

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

ANAIS

**6ª SEMANA METALMAT E  
PAINEL PEMM 2020**

**Prof. Walter A. Mannheimer**

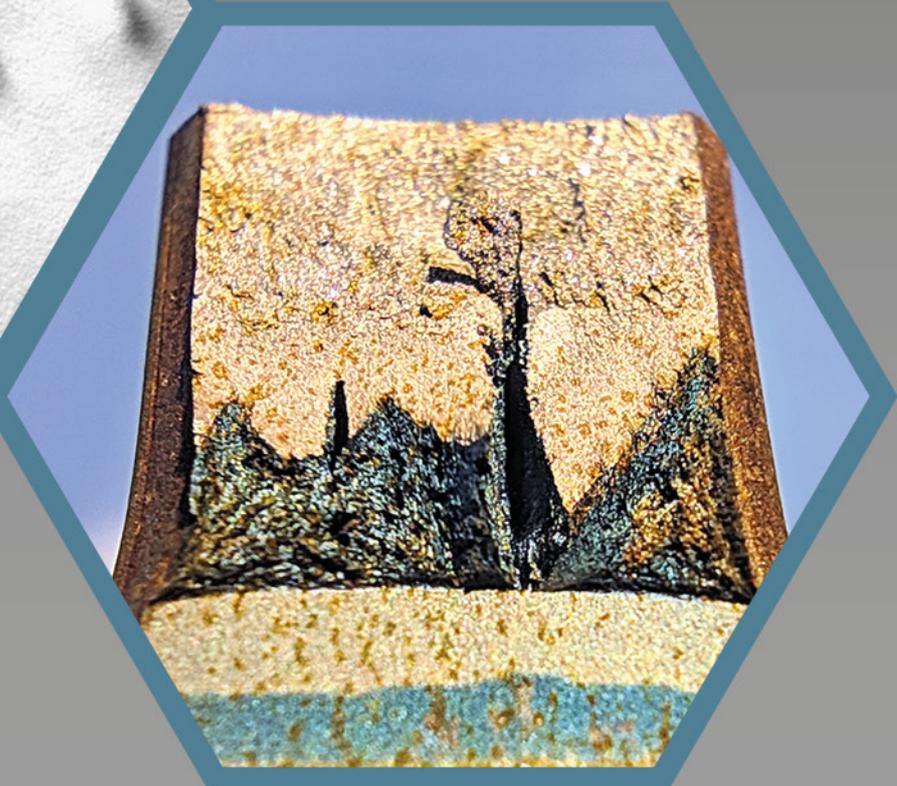
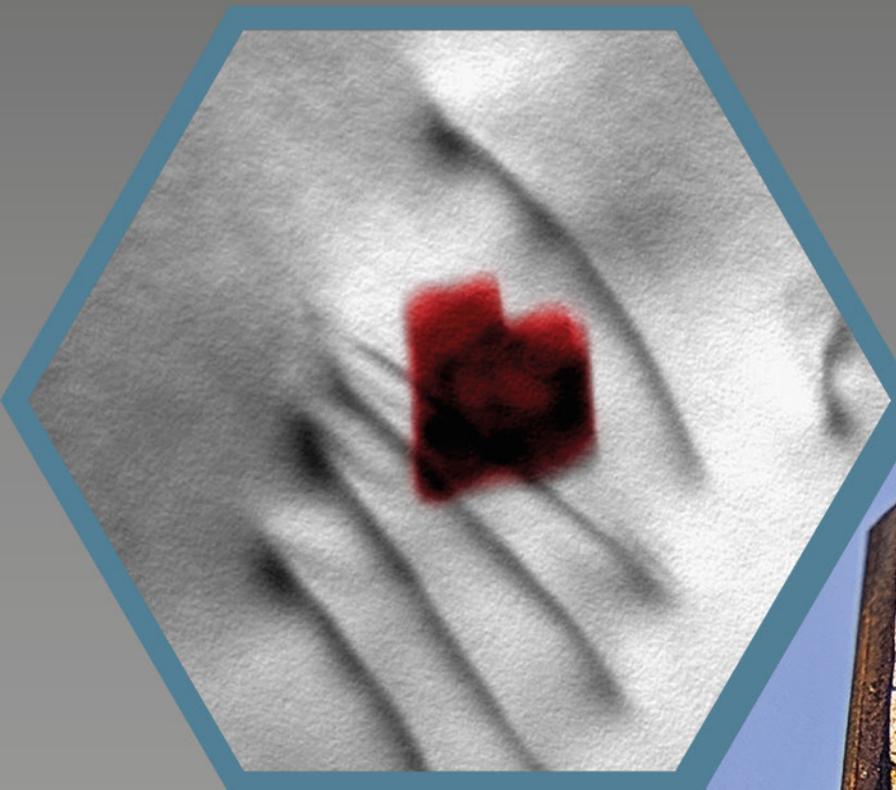
*Editores*

Cesar Giron Camerini

Hector Guillermo Kotik

Anderson de Farias Pereira

Larissa Chiesa Mendonça de Souza



ANAIS

**6ª Semana Metalmat e  
Painel PEMM 2020**  
**Prof. Walter A. Mannheimer**

*Editores*

Cesar Giron Camerini  
Hector Guillermo Kotik  
Anderson de Farias Pereira  
Larissa Chiesa Mendonça de Souza

Rio de Janeiro, 2022  
Editora E-papers

© 2022 Depto./Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ.  
Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ  
Caixa Postal 68505, CEP 21941-972 Rio de Janeiro / RJ – Brasil  
<http://www.metalmat.ufrj.br>  
[secretaria@metalmat.ufrj.br](mailto:secretaria@metalmat.ufrj.br)

ISBN 978-65-87065-44-1

## Capa

Hexágono 1 (esquerda): Alessandra Vieira Guimarães, "*Coração partido*" (vencedora da categoria microscopia do 5º Concurso de Imagens Científicas – 6ª Semana METALMAT e Painel PEMM2020).

Hexágono 2 (direita): Sergio Luis Gonzales Assias e Leonardo Nicolas Delfino Lopes, "*Pôr do Sol em Arpoador*" (vencedora da categoria macroscopia do 5º Concurso de Imagens Científicas – 6ª Semana METALMAT e Painel PEMM 2020).

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

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

---

S47

Semana METALMAT e Painel PEMM (6. : 2020 : Rio de Janeiro, RJ)  
Anais [recurso eletrônico] : 6 Semana METALMAT e Painel PEMM / editor  
Cesar Giron Camerini ... [et al.]. - 1. ed. - Rio de Janeiro : E-papers, 2022.  
recurso digital ; 15 MB

Formato: eletrônico  
Modo de acesso: world wide web  
Inclui bibliografia.  
ISBN 978-65-87065-44-1 (recurso eletrônico)

1. Engenharia de materiais - Brasil - Congressos. 2. Engenharia metalúrgica -  
Brasil - Congressos. 3. Livros eletrônicos. I. Camerini, Cesar Giron.

22-78739

CDD: 669

CDU: 669

---

Gabriela Faray Ferreira Lopes - Bibliotecária - CRB-7/6643  
04/07/2022 08/07/2022

### **Organização**

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

### **Comitê organizador**

Prof. Cesar Giron Camerini  
Prof. Hector Guillermo Kotik  
Prof. Rodrigo Magalhães de Carvalho  
Anderson de Farias Pereira  
Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes  
Beatriz Rodriguez Canabarro  
Brena Rocha  
Daniel Scandiuzzi Valença de Castro  
Douglas Gama Caetano  
Dylan Guimarães da Silva  
Getúlio Cícero Santos Cardoso  
Guilherme Alves Berto  
Iane Soares  
Larissa Chiesa Mendonça de Souza  
Leonardo Nicolas Delfino Lopes  
Nicole Villalva  
Paulo Henrique Barreto de Souza de Faria  
Pedro Bomfim Ramos  
Sergio Luis González Assías  
Thiago Alves de Vasconcelos  
Thiago Bevilacqua Gutierrez  
Túlio Moreira Campos

### **Apoio**

Tenaris  
Ternium Brasil  
Bruker  
Ambev  
ESSS - Engineering Simulation and Scientific Software  
DFELX  
IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás  
FAPERJ



Dedicamos estes Anais ao  
Prof. Emérito Walter Arno Mannheimer.

*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 DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS COM BASE DE AMIDO DE MILHO E *THEOBROMA CACAO*
- 14 ESTUDO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE PCL EM SOLUÇÃO E A SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO
- 16 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr COM ULTRA BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS
- 18 MATERIAIS E SUAS TECNOLOGIAS APLICADOS A MÁSCARAS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL NO COMBATE AO NOVO CORONAVÍRUS: UMA REVISÃO CRÍTICA
- 21 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE COLÁGENO TIPO I E POLICAPROLACTONA COM ESTRUTURA NÚCLEO-CASCA POR ELETROFIAÇÃO PARA USO COMO CURATIVOS EM FERIDAS CUTÂNEAS
- 23 ADAPTAÇÃO DE SOFTWARE DE IMPRESSÃO 3D E AJUSTE DE PARÂMETROS PARA HIDROGEL DESTINADO À BIOIMPRESSÃO
- 25 ARCABOUÇOS 3D COM DIFERENTES NÍVEIS HIERÁRQUICOS COMO PLATAFORMA PARA OTIMIZAR A REGENERAÇÃO DE TECIDO ÓSSEO
- 27 TITÂNIO COM RECOBRIMENTO NANOESTRUTURADO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACO

