado I na área acima do teto do forno. Em seguida, observou-se uma pequena região que foi apontada como estado III. Ainda assim, a classificação preponderante no tubo foi o estado V.

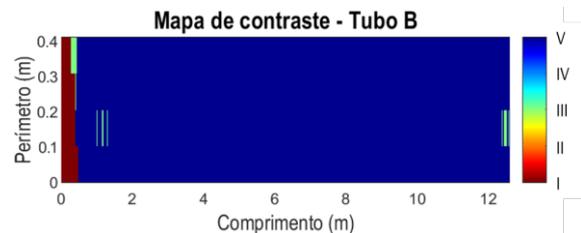


Figura 3 – Mapa de contraste indicando os estados de envelhecimento do tubo B.

Comparando os resultados, nota-se que os tubos inspecionados apresentam um comportamento similar, predominando o estado de envelhecimento V ao longo de seu comprimento. Além disso, o perfil de envelhecimento crescente observado por correntes parasitas condiz com o perfil microestrutural descrito por Queiroz [4].

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os tubos envelheceram ao longo do seu comprimento, apresentando os estados I, III e V. Ainda, o classificador implementado foi capaz de categorizar os diferentes estados de envelhecimento presentes nos tubos de reforma a vapor envelhecidos em serviço.

Agradecimentos

As autoras agradecem à COPPETEC pelo apoio financeiro e à Petrobras pelo fornecimento das amostras.

Referências

- [1] T. L. da Silveira e I. L. M. May, *J. Press. Vessel Technol.*, **119**, 423 (1997).
- [2] B. Shannon e C. Jaske, *2nd MENDT Proc.*, **9**, 1 (2004).
- [3] M. Awad e R. Khanna, *Efficient Learning Machines: Theories, Concepts, and Applications for Engineers and System Designers*, ApressOpen, New York (2015).
- [4] F. dos S. Queiroz, *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*, Rio de Janeiro (2017).

Algoritmo para Eliminação de Repetições em Descontinuidades Detectadas por Ultrassom

Leticia F. Gomes^{1,2,*}, Caio Henrique A. de Souza^{1,2}, Karen da S. Olinto^{1,3}, Vitor Manoel de A. Silva¹, Cesar G. Camerini^{1,4}, Gabriela R. Pereira^{1,4}

**leticia.farias@Indc.metalmat.ufrj.br*, bolsista de IC da COPPETEC

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem Av. Pedro Calmon, s/n - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, 21941-596

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, DMM-POLI-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

³Departamento de Engenharia Eletrônica e de Computação, DEL-UFRJ, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

⁴Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A técnica de inspeção por ultrassom pode ser usada para o controle de qualidade de componentes fabricados por diversos processos de confecção de aço. Ao inspecionar as faces opostas desses componentes, é possível que uma mesma descontinuidade seja registrada duas vezes, o que impacta no processo de controle de qualidade. Visando uma solução, foi elaborado um algoritmo no *software* Python, que compara e filtra os dados de localização e profundidade das indicações encontradas, retornando uma planilha com a identificação de todos os possíveis casos de duplicação. Com isso, foi possível classificá-las e retirar as que foram identificadas como repetidas, garantindo maior confiabilidade nos resultados obtidos pelo ultrassom.

Palavras-chave: Controle de qualidade, Ensaios Não Destrutivos, Ultrassom, Python.

Introdução

Empresas que fabricam e processam aço procuram métodos que garantam a integridade e segurança de seus produtos. Um dos métodos mais usados para esse controle é o Ensaio Não Destrutivo de Ultrassom.

Nesse tipo de ensaio, um feixe sônico de alta frequência é introduzido no material a fim de detectar defeitos internos e superficiais. O som que percorre o material é refletido pelas interfaces, detectado e analisado para determinar a presença e a localização de descontinuidades [1].

Ao utilizar o ultrassom para inspecionar defeitos internos, é necessário realizar a varredura do objeto em diversas direções, isto porque as interfaces geradas pelos defeitos podem refletir o feixe sônico em apenas uma direção específica. Porém, ao inspecionar superfícies opostas de uma peça, uma mesma descontinuidade pode ser registrada duas vezes, uma vez para cada face. Isso pode resultar em um teste de controle de qualidade equivocado, cujo registro de defeitos é muito maior do que a realidade do material.

Dessa forma, o objetivo do estudo é desenvolver um algoritmo em linguagem Python que leia os dados coletados pelo ultrassom e seja capaz de remover os registros que aparecem em duplicidade.

Materiais e métodos

Foi utilizada uma peça de aço de baixo carbono, cuja geometria consiste em uma seção que corresponde à uma seção circular de 37° de um anel formado por dois raios, interno e externo, que medem 455,5 mm e 505,5 mm, respectivamente. Quatro de suas superfícies foram inspecionadas: as faces correspondentes ao diâmetro externo e interno além das duas laterais. Elas foram nomeadas da seguinte forma: S1 (face do diâmetro externo), S4 (face do diâmetro interno), S2 (lateral esquerda) e S3 (lateral direita). Além disso, foi estabelecido um eixo de coordenadas para cada uma, de forma a determinar a posição do defeito, como pode ser visto nas Figuras 1 e 2.

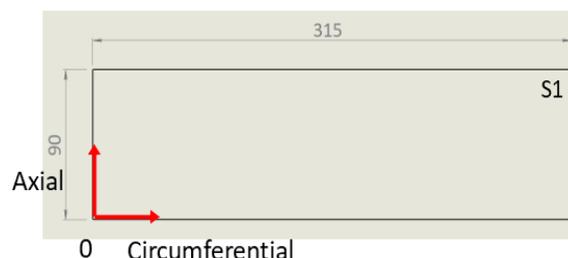


Figura 1 – Sistema de eixos da face S1 da peça. O sistema de S4 se difere deste apenas pelo ponto 0, que está localizado na parte superior esquerda.

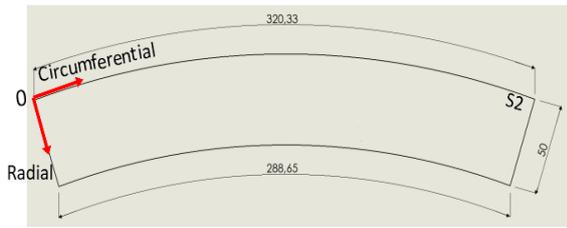


Figura 2 – Sistema de eixos da face S2 da peça. O sistema de S3 se difere deste apenas pelo ponto 0, que está localizado na parte superior direita.

O equipamento de ultrassom convencional utilizado foi o Omniscan MX, além de dois transdutores utilizados alternadamente: MSEB4, do tipo duplo-cristal, e MB4S de tipo normal, ambos com uma frequência de 4 MHz. Os dados coletados foram comparados nas superfícies opostas (S1 com S4, S2 com S3). Para tal, foram estabelecidas três etapas: primeiramente, a posição referente à coordenada *circumferencial* dos pares foi comparada. Em seguida, caso fossem equivalentes, foram correlacionadas as coordenadas *axial* (para S1 e S4) ou *radial* (para S2 e S3). Por fim, havendo posições iguais nos testes anteriores, foi verificada se a profundidade das descontinuidades candidatas era complementar. As análises e tabelas foram geradas por um algoritmo em linguagem Python. Foram consideradas as medidas com suas tolerâncias, que podem ser conferidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Tolerâncias adotadas para os eixos e para o programa.

Superfícies	Eixo	Tolerância dimensional	Tolerância Python
S1 - S4	<i>Circumferencial</i>	0.008 rad	0.016 rad
S1 - S4	<i>Axial</i>	2 mm	4 mm
S1 - S4	Profundidade	2 mm	4 mm
S2 - S3	<i>Circumferencial</i>	4 mm	8 mm
S2 - S3	<i>Radial</i>	2 mm	4 mm
S2 - S3	Profundidade	2 mm	4 mm

As comparações das medidas angulares foram feitas em radianos por existir uma diferença entre os raios das faces S1 e S4 da peça. Com a conversão, os ângulos são os mesmos.

Resultados e discussão

O código Python foi dividido em módulos, de modo a analisar separadamente as faces S1 com S4, e S2 com S3. A leitura dos dados gerados pelo ultrassom e o processo de filtragem segue o mesmo padrão. Ao processar os dados, o programa retornou uma planilha que pode ser vista na Figura 3. Nesta planilha, as descontinuidades candidatas à duplicidade estão agrupadas aos pares, uma abaixo da outra.

Para descartar uma descontinuidade deve-se primeiro olhar para as que têm o mesmo valor na coluna “Critério” e comparar a amplitude. A que apresentar menor valor deverá ser descartada. Tal parâmetro define o grau de criticidade de um defeito: maior do que 100% representa casos mais críticos e abaixo de 25%, defeitos menos críticos [2].

	Amplitude	Circunf. (mm)	Radial (mm)	Profund. (mm)	Critério	Superfície
2	36	9	8	44,1	> 50%	S2
59	19,6	13	12	46,62	> 25%	S3
5	21,5	125	8	43,02	> 25%	S2
63	20,4	126	12	47,83	> 25%	S3
8	19,6	205	8	55,01	> 50%	S2
65	29	210	11	35,87	> 25%	S3
9	15,7	205	8	47,66	> 25%	S2
66	17,6	210	11	43,05	> 25%	S3
10	15,7	205	8	42,69	> 25%	S2
67	13,3	210	11	47,66	> 25%	S3

Figura 3 – Planilha com os dados filtrados.

Conclusões

Pode-se concluir que a aplicação da linguagem de programação Python contribuiu para a melhoria dos resultados obtidos a partir de ensaios não destrutivos, como o ultrassom. O fato da duplicidade ser encontrada de forma rápida pelo algoritmo facilita a manutenção do controle de qualidade dos materiais analisados e garante maior confiabilidade nos testes.

Agradecimentos

Agradecimentos à Coppe e aos colaboradores do LNDC (Laboratório de Ensaios Não Destrutivos).

Referências.

- [1] J. L. Santin, *Ultra-Som Técnica e Aplicação*, (2015).
- [2] R. Audreucci, *Ensaio por Ultrassom*, (2011).

Metodologia para detecção de descolamento na interface aço-polímero utilizando ultrassom

Vinicius Daniel Caldas Santos Costa^{1*}, Marcella Grosso Lima¹, Cesar Giron Camerini¹, Gabriela Ribeiro Pereira¹

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

¹*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ, Prédio anexo ao Centro de Tecnologia 2 (CT-2) – CEP 21941-972 Cidade Universitária Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brasil*

Resumo

Atualmente, a detecção de descolamento da interface metal-polímero possui dados escassos na literatura, sobretudo em recobrimentos poliméricos internos. O presente trabalho buscou o uso de ferramentas computacionais para estudo inicial de um sistema de detecção de descolamento de *liners* poliméricos, em plataformas FPSO. Os transdutores adequados ao projeto foram selecionados a partir de uma triagem inicial. Posteriormente avaliou-se a resposta das sondas com relação ao corpo de prova para os casos com e sem descolamento. Observou-se uma resposta positiva da detecção do descolamento para a sonda de 2,25 MHz. Adicionalmente será avaliado o uso de outras sondas com frequências diferentes e processamento de sinais para aprimoramento do modelo de simulação.

Palavras-chave: Ultrassom, tubo, revestimento, FPSO, END.

Introdução

O Brasil configura entre os dez maiores produtores de petróleo no mundo, responsável por cerca de 3% da produção mundial [1]. No mercado brasileiro, a Petrobras é líder na extração de petróleo e gás. Os campos marítimos correspondem à maior parte do volume de extração, apenas os do pré-sal, correspondem a 66% do volume total [2].

Uma importante ferramenta na extração do petróleo marítimo são as plataformas FPSO, unidades flutuantes projetadas para servir como plataformas de extração e processamento, na indústria de petróleo e gás. O regime de operação é contínuo, e a vida útil dessas instalações ultrapassam 20 anos, sendo que a média de vida útil vem sofrendo um aumento anual de 10%, desde 1990 [3]. No Brasil, o número reportado de plataformas totais, em 2019, era de 155 [4]. Tubulações são indispensáveis para o funcionamento das plataformas FPSO, e devem ser construídas de forma a assegurar seu correto funcionamento. Em geral para mitigar os efeitos danosos dos materiais transportados aplica-se uma camada de revestimento protetor, normalmente a utilização de tubulações de aço carbono com revestimento polimérico é aplicada. Danos podem levar a paradas emergenciais e acidentes que prejudiquem a vida humana ou marítima. Devido ao custo de uma parada emergencial ser de milhares de dólares, monitoramento e medidas de prevenção de defeitos são realizadas. Para manter o maior tempo possível o funcionamento dessas plataformas e assegurar um monitoramento em tempo real que antecipe falhas catastróficas, métodos não destrutivos de avaliação podem ser utilizados. O

ultrassom pode ser aplicado no sítio de interesse e realizar monitoração de forma remota. Estudos recentes demonstraram que seu uso pode ser aplicado para monitorar taxa de corrosão, erosão e descolamento em tubulações de aço carbono, com revestimento polimérico, sem que seja necessária a parada do funcionamento do transporte executado [5].

Materiais e métodos

Os materiais utilizados foram, sondas de ultrassom, do tipo contato, com onda do tipo transversal, nos modelos V153, V154 e V157, *Olympus*, com frequências centrais de 1 MHz, 2,25 MHz e 5 MHz, respectivamente.

O *software* CIVA foi utilizado para as simulações, permitindo a construção dos modelos e a entrada das características dos materiais e transdutores utilizados. Inicialmente utilizou-se dados de materiais obtidos da literatura. Na Figura 1, é apresentada a montagem do corpo de prova virtual utilizado, com acoplamento da sonda na camada externa. O corpo de prova consiste em uma meia cana com diâmetro externo de 115,7 mm e interno de 97 mm. A camada externa é de aço carbono com espessura de 6,3 mm, e internamente, há uma camada de polietileno de alta densidade de 3,1 mm de espessura.

Primeiro avaliou-se as sondas quanto a resolução, e magnitude do sinal. Posteriormente obteve-se os sinais para as sondas de interesse experimentalmente.

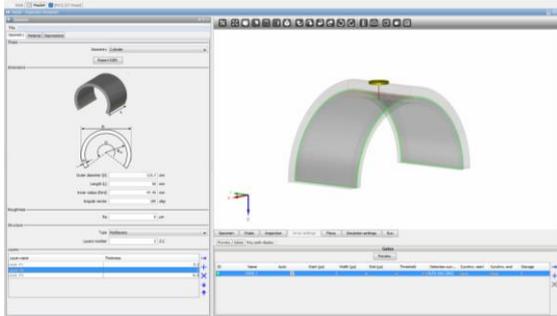


Figura 1 – Imagem obtida do *software* CIVA com a configuração de descolamento entre as camadas de aço e ar.

Resultados e discussão

A abordagem inicial, pelo método computacional, mostrou que a sonda V157 era fortemente atenuada, enquanto que a sonda V153 dispunha de resolução insuficiente, para as dimensões estudadas, na Figura 2.

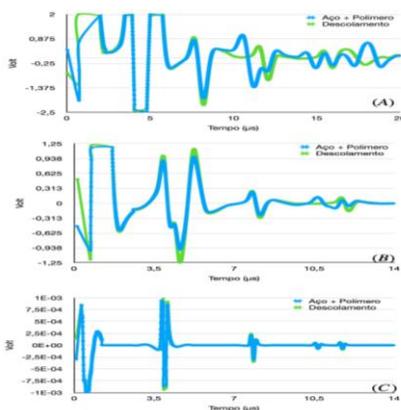


Figura 2 – Resultados das sondas V153, V154 e V157. (A) Gráfico da sonda V153; (B) Gráfico da sonda V154; e (C) Gráfico da sonda V157.

Após a etapa computacional inicial, explorou-se a resposta experimental com o uso da sonda V154, na Figura 3. Analisando a Figura 3 é possível verificar que existe uma diferença entre o material íntegro e o material com descolamento. Também é possível observar diferenças quando comparado ao resultado da simulação. Isto pode ser atribuído a divergências entre as características dos materiais do corpo de prova real e daqueles obtidos da literatura. Assim, um estudo das características dos materiais do corpo de prova será realizado para verificar se esta é a provável causa da diferença com o modelo computacional.

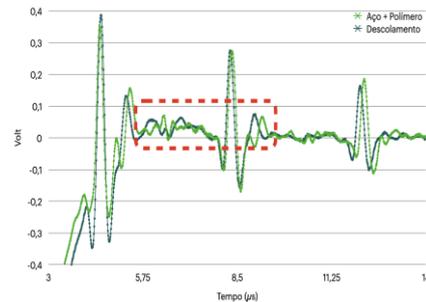


Figura 3 – Imagem obtida experimentalmente com a sonda V154, casos com e sem descolamento. Em vermelho, possível região de interesse.

Conclusões

Inicialmente observou-se a capacidade de diferenciar os casos com e sem descolamento. As diferenças entre os resultados da simulação e do experimento, estão sendo aprofundadas no campo da caracterização dos materiais, para aprimorar a simulação computacional. Adicionalmente serão avaliadas outras sondas com frequências diferentes e processamento de sinais, para aprimorar o estudo computacional

Agradecimentos

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

Referências

- [1] Maiores produtores mundiais de petróleo em 2021 - IBP. <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundiais-de-petroleo-em-2020/>. (Acessado: 4 ago. 2022).
- [2] Petrobras atinge recorde de produção no pré-sal em 2021- EBC. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2022-01/petrobras-atinge-recorde-de-producao-no-pre-sal-em-2021>(Acessado: 4 ago. 2022).
- [3] A. Mentis et al. Floating Production Storage and Offloading Units and Topside Facilities. (2017)
- [4] Número de plataformas no Brasil (Dez/2019). <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/numero-de-plataformas-no-brasil-dez-2019/> (Acessado: 21 nov. 2021).
- [5] ROMMETVEIT, Tarjei et al. High resolution ultrasound wall thickness measurements through polyester coating and real-time process control. In: **CORROSION 2009**. OnePetro, 2009.

Caracterização de Material Compósito PRFV por Ultrassom

Luís Carlos Alves de Souza*, Marcella Grosso¹, Gabriela Ribeiro Pereira¹

*luis.souza@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-972, Cidade Universitária - Fundão, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Os materiais compósitos já ocupam um lugar de destaque nos setores tecnológicos industriais, pois apresentam maior versatilidade que materiais puramente metálicos, poliméricos ou cerâmicos. Esta vantagem se dá porque esses materiais possuem a capacidade de combinar propriedades exigidas pelos projetos, que cada material não pode dispor isoladamente. Com o avanço do uso dos compósitos em áreas cada vez mais vitais da indústria, surge a necessidade de garantir a qualidade das peças fabricadas, e, para isso, a caracterização por ultrassom é uma alternativa excelente e confiável, porém, a heterogeneidade dos compósitos é um desafio para quem utiliza essas técnicas. O presente trabalho tem a finalidade de estudar a heterogeneidade de materiais compósitos PRFV, considerando o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson, obtidos através do ensaio de ultrassom.

Palavras-chave: Ultrassom, Ensaios não-destrutivos, Compósitos.

Introdução

Os materiais compósitos são materiais multifásicos obtidos através da combinação artificial de diferentes materiais para atingir propriedades que os componentes individuais por si só não podem alcançar. Estes materiais possuem duas vantagens principais, entre muitas outras: melhor resistência e rigidez, especialmente quando comparado com outros materiais, tendo como base suas respectivas unidades de massa. Além disso, materiais compósitos podem ser adaptados para atender com eficiência aos requisitos de projeto de resistência, rigidez e outros parâmetros em várias direções.

Ocorre que, diferentemente dos materiais convencionais, os compósitos apresentam considerável heterogeneidade e anisotropia, levando-se à necessidade de uma análise mecânica mais complexa para obter as propriedades macroscópicas efetivas destes materiais.

Para inspeção de materiais compósitos de polímero reforçados por fibra de vidro (PRFV), o ensaio não-destrutivo por ultrassom tem sido considerado uma excelente técnica, tanto para detecção de defeitos, quanto para sua caracterização, no entanto é importante verificar de que forma a heterogeneidade dos compósitos comprometem as análises destes materiais por estas técnicas.

Materiais e métodos

O método utilizado neste trabalho foi o método de ultrassom pulso-eco, com o uso de um transdutor para ondas longitudinais e um transdutor para ondas transversais.

Como cada tipo de onda está associada a um modo de deslocamento das partículas de cada material, essas variáveis irão proporcionar uma velocidade específica (longitudinal ou transversal). Tendo em vista esta interação onda-partícula, é perfeitamente aceitável dizer que a velocidade de propagação de cada tipo de onda irá ser proporcional às propriedades físicas dos materiais, tais como, módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson (μ). Esta relação está representada nas Equações 1 e 2:

$$E = \frac{V_L^2(1+\mu)(1-2\mu)\rho}{(1+\mu)} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (2)$$

Para realização dos testes foram utilizados dois tubos compósitos de resina epóxi reforçada por fibra de vidro, de mesmo fabricante. O posicionamento das regiões escolhidas para a coleta dos sinais de ultrassom, realizados em diferentes pontos ao longo do comprimento do tubo, estão representados conforme a Figura 1:

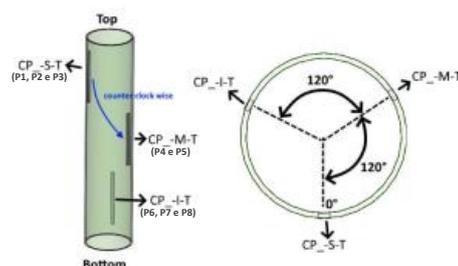


Figura 1 – posicionamento das regiões escolhidas para coleta dos sinais de ultrassom.

Resultados e discussão

Os valores para o módulo de elasticidade de cada ponto foram obtidos a partir das Equações 1 e 2, apresentadas conforme as Tabelas 1 e 2:

Tabela 1 – Valores calculados para a velocidade longitudinal, transversal e o coeficiente de poisson de cada ponto do tubo.

Amostra	Ponto	V_L [m/s]	V_T [m/s]	Coef. Poisson
Tubo 1	P1	3009,05	1973,29	0,12272
	P2	3180,33	1815,51	0,25830
	P3	3235,58	1869,44	0,24944
	P4	3068,49	2106,58	0,05427
	P5	2969,30	2095,97	0,00345
	P6	3119,05	1943,62	0,18259
	P7	3880,68	1902,51	0,34181
	P8	3547,87	2071,43	0,24141
Tubo 2	P1	3865,50	2071,45	0,29857
	P2	4072,29	2130,48	0,31158
	P3	4029,94	2127,05	0,30692
	P4	4047,90	2109,20	0,31365
	P5	4023,32	2140,20	0,30268
	P6	3952,52	1985,10	0,33133
	P7	3750,00	2034,88	0,29133
	P8	3954,29	2084,34	0,30763

Tabela 2 – Valores calculados para o módulo de elasticidade de cada ponto do tubo, a partir da Tabela 1.

Amostra	Ponto	E [GPa]	Média	Desv pad
Tubo 1	P1	15,74	15,46	0,33
	P2	14,93		
	P3	15,72		
	P4	16,84	16,36	0,69
	P5	15,87		
	P6	16,08		
	P7	17,48		
	P8	19,18		
Tubo 2	P1	20,06	20,93	0,53
	P2	21,43		
	P3	21,29		
	P4	21,04	21,26	0,31
	P5	21,48		
	P6	18,89		
	P7	19,25		
	P8	20,45		

Podemos verificar a partir dos dados apresentados, que os módulos de elasticidade obtidos para cada

tubo, apesar de serem originários do mesmo fabricante, possuem valores tão discrepantes que somente é possível analisá-los de forma independentes.

Os valores para o módulo de elasticidade variaram pouco dentro de uma mesma região do tubo (exceto para os valores obtidos na região inferior do tubo 1), no entanto ao comparar os valores da tabela, nota-se uma variação grande entre os mesmos, como no caso do tubo 1, na região superior do tubo, temos um módulo de elasticidade de 14,93 GPa e na região inferior, valores de 19,18 GPa, evidenciando assim propriedades distintas entre regiões do tubo.

Conclusões

A partir dos dados obtidos, foi possível identificar a heterogeneidade dos tubos compósitos estudados, a partir de medidas de sinais de ultrassom, mostrando que esta é uma técnica eficiente, não apenas para detecção de defeitos, mas capaz de, através de suas medições de velocidade, a correlação com propriedades mecânicas dos materiais.

Para estudos com compósitos, o ensaio de ultrassom pode ser utilizado de forma preliminar, para seleção de corpos de prova homogêneos, para uma eventual análise através de outras técnicas destrutivas, garantindo assim a qualidade dos dados, reduzindo custos laborais e de materiais.

Agradecimentos

Agradeço à Petrobras e ao Laboratório de Ensaios não Destrutivos – LNDC/COPPE, por fornecer a estrutura necessária para a realização desta pesquisa.

Referências

- [1] J. L. SANTIN, in Ultrassom: Técnica e Aplicação. 2a Edição, Erechim, Editora São Cristóvão (2003), p. 13 - 109.
- [2] Non Destructive Testing Handbook. 3rd ed. Columbus: American Society of Non Destructive Testing, V7, (2007).
- [3] P. K. Mallick, in Composites Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton, (1997).
- [4] D. D. L. Chung, in Composite Materials: Science and Applications, V2, Springer, (2009).

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Superfícies e Filmes Finos

Estudo do plasma de ácido acético em celulose

Aline Vaz Pimentel^{1*}, Soraya Nassar Sakalem¹, Renata Antoun Simão¹

**pimentel.aline0409@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq*

¹*Laboratório de Superfícies e filmes finos, PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

Este projeto tem como foco o tratamento de substratos orgânicos com plasma de ácido acético. Estudos indicam que o tratamento de materiais por plasma, quando aumentam os componentes polares na superfície do substrato, aumentam sua biocompatibilidade, e conseqüentemente, ampliam suas aplicações biomédicas. Neste trabalho, o tratamento com plasma de ácido acético foi responsável por dois eventos, o desbaste da superfície e também a deposição de um filme fino com grupamentos polares, mostrando-se promissor para a modificação de superfícies, de modo a torná-las mais biocompatíveis.

Palavras-chave: Plasma, Ácido Acético, Celulose.

Introdução

O plasma é uma tecnologia que oferece diversas aplicações. Tem sido bastante explorado e se mostra promissor no recobrimento de materiais do cotidiano. Este estudo constitui-se no tratamento da superfície de celulose com ácido acético, com o intuito de observar modificações superficiais, tais como aumentar a hidrofiliabilidade e a biocompatibilidade, tendo assim potencial para recobrir materiais da área de saúde, como adesivos transdérmicos[1,2].

Materiais e métodos

O substrato escolhido foi a celulose. Utilizou-se um papel pardo, de origem alemã, disponível no laboratório de superfícies e filmes finos da COPPE. O material foi recortado em pedaços de 2x2 centímetros para tratamento e análise.

A escolha do ácido acético foi motivada pela sua capacidade de melhorar a biocompatibilidade de materiais [1]

O recobrimento foi feito no reator do próprio laboratório, em vácuo, utilizando a técnica PECVD. A técnica consiste na deposição química em fase vapor assistida por plasma, na qual gases ionizados são depositados sobre um substrato formando um filme fino. Possibilitando a modificação superficial de diversos materiais.

O tratamento foi feito inicialmente com plasma de argônio, por 10 minutos, para a limpeza e ativação da superfície, e em seguida, com o plasma de ácido acético por 30 minutos. Os parâmetros de deposição estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de deposição dos filmes no reator.

Plasma	Pressão de base (mbar)	Pressão de Trabalho (mbar)	Tensão de Autopolarização (V)
Argônio	5x10 ⁻²	1,5x10 ⁻¹	-100
Ácido Acético			

Após o tratamento, as amostras retiradas do reator foram caracterizadas quanto à sua hidrofobicidade, composição química e morfologia.

O ângulo de contato foi medido no goniômetro Ramé-Hart 100-00, com uma gota de água, durante 10 minutos.

A amostra também foi analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), modelo Bruker TENSOR 27.

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio do microscópio ZEISS DSM 940, com aumento de até 5000 vezes.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos das medições de ângulo de contato mostraram que a amostra pura possuía algum tratamento prévio, desconhecido, pois se apresentou hidrofóbica. O ângulo entre a gota de água e a superfície foi de (94,4 +/- 1,2) grau. A imagem da amostra tratada com a gota encontra-se na Figura 1.

A amostra tratada se tornou hidrofílica, com absorção instantânea da água, como mostrado na

Figura 2. A medição do ângulo de contato não pôde ser feita.

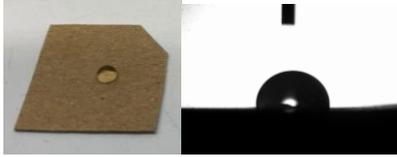


Figura 1 - Foto e medição do ângulo de contato da amostra pura com uma gota de água.

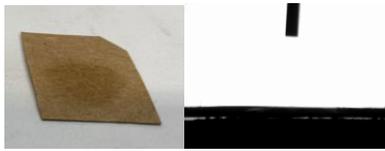


Figura 2 - Foto e ângulo de contato da amostra tratada com ácido acético e uma gota de água.

A análise de FTIR forneceu os espectros da amostra controle (sem tratamento) e a tratada com plasma, conforme mostrado na Figura 3.

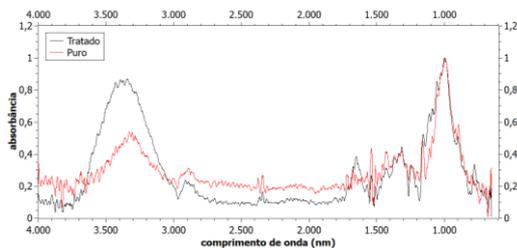


Figura 3 - Gráfico de absorbância por comprimento de onda, em nanômetros. Amostra pura representada pela linha vermelha e amostra tratada pela linha preta.

O espectro em vermelho indica a composição química do substrato não tratado, já o espectro em preto, indica o substrato com tratamento por plasma de ácido acético. De modo geral, a composição química da amostra não teve grandes modificações.

O espectro da amostra tratada apresentou algumas bandas mais evidentes, como o pico de 3350 nm, referente à hidroxila. Observou-se também uma diminuição nas bandas referentes à ligações de carbono. O que indica um aumento de grupos polares, e explica o aumento da hidrofília.

As imagens de MEV da amostra pura indicaram que há um tratamento prévio, por parte do fabricante, para aumentar a hidrofobicidade do material. Pois ao

realizar o tratamento com plasma de ácido acético, observou-se um desgaste na superfície, uma maior rugosidade. No entanto, observou-se a aglomeração de alguns grânulos, em algumas regiões da fibra, indicando que também houve a deposição do filme, como observado na Figura 4.

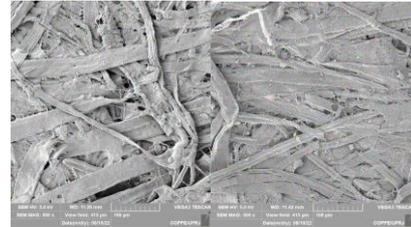


Figura 4 - Imagem de MEV com aumento de 500 vezes. À esquerda amostra pura e à direita a amostra tratada.

Conclusões

Conclui-se que a amostra utilizada apresenta algum tratamento prévio realizado pelo fabricante, uma vez que apresenta características hidrofóbicas. Após aplicar o tratamento com plasma de ácido acético, observa-se a ocorrência de dois eventos, o desgaste da superfície e também a deposição de um filme fino com grupamentos polares, aumentando seu caráter hidrofílico. Diante disso, o tratamento das amostras por plasma de ácido acético se mostrou promissor para a modificação de superfícies, de modo a torná-las mais biocompatíveis.

Agradecimentos

Agradeço à CNPq pelo apoio financeiro e ao núcleo de microscopia pelas imagens de MEV fornecidas.

Referências

- [1] S. C. Liao et al., *Nanomaterials*, **9**, 1 (2019).
- [2] N. Recek, *Materials (Basel)*, **12**, (2019).

Filmes para eletrodos de supercapacitores à base de soluções aquosas de lignina obtidos a partir da ativação por jato de plasma frio

Carlos Eduardo Cardoso Age Faria^{1*}, Yuri Ferreira da Silva¹, Renata Antoun Simão¹

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

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

Resumo

Supercapacitores são constituídos de eletrodos, um dielétrico e uma solução eletrolítica. As características desejadas para o eletrodo são boa condução de eletricidade e alta hidrofobicidade, pois as soluções eletrolíticas mais comumente utilizadas são aquosas. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo produzir filmes de lignina para o revestimento de eletrodos, visto que esta macromolécula é naturalmente hidrofóbica. Soluções aquosas de lignina *kraft* ou alcalina foram depositadas sobre vidro e tratadas por um jato de plasma frio. O tratamento a plasma foi empregado a fim de fornecer espécies reativas à água, favorecendo a diluição da lignina sem a necessidade do uso de solvente e, posteriormente, gerar um filme contínuo e estável. A lignina alcalina formou filmes contínuos quebradiços e não aderentes ao vidro, que perdem a rigidez em contato com a água.

Palavras-chave: supercapacitor, lignina, hidrofóbico, hidrogel, plasma

Introdução

A utilização de pilhas, baterias e capacitores no cotidiano é evidente, e cada dispositivo possui uma aplicação diferente. Baterias possuem alta quantidade de energia armazenada, mas um limitado valor de corrente produzida. Capacitores, por sua vez, não armazenam grandes quantidades de energia, mas podem produzir altas correntes elétricas por um curto intervalo de tempo. Quando se faz necessário um dispositivo que tenha a capacidade de produzir altas correntes por um tempo considerável, utilizamos supercapacitores, que são capacitores imersos em uma solução eletrolítica – similar às utilizadas em pilhas – fazendo agir, no capacitor, tanto transportes elétricos quanto transportes iônicos [1]. A tecnologia já existe, mas com materiais agravantes. O objetivo do trabalho é torná-la ambientalmente amigável, utilizando filmes de lignina nos eletrodos do dispositivo, aplicados a partir de tratamento com jato de plasma frio para favorecer sua adesão ao substrato e estabilidade mecânica. A lignina é um material naturalmente hidrofóbico, logo não se dilui em água espontaneamente. Porém, há estudos que comprovam que se a solução aquosa de lignina tiver caráter alcalino (ou ácido), haverá, por um tempo determinado, lignina diluída em água, sendo que a diluição aumenta à medida que o teor alcalino (ou ácido) aumenta [2]. Neste trabalho, a opção de caráter ácido foi levada em conta. A maneira clássica de se obter um caráter ácido para a solução em questão é de se adicionar um ácido forte, mas estudos mostram que o tratamento da solução por plasma de ar favorecerá a formação de

espécies ácidas na solução, por não ser um gás inerte [3]. Foram utilizadas ligninas *kraft* e alcalina, que se diferenciam pela técnica de extração. Consequentemente, as ligninas extraídas se diferenciam pelas propriedades físicas e químicas [4].

Materiais e métodos

Cada tipo de lignina foi depositado em água na proporção 20% m/m, com 10 mL de água destilada em um Becker de 50 mL. O tratamento foi realizado com um jato de plasma frio à pressão atmosférica (PlasmaPen™ PVA TePla America) aplicado diretamente ao líquido. Após tratadas, as soluções (~ 2 mL) foram depositadas em lâminas de vidro de microscopia com uma pipeta de *Pasteur*. O tempo de exposição ao plasma, temperatura de secagem e o tempo na estufa (quando houver) para cada amostra podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tempo, temperatura e tempo na estufa.

Amostra	Tempo	Temp.	Tempo Estu.
A	1 min	Ambiente	-
B	1 min	50°C	30 min
C	5 min	50°C	30 min
D	5 min	Ambiente	-
E	1 min	Ambiente	-

X – lignina alcalina

X – lignina kraft

Resultados e discussão

Os resultados mais promissores obtidos foram com a lignina alcalina. Na Figura 1, estão três fotos da amostra A, sendo uma visão macroscópica da amostra e duas visões microscópicas, antes e após de depositada uma gota de água com uma pipeta de *Pasteur*, onde percebe-se uma diferença estrutural de sólida (A) para gel (B).

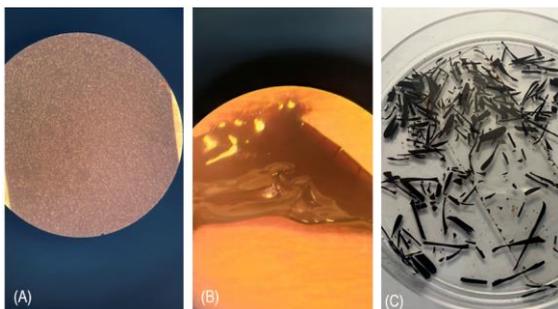


Figura 1 – Amostra A com aumento de 70x na forma sólida (A), na forma gel (B) e uma visão macroscópica na forma sólida (C).

A lignina kraft não diluiu em água após o tratamento com jato de plasma de ar comprimido. Após a secagem, foi-se capaz extrair o pó novamente, independentemente do tempo de exposição ao jato. A Figura 2 ilustra essa afirmação com a amostra D, comparando antes e após de riscar a superfície com uma pinça.

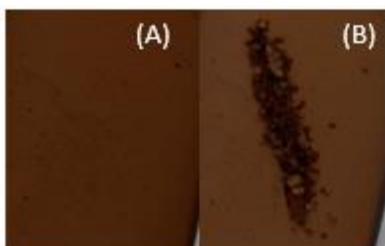


Figura 2 – Amostra D antes (A) e após (B) risco na superfície.

A alcalina, por outro lado, formou filmes contínuos e quebradiços, como ilustrado na Figura 1(C). Analisando a Figura 1(A), nota-se que o filme é poroso. Portanto, espera-se um comportamento hidrofílico. Mas, ao analisar posteriormente a Figura 1(B), percebe-se que o filme não só mostrou ser hidrofílico, como perdeu a rigidez em contato com a água, mas mantendo uma continuidade estrutural. Essa é uma característica de hidrogel [5]. Diante desses resultados, há duas questões a serem discutidas: a adesão do filme no substrato e a porosidade da superfície. A porosidade pode estar

associada a gases gerados durante o tratamento por plasma das soluções aquosas, como o hidrogênio, por exemplo. Em relação à adesão do filme, por uma análise da Figura 1(C), conclui-se que, durante o processo de formação do filme, ele se quebrou em vários pedaços e não fixou na lâmina de vidro. Desse modo, o resultado obtido foi que a lignina não adere em vidro, pelo menos não da forma como foi depositada. Seria necessário um tratamento na superfície do vidro ou utilizar outro material dielétrico para se depositar lignina. Um outro resultado obtido foi que os filmes formados a partir da lignina alcalina são quebradiços, provavelmente devido à espessura reduzida e à estrutura rígida e reticulada característica de filmes obtidos por tratamentos à plasma.

Conclusões

Pode-se concluir que as amostras com lignina alcalina forneceram os resultados desejados para a formação de filmes, enquanto as de lignina kraft não. Concluímos, também, que o vidro não é um bom substrato para aderir à lignina. Uma última conclusão do trabalho é de que o filme formado é poroso e perde a rigidez ao absorver água, mas apresenta um aspecto contínuo.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) – Código de Financiamento 001.

Referências

- [1] T. Selvaraj et al., *Mater. Res. Bull.*, **126**, (2020).
- [2] V. K. Thakur e M. K. Thakur, *Int. J. Biol. Macromol.*, **72**, 834 (2015).
- [3] C. E. Anderson et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, **36**, 1393 (2016).
- [4] K. Ross e G. Mazza, *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 4035 (2010).
- [5] N. Bhattarai et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **62**, 83 (2010).

Avaliação da aplicabilidade da igualdade de Jarzynski em diferentes regimes de atrito observados por Microscopia de Força Lateral

Yasmin Watanabe^{1*}, Rodrigo Capaz^{2,3}, Renata Simão¹

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

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

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

³*Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), CNPEM, 13083-970, Campinas, SP*

Resumo

Neste trabalho foi avaliado o uso da igualdade de Jarzynski aplicada à técnica de Microscopia de Força Lateral para mapear a energia de interação entre a ponta do microscópio e a superfície da amostra. Com a variação dos parâmetros de varredura foi possível verificar diferentes regimes de atrito que se relacionam diretamente com a aplicabilidade da igualdade de Jarzynski: para o regime de termolubricidade, a curva de energia obtida apresentou excelente compatibilidade com os valores de referência, ao passo que no regime de stick-slip não foi possível mapear a energia ao longo de toda a distância de varredura. Para as condições que representam a transição entre os regimes, foi possível obter uma curva de energia relativamente precisa, porém foi necessário um grande número de repetições do processo.

Palavras-chave: igualdade de Jarzynski, microscopia de força lateral, termolubricidade, stick-slip.

Introdução

A igualdade de Jarzynski (IJ) [1] (Equação 1) afirma que quando um sistema passa de um estado de equilíbrio (A) para outro (B), a diferença de energia livres entre esses dois estados ($\Delta F = F_B - F_A$) pode ser estimada através do trabalho (W) associado ao processo que leva o sistema de A para B, mesmo que o processo seja realizado longe do equilíbrio:

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

onde k = constante de Boltzmann, T = temperatura e $\langle \dots \rangle$ representa a média após muitas repetições do processo.

A Microscopia de Força Lateral (MFL) é um modo de operação da Microscopia de Força Atômica muito utilizado para medir propriedades tribológicas de superfícies na escala nanométrica [2]. Um estudo recente apresentado por Pellegrini *et al.* [3], associou o uso da IJ à técnica de MFL e concluiu que a validade dessa equação está restrita à presença do regime de atrito conhecido como termolubricidade [4], que pode ser obtido sob condições de varredura específicas. Em contraste a esse regime, temos o movimento stick-slip [5], observado em uma variedade de sistemas, que apresenta altos valores de força lateral e dissipação de energia. Com base nesse estudo, o objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade da IJ em diferentes regimes de atrito, fazendo uso de um modelo de simulação desenvolvido pelos autores.

Materiais e métodos

Foi construído um modelo de simulação em linguagem de programação C que faz uso do modelo de Prandtl-Tomlinson para representar o processo de varredura por MFL. Neste modelo, a ponta do microscópio é descrita como um elemento elástico que interage com a superfície por meio de um potencial periódico. Os parâmetros de simulação foram variados dentro das faixas apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Faixa de variação dos parâmetros de simulação

Velocidade de varredura (m/s)	10^{-8} a 10^{-5}
Temperatura (K)	100 a 700
Interação ponta-superfície U_0 (eV)	0.05 a 0.5
Número de repetições	10^2 a 10^6

Seguindo o critério estabelecido por Pellegrini *et al.*, calculamos $\langle W \rangle$, a média do trabalho realizado durante o movimento da ponta de um mínimo potencial para o próximo, em todas as combinações de parâmetros analisadas. Com base nessa avaliação, podemos classificar as condições de varredura como pertencentes ao regime de termolubricidade ($\langle W \rangle \leq kT$), stick-slip ($\langle W \rangle \gg kT$) ou à transição entre regimes.

Em cada um dos três cenários, a igualdade de Jarzynski foi aplicada para mapear a diferença de energia livre ao longo da distância analisada, com um novo método proposto, que leva em consideração a energia livre vibracional do cantilever (ΔF_{cant}) avaliada localmente na posição da ponta.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta a média do trabalho $\langle W \rangle$, normalizado por kT , calculada em 10^6 repetições, para as condições testadas.