### 29 Cerâmicas Avançadas

- 30 ESTUDO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ANÁLISE DE FERROELETRICIDADE NO  $\text{NaNbO}_3$  POR SIMULAÇÃO DE IMAGENS DE DPC
- 32 ESTUDO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO AGENTE FOTOCATALÍTICO PARA CONCRETOS AUTO-LIMPANTES
- 34 AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE E DOS EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DE CATALISADORES DE EQUILÍBRIO DE FCC POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
- 36 ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA ESPESSURA E MORFOLOGIA DE NANOESTRUTURAS DE TITNATO DE SÓDIO CRESCIDAS SOBRE TI PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES DENTÁRIOS

### 39 Corrosão

- 40 MODELAGEM POR ELEMENTOS FINITOS DA TÉCNICA DE QUEDA DE POTENCIAL (*POTENTIAL DROP*) NA DETECÇÃO E ANÁLISE DE DEFEITOS EM ARAMES DE AÇO CARBONO DE DUTOS FLEXÍVEIS
- 42 INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CORROSION OF TENSILE ARMOUR WIRES OF FLEXIBLE PIPES AT HIGH  $\text{CO}_2$  PRESSURES
- 44 ESTUDO SERS, ELETROQUÍMICO E GRAVIMÉTRICO DO EFEITO DE INIBIÇÃO DE CORROSÃO DO COBRE POR GUANINA EM MEIO ÁCIDO CONTENDO  $\text{Cl}^-$
- 46 MECANISMO DE FRAGILIZAÇÃO EM AÇOS DA CLASSE API 5L EM AMBIENTE SALINO SATURADO COM  $\text{CO}_2$
- 48 QUANTIFICANDO O EFEITO DO CONSUMO DE  $\text{H}_2\text{S}$  NA REGIÃO ANULAR DE TUBOS FLEXÍVEIS
- 50 CORROSION OF CARBON STEEL WIRES IN THE ANNULUS OF FLEXIBLE PIPES – A REVIEW

## 53 **Metalurgia Extrativa, Tecnologia Mineral e Ambiental**

- 54 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO COBALTO EM SOLUÇÕES DE SULFATO: INFLUÊNCIA DE ALGUNS ADITIVOS E IMPUREZAS DO PROCESSO INDUSTRIAL
- 57 AVALIAÇÃO DO pH NA SEPARAÇÃO DE Ni E Co A PARTIR DE LICOR DE LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO DE Ni POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM D2EHPA E CYANEX 272
- 59 TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE ELETROXIDAÇÃO PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE UM EFLUENTE DE DRENAGEM RICO EM FERTILIZANTE
- 61 SIMULAÇÃO DE BRITADOR DE ALTA PRESSÃO USANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS, ACOPLAMENTO DINÂMICO E MODELO DE QUEBRA POR SUBSTITUIÇÃO DE PARTÍCULAS
- 63 INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE QUEBRA DE CONCENTRADOS DE MINÉRIO DE FERRO E SUA INFLUÊNCIA NA RESPOSTA À COMINUIÇÃO EM PROCESSOS DE Prensagem de *PELLET FEED*
- 65 LIXIVIAÇÃO SELETIVA DE CLORO E FLÚOR CONTIDOS EM CINZAS DE LATÃO COM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 67 ESTUDO ESTATÍSTICO DO EFEITO DE VARIÁVEIS INFLUENTES NA ELETRORRECUPERAÇÃO DO COBALTO
- 69 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO PIROMETALÚRGICA DE Cl E F CONTIDOS EM CINZAS DE LATÃO
- 71 ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CAVAS INUNDADAS DE AREAIS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DO MINÉRIO ETRINGITA E METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO PARA ALUMÍNIO E SULFATO
- 73 CARACTERIZAÇÃO DAS ETAPAS PIROMETALÚRGICAS DO PROCESSAMENTO HÍBRIDO DE MINÉRIO DE NÍQUEL LATERÍTICO
- 75 SIMULAÇÃO DO ENSAIO DE QUEDA DE PESO PELO MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS USANDO O MODELO TAVARES DE QUEBRA DE PARTÍCULAS
- 77 MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DO CARREGAMENTO DE ALTOS-FORNOS BASEADA NO MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS (DEM)
- 79 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE CONTATO NA SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE MINÉRIO DE FERRO EM CHUTES DE TRANSFERÊNCIA APLICANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS
- 81 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PELOTAS QUEIMADAS DE MINÉRIO DE FERRO POR MEIO DE ENSAIOS DE IMPACTO DE ALTA VELOCIDADE
- 83 MODELAGEM, SIMULAÇÃO DINÂMICA E OTIMIZAÇÃO DE UMA USINA DE AGREGADOS
- 85 MODELAGEM E SIMULAÇÃO INTEGRADA DE UM CIRCUITO DE BRITAGEM DE MINÉRIO DE FERRO ITABIRÍTICO
- 87 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PELOTAMENTO DE MINÉRIO DE FERRO UTILIZANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS

## 89 **Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural**

- 90 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DESORIENTAÇÃO DOS CONTORNOS DE GRÃO NA DEFLEXÃO DE TRINCAS
- 92 EFEITO DO PROCESSAMENTO NA MESOTEXTURA E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM AÇO INOX AUSTENÍTICO ISO 5832-9 PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS
- 95 EFEITO DO GRAU DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA FORMAÇÃO DE MACLAS DE RECOZIMENTO E SUA INFLUÊNCIA NA RECRISTALIZAÇÃO DA SUPERLIGA DE NÍQUEL 718

## 97 **Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física**

- 98 ENVELHECIMENTO PÓS DEFORMAÇÃO A FRIO DOS AÇOS SAE 1010 E 1012 NA PRODUÇÃO DO VERGALHÃO CA-60 RETO

- 100 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISES DE AMOSTRAS METÁLICAS POR MICROSCOPIA MAGNETO-ÓTICA KERR
- 102 GASTO COMPUTACIONAL NA SIMULAÇÃO DE SISTEMAS COMPLEXOS – COMPARAÇÃO ENTRE UM MÉTODO DETERMINÍSTICO E UM MÉTODO PROBABILÍSTICO
- 105 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE TUBOS DE REFORMA A VAPOR POR MICROSCOPIA MAGNETO-ÓTICA KERR
- 108 EFEITO DO TEOR DE ÍTRIO NA PRECIPITAÇÃO DA FASE  $\delta$  NA SUPERLIGA DE NÍQUEL 718 FORJADA
- 110 SIMULAÇÃO DE COMPOSIÇÕES QUÍMICAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO RESISTENTE AO CALOR DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ENDURECIDO POR SOLUÇÃO SÓLIDA SUBSTITUCIONAL
- 112 ESTIMATIVA DA TENACIDADE À FRATURA ATRAVÉS DA *MASTER CURVE*
- 114 MECÂNICA DA FRATURA E *SPLITS*: INTERROGANTES E DESAFIOS
- 117 FRATURA INTERGRANULAR FRÁGIL ASSISTIDA POR OXIDAÇÃO NA SUPERFÍCIE DE CHAPAS FINAS DE LIGA 718 ENSAIADAS EM TRAÇÃO A 650°C
- 119 LIGAS DE ALTA ENTROPIA BIOMÉDICAS: SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES
- 122 CONSTRUÇÃO DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA VERIFICAÇÃO DA SOLUBILIZAÇÃO DA FASE DE LAVES EM LIGAS DE INCONEL 718
- 125 CORRELAÇÃO ENTRE O FATOR DE TAYLOR COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS POLICRISTALINOS COM ESTRUTURA CRISTALINA CÚBICA DE FACES CENTRADAS
- 127 EFEITO DO ESTADO DE EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL NO COMPORTAMENTO EM FLUÊNCIA DE AÇOS INOXIDÁVEIS RESISTENTES AO CALOR HP-Nb MICROLIGADOS AO Ti
- 129 Soldagem e Ensaios Não Destrutivos**
- 130 DETECÇÃO DE CORROSÃO SOB ISOLAMENTO ATRAVÉS DO ENSAIO NÃO DESTRUTIVO POR TERMOGRAFIA
- 133 AVALIAÇÃO DO FENÔMENO DE SENSITIZAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 304 ATRAVÉS DO ENSAIO NÃO DESTRUTIVO DE CORRENTES PARASITAS
- 136 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE TUBOS DE AÇO HP UTILIZADOS EM FORNOS DE REFORMA A VAPOR
- 139 SIMULAÇÃO DA TAXA DE RESFRIAMENTO E SUA INFLUÊNCIA NA ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE GRÃOS GROSSEIROS DE UM TUBO API 5L X70 SOLDADA A ARCO ELÉTRICO COM GÁS DE PROTEÇÃO (GMAW)
- 141 REVISÃO CRÍTICA SOBRE A DETECÇÃO DE TRINCAS DE FLUÊNCIA EM TUBOS DE REFORMA A VAPOR EMPREGANDO A TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS
- 144 DETECÇÃO DA OCORRÊNCIA DE SURTO DE TEMPERATURA EM TUBOS DE AÇO HP UTILIZANDO A TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS E SISTEMA CLASSIFICADOR SVM
- 146 INSPEÇÃO DA CORROSÃO EM CHAPAS GROSSAS COM TÉCNICA ELETROMAGNÉTICA NÃO DESTRUTIVA
- 148 MODELAGEM DE TRANSDUTORES PIEZOELÉTRICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS POROSAS POR ENSAIO ULTRASSÔNICO – PARTE 2
- 150 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETRO PARA AUMENTO DA SENSIBILIDADE DE DETECÇÃO COM A TÉCNICA DE CORRENTES PARASITAS
- 153 Superfícies e Filmes Finos**
- 154 ESTUDO DA REDUÇÃO DA UMIDADE DO MINÉRIO DE FERRO PELA APLICAÇÃO DO TRATAMENTO POR PLASMA DE HEXAMETILDISSILOXANO