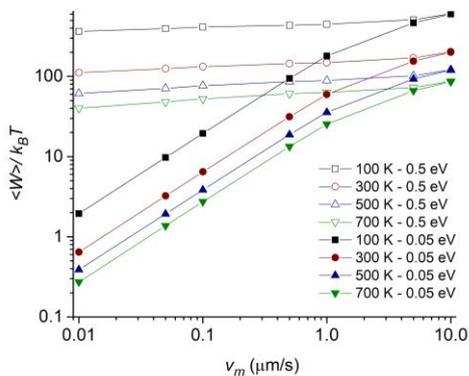


Figura 1 – Trabalho médio $\langle W \rangle$ (normalizado por kT) para diferentes combinações de parâmetros.

Na análise desses resultados, algumas conclusões podem ser obtidas: (1) interações mais fortes entre a ponta e a superfície geralmente levam a trabalhos maiores. No entanto, as velocidades de varredura interferem nesse quadro: para velocidades suficientemente grandes, o trabalho médio parece ser independente da força das interações ponta-superfície; (2) Velocidades mais baixas resultam em valores menores de $\langle W \rangle$, mas a dependência da velocidade é mais forte para interações ponta-superfície mais fracas; (3) A temperatura geralmente leva o sistema para o regime de termolubricidade, embora a condição de cruzamento $\langle W \rangle \sim kT$ só seja alcançada para o menor valor de U_0 .

A Figura 2 mostra a curva de energia obtida nos casos de termolubricidade (superior) e no regime de transição (inferior) para 10^4 (esquerda) e 10^2 (direita) repetições. Para o caso de termolubricidade, foi obtida uma curva em perfeita concordância com o valor de referência e a redução no número de repetições não alterou drasticamente a acurácia da curva de potencial. No regime de transição a curva

de energia obtida também foi muito próxima do valor de referência, apresentando apenas uma pequena discrepância ao final da distância de varredura. No entanto, o resultado fica severamente comprometido com a redução das repetições, o que pode ser um fator limitante para o uso deste método nesse regime. Para as condições que representam o regime stick-slip não foi possível obter a curva de energia por este método.

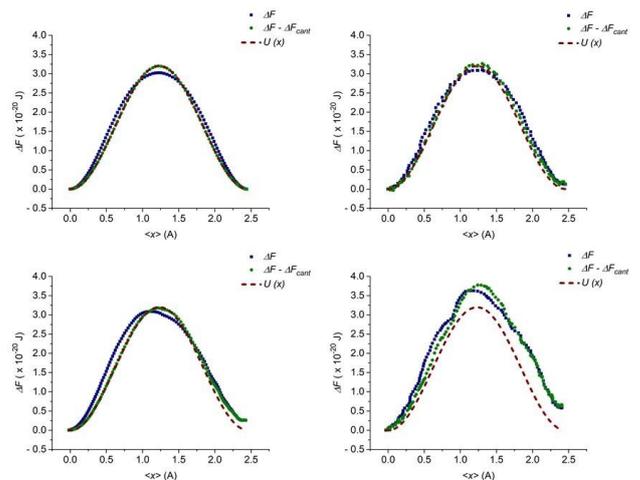


Figura 2 – Curva de energia obtida nos casos de termolubricidade (superior) e no regime de transição (inferior) para 10^4 (esquerda) e 10^2 (direita) repetições em comparação com o potencial de referência.

Conclusões

Variando os parâmetros de simulação, foram observados diferentes regimes de atrito. No regime de termolubricidade, a energia de interação foi reproduzida com excelente precisão em toda a distância de varredura, mesmo com poucas repetições do processo. Para o regime intermediário, é necessário um grande número de repetições para a obtenção de um resultado satisfatório. Já no regime stick-slip não foi possível obter a curva de energia ao longo da distância observada.

Agradecimentos

A autora agradece ao CNPq pelo apoio financeiro

Referências

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

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Materiais Poliméricos

Produção de nanocompósitos de EVA: argilominerais e sua avaliação como aditivos depressores de ponto de fluidez em sistemas-modelo parafínicos e petróleo

Bruna Frugoli Alves^{1*}, Camila Assis da Silva², Rita de Cássia Pessanha Nunes², Elizabete Fernandes Lucas^{1,2}

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

¹ Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

² Instituto de Macromoléculas - UFRJ, Av. Horácio Macedo 2030, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Para prevenir os problemas operacionais decorrentes da precipitação de parafinas podem ser utilizados aditivos químicos, com destaque recente para os nanocompósitos poliméricos. Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos de EVA com os argilominerais montmorillonita, palygorskita e haloisita, os quais apresentam características estruturais distintas. Os argilominerais foram modificados organicamente e os nanocompósitos foram produzidos pelo método de solução. Os materiais produzidos foram caracterizados por diferentes técnicas e seus desempenhos foram testados em sistemas-modelo parafínicos e petróleo através das análises de ponto de fluidez, microcalorimetria, reologia e microscopia óptica. A eficiência do compósito mostrou ser dependente do tipo de argilomineral, sendo EVA:palygorskita o mais eficiente na redução de ponto de fluidez.

Palavras-chave: nanocompósitos poliméricos, argilominerais, sistema-modelo, petróleo, ponto de fluidez

Introdução

A precipitação de parafinas pode aumentar significativamente a viscosidade do petróleo até o ponto em que este para de fluir, reduzindo a produção de petróleo. Para prevenir esses problemas operacionais, são utilizados aditivos poliméricos, chamados de melhoradores de fluxo ou depressores de ponto de fluidez. Esses materiais podem atuar no crescimento e aglomeração dos cristais, influenciando no ponto de fluidez, viscosidade e, em alguns casos, na temperatura inicial de aparecimento cristais (WAT) [1,2].

Apesar de existirem diferentes tipos de aditivos com o mesmo propósito, ainda há petróleos para os quais os aditivos disponíveis não são eficientes. Assim, além dos polímeros convencionais, mais recentemente os nanomateriais têm sido explorados para esse propósito devido à sua praticidade e benefícios econômicos [3]. Este trabalho desenvolveu e avaliou nanocompósitos à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) preparados com três diferentes tipos de argilominerais a fim de identificar o mais adequado para se obter um melhor desempenho na garantia de escoamento.

Materiais e métodos

Os argilominerais utilizados como carga para a produção dos nanocompósitos poliméricos foram: i) palygorskita, proveniente da mina de Coimbra, Guadalupe (Piauí), denominada neste trabalho como PALY; ii) Montmorillonita, proveniente da fazenda Campos Novos (Cubaí/ Pedra Lavrada/

Paraíba), denominada neste trabalho como MMT; iii) haloisita, proveniente de Cantagalo (Rio de Janeiro), denominada neste trabalho como HALLO. Para a organofilização do argilomineral foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (Sigma-Aldrich). O polímero utilizado foi o poli(etileno-co-acetato de vinila) (BRASKEM SA., com teor nominal de 10 %mol de acetato de vinila). Para o preparo do sistema-modelo foi utilizada uma parafina com ponto de fusão de 56-58 °C, chamada de WAX-C [1], (Sigma-Aldrich). Também foi utilizado um petróleo com grau API 28,8 e 59,4 %m/m de hidrocarbonetos saturados em sua composição. A organofilização foi realizada com auxílio de banho ultrassônico e placa de agitação e aquecimento a 75°C. A produção dos nanomateriais foi realizada pelo método de solução, em tolueno, na proporção 95:5 polímero:argilomineral. Os materiais produzidos foram caracterizados por difração de raios-x (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Para o preparo do sistema-modelo foram adicionados 5,0 e 5,5 %m/v de parafina em tolueno e 500 mg/L de aditivo. O desempenho dos materiais foi avaliado por ponto de fluidez (PP), reologia, microcalorimetria (μ DSC) e microscopia óptica (OM).

Resultados e discussão

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização permitiram identificar a formação dos nanocompósitos. Por XRD foi verificado o pico característico de cada argilomineral (8,4° da PALY; 12,4° da HALLO e 5,75° da MMT) nos

nanocompósitos. O deslocamento do pico foi verificado apenas no nanocompósito contendo MMT (de $5,75^\circ$ para $4,4^\circ$) e, portanto, foi necessária a utilização da técnica de TEM para a comprovação da intercalação dos demais argilominerais na matriz polimérica, provando a formação dos nanocompósitos [4-6]. A Figura 1 mostra a micrografia do nanocompósito de EVA:PALY. Por diferença de contraste foi possível identificar as fibras da PALY intercaladas na matriz polimérica.

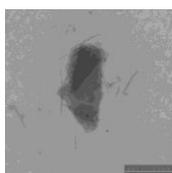


Figura 1 – TEM do nanocompósito de EVA:PALY.

Foi verificado que todos os nanocompósitos foram capazes de reduzir o ponto de fluidez dos sistemas modelo contendo 5,0 e 5,5 %m/v de WAX-C, diferentemente do EVA puro, que não apresentou qualquer modificação no ponto de fluidez nessas concentrações. Para o sistema-modelo com 5,5 %m/v de WAX-C, o melhor resultado foi obtido com o aditivo de EVA:PALY, que reduziu o PP de 21 para $<-24^\circ\text{C}$, enquanto os nanocompósitos de EVA:HALLO e EVA:MMT reduziram para 1,5 e 9°C , respectivamente. Para o petróleo, o melhor resultado obtido também ocorreu com o nanocompósito de EVA:PALY, que reduziu o PP de 18°C (petróleo puro) para $<-24^\circ\text{C}$, ao passo que os aditivos de EVA, EVA:HALLO e EVA:MMT reduziram para 18, -3 e 9°C , respectivamente. O fato do melhor resultado ter sido obtido pelo o nanocompósito de EVA:PALY pode ser explicado pela estrutura fibrilar da PALY que, apesar de não ter demonstrado uma intercalação por XRD através de um deslocamento do pico característico, apresentou área superficial suficiente para uma ótima interação com o polímero. Por reologia, a presença dos aditivos não acarretou uma redução significativa nas curvas de fluxo dos sistemas-modelo ou petróleo, em relação aos sistemas-modelo e petróleo puros. Por μDSC não foi verificada uma alteração significativa na (WAT) dos sistemas-modelo, mas os aditivos, incluindo o EVA, foram capazes de reduzir a WAT do petróleo em cerca de 10°C . O fato dessa redução não ter ocorrido nos sistemas-modelo revelou que a composição do meio influenciou na ação dos aditivos. Por OM foi evidente a redução do tamanho dos cristais na presença dos nanomateriais nos sistemas-modelo e petróleo. Neste, também foi verificada a formação de uma rede cristalina com

espaços ao redor (Figura 2), o que pode ter contribuído para um melhor escoamento nas regiões com menos camadas de cristais. Esse resultado sugere que a atuação dos aditivos como modificadores de cristais e o modo de associação dos cristais formados em presença do aditivo também dependem do meio parafínico.

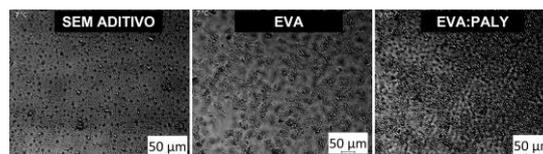


Figura 2 – OM do petróleo puro e aditivado (7°C).

Conclusões

Os resultados revelaram que os nanocompósitos foram eficientemente produzidos e apresentaram-se melhores redutores de PP que o EVA comercial, tanto nos sistemas-modelo quanto no petróleo. O nanocompósito de EVA:PALY foi mais eficiente que os de EVA:HALLO e EVA:MMT, o que pode ser atribuído à estrutura do argilomineral e sua interação com o polímero, que proporcionou um impedimento estérico mais eficiente nos cristais de parafinas. Apesar de não ter reduzido significativamente a viscosidade do meio, os nanocompósitos atuaram na redução da WAT para o petróleo e redução do tamanho dos cristais.

Agradecimentos

Ao CNPq (303583/2019-3 and 140719/2019-9), FAPERJ (E-26/200.974/2021), ANP/FINEP (PRH16.1) e Petrobras pelo suporte financeiro e infraestrutura e ao CETEM por prover as argilas naturais.

Referências

- [1] L. M. Oliveira et al., Fuel Process. Technol., **149**, 268 (2016).
- [2] G. B. Tarantino GB et al., Braz. J. Chem. Eng., **33**, 1063 (2016).
- [3] C. He et al., Fuel, **167**, 40 (2016).
- [4] Q. T. Nguyen, D. G. Baird. Adv. Pol. Technol., **25**, 270 (2006).
- [5] K. C. M. Xavier KCM. Appl. Clay Sci., **119**, 338 (2016).
- [6] H. Huang et al., Fuel, **221**, 257 (2018).

Avaliação da influência de amostras de silicone no comportamento de soluções modelo de asfaltenos por meio de reologia interfacial

Mariana Teixeira Mendes^{1*}, Rafael Farias Perez¹, Claudia Regina Elias Mansur¹

*mariana.mendes@coppe.ufrj.br, Doutorado parcial

¹Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP). IMA-UFRJ, Cidade Universitária – Rua Moniz Aragão, 360, Bloco 8G-CT2, 21941-594 – Rio de Janeiro – RJ

Resumo

As espumas geradas durante a produção de petróleo são extremamente complexas e é conhecido que os compostos presentes naturalmente no petróleo estabilizam essa espuma, sendo os principais, os asfaltenos. Estes possuem atividade interfacial e geram viscoelasticidade à interface petróleo-ar. Com a finalidade de entender como os asfaltenos afetam essa interface viscoelástica, o presente trabalho visou estudar o efeito de tensoativos antiespumantes à base de silicone, com diferentes massas molares, na interface da solução modelo de asfaltenos-ar, via reologia interfacial utilizando o acessório *Double Wall Ring*, utilizando asfaltenos oriundos de diferentes petróleos.

Palavras-chave: Reologia, asfaltenos, interface, petróleo.

Introdução

Associadas à produção de petróleo ocorre as fases água e gás e o fluido resultante é tratado na planta de processamento primário, visando separar estas fases na qualidade necessária para suas destinações. No entanto, a descompressão dos fluidos promove a desgaseificação do líquido levando à formação de espuma na interface gás-óleo nos vasos separadores da planta de processo, gerando inúmeros problemas para a produção. [1]

Atualmente, o método mais utilizado para combater a espuma é o uso de aditivos químicos. A seleção desses aditivos se dá pelo método de tentativa e erro através do teste de formação de espuma e o produto mais utilizado é o silicone. [2] A estabilização da espuma ocorre devido à presença de surfactantes naturais presentes no petróleo, tais como os asfaltenos, que atuam na interface petróleo/ar conferindo elasticidade ao filme interfacial. [1,3]

O objetivo deste estudo é observar a influência das formulações desenvolvidas com atividade antiespumante nos valores de módulo elástico (G') dos filmes interfaciais, uma vez que estas propriedades são muito importantes na compreensão do mecanismo de ação do antiespumante na lamela interfacial petróleo/ar.

Materiais e métodos

Os testes de formação de espuma em petróleo e de reologia interfacial das soluções modelo de asfaltenos/ar foram realizados contendo ou não os aditivos antiespumantes. Foram utilizadas duas amostras de petróleo doadas pelo Cenpes/Petrobras

. Estas amostras foram caracterizadas quanto à densidade °API, sendo denominadas nesse trabalho como P20 °API e P26 °API. Os asfaltenos usados na produção de soluções-modelo foram extraídos desses petróleos, de acordo com a metodologia previamente desenvolvida.

Como aditivos foram utilizadas cinco formulações de antiespumantes comerciais, à base de silicone com diferentes tamanhos de cadeias (provenientes da Sigma Aldrich, São Paulo, Brasil). Estas formulações foram denominadas nesse trabalho como antiespumante SI01 a SI05, em ordem crescente de massa molar, sendo preparadas com cada silicone comercial na concentração de 30% m/v em querosene.

- Avaliação da eficiência das formulações antiespumante para petróleo

Os testes foram realizados de acordo com metodologia já desenvolvida em nosso grupo de pesquisas. [1] Para tanto, foi utilizada uma célula de compressão Fann High Temperature Aging Cell®, contendo 150 mL da amostra do Petróleo puro e aditivado. A célula foi fechada e pressurizada a 200 psi/3 min. Em seguida, ela foi alocada em um forno de rolo Fann 704Es, à rotação de 50 rpm, pré-aquecido a 45 °C/1h (20°API) ou 30 °C/1 h (26°API). Após, a célula de compressão foi despressurizada sobre um cilindro graduado e o óleo liberado até a altura inicial de 80 mL. A válvula foi fechada e a altura da espuma foi marcada a cada 15 s até altura constante da espuma. A porcentagem da espuma formada, foi calculada de acordo com a Equação (1):

$$\text{Espuma } (\% v/v) = \frac{H-H_F}{H_F} \times 100 \quad (1)$$

onde H: altura inicial atingida pela espuma e H_F: altura final formada pelo líquido após a quebra da espuma.

Todos os testes foram feitos em duplicata e o resultado usado neste estudo foi a % de espuma inicial formada nas amostras de petróleo. As formulações antiespumante SI01 a SI05 foram aplicadas na dosagem de 20 ppm.

- Avaliação das características reológicas interfaciais

As análises de reologia interfacial das soluções modelo contendo asfaltenos em Heptol 25/75 (25 % de heptano e 75 % de tolueno) foram realizadas pelo método cisalhante, com a finalidade de observar a formação de um filme elástico interfacial. Para isso, usou-se o reômetro TA Discovery Hybrid III com o acessório *Double Wall Ring* (DWR).

O intervalo de frequência avaliado foi entre 0,005 e 2 Hz, à deformação constante de 10 %, e foi monitorado o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') pela variação da deformação do filme de solução modelo de asfaltenos após tempo de envelhecimento de 2 h/ 25 °C.

Resultados e discussão

Os testes de formação de espuma no petróleo foram realizados com a finalidade de observar a influência da presença das formulações SI01 a SI05 nesta espumação, os testes foram realizados em duplicata, sendo a barra azul o teste 1 e a barra vermelha, a duplicata (gráficos de linha - Figs. 1 e 2).

A reologia das soluções-modelo de asfaltenos, oriundos das amostras P20 °API e P26 °API, apresentou valores de G' > G'', indicando formação de filme interfacial. Os valores de G' são apresentados nas Figs. 1 e 2 (gráficos de barra).

Os resultados de porcentagem de espuma formada inicial mostraram que as formulações apresentam atividades antiespumantes diferentes para cada amostra de petróleo. Para o petróleo P20 °API, o melhor produto foi o SI02 e para P26 °API, o melhor foi o SI03. Portanto, é possível afirmar que a viscosidade do petróleo, outrossim, a quantidade de asfaltenos presentes, está diretamente ligada com a atividade antiespumante do produto a ser utilizado.

Os valores de G' das soluções-modelo acompanharam o perfil de espumação, indicando uma relação da atividade antiespumante com a

atuação do antiespumante na interface do filme de asfaltenos. Assim, há indícios de que a massa molar do silicone tem relação direta com sua ação, inibindo a formação de agregados de asfaltenos e sua consequente migração e deposição na interface solução/ar.

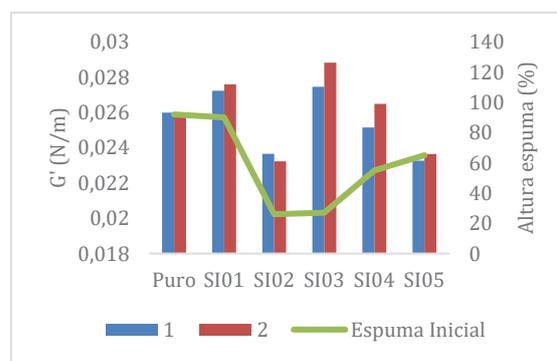


Figura 1 – Módulo elástico da solução modelo dos asfaltenos extraídos do petróleo P20 °API

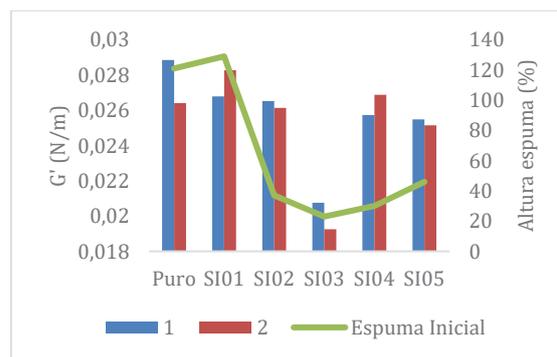


Figura 2 – Módulo elástico da solução modelo dos asfaltenos extraídos do petróleo P26 °API.

Conclusões

A análise de módulo elástico para as soluções modelo de asfaltenos foi indicativa da ação interfacial dos silicones de diferentes massas molares, indicando também uma dependência desta propriedade com a sua ação na quebra de espuma de petróleo de diferentes densidades.

Agradecimentos

Ao Cenpes/Petrobras, CNPq, Capes e Faperj.

Referências

- [1] A. K. Fraga et al., Brazilian Journal of Petroleum and Gas, **5**, 1 (2011).
- [2] C. Blázquez et al., Energy Fuels, **31** (2017).
- [3] M. K. Poindexter et al., Energy and Fuels, **16** (2002).

Avaliação das propriedades de inchamento e adsorção de hidrogéis poliméricos para possível aplicação como modificadores de permeabilidade relativa de reservatórios de petróleo

Taissa Zangerolami Lopes Rodrigues^{1*}, Luiz Magalhães Palermo¹, Cláudia Regina Elias Mansur¹

*taissazl@metalmat.ufrj.br, aluna de doutorado sem bolsa

¹Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo - LADPOL, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A alta produção de água associada ao petróleo bruto é uma das principais dificuldades para a indústria [1,2]. No intuito de aumentar a produtividade de óleo nos reservatórios, partículas de géis pré-formados (PPGs) podem ser injetadas na formação rochosa para reduzir a permeabilidade da água. Estes sistemas são conhecidos como modificadores de permeabilidade relativa (RPMs) [3]. Este estudo visou avaliar as propriedades das PPGs, através de teste de inchamento, microscopia eletrônica de varredura e teste de adsorção, para potencial aplicação como RPM. Os resultados indicaram que as PPGs apresentam uma rede tridimensional que possibilita um adequado inchamento. Além disso, o teste de adsorção mostrou que há formação de um filme polimérico na superfície rochosa, o que pode possibilitar a alteração de sua molhabilidade.