- 156 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE MARFIM VEGETAL POR MEIO DE IMAGENS RAMAN E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS
- 158 ULTRA-ALTA COERCIVIDADE EM FILMES DE SM-CO
- 160 RECOBRIMENTOS À BASE DE HMDSO EM TECIDOS E SUA POTENCIAL APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE MÁSCARAS DE PROTEÇÃO EM TEMPOS DE PANDEMIA
- 162 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE GRAFENO POR MEIO DE SIMULAÇÕES DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

## 165 **Materiais Poliméricos**

- 166 SÍNTESE DE MATERIAIS A PARTIR DO CARDANOL: PERSPECTIVAS E DESAFIOS
- 169 INFLUÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO NAS PREVISÕES DE VIDA DE UMA BARREIRA DE PRESSÃO EM LINHAS FLEXÍVEIS
- 172 AVALIAÇÃO DE UMA POLIAMIDA USADA EM TUBOS FLEXÍVEIS ENVELHECIDA EM ÁGUA DESOXIGENADA
- 174 ESTUDO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DE DIC E EXTENSOMETRIA NO POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)
- 176 ESTUDO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS COMO REDUTORES DE PONTO DE FLUIDEZ DE SISTEMAS-MODELO PARAFÍNICOS
- 178 INFLUÊNCIA DE ADITIVOS POLIMÉRICOS SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ E MORFOLOGIA DE SISTEMAS MODELO DE PARAFINAS EM PETRÓLEO
- 180 LARVICIDAS NATURAIS NANOESTRUTURADOS PARA O CONTROLE DO VETOR DA MALÁRIA: UMA BREVE REVISÃO
- 183 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES EM FLUÊNCIA DO FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

## 185 **Materiais Compósitos**

- 186 CÁLCULO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS DE COMPÓSITO UNIDIRECIONAL DE FIBRA DE CARBONO PELA TÉCNICA DE ULTRASSOM POR TRANSPARÊNCIA
- 188 INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DO ADERENTE NO REPARO COMPÓSITO
- 190 ESTUDO DA RESPOSTA NO COMPÓSITO ARALL 3 SOBRE ALTAS TAXAS DE DEFORMAÇÃO
- 192 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA *SHORT-BEAM SHEAR* PARA FADIGA INTERLAMINAR EM GLARE: ESTUDO DAS SUPERFÍCIES DE FALHA

## 195 **Métodos Matemáticos**

- 196 CLASSIFICAÇÃO DOS ESTADOS DE EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS RESISTENTES AO CALOR COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES QUÍMICAS UTILIZANDO INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL
- 198 PREDIÇÃO DA DUREZA DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA DA FAMÍLIA Fe-Ni-Cr-Co-Al-Cu-Mo-Ti-Mn-V USANDO APRENDIZADO DE MÁQUINA
- 200 DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO COMPUTACIONAL VIA MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS APLICADO À QUEBRA DE PARTÍCULAS GRANULARES
- 202 CALIBRAÇÃO DE PARÂMETROS DEM PARA MINÉRIO DE FERRO A PARTIR DE ENSAIOS DE ÂNGULO DE REPOUSO
- 204 MODELAGEM DE TRINCAS INDUZIDAS POR CHOQUES TÉRMICOS EM MATERIAIS CERÂMICOS

## 207 **Índice de autores**

**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Biomateriais**

## Desenvolvimento de filmes biopoliméricos com base de amido de milho e *Theobroma cacao*

Vanessa de Moura Queiroz<sup>1\*</sup>, Ariane de Jesus Sousa Batista<sup>2</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

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

<sup>2</sup>Professora Adjunta, PENT-COPPE-UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco G, Sala G103, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Biopolímeros são polímeros naturais geralmente biodegradáveis que têm sido fortemente investigados como materiais alternativos para reduzir a poluição por plásticos derivados de petróleo. Dos polissacarídeos de fonte renovável, o amido de milho é utilizado como base de filmes termoplásticos, entretanto, estes filmes precisam de reforço estrutural para melhorar suas propriedades e outros componentes para adicionar funcionalidades. Neste contexto, foram produzidos filmes de amido com adição glicerol para melhorar sua maleabilidade e o cacau em pó, que possui flavonoides com potencial antimicrobiano. Os filmes produzidos com diferentes concentrações de cacau foram comparados através de MEV e DRX. Para avaliar o potencial antimicrobiano, alíquotas de filmes foram adicionadas em culturas de *E.coli* e *S.aureus* e demonstraram leve inibição no crescimento das mesmas.

**Palavras-chave:** biopolímero, cacau, amido, filme, antimicrobiano.

### Introdução

Com o aumento da poluição por plásticos no mundo, os biopolímeros têm sido amplamente estudados e utilizados como materiais alternativos aos plásticos derivados de petróleo por serem obtidos de fontes renováveis e geralmente biodegradáveis [1]. O amido de milho é amplamente utilizado como base de filmes termoplásticos, por se tratar de um polissacarídeo natural, de fonte renovável e baixo custo. Entretanto, em comparação aos plásticos convencionais, estes filmes apresentam propriedades mecânicas ruins baixa plasticidade e alta capacidade hidrofílica [1,2]. Para contornar este problema, plastificantes como o glicerol, podem ser adicionados à matriz dos filmes para transformá-los em materiais termoplásticos, melhorando sua maleabilidade e o processamento. Além disso, a adição de outros compostos pode resultar na produção de biopolímeros inteligentes com funções antioxidantes, antimicrobianos, possibilitar redução da hidrofiliabilidade, etc [1,3,4]. O enriquecimento dos filmes biodegradáveis com cacau (*Theobroma cacao*) em pó pode proporcionar diversas aplicações na indústria de embalagens, alimentícia, biomédica e cosmética, devido à presença dos flavonoides em suas sementes, que possuem potencial antimicrobiano e antioxidante [3,4]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir filmes termoplásticos com funcionalidades adicionais, como atividades antimicrobianas de forma natural, simples e barata, para possíveis aplicações em diversas áreas industriais.

### Materiais e métodos

Os filmes foram produzidos com base nos processos de gelatinização e *casting* descritos na literatura, com adaptações [5]. Uma solução aquosa contendo 10,7 g de amido de milho e 6,2 ml de glicerol  $\geq 99.5\%$ , foi mantida sob agitação a 420 rpm em reator sob temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida, a solução foi mantida entre 90-95°C em banho-maria durante 30, ainda sob agitação (Fig. 1A). Desta etapa, foram transferidas alíquotas para placas de petri, as quais foram mantidas à 50°C por 24h para produção do filme controle (TPS) por *casting* (Fig.1B). Os filmes com cacau foram produzidos em três concentrações diferentes (2, 5 e 10% proporcionais a massa total de amido na mistura) sob as mesmas condições do filme controle. O pó foi adicionado na etapa inicial, em temperatura ambiente. Após secagem (Fig. 1C) os filmes foram armazenados sob temperatura ambiente em dessecadores para controlar a umidade em 50%.



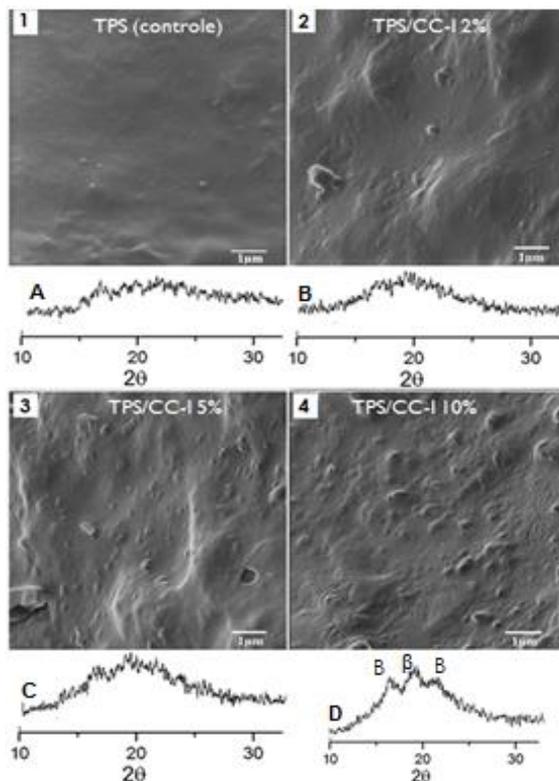
**Figura 1** – Etapas de gelatinização (A) e casting, respectivamente, dos filmes controle (TPS) (B) e Filme pronto com 5% de cacau (C).

Amostras de filme tamanho 5 x 5 mm, sem recobrimento, foram caracterizadas por MEV(15 kV,

100 pA) e amostras 1 x 1 cm foram caracterizadas por DRX (CuK $\alpha$  (1.542 Å), intervalo 5 a 50°(2 $\theta$ ), contínuo, 30kV/30 mA a 2°/min). Posteriormente, 0,25 g de filme foram expostos a um cultivo de bactérias (*S. aureus* e *E.coli* 10<sup>5</sup> UFC/mL) em triplicatas de caldo BHI, durante 24 h a 37°C e a quantificação estimada através de densidade óptica (ABS 0,02-1,0, 625 nm, 1 cm), controle positivo ABS 1,0.

### Resultados e discussão

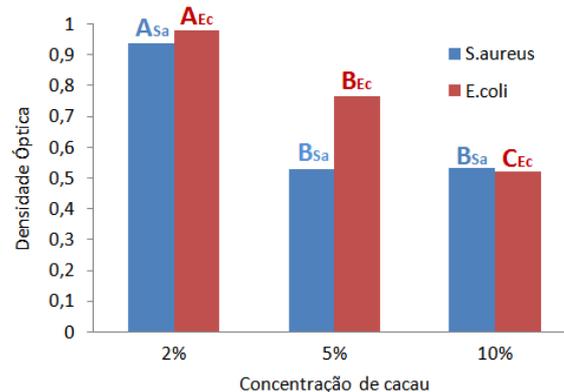
Os resultados de MEV e DRX (Figura 2) demonstraram a influência do cacau na composição dos filmes. O filme controle (TPS) (Figura 2-1) possui uma superfície mais homogênea. Estes filmes possuem maior maleabilidade em relação aos filmes com adição de cacau, corroborando com o padrão amorfo no difratograma A.



**Figura 2** – Imagens de MEV e resultados de DRX dos filmes: Controle (TPS) (1-A), com 2% de cacau (2-B), com 5% de cacau (3-C) e TPS com 10% de cacau (4-D).

Observa-se que conforme a quantidade de cacau aumenta (Figura 2-2, 2-3, 2-4), também há um aumento da cristalinidade (Figura 2 B, C e D). Na figura 2-D, mostra o padrão tipo B (16,8° e 21,9°) que são característicos de filmes TPS gelatinizado, retrogradado e devido à interação com glicerol e o padrão  $\beta$  (19,4°) corresponde à presença de cristais polimórficos do cacau. Os filmes com adição de

cacau apresentaram-se mais resistentes a manipulação manual, com maior maleabilidade e menos frágeis em relação ao filme controle. Os resultados do teste antimicrobiano foram classificados em grupos (A, B ou C) para cada bactéria (*S. aureus* = Sa / *E. coli* = Ec) e diferenciados a partir de uma inibição significativa estatisticamente (Figura 3). Os filmes demonstraram um potencial de inibição significativo de *S. aureus*, quando aumentada a concentração de cacau de 2% (A<sub>Sa</sub>) para 5% (B<sub>Sa</sub>) ( $p < 0,05$ ). Entre os grupos de 5% (B<sub>Sa</sub>) e 10% (B<sub>Sa</sub>), não foi observada diferença significativa de inibição ( $p > 0,05$ ). Em relação à *E. coli*, houve inibição gradual significativa comparando os grupos de concentração de 2% (A<sub>Ec</sub>) para 5% (B<sub>Ec</sub>) e de 5% (B<sub>Ec</sub>) para 10% (C<sub>Ec</sub>) ( $p < 0,05$ ), o que pode ser devido à maior resistência de parede celular, padrão em bactérias gram-negativas.



**Figura 3** – Médias do potencial de inibição dos filmes contendo 2%, 5% e 10% de cacau. Pelo teste de Duncan, os grupos com identificações (A, B ou C) distintas, para cada microorganismo (Sa e Ec), quando diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ )

### Conclusões

Os filmes iniciais foram produzidos com êxito. Um amplo estudo está em andamento para investigar as funcionalidades e aplicações deste biopolímero.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] S. Kim et al., *Polymers (Basel)*, **10**, 1210 (2018).
- [2] Q. Sun et al., *Carbohydr. Polym.*, **111**, 133 (2014).
- [3] M. Calatayud et al., *Food Chem.*, **139**, 51 (2013).
- [4] C. M. Jaramillo et al., *Carbohydr. Polym.*, **151**, 150 (2016).
- [5] R. M. S. M. Thiré, C. T. Andrade, e R. A. Simão, *Polímeros*, **15**, 130(2005).

## Estudo da hidrólise ácida de PCL em solução e a sua influência no processo de eletrofiação

Agnes Chacor de Figueiredo<sup>1\*</sup>, Javier Mauricio Anaya Mancipe<sup>1,2</sup>, Marcos Lopes Dias<sup>2</sup>,  
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Biomateriais e Bioengenharia, DMM-EP/PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis, IMA/UFRJ, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O processo de eletrofiação produz filmes de nanofibras a partir de uma solução polimérica. Dentre os polímeros mais comumente utilizados, destaca-se a policaprolactona (PCL) pelo grande potencial em aplicações biomédicas e em sistemas de liberação. Por ser um poliéster biodegradável, ao ser exposta a determinados tipos solventes, a PCL sofre hidrólise das suas ligações éster. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar filmes eletrofiados de PCL e avaliar o efeito do tempo de estocagem da solução de PCL em uma mistura 90:10 de ácido acético e ácido fórmico nas propriedades dos filmes.

**Palavras-chave:** Eletrofiação, Policaprolactona, Engenharia Tecidual, Hidrólise Ácida.

### Introdução

A eletrofiação (Figura 1) é um método de processamento para a fabricação de filmes de nanofibras a partir de uma solução polimérica condutora. O sistema de eletrofiação é composto basicamente por uma fonte de alta voltagem, uma bomba de infusão e um coletor metálico. Dentre as suas diversas aplicações, destacam-se as na área biomédica, como na engenharia tecidual e na liberação de fármacos, graças à morfologia dos filmes nanoestruturados produzidos que mimetiza a matriz extracelular dos tecidos. O processo é influenciado por diversos parâmetros, que se subdividem entre ambientais, da solução e do próprio processamento. [1]

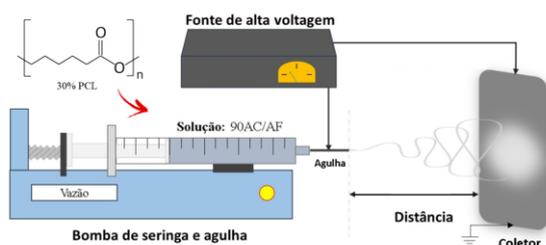


Figura 1 – Representação do sistema de eletrofiação.

A policaprolactona (PCL) se sobressai entre os polímeros utilizados para produção de filmes eletrofiados, pois é um poliéster biocompatível e biodegradável, já aprovado pelo FDA.[2,3] O uso do ácido acético como parte da mistura de solventes, por sua vez, embora se torne atraente por conta da

sua menor toxicidade em relação aos solventes halogenados (normalmente utilizados na técnica), ataca as ligações éster do PCL, submetendo-o à hidrólise ácida.[4]

Considerando uma possível aplicação na área de regeneração tecidual, o objetivo deste trabalho foi, portanto, a produção e caracterização de filmes de PCL em um sistema de solventes contendo ácido acético, avaliando principalmente o efeito do tempo de estocagem da sua solução na morfologia e em outras características dos filmes, como massa molar e cristalinidade.

### Materiais e métodos

PCL utilizado neste estudo foi adquirido da Sigma-Aldrich Brasil (pellets,  $M_n=85.000$ ), enquanto que os solventes, ácido acético glacial (AC) e ácido fórmico 98% de pureza (AF), da Indústria Vetec Química Fina.

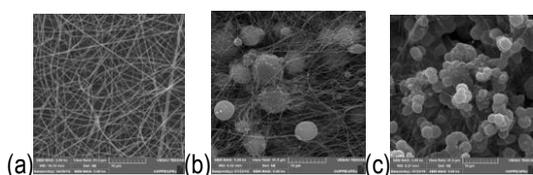
PCL (30% m/v) foi solubilizado em uma mistura de 90% (v/v) AC e 10% AF (v/v) por 12 horas à temperatura ambiente, sob agitação magnética. A solução foi armazenada a 35°C por até 14 dias antes de ser submetida ao processo de eletrofiação.

O sistema de eletrofiação utilizado neste estudo foi disposto horizontalmente, conforme apresentado na Figura 1, sendo composto por uma fonte de alta voltagem Glassman High Voltage (modelo PS/FC 60p02.0-1), uma bomba injetora para seringa KDS série 100 e uma placa coletora de alumínio conectada a um fio terra. Utilizando uma seringa plástica e uma agulha metálica de 24 gauge, 5 mL de solução foram eletrofiadas por 2 horas.

Parâmetros como tempo de estocagem da solução (0–14 dias), voltagem (8,5–10 kV), vazão (1,0–2,0 mL/h), umidade do meio (50–70%) foram avaliados na produção dos filmes. As soluções tiveram sua viscosidade caracterizadas por reometria, enquanto que os filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

## Resultados e discussão

Na Figura 2, é possível observar as imagens por MEV das amostras eletrofiadas a partir das soluções armazenadas por 0, 7 e 14 dias. A solução imediatamente eletrofiada produziu filmes com fibras contínuas de diâmetro uniforme ( $291,1 \pm 59,4$  nm). Em contrapartida, o uso de soluções estocadas resultou no aparecimento de defeitos na morfologia dos filmes. Ou seja, a solução de 7 dias, gerou filmes com fibras ( $137,0 \pm 51,6$  nm) e contas ( $6.187,9 \pm 1.885,0$  nm) e a solução de 14 dias produziu filmes com somente contas ( $2.840,6 \pm 557,1$  nm) na sua estrutura. A variação morfológica pode ser atribuída aos valores de viscosidade da solução, que diminuíram em função do tempo de estocagem: 17; 0,0714; e 0,0233 Pa.s para 0, 7 e 14 dias, respectivamente.



**Figura 2** – Imagens de MEV dos filmes de fibras (a), fibras e contas (b) e contas (c).

**Tabela 1** – Resultados de massa molar e índice de cristalinidade para as amostras em função do tempo de estocagem da solução polimérica utilizada para eletrofição

	0 dias	7 dias	14 dias
Massa Molar	96.498	48.530	27.517
X <sub>c</sub> [%]	20,6	25,2	36,2

A Tabela 1, por sua vez, apresenta os resultados de massa molar e índice de cristalinidade dos filmes, obtidos por GPC e DSC, respectivamente. Os valores de massa molar estão muitas vezes atrelados à viscosidade da solução e nesse caso, corroboram o resultado da morfologia dos filmes. Menores valores de massa molar, resultantes da

hidrólise ácida das ligações ésteres da PCL, estão relacionados a uma menor viscosidade devido a um menor número de emaranhados entre as cadeias em solução, o que pode ter desestabilizado a fiação, formando contas nos filmes.[1] Essa mesma redução, porém, aumentou o índice de cristalinidade (X<sub>c</sub>) dos filmes formados, pois cadeias menores facilitaram o empacotamento das cadeias poliméricas.