Palavras-chave: partícula de gel pré-formada (PPG), modificadores de permeabilidade relativa, recuperação avançada.

Introdução

Devido à maturação dos reservatórios de hidrocarbonetos, o volume de água produzida pode exceder o volume dos produtos oleosos, o que reduz a sua vida econômica e configura um dos principais problemas da indústria petrolífera [1,2].

Para aumentar a produtividade dos reservatórios, podem ser utilizados modificadores de permeabilidade relativa (RPM) como uma técnica de recuperação avançada de petróleo. Nesse sistema, podem ser aplicadas partículas pré-formadas de gel (PPG), para sua adsorção na superfície do meio poroso, visando a alteração de sua molhabilidade, levando à redução da permeabilidade do fluxo de água e, consequentemente, aumentando a produção do óleo residual [3,4]. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver PPGs, a partir de hidrogéis poliméricos, e avaliar suas propriedades para uma possível aplicação como RPM.

Materiais e métodos

O terpolímero investigado neste trabalho, de nome comercial Flopaam5205, é à base de poli (acrilamida-ácido acrílico-2-metil propano sulfonato) (AM-AA-AMPS), e foi doado pela SNF Inc. Possui massa molar de 10 milhões, 17% de grau de hidrólise e 9,4% de AMPS (aniocidade)

Preparo dos géis

Uma solução polimérica foi obtida solubilizando o polímero em água deionizada sob agitador magnético IKA por 24 horas. Uma solução de citrato de alumínio, utilizada como agente reticulante inorgânico, foi então adicionada à solução polimérica com o auxílio de uma pipeta volumétrica, permanecendo sob agitação magnética por 30 minutos. O sistema foi então mantido à temperatura de 70°C por 24 horas, em estufa de aquecimento Biomatic, para permitir total reticulação e formação dos hidrogéis. A solução de citrato de alumínio foi obtida pela mistura de uma solução de cloreto de alumínio a 15% e uma solução de ácido cítrico a 50%, em uma proporção de 2,3:1 [5].

Os hidrogéis foram obtidos com variação da concentração de reticulante de 1, 2 e 5 % m/v e mantidos em estufa, a 70° C, por 24 horas. Após essa etapa, os géis foram armazenados no congelador por 24 horas e secos em liofilizador por 72 horas. As PPGs foram obtidas a partir dos hidrogéis secos submetidos à trituração em moinho analítico e no almofariz.

Teste de Inchamento

Para medir a propriedade de inchamento, um volume conhecido de PPGs foi imerso completamente em salmoura, a 90°C. O volume de PPG inchado foi registrado até que o mesmo fosse constante e a capacidade de inchamento (Ci) foi calculada a partir da Equação 1:

$$C_i = \frac{V_i - V_s}{V_s} \quad (1)$$

onde: V_i = volume de gel inchado e V_s = volume de gel seco [6].

Microscopia Eletrônica

A morfologia das PPGs foi observada em um microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan, modelo VEGA3. As amostras, previamente intumescidas em água, congeladas e liofilizadas, foram colocadas em suporte metálico sob uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

Teste de Adsorção

Para observar a ocorrência ou não da adsorção das PPGs, uma amostra de rocha carbonática foi imersa em solução salina contendo as PPGs na concentração de 0,1% (m/v) e mantida em mesa agitadora a 200 rpm por 24 horas. Em seguida, a amostra submersa foi retirada do sistema e armazenada em dessecador por 24 horas para completar sua secagem, e analisada no microscópio eletrônico de varredura em condições idênticas às descritas anteriormente.

Resultados e discussão

É importante considerar os efeitos do inchamento das PPGs na formação da camada adsorvida na superfície rochosa; se a camada de polímero for muito espessa, pode haver obstrução dos poros, causando problemas de redução da permeabilidade ao óleo. Notou-se que a capacidade de inchamento das PPGs reduziu à medida que a concentração de Cloreto de Alumínio aumentou, devido à formação de uma estrutura mais reticulada [7], com valores de 1,2 até 8,4 vezes o volume das partículas secas.

A morfologia das PPGs exibiu uma estrutura tridimensional homogênea e densa, como pode ser observada na Figura 1, apresentando pequenos poros nas cavidades da matriz polimérica, o que permite a retenção de água, e contribui para a boa estabilidade da estrutura de rede 3D da PPG inchada.

Nas Figura 2a e 2b é possível observar a rocha e as PPGs adsorvidas na superfície da amostra rochosa, respectivamente, formando um filme polimérico.

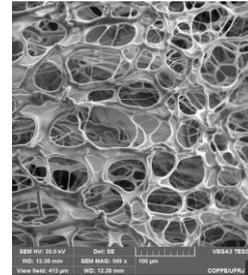


Figura 1 – Micrografia da PPG liofilizada após inchamento por 24 horas, ampliada em 500x.

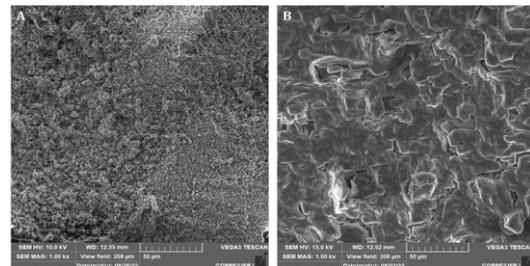


Figura 2 – Micrografias da amostra rochosa utilizada no teste de adsorção antes (a) e depois do recobrimento com os hidrogéis (b), ampliadas em 1000x.

Conclusões

O comportamento dos hidrogéis no reservatório de petróleo depende da capacidade de inchamento e da formação de uma película na superfície da rocha, alterando assim as características de molhabilidade. Os resultados mostraram que as PPGs apresentaram uma variação regular na taxa de inchamento, além de adsorverem na superfície rochosa, o que torna esse material interessante para o uso como RPM.

Agradecimentos

À CAPES, FAPERJ, CNPQ pelo apoio financeiro e à empresa SNF Inc. pela doação da amostra polimérica.

Referências

- [1] T. Q. C. Dang et al., Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 36,1219 (2014).
- [2] F. Hill et al., in Water Management—An Increasing Trend in the Oil and Gas Industry, SPE, (2012).
- [3] Y. LIU et al., Revue d'IFP Energies nouvelles. 65, 859 (2010).
- [4] A. R. Al-Naknli et al., in Benchmarking RPMs Performance to Reduce Water-Oil Ratio of Produced Fluids from Carbonate Formations, SPE, Al-Khobar, (2013).
- [5] A. R. assis A. K. Fraga et al., Irã Polym J. 29, 649 (2020).
- [6] P. Tongwa e B.Bai, J.Pet.Sci.Eng. 45,124 (2014).
- [7] N. Yacob e K. Hashim, AIP Conference Proceedings 1584, 153 (2014).

Efeito de cargas híbridas na absorção eletromagnética de compósitos de PDMS

Alessandra de A. P. Gabino^{1,2*}, Bluma Guenther Soares^{1,2}

*ale.gabino@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado CNPq

¹Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (J112), IMA-UFRJ, Centro de Tecnologia, CP 68525, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ

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

Resumo

Utilizando o método simplex-centroid axial do design de experimentos, compósitos poliméricos de polidimetilsiloxano (PDMS) carregado com uma carga híbrida de nanotubos de carbono (CNT) e grafeno (GNP) foram analisados em relação à sua capacidade de absorção de radiação eletromagnética na banda X. O modelo cúbico especial, ajustado aos dados experimentais, apresentou alta significância estatística e capacidade de predição. Para esta propriedade, CNT é o componente de maior influência, porém, ficou evidente o efeito sinérgico das duas cargas e seu valor ótimo se encontra na região de mistura ternária.

Palavras-chave: PDMS, cargas híbridas, blindagem eletromagnética, absorção, design de experimentos.

Introdução

Aparatos eletroeletrônicos podem emitir ondas eletromagnéticas (OEM) continuamente, o que causa uma poluição invisível no ambiente, que se manifesta na forma de interferência eletromagnética (EMI) em outros aparelhos [1]. Além disso, já são comprovados os efeitos dessa poluição na saúde humana, podendo causar dor de cabeça, fadiga, nervosismo, insônia e até mesmo câncer [2]. De forma a limitar ou impedir emissões eletromagnéticas indesejadas e seus efeitos indesejados, materiais capazes de *absorver* OEM têm sido amplamente estudados e desenvolvidos [3,4]. Os compósitos de matriz polimérica se destacam pela capacidade de apresentarem a capacidade de absorver e dissipar OEM, diferente dos metais, que somente as refletem [5]. O polidimetilsiloxano (PDMS) é o silicone de cadeia mais simples e com propriedades incríveis como alta flexibilidade, estabilidade térmica e química, hidrofobicidade, transparência óptica e efeito lubrificante, além de ser comercialmente barato [6,7,8]. Para produção do compósito polimérico com propriedades eletromagnéticas, é possível a combinação de duas cargas carbonáceas para obtenção de um efeito sinérgico [9], por exemplo, nanotubos de carbono (CNT) e grafeno (GNP). O primeiro apresenta alta condutividade elétrica e alta razão de aspecto [10]; o segundo, apresenta estrutura em forma de placas, o que aumenta a chance de interação com OEM. Design de experimentos (DOE) consiste em um grupo de conceitos estatísticos usados para otimizar a coleta de dados úteis, com o menor número de experimentos possível. O design de misturas é

usado quando as propriedades de uma material são função da razão entre os componentes, e não suas quantidades absolutas. O tratamento matemático dos dados coletados resulta em uma superfície resposta, que pode prever as propriedades em qualquer composição dentro dos limites usados na modelagem e determinar a composição que maximiza seu valor [11,12].

O objetivo deste trabalho foi usar as técnicas de design de experimentos para avaliar estatisticamente o efeito sinérgico de CNT e GNP na absorção eletromagnética dos compósitos de PDMS.

Materiais e métodos

Kit (resina e agente de cura) PDMS Sylgard™ 184 Silicone Elastomer, fornecido pela Dow Chemical Company; CNT NC7000, fornecido pela Nanocyl S.A.; GNP xGnP Grade M (diâmetro médio de 25 µm) fornecido pela XG Sciences Inc.

A dispersão das cargas no polímero foi feita em um sonificador ultrassônico Fisherbrand™ Q500 (500 W, 20 kHz); A taxa de absorção eletromagnética, determinada a partir dos parâmetros de espalhamento (S_{11} e S_{21}), foi obtida na banda-X (8,2 a 12,4 GHz), utilizando um analisador de rede vetorial (VNA) PNA-L da Agilent Technologies, acoplado ao guia de onda, com amostras de espessura aproximada de 2 mm. O design de experimentos adotado foi o simplex-centroid axial, com 10 pontos, cujas composições estão descritas na Tabela 1. O modelo ajustado aos dados foi o cúbico especial, de 7 parâmetros, apresentado na Equação 1. O tratamento estatístico dos dados foi

feito no software Statistica 14.0, adotando um nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$).

$$\hat{y} = Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + ABx_1x_2 + ACx_1x_3 + BCx_2x_3 + ABCx_1x_2x_3 \quad (1)$$

Na qual: \hat{y} = propriedade do material; x_i = fração do componente i na mistura; A, B, C, AB, AC, BC, ABC = parâmetros do modelo

Resultados e discussão

Tabela 1 – Taxa de energia absorvida para cada composição do DOE

Composição (%)			Absorção (%)
PDMS	CNT	GNP	
100	0	0	17,49
98	2	0	29,76
98	0	2	29,9
99	1	0	21,72
99	0	1	38,38
98	1	1	32,69
98,67	0,67	0,67	33,1
99,33	0,33	0,33	26,48
98,33	1,33	0,33	38,38
98,33	0,33	1,33	27,56

O modelo apresentou significância estatística (valor-p = 0,03867) e forte capacidade de predição (coeficiente de determinação: $R^2 = 0,9557$), confirmada pelo R^2 ajustado de 0,8671. A análise do diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (Figura 2) revela que o CNT tem a maior contribuição para a absorção, seguido do PDMS e do GNP. O último coeficiente com significância estatística é o termo terciário. A maior contribuição de CNT já era esperada, já que ele apresenta maior condutividade elétrica intrínseca, o que causa forte polarização, intensa dissipação de cargas eletrostáticas e perdas ôhmicas [13], contribuindo para dissipação da energia EM no interior do compósito (absorção).

Apesar de, estatisticamente, o CNT apresentar a maior contribuição para a absorção EM do compósito, fica evidente o efeito sinérgico, não somente das duas cargas entre si, mas também do PDMS nessa propriedade. Como mostrado na superfície resposta (Figura 1), o ponto ótimo da capacidade de absorção está muito próximo do ponto centroid.

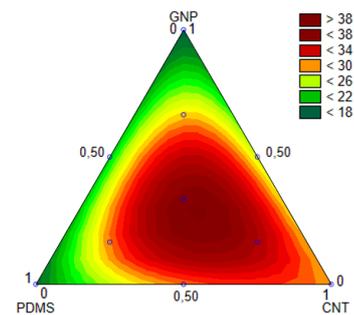


Figura 1 – Superfície resposta para o ajuste do modelo cúbico especial aos dados de taxa de absorção na banda X

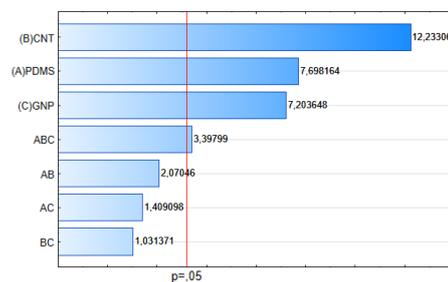


Figura 2 – Diagrama de Pareto de efeitos padronizados

Conclusões

O modelo especial cúbico foi ajustado com sucesso aos dados de taxa de absorção eletromagnética de compósitos de PDMS com carga híbrida de CNT e GNP, apresentando significância estatística e forte capacidade de predição. Além disso, foi comprovada estatisticamente a existência de um efeito sinérgico das duas cargas adicionadas nas propriedades absorvedoras eletromagnéticas dos compósitos poliméricos de matriz PDMS.

Referências

- [1] S. Sankaran et al., Composites, Part A, **114**, 49 (2018).
- [2] R. B. J. Chandra et al., Mater. Res. Express, **6**, 1 (2019).
- [3] J. M. Thomassin et al., Mater. Sci. Eng., R, **74**, 211 (2013).
- [4] P. Kumar et al., Polym. Rev. **59**, 687 (2019).
- [5] D. Jiang et al., Polym. Rev., **59**, 280 (2019).
- [6] U. Eduok et al., Prog. Org. Coat., **111**, 124 (2017).
- [7] M. P. Wolf et al., Prog. Polym. Sci., **83**, 97 (2018).
- [8] G. G. Morbioli et al., Anal. Chim. Acta, **1135**, 150 (2020).
- [9] H. Zhang et al., Chem. Eng. J., **353**, 381 (2018).
- [10] D. Lu et al., Carbon, **133**, 457 (2018).
- [11] B. B. Neto et al., Como Fazer Experimentos, 2 ed., Unicamp, Campinas, SP, Brasil (2001).
- [12] R. O. Costa et al., J. Appl. Polym. Sci., **139**, 51504 (2021).
- [13] I. Otero-Navas et al., Polymer, **114**, 122 (2017).

Seleção de material de lona para cobertura de barracas da feira noturna de camelôs da Lapa

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques^{1*}, Andressa Azevedo Moraes², Leticia Pinheiro Muniz de Carvalho², Levi de Oliveira Pires Neto², Renata Antoun Simão¹, Adriana da Cunha Rocha¹

**pedro-monforte@poli.ufrj.br*

¹PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

²Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

Resumo

A equipe extensionista do Núcleo de Assessoria Técnica Popular da UFRJ (NATEP) realizou um estudo de seleção de materiais para as lonas de cobertura das barracas de um conjunto de camelôs que organizam a feira noturna da Lapa. Por conta de um estado avançado de desgaste das lonas atuais, buscou-se identificar um material adequado para aumentar a vida útil das barracas com o menor custo possível. Para isso, foi realizada uma avaliação e caracterização das lonas danificadas para analisar fatores críticos do processo de degradação. Em seguida, foi realizada uma pesquisa de mercado para identificar os materiais disponíveis para lonas com custos aceitáveis para os camelôs, e um estudo geométrico para avaliar a possibilidade de utilizar lonas sem costura nas barracas. Por fim, um relatório de recomendações com as conclusões do estudo foi apresentado.

Palavras-chave: Engenharia Popular, Extensão Universitária, Seleção de materiais, Polímeros.

Introdução

A feira noturna da Lapa é um ponto famoso tanto para os moradores do entorno quanto para um grande número de turistas que diariamente visitam a região boêmia da cidade do Rio de Janeiro. Organizada por um grupo de camelôs, ela sofre há meses com contínuos rasgamentos das lonas que constituem a cobertura de suas barracas, as quais não são trocadas há mais de três anos.

Buscando identificar um material com maior vida útil e custo-benefício para fazer a substituição das lonas, os feirantes, representados pelo Movimento Unificado dos Camelôs (MUCA), entrou em contato com o Núcleo de Assessoria Técnica Popular (NATEP) da UFRJ, buscando apoio técnico no assunto. Esse contato deu início a um estudo apresentado no presente trabalho com o objetivo de avaliar um melhor material substitutivo para as lonas danificadas da feira de forma a obter a maior vida útil possível com menor custo.

Para isso, foi proposta uma metodologia de trabalho que envolveu a avaliação e caracterização das lonas degradadas, um estudo de mercado para identificar alternativas com bom custo-benefício para a aplicação e a produção de um relatório com recomendações aos feirantes sobre que medidas podem ser tomadas a partir das análises realizadas.

Materiais e métodos

O projeto foi iniciado com uma visita técnica da equipe do NATEP à feira da Lapa para levantar informações com os camelôs sobre o problema

relatado. Além disso, foram feitos registros do estado das lonas, registros das condições ambientais às quais elas são expostas, e retirada de amostras das lonas em piores condições.

Primeiro, foi identificado que as lonas foram costuradas pelo antigo fornecedor na geometria piramidal das barracas, que são formadas por uma estrutura de aço desmontável. Analisando as lonas danificadas, viu-se que a maior parte dos rasgamentos aconteceram em três regiões: nas costuras, nos ilhoses usados para amarrar as lonas na estrutura metálica, e nas zonas de dobramento das lonas durante seu armazenamento. Essas regiões atuam como áreas de acúmulos de tensões, contribuindo para a redução de vida útil do material [1]. Também foi identificado que, como as barracas são só montadas à noite, e a maioria delas não contam com fontes térmicas (como chapas ou fogões), reduz-se a probabilidade de fragilização causada por exposição por tempo prolongado à radiação UV ou ao calor [2].

As amostras coletadas foram cortadas e limpas, e tiveram sua gramatura e densidade calculadas. Foram testadas cinco amostras do mesmo material para garantir representatividade estatística. A densidade média foi de 1.4 ± 0.5 g/ml e a gramatura de 450 ± 20 g/m².

A densidade medida é compatível com valores convencionais para o poli(cloreto de vinila) (PVC), material comumente utilizado para produção de lonas de elevada durabilidade [3]. Para investigar mais sobre essa possível composição, foi realizado

um ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Figura 1). O espectro obtido foi comparado com espectros padrões do PVC e do polietileno-polipropileno (PE-PP), outro material convencional para lonas desse tipo no mercado brasileiro. A comparação mostrou que o espectro obtido apresenta todos os picos do espectro padrão de PVC, e grande divergência em relação ao espectro de PE [4].

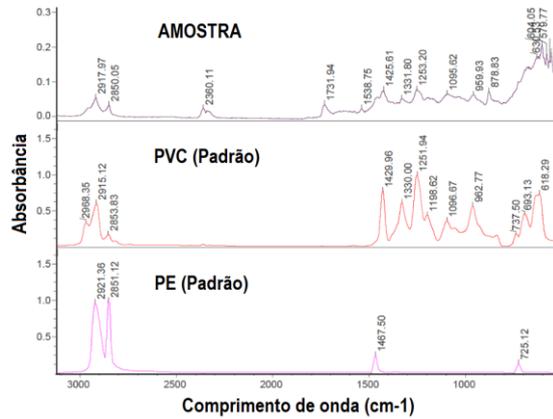


Figura 1 – Comparação de espectros de FTIR.

Em seguida, foi realizada uma pesquisa de diferentes fornecedores de materiais disponíveis no mercado nacional com preços competitivos para as lonas. Entre essas, foram levantadas três opções principais, que podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Materiais disponíveis no mercado nacional com preços competitivos.

Material	Gramatura mais alta (g/m ²)	Preço mais baixo para 16 m ²
PE-PP	300	R\$ 550,00
PVC	700	R\$ 750,00
Algodão encerado	800	R\$ 1040,00

Foi apresentado aos feirantes que, enquanto o PE-PP tem o custo imediato mais baixo, facilitando o processo de acumulação financeira para a substituição das barracas, sua vida útil e resistência mecânica são mais baixas. Por outro lado, as lonas de algodão têm uma resistência muito mais elevada, porém seu custo é consideravelmente maior, e esse material sofre uma limitação em relação ao PE-PP e

PVC: sua impermeabilidade é mais baixa, gerando a necessidade de ter mais cuidado durante o seu armazenamento em dias de chuva para evitar sua degradação rápida. Por fim, o PVC ocupa um papel intermediário, também com boas propriedades mecânicas e boa vida útil, principalmente em gramaturas mais altas [5].

Além disso, foi realizado um estudo geométrico para verificar se poder-se-ia usar lonas quadradas sem costura, para evitar a concentração de tensões nessas regiões. O estudo mostrou que uma lona quadrada de 4 x 4 m geraria um excesso de área de apenas 16% em relação à costurada (Figura 2), que se expressa em aproximadamente 20 cm de sobra nos vértices, o que não prejudicaria a montagem das barracas.

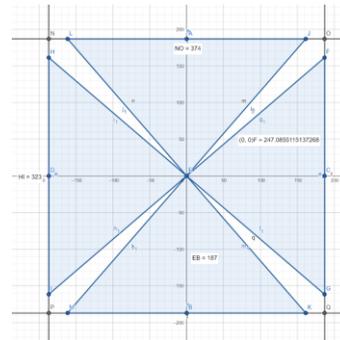


Figura 2 – Estudo geométrico das lonas.

Conclusões

A partir das análises realizadas, foi feito um relatório com as seguintes recomendações para os feirantes:

1. Adquirir novas lonas de PVC ou algodão encerado com máxima gramatura.
2. Que as novas lonas sejam sem costura com 4 x 4 m.
3. Substituir os ilhoses para cintas de segurança com argolas, para evitar rasgos nas regiões de amarramento.

Referências

[1] J. G. Williams. Fracture Mechanics of Polymers. E. Horwood (1984).
 [2] S. V. Canevarolo Jr. Ciência dos polímeros. Artliber (2002).
 [3] G. Ramona et al. Recycling, 4, 32 (2019)
 [4] E. Moore. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), (UK ed.). Nova Science Pub Inc. (2016).
 [5] Tarpaulin Materials Information - Engineering 360: Powered by GlobalSpec (2022). https://www.globalspec.com/learnmore/materials_chemicals_adhesives/stock_fabricated_materials_components/covers_tarps (Acessado: 25 jul. 2022).

Planejamento experimental aplicado a adsorção de Cr (III) em palygorskita funcionalizada com aminossilano.

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

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

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

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

Resumo

Este estudo avaliou a adsorção do íon Cr (III) em solução aquosa por meio do argilomineral palygorskita funcionalizado com surfactante orgânico 3-(aminopropil)trietoxissilano (APTMS) utilizando um planejamento experimental fatorial completo 2⁴. A funcionalização com aminossilano possibilita a incorporação de novas propriedades físico-químicas ao material. O argilomineral funcionalizado foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise estatística dos resultados permitiu avaliar o efeito simultâneo de mais de uma variável na capacidade adsorptiva da amostra, apontando o pH e a quantidade de adsorvente como os fatores com maior influência no sistema. O percentual de remoção de Cr (III) foi de 99,99% na maior parte das condições experimentais testadas.

Palavras-chave: Palygorskita, Funcionalização, Aminossilano, Adsorção, Cr (III).

Introdução

Os processos de adsorção têm muita importância na remediação ambiental. A palygorskita se destaca por ser um material adsorvente econômico, eficiente e sustentável. A funcionalização com aminossilano possibilita a incorporação de propriedades como a capacidade de inativar íons e a criação de novos sítios ativos de superfície no material, melhorando a capacidade adsorptiva [1].

O Cr (III) é um elemento potencialmente tóxico, comumente encontrado em efluentes industriais, que apresenta alto poder de contaminação ao ecossistema, devido a sua elevada capacidade oxidante facilitar a conversão das suas espécies. A remoção deste é de grande importância para evitar efeitos nocivos persistentes [2].

Portanto, propõe-se a funcionalização da Palygorskita com APTMS, visando estudar sua capacidade adsorptiva da espécie de Cr (III), em solução aquosa, através de um planejamento fatorial completo 2⁴ com triplicata no ponto central e quatro variáveis independentes: a quantidade de adsorvente, o tempo, o pH, e a concentração inicial da solução de adsorvato.

Materiais e métodos

Os materiais utilizados foram: Água Deionizada, Palygorskita (mina velha - Guadalupe/PI), APTMS (Sigma-Aldrich-281778), Ácido Clorídrico P.A. (Synth-A1028.01.BJ), Hidróxido de Sódio micropérolas P.A. (Vetec-1137), Tolueno Puro

100% (Synth-T1019.06.BJ) e Cloreto de Cromo (III) hexahidratado (Sigma-Aldrich-27096).

A amostra do argilomineral Palygorskita foi beneficiada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) visando a eliminação de impurezas, onde a fração abaixo de 20µm (Paly_Pura) foi separada. A funcionalização da amostra in natura foi realizada baseado no procedimento experimental adaptado de Xue e seus colaboradores [3]. Posteriormente, foi realizada a caracterização do material por FTIR.

Os parâmetros dos ensaios de adsorção estão demonstrados na Tabela 1. Estes foram realizados em batelada utilizando 50 mL de uma solução de Cr (III) e para ajustar o pH utilizou-se soluções de HCl e NaOH 0,1 mol/L. As suspensões foram agitadas à 150 rpm em mesa agitadora orbital em temperatura ambiente, por tempo pré-determinado. Após isso, a dispersão foi centrifugada por 30 min à 9500 rpm e o sobrenadante encaminhado para a quantificação de Cr total por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

O cálculo do percentual de remoção do elemento é expresso pela equação (1).

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

onde: C₀ = Concentração inicial de efluente e C_f = Concentração final de efluente.

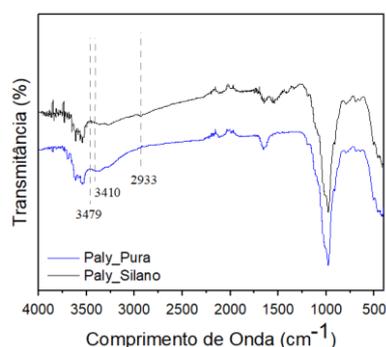
Tabela 1 – Combinações do planejamento experimental dos ensaios de adsorção e percentuais de remoção.

Ensaio	Tempo (h)	pH	Quant. de Adsorvente (g)	[Sol. Cr (III)] (mg/L)	% de Remoção
1	0,5	1	0,25	25	<0,01
2	6	1	0,25	25	<0,01
3	0,5	5	0,25	25	99,99
4	6	5	0,25	25	99,99
5	0,5	1	1,5	25	99,99
6	6	1	1,5	25	99,99
7	0,5	5	1,5	25	99,99
8	6	5	1,5	25	99,99
9	0,5	1	0,25	150	<0,01
10	6	1	0,25	150	<0,01
11	0,5	5	0,25	150	46,31
12	6	5	0,25	150	99,99
13	0,5	1	1,5	150	99,07
14	6	1	1,5	150	99,66
15	0,5	5	1,5	150	99,99
16	6	5	1,5	150	99,99
*17	3,25	3	0,875	87,5	99,99
*18	3,25	3	0,875	87,5	99,99
*19	3,25	3	0,875	87,5	99,99

*ponto central

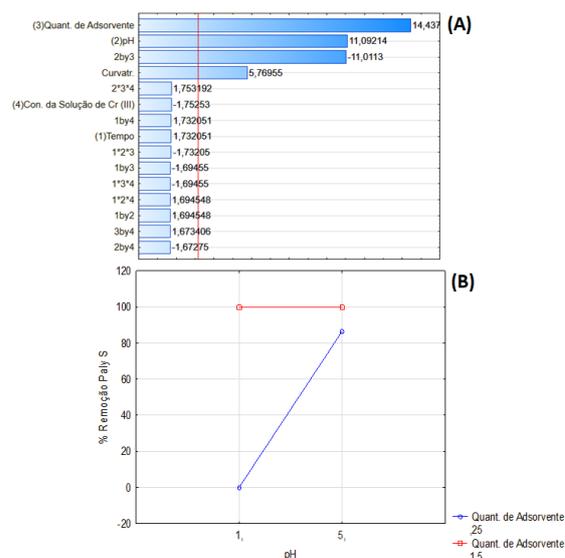
Resultados e discussão

No espectro da análise de FTIR, apresentado na Figura 1, observa-se o aparecimento sutil de novas bandas em 3.479, 3.410, 2.933 cm^{-1} na amostra Paly_Silano, representativas das vibrações de alongamento simétrico e assimétrico dos grupos NH_2 e, correspondente à vibração de alongamento C–H dos grupos CH_2 , respectivamente [3].

**Figura 1** – FTIR comparativo da Paly Pura e Paly Silano.

Os resultados de percentual de remoção de Cr (III) referentes aos ensaios de adsorção, descritos na Tabela 1, indicam que a modificação é favorável ao processo adsorptivo. Esses resultados foram avaliados no programa STATISTICA (version 10). A Figura 2A demonstra o gráfico de pareto, onde é

possível analisar que, somente a quantidade de adsorvente, o pH e a interação entre ambos são considerados fatores significativos, ou seja, afetam a adsorção de Cr (III). O gráfico relativo à interação entre os fatores mais significativos, representado na Figura 2B, demonstra que em pH mais elevado, é atingido uma alta capacidade de adsorção, independentemente da quantidade de adsorvente utilizada. Em pH mais baixo, o percentual de adsorção atinge seu máximo somente com maior quantidade de adsorvente [4].

**Figura 2** – Gráfico de pareto (A) e gráfico de interação entre os fatores mais significativos (B).

Conclusões

O FTIR indicou que a funcionalização do argilomineral foi bem sucedida. A análise dos resultados do planejamento experimental indicaram que a quantidade de adsorvente e o pH são as variáveis mais influentes no processo, e a menos influente é o tempo de contato. A capacidade adsorptiva dos íons de Cr (III) foi 99,99% na maioria das condições experimentais testadas.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] M. K. Uddin, Chem. Eng. J., **308**, 438 (2017).
- [2] R. Soares et al., Chem. Speciat. Bioavailab., **21**, 153 (2009).
- [3] A. Xue et al., Appl. Clay Sci., **48**, 638 (2010).
- [4] V. Calado e D. Montgomery, *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*. 1 ed., e-papers, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2003).

Estudo preliminar do uso de montmorillonita funcionalizada com líquido iônico para adsorção de Cr (VI) em solução aquosa.

Gabriela Moura dos Santos^{1*}, Nathalia Oliveira A. dos Anjos¹, Bluma Guenther Soares¹, Luiz Carlos Bertolino²

**gabriela.moura@coppe.ufrj.br, bolsista TCT 4 da FAPERJ*

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

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

Resumo

A contaminação de efluentes produz graves efeitos ambientais e à saúde humana. Por este motivo, no presente trabalho foi estudada a possibilidade do uso da montmorillonita funcionalizada com líquido iônico à base de imidazólio como adsorvente de Cr (VI) em solução aquosa. Foi realizada a síntese do líquido iônico e posterior funcionalização do argilomineral, caracterizado através das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA), que confirmaram o sucesso da sua modificação. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e a quantificação do íon metálico após adsorção foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), apresentando um percentual de remoção de Cr (VI) de 74,3% pelo composto funcionalizado.

Palavras-chave: Montmorillonita, Líquido Iônico, Funcionalização, Adsorção, Cr (VI).

Introdução

O crescimento da atividade industrial e o aumento da população ocasionam uma ampliação de efluentes contaminados lançados em corpos hídricos, gerando graves efeitos ao meio ambiente e à saúde humana. Dentre os contaminantes, o cromo é bastante conhecido por seus efeitos nocivos à saúde devido a sua alta toxicidade e solubilidade [1].

Atualmente existem vários métodos para a remoção de contaminantes em soluções aquosas, dentre eles, destaca-se a adsorção, que é um processo com baixos custos e elevadas taxas de remoção [1]. Neste contexto, pesquisas com argilominerais surgem como uma alternativa eficiente e barata. A Montmorillonita desperta grande interesse comercial devido uma série de aplicações industriais e acessibilidade. Ademais, a possibilidade de funcionalização permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, abrangendo suas aplicações tecnológicas e agregando valor a esse abundante recurso natural [2]. Dentre essas modificações destacam-se os líquidos iônicos, sais orgânicos com ponto de ebulição inferior a 100°C que apresentam propriedades únicas [3].

Portanto, a proposta deste trabalho é sintetizar o líquido iônico à base de imidazólio, funcionalizar a montmorillonita com esse material e avaliar o potencial uso da argila funcionalizada na adsorção de Cr (VI) em solução aquosa.

Materiais e métodos

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: Água Deionizada, (3-Cloropropil)Trimetoxisilano (Sigma-Aldrich-440183), 1-Metilimidazol (Sigma-Aldrich-M50834), Etanol (Synth-A1084.01.BJ), Ácido Clorídrico P.A. (Synth-A1028.01.BJ), Montmorillonita (BYK-Cloisite® Na⁺), e Dicromato de Potássio (Neon-01086).

A síntese do líquido iônico foi realizada adicionando a um balão de duas bocas 3g de 1-metilimidazol e 7,26g de (3-cloropropil)trimetoxisilano, sob constante agitação à 95°C e atmosfera inerte por 24 horas até a obtenção de um líquido amarelo viscoso [3,4].

Para a funcionalização da montmorillonita (Mont_P), em um balão de duas bocas foi adicionado 5g da argila e 250ml de uma solução etanol/água (75:25). Em seguida a suspensão foi sonicada por 10 min, e após mantida sob agitação constante a 50°C e atmosfera inerte por 24h. Após, foram adicionados, gota a gota, 5ml do líquido iônico sintetizado à suspensão e mantida nas mesmas condições por mais 48h. Ao final, a amostra Mont_LI foi filtrada à vácuo, lavada com água deionizada e etanol e seca a 60°C na estufa por 24h. A caracterização do material foi feita por FTIR e TGA [2].

Os ensaios de adsorção foram feitos adicionando 0,5g de argila em 25ml de solução de Cr (VI) [≈ 120 mg/L] com o pH 2 ajustado com uma solução de HCl 0,1M, sob agitação constante de 150 rpm por 1h, em temperatura ambiente. Por fim, o material foi

centrifugado por 30min à 9500 rpm e encaminhado para a quantificação de cromo total por ICP OES.

O cálculo do percentual de remoção do Cr (VI) é dado pela equação (1) e o da capacidade adsortiva (Q_e) pela equação (2).

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

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{M} \quad (2)$$

onde: C_0 = Concentração inicial de efluente, C_f = Concentração final de efluente, V = Volume da Sol. de Cr (VI) e M = Massa de Adsorvente.

Resultados e discussão

Na Figura 1 estão apresentados os resultados das análises de FTIR e TGA das amostras Mont_P e Mont_LI.

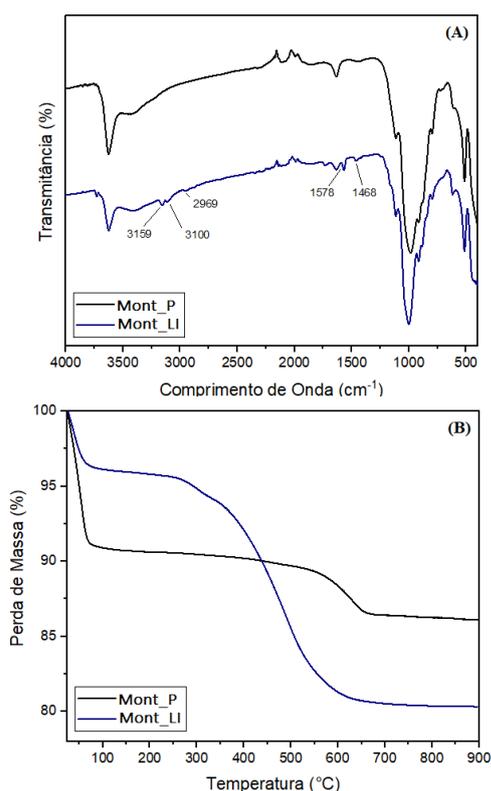


Figura 1 – FTIR (A) e TGA (B) comparativo das amostras Mont_P e Mont_LI.

Analisando o FTIR, a presença de líquido iônico ligado à superfície do argilomineral é confirmada pelas bandas de absorção em 3159, 3100 e 1578 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento C-H do anel imidazólio e em 2969 e 1468 cm^{-1} correspondentes às vibrações de alongamento e deformação das ligações C-H, respectivamente [2,3,4].

Para o TGA, em ambas amostras a degradação ocorrida abaixo de 200°C é atribuída à perda de água adsorvida e outros compostos voláteis presentes. A amostra Mont_P apresentou uma segunda etapa de decomposição com temperatura máxima de $\approx 630^\circ\text{C}$, referente a desidroxilação do aluminossilicato [2]. Já para a amostra Mont_LI ocorreram outras duas etapas de decomposição nas temperaturas máximas de ≈ 300 e 489°C , correspondentes à decomposição do líquido iônico ligado à montmorillonita. A incorporação de líquido iônico na amostra Mont_LI foi de $\approx 11\%$ [3,4].

Os resultados dos testes de adsorção encontram-se na Tabela 1. Observa-se que o argilomineral puro não apresenta nenhuma capacidade adsortiva para o Cr (VI) e ao ser funcionalizado com o líquido iônico apresentou um percentual de remoção de 74,3% e uma capacidade adsortiva de 4,8 mg/g para este teste inicial. Assim, a Mont_LI é um material promissor para a adsorção de poluentes, especificamente o Cr (VI), sendo necessário um estudo mais aprofundado.

Tabela 1 – Resultados dos testes de adsorção.

Amostra	C_0 [mg/L]	C_f [mg/L]	% Remoção	Q_e (mg/g)
Mont_P	128	128	0	0
Mont_LI	128	32,9	74,3	4,8

Conclusões

Através dos resultados de FTIR e TGA pode-se concluir que a funcionalização do argilomineral com o líquido iônico à base de imidazólio foi efetiva. Enquanto o material puro apresentou nenhuma capacidade adsortiva para o Cr (VI), o argilomineral funcionalizado obteve um percentual de remoção de 74,3% e um Q_e de 4,8 mg/g. Assim, conclui-se que o material proposto neste trabalho apresentou uma boa capacidade adsortiva justificando a continuação de um estudo mais aprofundado.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] L. Wang et al., Appl. Clay Sci. **217**, 106387 (2022).
- [2] P. T. Bertuoli et al., Appl. Clay Sci. **87**, 46 (2014).
- [3] A. P. A. Carvalho et al., Eur. Polym. J. **83**, 311 (2016).
- [4] S. Sahoo et al., Appl. Catal. A-Gen. **354**, 17 (2009).

Metodologia para o estudo da resistência do PVDF submetido à sucessivos ciclos de reprocessamento via moldagem por compressão

Raphael Értola Pereira de Deus Santos^{1*}, Antônio Pedro Andrada da Cunha Ponciano Gomes¹, Marysilvia Ferreira da Costa¹

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

¹*Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

A produção da barreira polimérica dos dutos flexíveis usados na indústria de óleo e gás gera resíduo de processo. Este resíduo, embora não tenha sido submetido a nenhum esforço mecânico, contaminantes ou condição de degradação, é descartado. Visando mitigar a quantidade de rejeitos e lixo gerado, buscam-se alternativas de aplicação e, para isso, é preciso investigar a reciclagem dos materiais empregados na fabricação da barreira, como o Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Desta forma, o presente trabalho visa apresentar a metodologia que será empregada na tentativa de se atingir o estado da arte da reciclagem primária de PVDF via moldagem por compressão e determinar, assim, as informações que ainda precisam ser reportadas.

Palavras-chave: PVDF, reciclagem primária, indústria de óleo e gás.

Introdução

A indústria de óleo e gás ganhou maior protagonismo no Brasil desde a descoberta do pré-sal, elevando o país a uma posição de destaque, entre os grandes produtores e exportadores de petróleo no mundo. Os se encontram em grandes profundidades do mar e são conectados às plataformas através dos dutos flexíveis. Estes são compostos por diversas camadas, sendo uma delas a camada polimérica – chamada camada de pressão [1,2].

Devido às extremas condições de operação – alta temperatura, submissão à diferentes pressões, contato com um ambiente corrosivo –, os polímeros usados devem apresentar características específicas. O PVDF é um polímero de engenharia fluorado e largamente utilizado como camada de barreira. Isto se deve ao fato de sua inércia química, à sua capacidade de operar em alta temperatura e às suas propriedades mecânicas [3,4]. No entanto, ele é um dos dez polímeros de alta performance mais caros: custa cerca de US\$15/Kg [5] e, ainda assim, o resíduo primário é descartado em grandes quantidades.

Visando mitigar a quantidade de lixo gerada e atender as demandas por uma economia sustentável, o estudo da reciclagem deste material é justificada. Um dos tipos de reciclagem é a primária, isto é, o reprocessamento de resíduo do processo industrial [5] de extrusão da camada de barreira dos dutos flexíveis. Justamente pelas excelentes propriedades supracitadas e pelo seu alto custo, a reciclagem não é trivial. Por isso, faz-

se necessário estudos acerca de processos de reciclagem do PVDF que sejam viáveis e economicamente interessantes. Ademais, dentre as lacunas a serem preenchidas na literatura, há o estudo do que ocorre com o material em cada ciclo de reprocessamento, visto que ele será submetido à fusão e à recristalização. Estes sucessivos ciclos de reprocessamento podem alterar consideravelmente as propriedades do material, tornando-o impróprio para as aplicações em que ele primariamente foi desenvolvido para atuar.

A moldagem por compressão é uma das técnicas mais simples e versáteis que há em processamento de polímeros. Como parâmetros básicos, há apenas temperatura e pressão. Sendo isso, este trabalho foca na viabilidade do reprocessamento por moldagem por compressão e no acompanhamento das propriedades do PVDF em cada ciclo.