## Conclusões

A obtenção de filmes com morfologias diferentes é atribuída, dentre os parâmetros estudados, principalmente à redução da massa molar e, conseqüentemente, da viscosidade de cada solução utilizada para eletrofição, quando armazenadas por tempos diferentes. Como confirmado pela viscosimetria da solução e pelo GPC dos filmes processados, quanto maior o tempo de exposição do PCL ao solvente ácido, maior é a degradação das suas cadeias poliméricas, o que influenciou na estabilidade do cone de Taylor durante a fiação, gerando defeitos no filme final. A diminuição da massa molar, porém, acarretou uma cristalinidade maior das amostras, o que pode ser um resultado promissor para uma liberação controlada de fármacos, visto que as cadeias mais empacotadas contribuem para uma liberação mais controlada.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração do Núcleo Multiusuário de Microscopia do PEMM/COPPE/UFRJ, Laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis do IMA/UFRJ e às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ pelo financiamento da pesquisa.

## Referências

- [1] A. Haider et al., *J. Chem.* **11**, 8 (2018).
- [2] M. Sheikholeslamet et al., *Adv. Healthcare Mater.* **7**, 5 (2018).
- [3] D. Mondal et al., *Int. J. Polymer. Mater.* **65**, 5 (2016).
- [4] N. Lavielle et al., *Eur. Polym. J.* **49**, 6 (2013).

## Microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr com ultra baixo módulo de elasticidade para aplicações biomédicas

Aline Raquel Vieira Nunes<sup>1\*</sup>, Sinara Borborema<sup>2</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>1</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>

\*alinerachel@metalmat.ufrj.br, bolsista de pós-doutorado do CNPq

<sup>1</sup> Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende – FAT/UERJ, Resende - RJ

### Resumo

Este trabalho teve como objetivo caracterizar a nova liga de titânio  $\beta$  metaestável Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr para ser usada na fabricação de implantes ortopédicos. Esta liga foi produzida em forno de refusão a arco (VAR) e homogeneizada (1000 °C/24h) com resfriamento rápido em água salina gelada, seguida de laminação a frio com 90 % de redução e posterior recozimento (950 °C/1h) com resfriamento rápido em água. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, microscopia ótica, medidas de módulo de elasticidade e microdureza Vickers. A nova liga apresentou um ultra baixo módulo de elasticidade (~31 GPa) e uma elevada razão dureza / módulo de elasticidade (HV/E = 7,51), sendo composta por uma microestrutura monofásica  $\beta$  com grãos refinados.

**Palavras-chave:** Ligas de titânio, microestrutura, propriedades mecânicas, biomateriais, implantes ortopédicos.

### Introdução

O titânio (Ti) e suas ligas são amplamente usados como implantes ortopédicos por apresentarem excelente biocompatibilidade. Dentre as ligas de titânio mais adequadas para implantes ortopédicos destacam-se as do tipo  $\beta$  [1,2]. Vários trabalhos na literatura apresentam ligas do tipo  $\beta$  que estão sendo desenvolvidas sem elementos tóxicos ao meio corpóreo em sua composição, com módulo de elasticidade entre 40 e 95 GPa, dependendo da composição e processamento termomecânico e, conseqüentemente, da microestrutura final [3,4]. Estudos mostram que não é trivial obter simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica nas ligas de titânio [5].

O objetivo deste trabalho foi caracterizar uma nova liga de titânio  $\beta$  metaestável Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr para ser usada na fabricação de implantes ortopédicos e estudar os efeitos dos processamentos termomecânicos na microestrutura e no comportamento mecânico desta liga.

### Materiais e métodos

O lingote da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr foi produzido a partir do Ti (ASTM B348 - Grau 2), Nb (> 99.9%), Mo (ASTM B387) e Zr (Pureza nuclear), pelo processo de refusão a arco em vácuo – VAR, com 6,5 Kg de peso final do lingote. Foi usinada uma amostra a partir do lingote com 80,5mm X 38mm X 18mm e tratada termicamente em um forno a vácuo a 1000 °C por 24h, com resfriamento rápido em água salina gelada (0°C), seguida de

laminação a frio com 90 % de redução e posterior recozimento a 950 °C por 1h com resfriamento rápido em água.

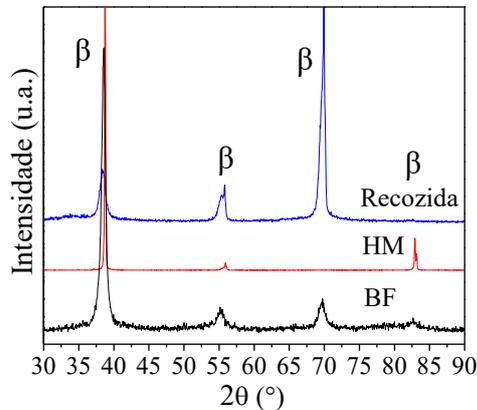
As fases foram identificadas em um difratômetro de raios-X (DRX) com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A análise microestrutural das amostras foi realizada por microscopia ótica (MO). Para estas caracterizações, as amostras foram lixadas na sequência de 320 a 2400, seguidas de polimento em solução composta por sílica coloidal e ácido oxálico, e então atacadas com a solução de Kroll.

A microdureza Vickers (HV) foi medida no equipamento LECO AMH55, com carga adotada de 0,2 kgf por um tempo de indentação de 15 segundos, tomando-se a média de 10 medidas para cada amostra. O módulo de elasticidade obtido por ultrassom foi realizado de acordo com a norma ASTM E1876 e comparado com amostras padrões da liga Ti-6Al-4V.

### Resultados e discussão

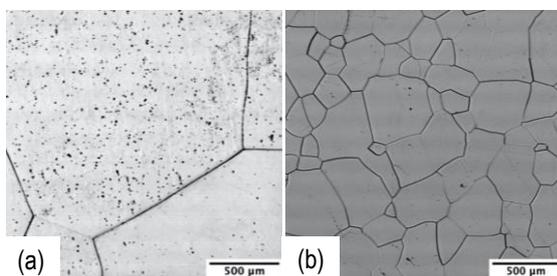
A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X da liga no estado bruto de fusão, homogeneizada a 1000 °C por 24 h e recozida a 950 °C por 1h após laminação a frio com 90 % de redução. Nos padrões de DRX é mostrado apenas a presença de reflexões da fase  $\beta$ . A reflexão em 70° apresenta textura em  $\beta$  (211) para a amostra recozida após laminação. A severa deformação plástica a frio realizada antes do tratamento de recozimento levou

à formação dessa orientação preferencial, ou seja, a formação da textura de recristalização [6].



**Figura 1** - DRX da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr: nas condições: bruto de fusão (BF), homogeneizada (HM) a 1000 °C por 24 h e recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução.

A Figura 2 apresenta as micrografias da liga homogeneizada a 1000 °C por 24 h e recozida a 950 °C por 1h após laminação a frio com 90 % de redução. Na Figura 1 (a) é possível observar uma microestrutura de grãos equiaxiais grosseiros da fase  $\beta$ , com tamanho variando entre 856  $\mu\text{m}$  e 1678  $\mu\text{m}$ . A realização da homogeneização permitiu eliminar as heterogeneidades microestruturais típicas do processo de fusão. A Figura 2 (b) mostra também a presença da fase  $\beta$ , corroborado pelo DRX (Fig.1), e comprova que ocorreu uma completa recristalização da microestrutura, resultando na diminuição do tamanho de grão, com grãos da ordem de 155  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2** - Micrografias (MO) da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr: (a) homogeneizada a 1000 °C por 24 h e (b) recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução.

Com relação às propriedades mecânicas, na condição prévia ao recozimento, a liga laminada a frio apresentou dureza e módulo de elasticidade de 286,20 HV e 38,28 GPa, respectivamente, e após o recozimento foi observado uma queda na dureza na liga (235,60 HV), que ocorreu devido aos processos de recuperação e recristalização. O módulo de elasticidade diminuiu ainda mais (31,36 GPa) chegando próximo ao do osso (30 GPa), enquanto que a liga comercial Ti-6Al-4V apresenta módulo de elasticidade de 118 GPa. A liga recozida apresentou uma elevada razão dureza / módulo de elasticidade (HV/E = 7,51). Comparando os dados de DRX com os valores de dureza, a diminuição do valor de dureza da condição recozida está associada ao fato de que a microestrutura nesta condição é composta apenas pela fase  $\beta$ , que possui menor dureza [7]. A diminuição do módulo está associado ao desenvolvimento da textura de recristalização [8].

### Conclusões

A nova liga de titânio  $\beta$  Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h, após 90 % de laminação a frio é composta por uma microestrutura monofásica  $\beta$  com grãos refinados, apresentando ultra baixo módulo de elasticidade (~31 GPa), que é próximo ao valor do osso, além de uma elevada razão dureza / módulo de elasticidade. Constituindo uma potencial alternativa em substituição as ligas utilizadas em implantes ortopédicos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM pelo fornecimento de nióbio; à CAPES e CNPq pelo suporte financeiro

### Referências

- [1] M. Niinomi et al., *Acta Biomater.*, **8**, 3888 (2012).
- [2] M. Abdel-Hady et al., *Scripta Materialia.*, **55**, 477 (2006).
- [3] S. B. Gabriel et al., *Artificial Organs.*, **32**, 299 (2008).
- [4] M. Geetha et al., *Progress in Materials Science.*, **54**, 397 (2009).
- [5] H. Matsumoto et al., *Journal of Alloys and Compounds.*, **439**, 146, (2007).
- [6] W. Elmay et al., *Materials Science and Engineering A.*, **679**, 504 (2017).
- [7] C. M. Lee et al., *Journal of Oral Rehabilitation*, **29**, 314 (2002).
- [8] W. Cui et al., *Science China Technological Sciences.*, **53**, 1513 (2010).