Materiais e métodos

O PVDF utilizado foi doado pela empresa FLEXTEL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, localizada na cidade de Nova Friburgo – RJ. O *grade* usado é Solef 60512 Solvay. É um copolímero de alta viscosidade. Este PVDF doado será designado pelo nome PVDF_{resíduo} e já sofreu, pelo menos, dois processos de extrusão, sendo o primeiro da geração do resíduo primário e o segundo, para a formação de *pellets* reciclados. Não foi informado se houve algum outro processo termo-mecânico.

A Figura 1 ilustra o fluxograma a cada ciclo de reprocessamento. Os corpos de prova (CP) serão

confeccionados em acórdância com as dimensões do tipo II da norma ASTM D638, utilizando a técnica de moldagem por compressão. Os ciclos de processamento serão repetidos para avaliar as mudanças nas propriedades após cada reprocesso. Vale destacar que em cada etapa de processamento, será sempre processado 10% a mais que o necessário por conta das perdas inerentes.



Figura 1 – Fluxograma das etapas adotadas.

A moldagem por compressão foi realizada em uma prensa hidráulica automática MARCONI modelo MA 098/A. O material foi colocado no molde, pré-aquecido por 15 min a 230°C e pressionado sob 5 ton por 5 min na mesma temperatura. Em seguida, a pressão foi aliviada e re-aplicada para degasagem. Foram adotadas um total de 12 degasagens, cada qual com duração de 1 minuto. Nesse tempo ocorre a abertura e fechamento automático da prensa. Os comandos do equipamento não permitem alteração deste tempo. Por fim, é feito um resfriamento lento do CP por 15 min em 145°C, que é a temperatura de cristalização deste *grade*, 10 min em 80°C, seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente. Este resfriamento lento é essencial para evitar tensões residuais.

Resultados e discussão

Na Figura 2, observa-se a foto de um corpo de prova obtido, mostrando que durante o processo ocorreu a formação de bolhas. Isso foi observado para praticamente todos os CPs obtidos. Tais bolhas atuam como concentradores de tensão e comprometem a resposta mecânica do material. Em outras palavras, os resultados de resistência mecânica obtidos não seriam representativos do material.

As duas hipóteses levantadas para o aparecimento das bolhas são: i) o *grade* do PVDF usado não é adequado para processamento por moldagem por compressão, e a viscosidade não está permitindo a liberação de gases de forma adequada; ii) o número de degasagens é insuficiente para eliminar o ar dentro do molde. Ainda sobre as degasagens:

é possível que a prensa utilizada não seja adequada para o completo escape do ar durante o processo de degasagem. Isto porque a degasagem pressupõe um alívio instâneo de pressão seguido da re-aplicação dela.

Na prensa automática, a re-aplicação da pressão não é instantânea, está submetida ao tempo fixo de abertura e fechamento. Na literatura, foi somente encontrado procedimentos de prensagem em que a pressão é aplicada e re-aplicada instantaneamente. Para solucionar o problema, pode-se tentar o procedimento utilizando uma prensa manual, de modo a validar ou não esta hipótese. Outros trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa, que obtiveram resultados satisfatórios de moldagem por compressão usaram prensa manual. Outra alternativa é mudar a rota de processamento: usar uma extrusora. Para isto, seria usado uma matriz de fita para produção do CP. Ainda seria realizado o resfriamento controlado e toda a metodologia de reprocessamento e caracterização.



Figura 2 – Corpo de prova com bolha.

Conclusões

Até o momento, ainda não foi possível atingir as condições ideais de processamento para obtenção dos corpos de prova. A próxima etapa é validar qual é a hipótese verdadeira.

Agradecimentos

Agradeço ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PIBITI/CNPq).

Referências

- [1] A. T. Furtado, Rev. Parana. Desenvolv., 34, 79 (2013).
- [2] J. M. de Moraes, Brasília, IPEA; PETROBRAS., (2013).
- [3] J. G. Drobny, *Technology of Fluoropolymers*, CRC Press (2008).
- [4] P. Saxena e P. Shukla, Adv. Compos. Hybrid Mater., 4, 8 (2021).
- [5] L. C. M. Cirilo, *Caracterização do Resíduo Pós-industrial de PVDF Visando Potencial Utilização via Reciclagem Primária*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).

Produção de mantas fibrosas de poli(3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) contendo nanopartículas de prata.

Maira Rievrs Nogueira Alvares ^{1,2*}, Paula Mendes Jardim ², Rossana Mara da Silva Moreira Thiré ¹

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

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

²Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo na produção via fiação por sopro em solução (SBS) de mantas fibrosas de poli(3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) contendo nanopartículas de prata (AgNPs) sintetizadas in-situ. Diferentes concentrações de PHBV foram testadas a fim de avaliar sua morfologia e a incorporação da prata. Além disso, foi avaliada a influência da prata na estabilidade térmica das mantas. Sem a adição de prata, todas as concentrações ficaram contínuas e livre de defeitos, com a inserção da prata a partir da concentração de 6% de PHBV foi possível obter fibras contínuas livres de defeitos. O diâmetro das fibras não variou significativamente. Fibras contendo AgNPs e expostas ao UV tiveram uma redução de ~25°C na temperatura de degradação.

Palavras-chave: PHBV, nanopartículas de prata, síntese verde, fiação por sopro em solução, fibras.

Introdução

Fibras poliméricas nano ou submicrométricas contendo nanopartículas de prata (AgNPs) têm atraído bastante atenção devido a maior área superficial e alta porosidade, aliados às propriedades antimicrobianas e baixa toxicidade das AgNPs [1]. As nanopartículas de prata podem ser sintetizadas por química verde através da foto redução por meio da exposição à radiação ultravioleta (UV). O PHBV é um poliéster biodegradável, biocompatível e hidrofóbico, que pode ser utilizado como matriz para a dispersão nas AgNPs e é um excelente candidato para a produção de fibras.

A fiação por sopro em solução (SBS), desenvolvida por Medeiros et al. em 2009 [2], é uma técnica versátil e de baixo custo, que consiste em ejetar uma solução polimérica a um fluxo constante através de uma agulha interna ao mesmo tempo que um gás pressurizado flui com uma pressão constante pelo orifício externo de um sistema concêntrico. Quando a tensão superficial da solução polimérica é superada pela pressão do gás, o polímero é estirado pela corrente de ar em alta velocidade e flui em direção a um coletor, formando fibras à medida que o solvente evapora. A sua versatilidade está na capacidade de ajustar os parâmetros de fiação, assim como tipo de polímero, sua concentração em solução, adição de aditivos, vazão de injeção, pressão do gás, distância do coletor etc., para alcançar as propriedades desejadas das fibras.

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a produção de fibras de PHBV contendo AgNPs sintetizadas pela exposição ao UV. Foram conduzidas análises físico-químicas e morfológicas visando avaliar a incorporação de prata na matriz fibrosa.

Materiais e métodos

Para a produção das soluções poliméricas, PHBV (Y1000P TianAn Biologic Materials Co.; Mw = 704.250 g/mol) foi solubilizado em clorofórmio (Sigma-Aldrich) sob agitação constante, a 60 °C, durante 2 horas. Posteriormente, nitrato de prata (AgNO₃ - Vetec-143) solubilizado em dimetilformamida (DMF-Sigma-Aldrich) foi adicionado à solução polimérica, sob agitação até a completa homogeneização. As concentrações de PHBV utilizadas foram de 4% a 8% (m/v) e de AgNO₃ 3,5% (m/m). A proporção dos solventes clorofórmio/DMF foi de 95/5. As mantas foram produzidas por SBS utilizando uma taxa de injeção de 7,5 ml.h⁻¹, distância do coletor estático de 40 cm e uma agulha de 0,64 mm de diâmetro. Após a produção, as mantas foram expostas à câmara UV por 10 min para produção das nanopartículas.

As mantas foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com as amostras recobertas por carbono e o diâmetro médio foi avaliado utilizando o software ImageJ.

Resultados e discussão

A análise morfológica das fibras (Fig. 1) mostrou que em todas as concentrações de PHBV sem a adição de prata foi possível obter fibras contínuas livres de defeitos. Com a adição da prata e exposição ao UV, as amostras com 4 e 5% de PHBV apresentaram uma morfologia com muitas contas (indicadas por setas vermelhas), possivelmente devido à redução da viscosidade da solução a ser fiada pela presença de prata [3]. A partir da concentração de 6% de PHBV em presença de prata, as fibras apresentaram-se livres de defeitos.

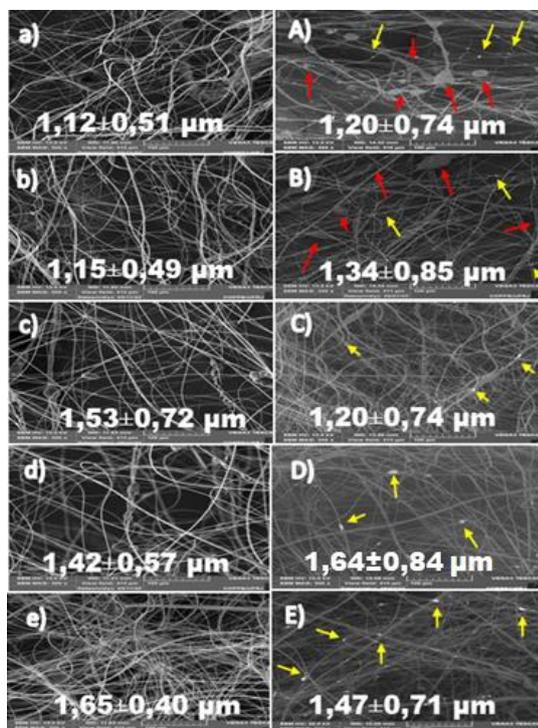


Figura 1 – Imagem de MEV (aumento 1000x): a-e fibras de PHBV nas concentrações de 4-8%; A-B fibras de PHBV com nanopartículas de prata variando a concentração de PHBV de 4-8% e expostas ao UV.

Não houve variação significativa no diâmetro das fibras (Fig.1). Sem a adição de prata na concentração de 4% e 5% de PHBV, as fibras ficaram com o diâmetro ligeiramente menor, comparando com as fibras na concentração de 8%.

Nas imagens de MEV das amostras com adição de prata, utilizando detector de elétrons retroespalhados, (Fig.1) foi possível identificar a presença das AgNPs (regiões mais claras) confirmada com análises de EDS pontuais.

Podemos observar na Figura 2 a perda de massa do PHBV até 550°C. O PHBV virgem, em forma de pó, apresentou uma temperatura de início de degradação ~299,5 °C, enquanto a manta de PHBV (8%) apresentou uma redução discreta na temperatura de degradação, 292,2° C, que pode estar relacionado ao aumento da área superficial, facilitando a troca de calor. Após a inserção da prata na manta e exposição ao UV, houve uma queda na temperatura de início da degradação em ~25°C ($T_{\text{onset}} = 274,5$ °C). Essa variação corrobora com os resultados de MEV, que pode ser um indicativo a formação de AgNPs que por ser condutor térmico, pode ter reduzido a temperatura de degradação do PHBV. Outra hipótese para este decréscimo pode ser a redução da massa molar do PHBV devido à exposição ao UV. Além disso, houve um aumento da porcentagem da massa residual da manta contendo prata, sendo de 5,9 % e da manta sem prata e do pó 1,8 %. Essa massa residual pode ser atribuída à prata na manta.

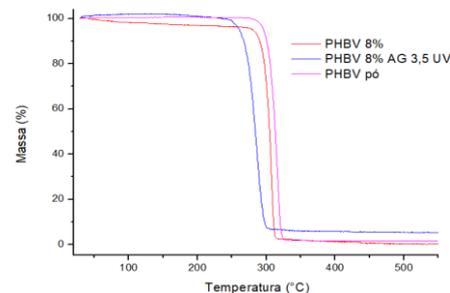


Figura 2 – Avaliação da estabilidade térmica de PHBV por meio de TGA.

Conclusões

Os resultados mostraram que foi possível obter fibras contínuas e livres de defeitos de PHBV com nanopartículas de prata sintetizadas in-situ. No entanto, houve uma redução de 25°C na estabilidade térmica com a inserção da prata na manta e exposição ao UV.

Agradecimentos

À Capes pelo apoio financeiro e ao PEMM pela oportunidade.

Referências

- [1] M. K. Selatile et al., polymer Degradation And Stability, 178, 109205 (2020).
- [2] E. S. Medeiros et al., J. Appl. Polym. Sci., 113, 2322 (2009)..
- [3] F. T. G. Dias et al., Journal of Polymer Research, 27, 8, (2020) p. 1-23.

Manana pura: um polissacarídeo natural fotoluminescente

Yuri Ferreira da Silva^{1*}, Renata Nunes Oliveira², Renata Antoun Simão¹

*yuri@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado da FAPERJ

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

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

Resumo

Polissacarídeos naturais, tais como celulose e amido têm sido destacados como cromóforos orgânicos devido às suas estruturas contendo grupos ricos em elétrons e à restrição conformacional imposta por interações intermoleculares. Considerando os abundantes grupos hidroxila e a cristalinidade de cadeias de manana com um baixo grau de substituição (< 5%), este trabalho teve como objetivo investigar a fotoluminescência da manana pura no endosperma de sementes de marfim vegetal (*Phytelephas macrocarpa*). O material emite luminescência a 590 nm (amarelo-laranja) quando iluminado a 532 nm (verde). Esta fluorescência é intrínseca à matriz de polissacarídeos constituída por cadeias de manana pura cristalina (manana I), conforme demonstrado por espectroscopia RMN e difração de raios-X.

Palavras-chave: *phytelephas*, manana, cromóforos orgânicos, fluorescência, grupos hidroxila

Introdução

Materiais orgânicos luminescentes baseados em sistemas conjugados têm sido amplamente aplicados em dispositivos optoeletrônicos [1], sensores [2] e marcadores fluorescentes para imagens biológicas [3]. No entanto, as rotas de síntese destes compostos geralmente são onerosas e geram resíduos danosos ao meio ambiente [4].

Nesta perspectiva, esforços têm sido feitos a fim de identificar cromóforos ecologicamente corretos, biocompatíveis e de custo reduzido [4]. Recentemente, a fotoluminescência tem sido observada em polissacarídeos naturais, tais como amido, celulose e alginato de sódio [5,6]. Esta propriedade, tradicionalmente atribuída aos elétrons deslocalizados presentes em compostos conjugados, ocorre nestes carboidratos devido a um mecanismo denominado *Clustering-Triggered Emission* (CTE) [4–6].

De forma resumida, grupos ricos em elétrons presentes nos polissacarídeos, tais como hidroxilas, ésteres e amidas formam aglomerados onde elétrons são deslocalizados, formando um sistema conjugado ao longo do espaço. Este fenômeno ocorre apenas em soluções concentradas ou no material em estado sólido, visto que as interações intra e intermoleculares promovem restrições conformacionais, reduzindo a dissipação de energia por processos não radiativos [4–6].

Neste contexto, a manana pura, um polissacarídeo linear essencialmente constituído (>95%) por unidades de D-manose com ligações β -1,4, seria um possível material fotoluminescente, em virtude de

sua estrutura cristalina abundante em grupos hidroxila unidos por ligações de hidrogênio [7,8]. Entretanto, esta propriedade ainda não foi investigada para o biopolímero. Neste trabalho, a fotoluminescência do endosperma de sementes de marfim vegetal (*Phytelephas macrocarpa*), constituído principalmente por manana pura [9], foi investigada por meio de espectroscopia Raman e microscopia de fluorescência. Além disso, as técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e difração de raios-X (DRX) foram utilizadas para caracterizar a composição química e cristalinidade do material.

Materiais e métodos

O endosperma das sementes foi cortado em discos (~ 0.5 cm de espessura), cujas superfícies foram desbastadas por lixas d'água com granulações 100, 220, 400 e 600. Em seguida, as amostras foram polidas com suspensão de alumina, lavadas em banho ultrassônico com água destilada (15 min) e armazenadas em dessecador. Partículas (125-250 μ m) foram moídas em um liquidificador industrial (Spolu Attack) contendo água destilada para as análises de RMN e DRX.

A fotoluminescência das amostras foi investigada em um microscópio Raman confocal Witec Alpha 300R usando um laser de 532 nm (verde) e uma objetiva de 100 x. Imagens de fluorescência foram obtidas em um microscópio Leica DMI8, verificando a emissão a 590 nm (amarelo-laranja) mediante excitação a 550 nm. Além disso, as análises de RMN (¹³C) foram realizadas em um equipamento Bruker Avance III 400B operando a 100.63 MHz. Por fim, as

amostras foram analisadas por DRX em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, usando um alvo de cobre, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 2° / min.

Resultados e discussão

Os resultados de caracterização das amostras de marfim vegetal encontram-se resumidos na Figura 1. Ao serem iluminadas pelo laser de 532 nm, as amostras apresentam uma banda de fotoluminescência (Figura 1A) que se estende ao longo de toda a faixa espectral analisada, com intensidade máxima em 590 nm.

Com base neste resultado, a microscopia de fluorescência (Figura 1B) foi realizada com excitação a um comprimento de onda similar (550 nm), verificando a emissão a 590 nm. Como consequência, foi possível observar que a fluorescência do material é emitida pela matriz de polissacarídeos, enquanto os poros (Figura 1B*) contêm substâncias não luminescentes. Os compostos acumulados nos poros provavelmente são extrativos, tais como óleos e ceras [10].

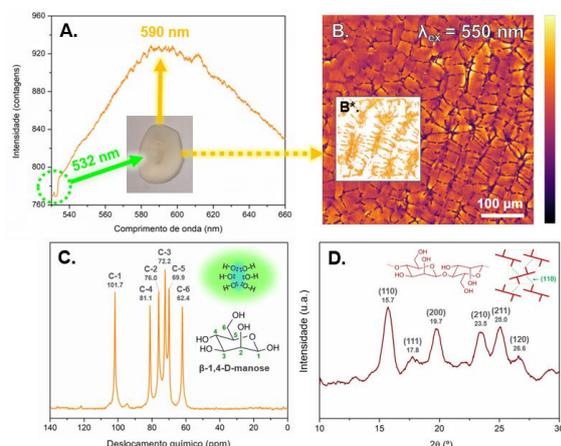


Figura 1 – Espectro de fotoluminescência (a), imagem de fluorescência (b) incluindo região com intensidade invertida e transparência a 80% (b*), espectro NMR (c) e difratograma (d) obtidos para amostras de marfim vegetal.

Os seis picos de ressonância obtidos no espectro de RMN (Figura 1C) estão relacionados aos carbonos de unidades de D-manose com ligações β -1,4 [7]. A ausência de picos relacionados a outros monossacarídeos, como glicose e galactose, evidencia a composição do marfim vegetal por manana pura. Este resultado é corroborado pelo difratograma de raios-X (Figura 1D), que apresenta picos característicos de cristais de manana I [8].

De acordo com o mecanismo CTE [4–6], o polissacarídeo deve apresentar grupos ricos em elétrons para emitir luminescência. No caso da manana pura, esta condição seria alcançada por meio dos grupos hidroxila presentes nas unidades de manose (Figura 1C). Além disso, faz-se necessário que o material seja cristalino. A manana I é uma fase cristalina na qual ligações de hidrogênio são formadas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio presentes nas posições O2 e O5 [8]. Neste sentido, as ligações de hidrogênio favorecem o empacotamento das cadeias de manana, aumentando a proximidade dos grupos hidroxila, favorecendo seu agrupamento e a deslocalização eletrônica associada à fotoluminescência. Ao mesmo tempo, estas ligações restringem a movimentação das cadeias, reduzindo a dissipação energética por processos não radiativos tais como vibração e rotação. Os resultados evidenciam a manana pura como um polissacarídeo natural fotoluminescente.

Conclusões

O endosperma das sementes de marfim vegetal emite fotoluminescência (590 nm) mediante excitação por luz visível (532 nm). Esta propriedade é intrínseca à matriz de polissacarídeos, constituída por cadeias de manana pura cristalizadas na forma manana I. De acordo com o mecanismo CTE, a fotoluminescência da manana pode ser atribuída ao agrupamento dos grupos hidroxila e às restrições conformacionais promovidas pelas ligações de hidrogênio ao longo da estrutura.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido durante a realização deste trabalho.

Referências

- [1] J. M. Ha et al., *NPG Asia Mater.*, **13**, 53 (2021).
- [2] K.-C. Yan et al., *Front. Sensors*, **2**, (2021).
- [3] J. Wu et al., *Adv. Opt. Mater.*, **10**, 2102514 (2022).
- [4] H. Wang et al., *Dye. Pigment.*, 110354 (2022).
- [5] X. Dou et al., *Biomacromolecules*, **19**, 2014 (2018).
- [6] Y. Gong et al., *Sci. China Chem.*, **56**, 1178 (2013).
- [7] R. H. Marchessault et al., *Can. J. Chem.*, **68**, 1192 (1990).
- [8] T. Yui et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, **21**, 243 (1997).
- [9] Y. Chu et al., *Sci. Rep.*, **5**, 14387 (2015).
- [10] Y. F. da Silva et al., *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **11**, 12227 (2021).

ANAIS 8ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2022

Materiais Compósitos

Verificação do mecanismo de crack bridging em superfícies de fratura de delaminações em LFM utilizando MEV

Douglas Gama Caetano^{1*}, Hector Guillermo Kotik¹

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

¹Laboratório de Materiais Compósitos, LaCom, PEMM-COPPE-UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco I, sala I-222, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo das superfícies de fratura por delaminação em um laminado fibra-metal do tipo GLARE relacionada ao fenômeno do *crack bridging*. As delaminações foram obtidas em um corpo de prova M(T) ensaiado monotonicamente, produzindo um crescimento de trinca de aproximadamente 21mm. A análise das superfícies de falha por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou características de dano por Modo II puro, como a presença de *shear cusps* e fibras com aspecto limpo. Os resultados comprovam a hipótese de transferência de carga entre as camadas de metal e compósito por cisalhamento interlaminar no mecanismo de *crack bridging*.