## Materiais e suas Tecnologias Aplicados a Máscaras de Proteção Individual no Combate ao Novo Coronavírus: Uma Revisão Crítica

Lucas Gomes Rabello<sup>1\*</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

\*lgomesrabello@gmail.com, bolsista de mestrado da CAPES.

<sup>1</sup>Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia - Biopoli, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Com o aumento populacional e o trânsito de pessoas ao redor do globo, novas pandemias como a do novo coronavírus (SARS-Cov-2) deixam em alerta autoridades do mundo inteiro sobre práticas que reduzam sua transmissão. As máscaras de proteção individual vêm sendo utilizadas como forma de mitigar o contágio do vírus protegendo quem usa e a população ao seu redor. No entanto, muito ainda é preciso ser avaliado sobre o estado da arte de materiais, propriedades e processos de fabricação de máscaras de proteção individual para combate ao coronavírus. Nesse sentido, esta revisão crítica irá abordar materiais e suas tecnologias para aplicação de máscaras caseiras e respiradores faciais, sua desinfecção e novas propostas.

**Palavras-chave:** materiais, máscaras, respiradores faciais, coronavírus.

### Introdução

O vírus causador da Covid-19, o SARS-CoV-2, é altamente infeccioso, podendo ser transmitido através de gotículas aerossóis contendo partículas virais. Além disso, a COVID-19 pode ser transmitida antes do início dos sintomas por portadores do vírus assintomáticos, o que dificulta o controle de seu contágio na população. Nesse sentido, autoridades de saúde recomendam o uso universal de máscaras de tecido em ambientes públicos, a fim de prevenir a transmissão em cadeia [1].

Deste modo, sabendo que as máscaras passaram a ocupar um papel fundamental no cotidiano de toda a população, este trabalho tem como objetivo trazer uma revisão crítica sobre os materiais utilizados em máscaras, suas tecnologias, sua desinfecção e novas propostas.

### Revisão

Alguns vírus, como o caso do SARS-CoV-2, espalham entre humanos através do contato, por gotículas respiratórias que assentam devido à gravidade após serem expelidas ou permanecerem no ar na forma de aerossóis podendo ser grandes, com diâmetro aerodinâmico  $> 5 \mu\text{m}$ , ou pequenos, de diâmetro aerodinâmico  $\leq 5 \mu\text{m}$ , que facilmente atingem o trato respiratório [2].

A fim de diminuir o contágio por meio de gotículas e aerossóis, as máscaras faciais agem como filtros que devem permitir ao usuário boa respirabilidade durante o uso, além de garantir alta eficiência de filtração de partículas (%). A respirabilidade pode ser quantificada através da medida da diferença de pressão entre duas faces da máscara durante a

passagem de um fluxo de ar a taxa constante (Equação (1)). Enquanto a eficiência de uma máscara é medida pela redução na concentração de particulados antes e após a passagem no filtro (Equação (2)) e esta depende do tipo de mecanismo de filtração e das características do particulado. A relação entre eficiência e respirabilidade, conhecida como fator de qualidade ( $\text{kPa}^{-1}$ ) é dada pela Equação (3) [3]. Os valores observados para o Fator de qualidade em máscaras variam bastante, podendo ser extremamente baixos para o náilon em máscaras de tecido ( $Q \sim 0,2 \text{kPa}^{-1}$ ) ou elevados, como em respiradores faciais ( $Q \sim 163 \text{kPa}^{-1}$ ) [4].

$$\Delta P = P_i - P_f \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (2)$$

$$Q = \frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (3)$$

Onde:  $\Delta P$  = diferença de pressão,  $P_i$  = pressão inicial,  $P_f$  = pressão final,  $\eta$  = eficiência da máscara,  $C_i$  = concentração inicial,  $C_f$  = concentração final e  $Q$  = fator de qualidade.

Os mecanismos de filtração possíveis são por sedimentação gravitacional, inércia, interceptação, difusão e atração eletrostática. Para aerossóis entre  $1-10 \mu\text{m}$ , os mecanismos de sedimentação gravitacional e inércia desempenham maior influência no bloqueio das gotas exaladas. Entretanto, conforme o tamanho do aerossol diminui, a difusão pelo movimento browniano e a interceptação mecânica de partículas pelas fibras do filtro torna-se um mecanismo predominante, sendo observado na faixa de  $0,1-1$

$\mu\text{m}$ . Em partículas nanométricas, que podem facilmente atravessar a rede do filtro, a atração eletrostática, devido a presença de cargas na superfície das fibras, é que possui maior influência.

#### Materiais e Tecnologias

Máscaras de proteção individual podem ser de três tipos principais, citadas em ordem crescente de eficiência: para fins não médicos, como as de tecido, utilizadas pela maioria das pessoas atualmente; máscaras cirúrgicas; e respiradores faciais.

As máscaras de tecido são uma opção útil para população a fim de solucionar a escassez do suprimento de máscaras para funcionários da saúde. Suas propriedades variam de acordo com o tecido utilizado, seu número de camadas e a densidade de fios. Por exemplo, as máscaras de algodão (80 fios/polegada) com uma única camada têm  $\eta = 9\%$  e, no entanto, ao dobrar o número de camadas com densidade de fio igual a 600/pol., os autores observaram um aumento no valor de  $\eta = 82\%$  [3]. Vale salientar que essas medidas foram feitas sem levar em conta as aberturas devido à má vedação com a face, o que pode reduzir sua eficiência.

As máscaras destinadas para fins médicos, como as cirúrgicas e os respiradores são equipamentos de proteção individual (EPI) e devem apresentar alta eficiência de filtração de particulados com uma queda de pressão de no máximo 4 mm de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 39$  Pa) [5]. Estas, são compostas por microfibras obtidas por fiação por sopro de material fundido (*melt spinning*) com tamanho de poros grande (10-20  $\mu\text{m}$ ), sendo a maior diferença entre os tipos é que em respiradores, há um ajuste fino junto a face, para que se evite a passagem de ar pelas extremidades [6].

Os respiradores faciais, comumente conhecidos como N95, relacionado a uma filtração mínima eficiência de 95% para tamanhos de partícula 0,022-0,259  $\mu\text{m}$ , são fundamentais em práticas médicas onde há liberação de aerossóis. Geralmente, estes tipos de respiradores são compostos por múltiplas camadas de fibras de polipropileno (PP). Cada camada de material não tecido tem em média de 100-1000  $\mu\text{m}$ , constituídas de fibras de PP com diferentes diâmetros na ordem de 1-10  $\mu\text{m}$ , sendo capaz de obter uma porosidade de aproximadamente 90%, o que garante boa respirabilidade [6]. No entanto, os tamanhos destes poros permitem que partículas passem facilmente pelos espaços entre fibras. Nesse caso, carrega-se as fibras com cargas elétricas, a fim de capturar os

particulados por atração eletrostática [4], como ilustrado na Figura 1.

Os filtros carregados aumentam significativamente a eficiência de filtração dos respiradores faciais sem adicionar qualquer massa ou densidade à estrutura. Como é o caso de uma única camada produzida com fibras de polipropileno (PP) carregado (diâmetro médio de 20  $\mu\text{m}$  e tamanho médio de poros 100  $\mu\text{m}$ ) que obteve Fator de qualidade  $Q \sim 52 \text{ kPa}^{-1}$  em comparação ao PP não carregado ( $Q \sim 17 \text{ kPa}^{-1}$ ) [4]. As fibras adquirem as cargas através da mobilização dos grupos polares ou da captura de portadores de carga, formando um material dielétrico carregado chamado de eletreto. Normalmente, polímeros com alta constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) apresentam uma perda de carga mais acentuada, como observado para o PP, poliácilonitrila (PAN) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) que obtiveram ordem crescente na redução de cargas e cujas constantes dielétricas são 2,2, 4,4 e 8,4 respectivamente. Os respiradores faciais geralmente possuem em suas camadas interiores fibras carregadas por carregamento em corona ou métodos tribológicos, como a eletrização por atrito. Além destes, a obtenção de eletretos por eletro fiação (*electrospinning*) também já foi observada, todavia este processo tem alto custo. Na aplicação prática, a capacidade de retenção de carga do material do eletreto é importante, pois um filtro é exposto a temperatura e umidade durante sua vida útil, o que pode descarregá-lo com o tempo [7]. Nesse sentido, torna-se um desafio reutilizar esse tipo de material, sem que o efeito das cargas seja perdido.

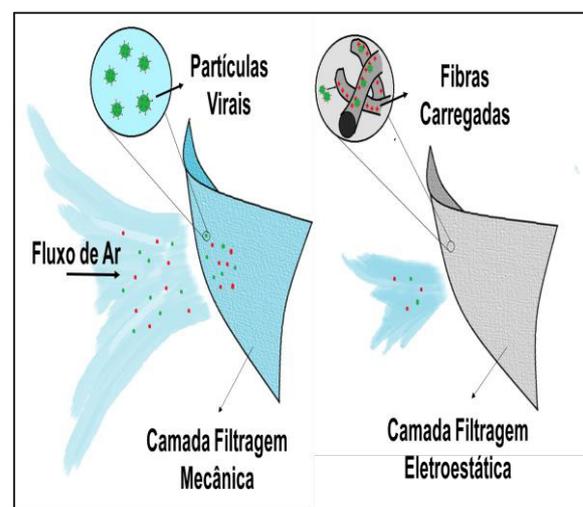


Figura 1 – Modelo de filtração em camadas de respiradores faciais.

## Desinfecção

Dessa forma, vários processos têm sido avaliados no intuito de desinfetar as máscaras, possibilitando sua reutilização segura.