Palavras-chave: Laminados fibra-metal; delaminações; superfície de falha; MEV; crack bridging.

Introdução

Os laminados fibra-metal são uma família de materiais compósitos laminados constituídos de chapas metálicas finas coladas por compósitos reforçados por fibras em um empilhamento tipo sanduíche. Essa família de materiais possui, dentre as suas principais características, uma elevada resistência ao crescimento de trincas. Isso se dá principalmente devido ao mecanismo de *crack bridging* (Figura 1). Quando surge uma trinca em uma das chapas metálicas, ocorre a transferência de carga do metal para as fibras através da matriz do material compósito. Esse processo reduz a tensão efetiva na ponta da trinca, diminuindo assim a força motriz para seu crescimento. Segundo a literatura, a transferência de carga entre o metal e o compósito ocorre através de tensões de cisalhamento interlaminar (Modo II puro), gerando dano na forma de uma delaminação [1].

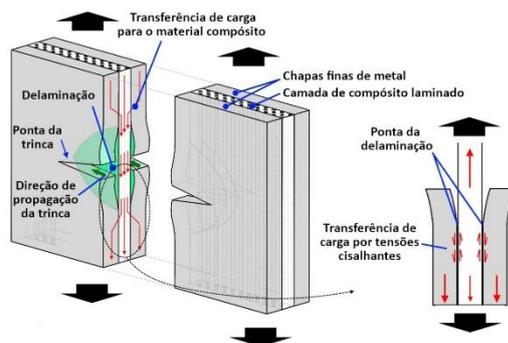


Figura 1 – Mecanismo de crack bridging e delaminação das camadas. Adaptado de [1]

Apesar desse mecanismo ser amplamente conhecido, pouca atenção foi dada à observação das superfícies de fratura. O estudo dessas superfícies é de grande importância para confirmar e enriquecer o conhecimento que se tem desse mecanismo. O objetivo deste trabalho é verificar a hipótese de transferência de carga por cisalhamento interlaminar entre a camada de metal e de compósito pela observação da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Materiais e métodos

Para obter uma delaminação associada ao *crack bridging* foi utilizado um corpo de prova do tipo M(T) de Glare 4-3/2-0,3, com entalhe perpendicular a direção principal do laminado. O corpo de prova foi testado monotonicamente segundo a norma ASTM E561-98 [2] (Figura 2), utilizando o método das descargas parciais. Para os ensaios foi utilizada uma máquina servo-hidráulica Instron 1332 com uma célula de carga de ± 25 kN. Foram realizadas 12 descargas, gerando um crescimento de trinca de aproximadamente 21 mm de cada lado [3].

Após testado, o corpo de prova foi cortado utilizando um cortador elétrico e a superfície delaminada foi exposta (Figura 3). A amostra foi metalizada com ouro utilizando o equipamento Desk V da marca Denton Vacuum por 2 minutos com uma corrente de 20 mA. As imagens de MEV foram feitas com um microscópio modelo Versa 3D e inclinação da amostra de 60°.

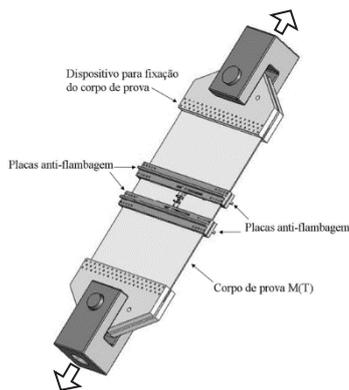


Figura 2 – Representação esquemática do ensaio de corpos de prova M(T) [3].

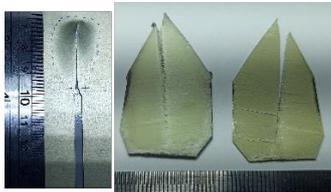


Figura 3 - Região delaminada e corte das amostras.

Resultados e discussão

Várias regiões da superfície de fratura foram analisadas e o aspecto geral observado é apresentado na Figura 4. Foi possível observar a predominância de morfologias semelhantes a plaquetas verticais, conhecidas como *shear cusps* (veja Figura 5). Essas morfologias são características de delaminações que cresceram submetidas a Modo II ou Modo misto I/II. Em superfícies submetidas a Modo II puro, os *shear cusps* se apresentam verticais e à medida que a proporção de Modo I aumenta, os *cusps* vão ficando mais horizontais [4].

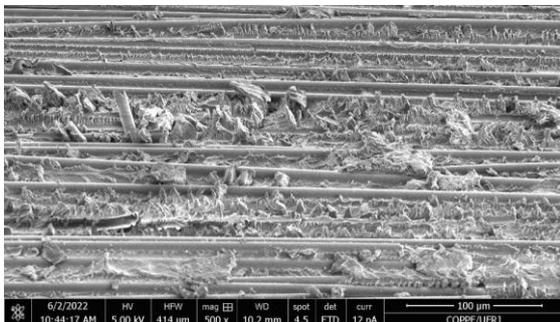


Figura 4 – Superfície de fratura da delaminação da amostra observadas mediante MEV.

Outra característica observada é a presença de fibras com aspecto limpo (Figura 5). Esse tipo de

observação também é indicativa de delaminações dominadas por Modo II [4].

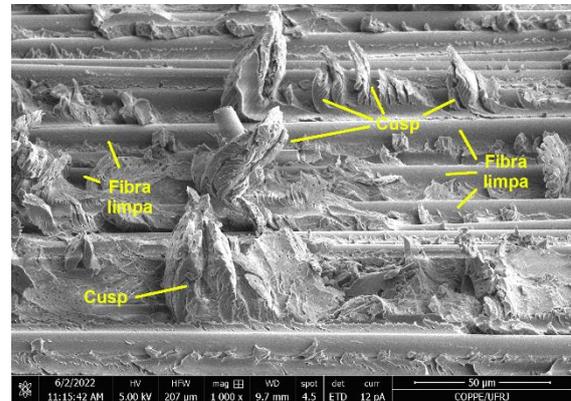


Figura 5 – Morfologias encontradas nas superfícies de fratura observadas mediante MEV.

Não foram encontradas morfologias características de Modo I nas regiões analisadas.

Conclusões

A análise da superfície de falha das delaminações mostrou a presença de morfologias características de Modo II. A inclinação dos *shear cusps* e a presença de fibras com aspecto limpo são fortes indicativos da presença de Modo II puro. Essas observações estão de acordo com a hipótese de transferência de carga por cisalhamento interlaminar entre as camadas de metal e compósito no mecanismo de *crack bridging*.

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES, CNPq, FAPERJ e ao Núcleo Multiusuário de Microscopia do PEMM/COPPE/UFRJ pelo apoio.

Referências

- [1] A. Vlot e J. W. Gunnink (orgs.), *Fibre Metal Laminates*, 1 ed., Springer Netherlands, Dordrecht (2001).
- [2] ASTM International, 545 (1998).
- [3] C. F. G. de Almeida, *Avaliação das Curvas de Resistência de Laminados GLARE Bidirecionais*, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2007).
- [4] E. S. Greenhalgh, *Failure analysis and fractography of polymer composites*, 1 ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2009).

Efeitos do envelhecimento de reparo compósito em fluido de interesse industrial

Eloá Cruz Puell^{1*}, Natalia Rodrigues R. dos Santos¹, Marysilvia Ferreira da Costa¹

*eloapuell@poli.ufrj.br, bolsista de IC (graduação) da Finep

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais(LPCM), PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Nesse trabalho foi realizado o envelhecimento de juntas adesivas de aço-compósito em um fluido de interesse industrial, com o objetivo de analisar a resistência da junta ao meio de imersão. O envelhecimento foi realizado em uma autoclave em três tempos de exposição a 120°C. As juntas adesivas seriam avaliadas antes e após a exposição ao fluido por ensaio de flexão em 3 pontos. Entretanto, no processo de envelhecimento, as juntas adesivas sofreram descolamento total inviabilizando o ensaio. As causas da falha ainda estão sendo investigadas e novas condições experimentais estão sendo testadas.

Palavras-chave: reparo compósito, junta adesiva, compósito

Introdução

Devido ao seu baixo custo e facilidade de operação, o reparo a frio é uma técnica que vem se expandindo na indústria de óleo e gás [1,2]. Portanto, é válido explorar potenciais aplicações. As condições que o reparo será exposto em campo devem ser investigadas, a fim de garantir sua integridade estrutural durante todo o tempo de aplicação. Desse modo, o trabalho apresentado visa avaliar a viabilidade de um reparo compósito exposto a um fluido de interesse industrial contendo compostos nitrogenados.

Materiais e métodos

Para a realização desse trabalho foi utilizado uma junta adesiva para simular o reparo compósito de uma estrutura metálica contendo defeito do tipo perda de espessura (Figura 1). A junta adesiva é composta por reforço compósito unido a uma chapa de aço A36 por um adesivo estrutural à base de epóxi. O aderente de reforço é constituído por 10 camadas de fibra de carbono de alta resistência orientadas a 0/90° e matriz epóxi, obtidos através de um processo de laminação manual.

Dessa forma, as juntas adesivas foram submetidas a envelhecimento em um fluido de interesse industrial contendo compostos nitrogenados. O envelhecimento foi realizado em autoclave nas seguintes condições: temperatura de 120°C com programação de retirada de 15, 30 e 60 dias. Ao todo foram utilizados 04 corpos de prova por condição.

Após o envelhecimento, foi realizada inspeção visual que seria seguida de um ensaio de flexão em três

pontos acoplados à técnica de correlação digital de imagens 2D para avaliar o comportamento mecânico.



Figura 1 – Imagem do corpo de prova antes do processo de envelhecimento

Resultados e discussão

Em primeiro plano, os corpos de prova permaneceram 15 dias na autoclave, e ao serem retirados, foi perceptível falhas em todos eles. Ao que tudo indica, o material compósito se despreendeu completamente do substrato metálico, o qual apresentou sua superfície lisa, livre de qualquer resíduo do adesivo (Figura 2). Essa particularidade indica que ocorreu uma fratura do tipo adesiva.



Figura 2 – Imagem do corpo de prova após 15 dias de envelhecimento

Algumas hipóteses foram consideradas para explicar esse fenômeno: a temperatura, devido à diferença

dos coeficientes de expansão térmica dos materiais constituintes, e/ou a ação do fluido, que possui composição extensa e complexa e pode ter permeado a interface metal-adesivo e ter provocado o descolamento da junta.

Dado que os corpos de prova sofreram descolamento, foram adotados alguns procedimentos para investigar a causa. Dessa forma, o envelhecimento foi realizado novamente, porém, dessa vez, a junta foi submetida a envelhecimento a 70°C. Essa temperatura foi escolhida, pois em trabalho anteriormente desenvolvido por Santos (2022) com o mesmo tipo de junta utilizado neste trabalho, porém em fluido distinto, as amostras foram envelhecidas nesta temperatura pelo período de 45 dias sem apresentar alteração no aspecto visual ou descolamento perceptível. Desta forma, o fator temperatura seria, em tese, eliminado. No entanto, após 7 dias na nova condição, os corpos de prova foram retirados da autoclave e o mesmo tipo de descolamento foi observado. Na Figura 3 observam-se as falhas principalmente nas laterais do corpo de prova, que provavelmente foi por onde o processo teve início devido à uma maior facilidade de difusão do fluido nessa região. Além disso, com um corte no corpo de prova, observaram-se as duas superfícies lisas, sem vestígios de adesivo no aço.

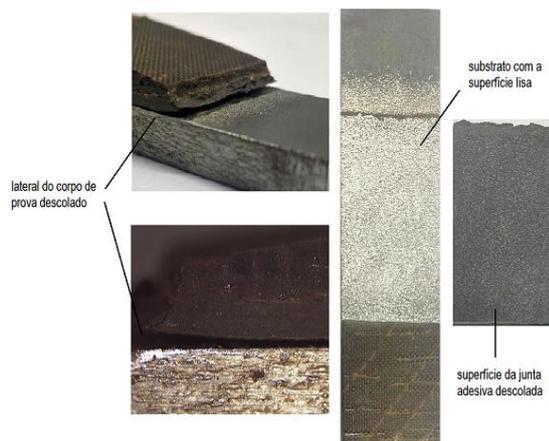


Figura 3 – Imagens da falha do corpo de prova nas laterais e da superfície totalmente lisa e solta após o segundo processo de envelhecimento

A partir dessa investigação, fica claro que nesta nova condição o fluido é o principal responsável pela fratura do corpo de prova.

Haja vista que o experimento representa um cenário mais severo que o realizado em campo, o qual não tem exposição da linha adesiva ao fluido, a próxima etapa do processo será mitigar os efeitos do fluido sobre a linha adesiva. Para tanto, será utilizado um sistema epóxi Tubolit – Massa bicomponente (epóxi e poliamida) comumente utilizado para revestir e reparar plataformas de produção e exploração de petróleo parcial ou totalmente submersas - para recobrir a lateral da junta e isolar as laterais dos corpos de prova, permitindo a exposição do fluido através apenas do compósito. Após finalizar essa pequena modificação no corpo de prova, será feito novamente o envelhecimento a 70°C.

Conclusões

Todos os ensaios de envelhecimento feitos até agora causaram falhas na junta adesiva possivelmente devido a agressividade do fluido. Logo, não foi possível proceder com a avaliação mecânica. Sendo assim, para os próximos testes de envelhecimento, serão feitos ajustes no corpo de prova, isolando suas laterais, para evitar a entrada do fluido pela junta adesiva, com o intuito de avaliar a viabilidade do reparo em condições mais próximas da realidade.

Agradecimentos

A Finep, PRH-7, LPCM e Petrobrás.

Referências

- [1] Patel, Adhesively Bonded Composite Repairs of Oil and Gas Structures (2019).
- [2] S. Budhe et al., Composite repair system for corroded metallic pipelines: an overview of recent developments and modelling, Springer Japan (2020).
- [3] N. R. R. SANTOS, Envelhecimento em Petróleo de Juntas Adesivas de Aço compósito (2022).

Caracterização Microestrutural de Compósitos de Matriz Metálica baseados em liga Al-Si com partículas de Sílica Fundida e Tungstato de Zircônio

Anderson de Farias Pereira^{1,2*}, Paulo H.B.S. de Faria¹, Rafaela Magalhães Fazzi¹, Luciano Monteiro Rodrigues³, Bojan Marinkovic³, Paula Mendes Jardim¹

*afpereira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado (CNPq)

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

²Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO), INT, Rio de Janeiro, RJ

³Departamento de Engenharia Química e de Materiais, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho visa a caracterização da microestrutura de compósitos de matriz metálica baseados em liga Al-Si hipereutética e partículas de sílica fundida (ALX-SiO₂) e tungstato de zircônio (ALX-ZWO), com ênfase na região da interface matriz-reforço. Os compósitos foram produzidos via metalurgia do pó e sua microestrutura analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Lamelas de FIB de regiões da interface matriz-reforço foram cortadas para análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A matriz metálica apresentou microestrutura consistente com a liga comercial, constituída de Al- α , Si e intermetálicos ricos em Cu. Para a amostra ALX-SiO₂, foi observada formação de fase composta por Al, Mg e O na interface matriz-reforço, possivelmente relacionada ao espinélio MgAl₂O₄.

Palavras-chave: compósito de matriz metálica, microscopia eletrônica, XEDS, FIB

Introdução

A associação de materiais de engenharia com compostos com coeficiente de expansão térmica (CET) próximo a zero ou negativo (como a sílica fundida [1] e o tungstato de zircônio [2], respectivamente) tem se mostrado uma estratégia interessante para a redução do CET dos materiais ou mesmo para ajustá-lo a valores 'sob medida' para a aplicação destinada. Esta abordagem se torna particularmente interessante para a fabricação de compósitos baseados em alumínio e suas ligas, especialmente em aplicações que demandem elevado rigor dimensional em que a redução de peso seja um fator importante, como em componentes usados em setores ligados às indústrias automotiva e aeroespacial.

Neste contexto, propomos a produção de um compósito de baixa densidade e baixo CET baseado na liga Alumix-231 – liga comercial de Al-Si hipereutética desenvolvida pela Ecka Granules – com tungstato de zircônio (ZrW₂O₈) [3] e sílica fundida (SiO₂-amorfo) [4] através da rota de metalurgia do pó. Trabalhos anteriores [3,4] apresentaram resultados preliminares dos sistemas mencionados e, no presente trabalho, a caracterização da microestrutura destes compósitos é apresentada em maior nível de detalhe, com especial ênfase na caracterização da interface matriz-reforço do material na condição como-sinterizado.

Materiais e métodos

Foi utilizada a liga comercial Alumix-231 (Al-15Si-2.5Cu-0.5Mg), de fabricação da *Ecka Granules*, como matriz e, como material de reforço, partículas de ZrW₂O₈ comercial com pureza de 99,7% (*Alfa Aesar*) e partículas de sílica fundida com 99,8% de pureza (*Dupré Minerals*) foram utilizadas, respectivamente, para a produção dos sistemas compósitos denominados ALX-ZWO e ALX-SiO₂.

Os pós dos constituintes foram misturados em moinho de bolas vibratório, compactados a 600MPa em prensa hidráulica uniaxial e posteriormente sinterizados. A sinterização foi realizada em 560°C/90min em forno tubular com fluxo de N₂. O procedimento de sinterização foi baseado no estabelecido previamente para a liga Alumix-231 [5,6]. Após a sinterização, o material foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi selecionada região de interesse contendo a interface matriz-reforço para corte de lamela usando feixe de íons focalizado (FIB). As lamelas foram posteriormente analisadas em modo transmissão e varredura (STEM) em MEV e em microscópio eletrônico de transmissão (MET) associado com espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (XEDS).

Resultados e discussão

A análise de MEV dos compósitos na condição como-sinterizados indicou que a matriz apresentou

microestrutura coerente caracterizada por matriz de Al- α , partículas de Si pró-eutética e partículas de intermetálico rico em Cu (Al_2Cu) [6]. Na Figura 1(a) é possível observar a presença de distribuição homogênea das partículas de SiO_2 -amorfo (mais escuras) ao longo do volume do material, enquanto em 1(b) temos a presença de alguns aglomerados de partículas pequenas de ZrW_2O_8 (mais claras) em regiões de contornos originais das partículas de pó compactadas.

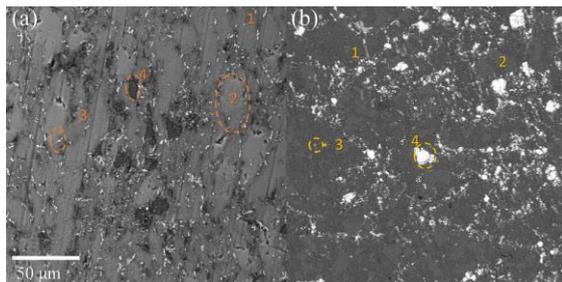


Figura 1 – Imagens de MEV dos compósitos ALX- SiO_2 (a) e ALX-ZWO (b) obtidas em 1000x de magnificação no modo retroespalhado. Regiões indicadas na imagem: 1- matriz metálica (cinza escuro), 2-partícula de Si pré-eutético (cinza claro), 3-partícula de intermetálico rico em Cu e 4-partículas de reforço (sílica fundida em (a) e tungstato de zircônio em (b)).

A Figura 2 apresenta imagem STEM de lamela de FIB da amostra ALX- SiO_2 observada com detector de campo escuro de alto ângulo (HAADF), em que regiões mais claras correspondem às regiões contendo elementos de maior Z. É possível observar a formação de uma interfase rica em Mg, Al e O na região interfacial das partículas de Sílica fundida (SiO_2 -amorfo) – como indicado nas Figuras 2 e 3. Esta fase formada pode estar relacionada com a fase espinélio $MgAl_2O_4$ [7], possível de ser formada no sistema da liga utilizada. Não foi observada estrutura similar na região interfacial das partículas de ZrW_2O_8 . Mais análises, no entanto, são necessárias para confirmar esta hipótese.

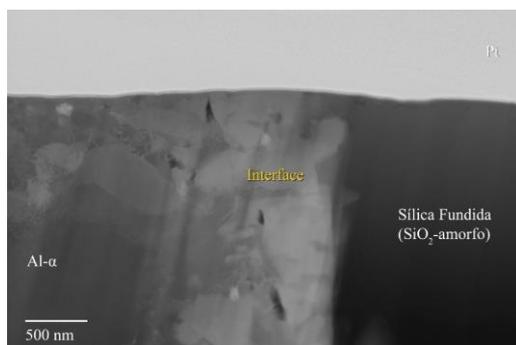


Figura 2 – Imagem de STEM em modo HAADF da região da interface matriz-reforço de lamela de FIB do compósito ALX- SiO_2 , destacando a cobertura de Pt, a matriz Al- α , a partícula de Sílica Fundida e a região da interface.

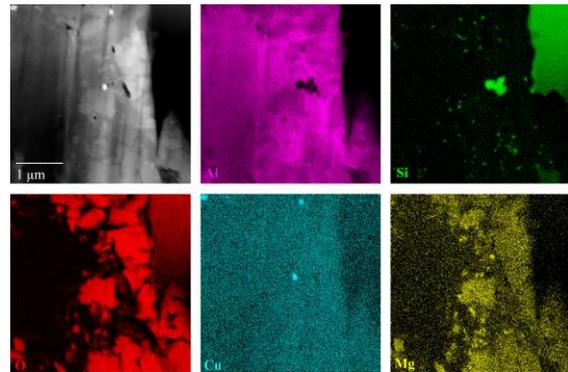


Figura 3 – Mapeamento EDS da região da interface matriz-reforço de lamela de FIB do compósito ALX- SiO_2 , mostrando elementos Al, Si, O, Cu e Mg.