Foi verificado que ao submeter os respiradores a uma temperatura de até 75°C com ar seco, temperatura suficiente para esterilizar o vírus, ou à radiação UV (254 nm e 8W) uma redução quase nula da eficiência foi observada. Em contrapartida, ao emergir os respiradores em soluções de etanol (75%) e cloro (2%), houve uma redução de aproximadamente 40 % e 17% respectivamente, da eficiência das máscaras, devido à captura das cargas na superfície das fibras pelas soluções [4].

Outra possibilidade é a aplicação na superfície das fibras de camadas externas com componentes superhidrofóbicos, que impedem a aderência de gotículas nas máscaras. Estudos nesse ramo apontam a utilização de grafeno induzido por laser como revestimento de máscaras, o qual foi possível repelir eficazmente as gotículas aquosas inseridas sobre ele, como também obter auto esterilização sob a luz solar atingindo temperaturas de até 80°C [8].

É possível também aplicar nano partículas de metais como a prata e o cobre em máscaras, a fim de melhorar as propriedades esterilizantes do material, a partir do efeito fotocatalítico destas partículas junto a espécies reativas [9]. Além desta aplicação, a liberação de íons metálicos a partir das nanopartículas pode bloquear a atividade de microrganismos. Foi relatado que a incorporação de apenas 1% em massa de nano partículas de prata em nano-fibras eletro-fiadas de PAN, possibilitou eliminar totalmente a presença de bactérias ( $10^4$  CFU. mL<sup>-1</sup>) após 5 horas de contato [10].

## Propostas

Atualmente, a maior parte das máscaras são produzidas por fiação por sopro de material fundido, processo capaz de produzir fibras de diâmetro que variam entre 1-50µm, ou seja, fibras micrométricas. Considerando que quanto menor o diâmetro da fibra maior será sua área superficial, o que por consequência, melhora a eficiência das máscaras, métodos que possibilitem a produção de redes aleatórias em escalas nanométricas, como a eletro-fiação e fiação por sopro de solução (*solution blow spinning*) são desejados. A eletro-fiação permite a formação de fibras geralmente na ordem de 40nm - 2 µm. No entanto este processo requer altas tensões e nem todo polímero pode ser utilizado, estando restrito aqueles que possuem alta constante

dielétrica, o que torna o processo pouco competitivo industrialmente. Nesse sentido, a técnica de fiação por sopro demonstra ser uma proposta promissora para produção de máscaras em larga escala, a partir de soluções de polímero produzindo fibras na mesma faixa de tamanho que as fibras feitas por eletro fiação e em taxa de produção mais elevada [11]. Dentre os polímeros que podem ser fiados por esta técnica e foram testados em máscaras, destacam-se o PP, PAN, PVDF e diacetato de celulose (DAC) [12].

## Conclusões

O uso de máscaras na prevenção da disseminação do SARS-CoV-2 é de extrema relevância. Máscaras funcionam como filtro protetor de materiais particulados suspenso no ar, podendo ser de tecido (para fins não médicos), cirúrgicas ou respiradores faciais. Respiradores faciais são aqueles que garantem a melhor proteção devido ao ajuste no rosto e ao mecanismo de retenção de cargas elétricas para a formação de eletretos. Todavia, apresentam o maior custo e maior dificuldade para reutilizá-las sem que os métodos de esterilização afetem sua eficiência de filtração. Nesse sentido, é necessário que métodos que facilitem a desinfecção e inativem o vírus, como é o caso da aplicação de superfícies superhidrofóbicas e nano partículas metálicas, na superfície das máscaras sejam avaliados. Por fim, propõe-se novos estudos focados na produção de fibras variando o material, número de camadas utilizadas e seu diâmetro, utilizando a fiação por sopro de solução.

## Agradecimentos

À CAPES pelo suporte financeiro.

## Referências

- [1] V. C. C. Cheng et al., J. Infect., **81**, 107 (2020).
- [2] N. H. L. Leung et al., Nat. Med., **26**, 676 (2020).
- [3] A. Konda et al., ACS Nano, **14**, 6339 (2020).
- [4] M. Zhao et al., Nano Lett., **20**, 5544 (2020).
- [5] ABNT NBR, Assoc. Bras. Normas Técnicas, 209 (2004).
- [6] L. Liao et al., ACS Nano, **14**, 6348 (2020).
- [7] J. Lee e J. Kim, Polymers (Basel), **12**(3), 721 (2020).
- [8] H. Zhong et al., ACS Nano, **14**, 6213 (2020).
- [9] M. H. Chua et al., Research, **2020**, 1 (2020).
- [10] A. C. C. Bortolassi et al., Mater. Sci. Eng. C, **102**, 718 (2019).
- [11] E. S. Medeiros et al., J. Appl. Polym. Sci., **113**, 2322 (2009).
- [12] N. P. B. Tan et al., ACS Appl. Nano Mater., **2**, 2475 (2019).

## Produção de nanofibras de colágeno tipo I e Policaprolactona com estrutura núcleo-casca por eletrofiação para uso como curativos em feridas cutâneas

Javier Mauricio Anaya Mancipe<sup>1,2\*</sup>, Marcos Lopes Dias<sup>2</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>*Laboratório de Biomateriais e Bioengenharia, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis, IMA-UFRJ, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ.*

### Resumo

A produção de nanofibras com características morfológicas próximas as da matriz extracelular (MEC) da pele tem sido estudada por eletrofiação. A utilização de colágeno para formulação destas matrizes aumenta a biocompatibilidade, fazendo com a possibilidade de rejeição por parte do paciente seja diminuída. No entanto, este biopolímero apresenta baixa resistência mecânica para utilização como curativos de pele. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito das variáveis de processo na morfologia de nanofibras com estruturas núcleo-casca usando colágeno tipo I e policaprolactona (PCL), formando a casca e o núcleo, respectivamente. A estrutura coaxial foi caracterizada por MEV, MET e FTIR.

**Palavras-chave:** Eletrofiação coaxial, Colágeno tipo I, Policaprolactona, Engenharia tecidual.

### Introdução

A eletrofiação coaxial é uma metodologia de processamento para a formação de fibras nano e/ou micrométricas com estrutura núcleo-casca a partir de duas soluções ejetadas simultaneamente, de forma que sejam expostas ao mesmo campo elétrico [1]. A morfologia da estrutura fibrosa produzida por eletrofiação assemelha-se a da matriz extracelular (MEC) da pele e a incorporação de materiais naturais presentes na MEC receptora, assim como o colágeno, pode diminuir possíveis fatores de rejeição [2]. Estudos têm sido desenvolvidos para a produção de fibras monolíticas de colágeno do tipo I [3]. No entanto, a eletrofiação de colágeno do tipo I apresenta algumas dificuldades: (i) pode ocorrer hidrólise e/ou desnaturação da estrutura helicoidal do colágeno, atribuídas ao uso de solvente fluorados [4] e (ii) as fibras eletrofiadas de colágeno apresentam propriedades mecânicas em tração inferiores às da pele saudável [5]. A combinação de colágeno com polímeros sintéticos como a policaprolactona (PCL) tem ampliado seu processamento na área de engenharia do tecido cutâneo.

O PCL é um polímero sintético biodegradável, hidrofóbico, aprovado pela FDA para uso em aplicações clínicas. Possui boas propriedades mecânicas de tração para seu uso em biomateriais para pele [6].

O objetivo principal deste trabalho foi a produção e caracterização de nanofibras com estrutura núcleo-casca compostas por colágeno do tipo I (Col I) e PCL via eletrofiação coaxial, visando seu uso como

curativo para feridas cutâneas. Para tal, um sistema de solventes alternativo de ácido acético:água e a adição de poli(álcool vinílico) foram avaliados para a eletrofiação do colágeno. Além disso, foi avaliado o efeito das variáveis de processamento (vazão da solução de Col\_1/PVA (casca), vazão da solução de PCL (núcleo), distância percorrida e voltagem na morfologia das fibras eletrofiadas.

### Materiais e métodos

#### Materiais:

Colágeno tipo I extraído de tendão bovino (Col\_1), poli(álcool vinílico) (PVA) (Mn = 100.000) e Policaprolactona (PCL) (Mn = 80.000) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido acético (AC) e N,N-dimetilformamida (DMF) foram adquiridos da Vetec Química Fina. Diclorometano (DCM) foi adquirido da Wako Industrias.

Duas soluções foram usadas para este trabalho: 1) com 10% m/v de PCL em DCM:DMF (7:3) e 2) 5% m/v de colágeno tipo I e Poli(álcool vinílico) com relação mássica de 1:1 solubilizados em uma mistura de ácido acético glacial e água MilliQ em igual proporção volumétrica.

Para a eletrofiação coaxial, utilizou-se um sistema de fiação vertical composto por uma fonte de alta voltagem PS/FC 60p02,0-1, duas bombas injetoras para seringa modelo KDS serie 100 e uma placa coletora de alumínio conectada ao fio terra. As soluções foram eletrofiadas por um período de 9 horas usando agulha para sistema coaxial.

A morfologia núcleo-casca das fibras eletrofiadas foram avaliadas variando a voltagem aplicada, a relação entre a vazão da casca e o núcleo e a distância percorrida. Finalmente as fibras foram avaliadas por MEV, MET, FTIR-ATR.