Conclusões

Ambos os compósitos apresentaram microestrutura semelhante com relação à região da matriz, consistente com o esperado para a liga Alumix-231, e apresentaram distribuição relativamente homogênea da fase reforço. A análise da interface matriz-reforço indicou a possível formação de aluminato de magnésio na interface com as partículas de SiO_2 -amorfo; no entanto, as análises realizadas até o momento não identificaram interface semelhante para o compósito contendo ZrW_2O_8 . A razão para isso ainda está sendo investigada. Análises das lamelas de FIB estão em andamento para confirmar a estrutura cristalina da fase observada e verificar em maior nível de detalhe a interface do compósito ALX-ZWO. Compósito na condição T6 (envelhecido) será analisado futuramente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e aos laboratórios CENANO (INT) e LABNANO (CBPF) pela utilização da infraestrutura de microscopia eletrônica.

Referências

- [1] J. Oishi e T. Kimura, *Metrologia*, **5**, 50 (1969).
- [2] J. S. O. Evans et al., *Chem. Mater.*, **8**, 2809 (1996).
- [3] R. M. Fazzi et al., in *Cad. Resumos da 11a Sem. Integr. Acadêmica da UFRJ*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2022), p. 226.
- [4] L. M. Rodrigues e B. A. Marinkovic, *Materials (Basel)*, **15**, 3476 (2022).
- [5] D. W. Heard et al., *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 5902 (2009).
- [6] A. F. Pereira et al., in *An. da 5ª Sem. Met. e Painel PEMM 2019*, R. M. Carvalho et al. (orgs.), E-papers, Rio de Janeiro (2020), p. 72–73.
- [7] R. N. Lumley et al., *Metall. Mater. Trans. A*, **30**, 457 (1999).

Efeito da Fração de Fase Líquida na Sinterização de Compósito de Matriz Metálica Alumix-231 com 30% de ZrW_2O_8 fabricado por Metalurgia do Pó

Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria^{1*}, Rafaela Magalhães Fazzi¹, Anderson de Farias Pereira^{1,2}, Paula Mendes Jardim¹

*phbarreto597@poli.ufrj.br, graduando em Engenharia de Materiais na UFRJ

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

²Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO), INT, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A utilização de ligas Al-Si na indústria está ligada às suas baixas densidades e valores de expansão térmica. A Metalurgia do Pó (MP) fornece a possibilidade da formação de Compósitos de Matriz Metálica (CMM's) com a adição de reforços cerâmicos para redução do Coeficiente de Expansão Térmica (CET). O presente trabalho objetiva analisar a sinterização quanto à densidade ao misturar-se ZrW_2O_8 , material de CET negativo em grande faixa de temperatura, dada a formação de fase líquida próxima aos valores indicados para a boa sinterização do Alumix-231 sem adições. Para isso, foram realizados ensaios de DSC com o intuito de observar o quanto de fase líquida se forma a temperaturas distintas de sinterização. A partir disto, as melhores temperaturas foram testadas em sinterização para medida posterior de densidade por método de Arquimedes.

Palavras-chave: Sinterização por Fase Líquida, Compósito de Matriz Metálica, Alumix-231, ZrW_2O_8 .

Introdução

A sinterização é o tratamento térmico presente na Metalurgia do Pó (MP) cujo objetivo é a redução da porosidade da peça utilizando como força motriz a redução da energia livre superficial das partículas e a redução do gradiente químico do corpo-verde [1-3]. Por ser termicamente ativada, a difusão aumenta conforme se eleva a temperatura, o que favorece a homogeneização química e a redução de poros, levando, portanto, a aproximação desejada dos valores teóricos de densidade e de propriedades mecânicas. A Sinterização por Fase Líquida (Liquid Phase Sintering – LPS) é um dos mecanismos mais presentes na literatura com o objetivo de acelerar a densificação: consiste na fusão parcial do material de modo que o líquido ocupe os capilares e facilite a acomodação entre partículas ao deslizarem melhor entre si (rearranjo) [4] e, com valores de difusividade maiores, facilite também o processo de solução-reprecipitação.

Trabalhos anteriores sobre Alumix-231 estudaram a otimização da densificação e neles observou-se que a utilização de 600 MPa de pressão durante a compactação [8] e a formação de 15% de fase líquida [7] são ideais: não há ganho de qualidade do produto final ao se excederem estes valores. Tais parâmetros podem representar economia melhor controle de processo e de qualidade.

A literatura [5] também propõe a utilização de pós de cerâmicos de Coeficiente de Expansão Térmica

baixos ou negativos em misturas na MP como forma de fabricação de materiais com boa estabilidade dimensional. Para isso, são sugeridos cerâmicos como ZrW_2O_8 . Este trabalho tem como objetivo analisar como a presença de 30% em volume de ZrW_2O_8 afeta a densificação do Alumix-231, liga comercial de Al-Si hipereutético desenvolvida para metalurgia do pó.

Materiais e métodos

O pó metálico e o pó cerâmico foram homogeneizados na proporção de 70/30 v. em moinho de bolas SPEX 8000M Mixer/Mill por 20 min a seco com uma bola de ZrO_2 . Em seguida, as amostras foram compactadas a 600 MPa em prensa hidráulica uniaxial de modo a formar os corpos-verdes. Uma amostra foi analisada em DSC (da temperatura ambiente até 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de N_2 (20 ml/min)) para observação da formação de fase líquida, enquanto as outras foram lixadas com mesh #300 e suas densidades aferidas pelo método de Arquimedes antes e depois da sinterização. Foram realizadas três sinterizações de 90 min nas temperaturas de 560 °C, 565 °C e 570 °C com três amostras em cada em forno tubular com fluxo de N_2 .

A análise da formação de fase líquida se dá através da conversão do fluxo térmico obtido pelo DSC para unidade de capacidade térmica ($mJ \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g^{-1}$), seguida de subtração da baseline e integração da

área dos picos endotérmicos de fusão (posteriormente normalizados para obter fração de líquido em função da temperatura). Foi realizada também normalização considerando a presença de reforço no compósito (em que a área total dos picos corresponde ao percentual de matriz – 70% vol. OU 55,04 %p., ao invés de 100%), denominada fração de fase líquida corrigida, este valor informa o percentual de líquido referente à massa do compósito inteiro, enquanto o parâmetro “original” se reflete a fração de matriz que é fundida em função da temperatura. Esta correção pode ser feita com segurança dado que o reforço cerâmico utilizado, ZrW_2O_8 , é estável no intervalo de temperatura analisado [6].

Resultados e discussão

Os ensaios de DSC apresentaram valores de fração de fase líquida (Tabela 1) coerentes com a literatura [7], na qual a formação de 15%, ideal para a sinterização de Alumix-231, ocorre a 560 °C. Por outro lado, a formação de fase líquida em mesma proporção para o Alumix-231 com 30% v. de ZrW_2O_8 somente ocorreu próximo a 570 °C na curva de fração de fase líquida corrigida, enquanto na curva original. Isto determinou a necessidade de se executar a sinterização com pequenas variações de 5 °C para averiguar diferenciações na densidade final destes compósitos.

Tabela 1 – Fração de Fase Líquida (em %) em compósitos com 0 e 30% em volume de ZrW_2O_8 considerando a não fusão do reforço cerâmico

T (°C)	0 % (Liga pura)	30% corrigida	30 % original
550	6±2	2,0±0,4	4±1
555	9±3	3±±1	6±1
560	14±3	6±1	11±2
565	21±3	10±2	19±3
570	32±2	18±3	33±5
575	49±2	30±3	54±5
580	69±2	40±2	72±3

As medidas de densidade (Figura 1) demonstraram bom processo de densificação, ocorrendo aumento da densidade em todas as amostras após a etapa de sinterização, com média acima de 95% para todas as temperaturas consideradas. Destaca-se que houve aumento da densidade final conforme

aumentou-se a temperatura de sinterização, tendo a sinterização a 570 °C o melhor desempenho (99,0±0,8%).

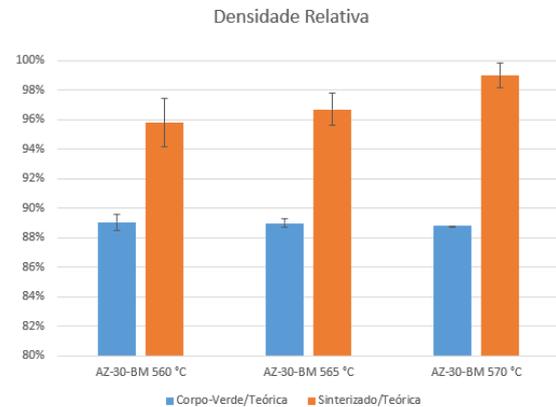


Figura 1 – Efeito da variação da temperatura de Sinterização na Densificação do CMM Alumix-231 + 30% v. ZrW_2O_8 .

Conclusões

A liga Alumix-231 utilizada demonstrou correspondência com a literatura e desempenho satisfatório na sinterização quando misturada ao ZrW_2O_8 . O aumento da temperatura de sinterização facilitou o processo de densificação enquanto se adicionou reforço cerâmico, sendo o melhor resultado na sinterização a 570 °C por 90 min.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio pelo apoio técnico e acadêmico.

Referências

- [1] R. German, *Springer Science+Business Media, LLC* (1985).
- [2] M. N. Ramahan *ASM Handbook*, vol. 7, Powder Metallurgy (2015).
- [3] H. E. Exner e E. Arzt, **1885-1912**, Sci. Pub. BV, Amsterdam, (1983).
- [4] A. P. Savitskii, *Science of Sintering*, **37**, (2005).
- [5] J. J. S. O. Evans et al., *Chem. Mater.*, **8**, 2809 (1996).
- [6] X. Yang *et al.*, Jiangsu University (2007).
- [7] S. S. Su, The University of Birmingham (2012).
- [8] I Arribas *et al.*, *Mat. Sci. and Eng. A*, 2010

Avaliação de densificação de compósito de matriz metálica produzido por metalurgia do pó através de técnica de caracterização de imagens

Rafaela Magalhães Fazzi^{1*}, Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria¹, Anderson de Farias Pereira^{1,2}, Paula Mendes Jardim¹.

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

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

²*Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO), INT, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

Este trabalho analisa a densificação de um compósito baseado em uma liga de alumínio e silício - Alumix 231 - com adição de até 30% de volume de tungstato de zircônio (ZWO). Foi observada a densificação do material compósito comparando amostras de corpo-verde e sinterizadas por meio de 2 rotas de caracterização: densidade por arquimedes e quantificação de porosidade por imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: compósito de matriz metálica, Al-Si, microscopia eletrônica, análise de imagens

Introdução

A utilização de alumínio e suas ligas são de grande interesse industrial pela sua significativa redução de massa em relação ao aço e ao ferro fundido. No entanto, estes materiais possuem um elevado coeficiente de expansão térmica (CET), impossibilitando seu uso em componentes em que é necessário alto rigor dimensional.

Este alto rigor dimensional pode ser alcançado através do ajuste do CET para valores próximos ou inferiores ao do ferro, por meio da produção de um material compósito. A associação da liga metálica (matriz) a uma carga com CET próximo ao zero ou negativo permitiria uma redução considerável do CET sem haver a necessidade de quantidades muito grandes da carga.

Neste trabalho, foram produzidos compósitos baseados em liga Al-Si comercial (Alumix-231) e tungstato de zircônio (cerâmico com CET negativo) por rota de metalurgia do pó e objetivou-se a caracterização da porosidade do material nas condições corpo-verde e sinterizado pela análise e tratamento de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Materiais e métodos

O compósito foi produzido a partir da liga Alumix-231 - liga comercial de Al-Si hipereutética (Ecka Granules) - com adição de tungstato de zircônio (cerâmico com CET negativo) através da rota de metalurgia do pó [1]. Estes pós foram misturados em um moinho de bolas, e foram compactados a 600 MPa em prensa uniaxial.

Para a caracterização da porosidade, foram utilizadas amostras de corpo-verde e amostras sinterizadas. O processo de sinterização ocorreu em forno tubular com fluxo de N₂ a uma temperatura de 560°C por 90 minutos, utilizando como base o que havia sido feito anteriormente por D. W. Heard *et al.* [2]. Anteriormente ao processo de caracterização, as pastilhas foram lixadas para obtenção da superfície mais uniforme para a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A caracterização da porosidade dos compósitos de Alumix-231 reforçados com partículas de tungstato de zircônio teve como base a obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retroespalhados. As imagens foram quantificadas quanto à área de poros a partir do método de segmentação por limiar utilizando o software ImageJ.

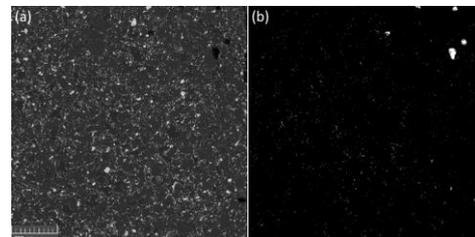


Figura 1 – Imagem de MEV de corpo-verde de compósito com 10% vol. de tungstato de zircônio (a) e máscara com identificação das regiões dos poros (branco) obtida durante o processamento da imagem (b).

A Figura 1 ilustra este processo, apresentando a imagem original (a) de MEV do corpo-verde de um compósito com 10%vol. de ZrW₂O₈ (poros correspondem aos tons perto de preto e tungstato

de zircônio às regiões claras) em comparação com a imagem segmentada (b) indicando as regiões correspondentes aos poros em branco.

Além das quantificações pelo ImageJ, foram realizadas medições de densidade por Arquimedes como parte do processo de caracterização. A densidade relativa dos compósitos foi obtida com base na proporção dos constituintes e suas densidades teóricas, sendo elas: 2,64 g/cm³ [2] (Alumix-231) e 5,09 g/cm³ [3] (tungstato de zircônio). Este método consiste em obter a massa da amostra ao ar e, em seguida, realizar a medição com a amostra imersa em um líquido de densidade conhecida (neste caso, foi utilizada água destilada).

Com os valores da massa do sólido puro (Ms) e massa do sólido imerso (Mi), pode-se obter a massa do líquido (Ml) deslocado, com a Equação 1.

$$Ml = Mi - Ms \quad (1)$$

Em seguida, a densidade do sólido é calculada, de acordo com a Equação 2.

$$\rho_s = \rho_l(Ms \div Ml) \quad (2)$$

Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta a comparação entre as densidades relativas (em função da densidade teórica) dos corpos-verde e sinterizado obtidas pelo método de Arquimedes para a liga pura e compósitos com 10, 20 e 30%vol. de ZrW₂O₈. Todas as amostras apresentaram aumento de densidade após a etapa de sinterização, indicando que este processo foi eficiente para densificar o material.

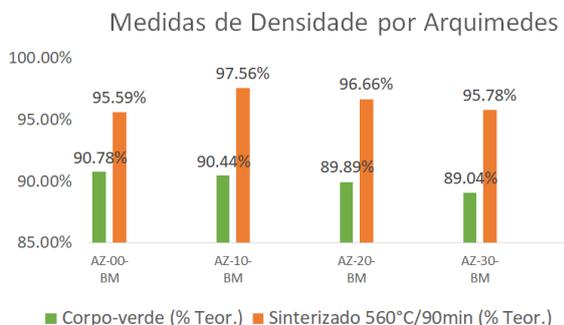


Figura 2 – Medida de densidade relativa de corpos verde e sinterizado da liga pura (AZ-00-BM) e compósitos com 10, 20 e 30%vol. de tungstato de zircônio obtidas pelo método de Arquimedes.

A Tabela 1 apresenta os resultados da quantificação de porosidade obtida a partir do tratamento das imagens das amostras de corpo-verde. Os resultados para as amostras sinterizadas ainda está sendo processado. Os valores obtidos foram significativamente mais baixos que os valores do método de Arquimedes, no entanto foram coerentes em ordem de grandeza, corroborando, assim, o uso da técnica.

Tabela 2 – Porosidade média de cada amostra de corpo-verde obtidas pela quantificação pelo aplicativo ImageJ.

Amostra	Porosidade
AZ-00-BM	2,20%
AZ-10-BM	1,01%
AZ-20-BM	1,15%
AZ-30-BM	0,41%

Conclusões

O processo de sinterização foi eficiente em promover a densificação do material. As análises de imagem das amostras sinterizadas ainda estão em andamento, mas, até o momento, os resultados para as amostras de corpo-verde mostraram-se coerentes ao comparar as amostras entre si. A razão para a diferença entre os resultados por Arquimedes e pelo método de análise de imagens ainda estão sendo investigadas.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e pelo apoio financeiro. Os autores agradecem, também, ao laboratório CENANO (INT) pela utilização da infraestrutura para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Referências

- [1] M. P. Groover, in *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems*, 5 ed., John Wiley & Sons, Inc., Danvers, MA (2012), p. 375–99.
- [2] D. W. Heard et al., *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 5902 (2009).
- [3] T. A. Mary et al., *Science*, **272**, 90 (1996).

ÍNDICE DE AUTORES

- Achilles Junqueira Bourdot Dutra 32, 36, 46
Adones Almeida Rocha 24
Adriana da Cunha Rocha 102, 64
Agnes Chacor de Figueiredo 20
Alessandra de Alencar Padua Gabino 100
Aline Raybolt Dos Santos 18
Aline Vaz Pimentel 86
Ana Beatriz Dantas Fonseca 74, 76
Ana Carolina Pereira Soares Brandão 74, 76
Anderson de Farias Pereira 120, 122, 124
Andressa Azevedo Morais 102
Anna Carla Monteiro de Araújo 24
Antônio Pedro Andrada da Cunha Ponciano Gomes 108
Ariane de Jesus Sousa Batista 14
Arthur Ribeiro Figueiredo 64
Augusto Veríssimo Passos 56
Bárbara Romão Ferreira 70
Bernardo Honigbaum 42
Bernardo Pompermayer Eduardo 50, 54
Bluma Guenther Soares 100, 104, 106
Bojan Marinkovic 120
Brena Karolyne Nunes da Rocha 40
Bruna Frugoli Alves 94
Bruna Malvar Castello Branco 46
Bruna Nunes Teixeira 18, 20, 22
Bruno Reis Cardoso 64
Caio Henrique A. de Souza 78
Camila Assis da Silva 94
Carlos Eduardo Cardoso Age Faria 88
Carolina Barbosa De Andrade 18
Cesar Giron Camerini 78, 80
Clara Johanna Pacheco 74, 76
Cláudia Regina Elias Mansur 96, 98
Danielle Costal de Castro 32
Douglas Gama Caetano 116
Edgar Aparecido Sanches 16
Eduardo Alencar de Souza 28
Eduardo Rodrigues Mussap 44
Elizabeth Fernandes Lucas 94
Eloá Puell 118
Evellyn de Oliveira Brazil de Lima 28
Fabiano Augusto Costa Mafra Passos 36
Fábio dos Santos Queiroz 52, 62
Fillype Iang Cotegipe 54
Flávia da Cruz Gallo 52, 58, 60
Gabriel Alvarenga Lavrado 58
Gabriela Moura dos Santos 104, 106
Gabriela Ribeiro Pereira 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82
Gabriella Neto Chagas 12
Hector Guillermo Kotik 116
Heloísa Cunha Furtado 64
Heloisa da Cunha Furtado 64
Hendrick Villela Carrijo 56
Iranildes Daniel dos Santos 46
Javier Mauricio Anaya Mancipe 20, 22
Jessica Montenegro Santana da Silva 16
João da Cruz Payão Filho 68, 56
José Antônio da Cunha Ponciano Gomes 28
Karen da Silva Olinto 78
Leonardo Sales Araújo 56, 64
Letícia Farias Gomes 78
Leticia Pinheiro Muniz de Carvalho 102
Levi de Oliveira Pires Neto 102
Luciana Pereira Alves 40
Luciano Monteiro Rodrigues 120
Luís Carlos Alves de Souza 82
Luís Marcelo Marques Tavares 38, 40
Luiz Carlos Bertolino 104, 106
Luiz Henrique de Almeida 52, 58, 60, 62
Luiz Magalhães Palermo 98
Maira Rievers Nogueira Alvares 110
Marceli do Nascimento da Conceição 12
Marcella Grosso Lima 70, 80, 82
Marcelo Borges Mansur 34
Marcos Lopes Dias 22
Marcos Vinícius da Silva Rocha 62
Margareth Nascimento de Souza Lira 68
Mariana Burrowes M. Guimarães 72
Mariana Teixeira Mendes 96
Marysílvia Ferreira da Costa 118, 108

Mateus Pinto Rezende 60
Natália Rodrigues 118
Nathalia Oliveira Almeida dos Anjos 104, 106
Paula Mendes Jardim 110, 120, 122, 124
Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria 120, 122,
124
Pedro Enrique Monforte Brandão Marques 102
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro 46
Rafael Farias Perez 96
Rafaela Magalhães Fazzi 120, 122, 124
Rafaela Zamprogno Rebello 34
Rafaella Martins Ribeiro 50, 54
Raphael Értola Pereira de Deus Santos 108
Renata Antoun Simão 102, 14, 16, 86, 88, 112, 90
Renata Nunes Oliveira 112
Rita de Cássia Pessanha Nunes 94
Roberta Martins de Santana 64
Roberto Carlos da Conceição Ribeiro 12
Rodrigo Capaz 90
Rodrigo Magalhães de Carvalho 38, 42, 44
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré 12, 110, 16, 18, 20,
22, 24
Simone Louise Delarue Cezar Brasil 28
Soraya Nassar Sakalem Leal 14, 86
Taissa Zangerolami Lopes Rodrigues 98
Thaiana Vale Smilgevicius 16
Thales Santiago Medeiros Gama 38
Túlio Moreira Campos 40
Vinicius Daniel Caldas Santos Costa 80
Vitor Eduardo Martins Maciel 72
Vitor Manoel de A. Silva 78
Yasmin Watanabe 90
Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer 50, 56
Yuri Ferreira da Silva 88, 112