## Resultados e discussão

É importante manter uma relação efetiva entre as vazões interna e externa (PCL e Col\_1/PVA) para formar um jato concêntrico evitando separação, deformações e/ou defeitos ou gotejo das soluções sobre o coletor. A diminuição da vazão interna demonstrou redução no diâmetro das fibras de 430 nm ( $\pm 231$ ) para 278,5 nm ( $\pm 98,2$ ), para 0,06 e 0,05 ml/h, respectivamente. Por outro lado, a vazão da solução da casca mostrou maior influência no diâmetro das fibras apresentando diâmetros médios de 1,54  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,72$ ) para 0,3 ml/h e 167,7 nm ( $\pm 70,4$ ) para 0,2 ml/h, atribuídos a uma elevada quantidade de polímero na ponta da agulha, o que gerou cordões, morfologias típicas para processos de eletrofiação com cone de Taylor muito instável. Este trabalho mostrou que, para o sistema coaxial, 10 cm de distância foi ineficaz para o processamento, pois as fibras chegaram ao coletor ainda úmidas, demonstrado pela sua coalisão. No entanto, um aumento da distância superior a 14 cm criou instabilidade no cone de Taylor, gerando contos e defeitos. Sendo assim, foi observado que uma distância intermediária de 12 cm foi a mais adequada para o processamento.

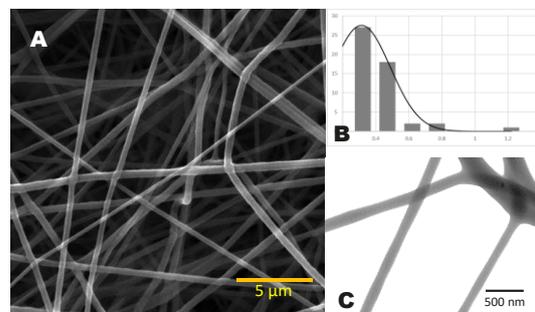
A Tabela 1 mostra um resumo das variáveis estudadas para a eletrofiação coaxial de Col\_1/PVA:PCL e dos valores determinados para a obtenção de fibras com diâmetros homogêneos e livre de defeitos. A caracterização morfológica das fibras obtidas com estas variáveis são apresentadas na Figura 1.

**Tabela 1** – Valores usados para a produção de amostras de núcleo-casca.

Variável	Valor	Unidades
Vazão Col_1/PVA	0,2	mlh <sup>-1</sup>
Vazão PCL	0,05	mlh <sup>-1</sup>
Voltagem	16	kV
Distância percorrida	12	cm

A estrutura da tripla hélice presente no colágeno tipo I foi avaliada por FTIR. A banda da Amina II detectada a 1548 cm<sup>-1</sup> representa a estrutura helicoidal característica do colágeno do tipo I [7]. Ao comparar a área desta banda característica nos espectros das fibras eletrofiadas de Col\_1/PVA e da fibra de colágeno virgem, foi verificada uma redução

de 40% na área devido ao processamento de eletrofiação para esta macromolécula, já que estudos registrados na literatura usando solventes fluorados mostram a degradação total da tripla hélice do colágeno durante o processo.



**Figura 1** – Imagem de MEV para amostra coaxial (A), histograma das fibras (b), MET das fibras coaxiais (C).

Foi observada a preservação de aproximadamente 60% da estrutura da tripla hélice do Col\_1. Este resultado demonstra melhoria no processamento de eletrofiação para esta macromolécula, já que estudos registrados na literatura usando solventes fluorados mostram a degradação total do colágeno durante o processo.

## Conclusões

Foi possível a obtenção de fibras núcleo – casca a partir de solução de Col\_1/PVA:PCL. A metodologia utilizada foi eficiente para a obtenção de nanofibras bioativas de colágeno tipo I por eletrofiação, evitando a sua degradação total.

## Agradecimentos

Ao Núcleo Multiusuário de Microscopia e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais ambos do PEMM/COPPE pelas análises de caracterização das amostras. À CAPES e FAPERJ pelo auxílio financeiro.

## Referências

- [1] T. N. Da Silva et al., Mater. Sci. Eng. C **97**, 602 (2019).
- [2] A. Sorushanova et al., Adv. Mater. **31**, 1801651 (2019).
- [3] J. X. Law et al., J.Tissue Eng. Regen. Med. **14** (6), 699 (2017).
- [4] D. I. Zeugolis et al., Biomaterials **28** (15), 2293 (2008).
- [5] L. Lou et al., J. app. polym. Sci. **137** (30), 49213 (2020).
- [6] V. Y. Chakrapani et al., J. app. polym. Sci. **125**, 3221 (2012)
- [7] M. Kumar et al., RSC Advances **5**, 57318 (2015)

## Adaptação de software de impressão 3D e ajuste de parâmetros para hidrogel destinado à bioimpressão

Carolina Barbosa de Andrade<sup>1\*</sup>, Bruna Nunes Teixeira<sup>1</sup>, Aline Raybolt dos Santos<sup>2</sup>,  
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

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

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

<sup>2</sup>Faculdade de Odontologia, UFRJ, Av. Carlos Chagas Filho, 373, Prédio do CCS, Bloco K, 21941-902, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A bioimpressão é uma tecnologia que vem demonstrando grande potencial para impressão de arcabouços e de tecidos vivos. Dentro desse processo, biotintas são um componente fundamental, tendo hidrogéis como base de sua composição. Apesar do grande desenvolvimento e investimento nessa técnica, ainda existem poucos estudos na literatura a respeito da adaptação de *softwares* de impressão 3D (que trabalham com termoplásticos) para a bioimpressão (que utiliza hidrogéis) e poucos *softwares* dedicados no mercado. Tendo isso em vista, o objetivo desse trabalho foi realizar o ajuste e adaptação dos principais parâmetros de um *software* de impressão 3D para a bioimpressão e verificar quais seriam as velocidades e fatores de extrusão ideais para o hidrogel trabalhado.

**Palavras-chave:** Bioimpressão, hidrogel, velocidade, fator de extrusão

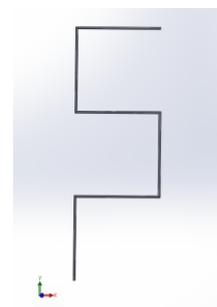
### Introdução

O estudo de biotintas e tecnologias para o uso na bioimpressão vem crescendo no meio científico e industrial [1]. A bioimpressão 3D, assim como a impressão 3D, tem como fundamento principal a deposição de material (biotinta), camada a camada sobre os eixos X, Y, Z [2]. A bioimpressão é a utilização de processos de transferência assistidos por computador para a padronização e montagem de materiais vivos e não vivos com uma organização prescrita em 2D ou 3D, a fim de produzir estruturas de engenharia biológica que atuem na medicina regenerativa, estudos farmacocinéticos e de biologia celular básica [3]. Considerando uma definição mais ampla, biotintas são formulações de biomateriais (poliméricos ou cerâmicos), que podem, ou não, conter células, moléculas bioativas e/ou outros componentes biológicos em sua composição [4]. O tipo de biotinta empregada variará em decorrência da técnica escolhida para realizar a bioimpressão [5]. No entanto, em geral, os biomateriais mais utilizados como base de biotintas são os hidrogéis [6]. Uma das técnicas de bioimpressão mais difundidas atualmente é a bioimpressão por extrusão. Neste processo, a biotinta é inserida dentro de uma seringa plástica descartável e então é colocado de forma pneumática ou mecânica sobre o substrato [7]. Apesar do grande desenvolvimento dessa técnica, existem poucos *softwares* gratuitos dedicados somente a bioimpressão e o tipo de material empregado em impressoras do tipo FDM, os polímeros termoplásticos, possuem propriedades

sensivelmente diferentes dos hidrogéis utilizados em bioimpressão. Tendo isso em vista, o objetivo desse estudo foi adaptar o *software* Slic3r® para a bioimpressão, realizando ajustes dos parâmetros de impressão. Para isso, foram variados a velocidade de deposição e o fator de extrusão buscando obter uma peça com maior fidelidade à projetada no programa de CAD e também analisar o comportamento do hidrogel impresso.

### Materiais e métodos

Utilizando o *software* SolidWorks®, modelou-se a peça em zig-zag (diâmetro 0,3 mm) observada na Figura 1 para realizar a impressão.



**Figura 1** - Design da peça escolhida para realização do teste de velocidade x fator de extrusão.

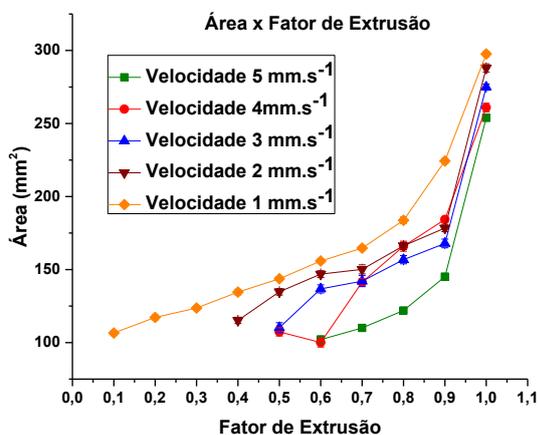
Foi feito o fatiamento da peça no programa Slic3r®, adaptando o diâmetro do bico para o diâmetro da agulha de bioimpressão, o parâmetro de infill para 20%, a temperatura da mesa para 37 °C, e desativação da função de retração. Também foi

variado o fator de extrusão em função da velocidade. A velocidade variou de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  a  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , com intervalos de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ . O fator de extrusão, partiu do 1, variando para menos, em intervalos de 0,1. O fator de extrusão mínimo atingido para cada velocidade teve como critério a capacidade de imprimir completamente a peça planejada. Foi utilizado um hidrogel de quitosana e gelatina (Sigma-Aldrich), produzido pelo grupo, para realização da impressão. As peças foram impressas na bioimpressora *Gênese II* (3DBS). Todas as peças foram fotografadas para obtenção do diâmetro médio dos filamentos de hidrogel e da área a partir do processamento de imagem realizado pelo software Image J.

## Resultados e discussão

Com as adaptações realizadas, foi possível imprimir a peça projetada. O fator de extrusão é um parâmetro que calcula a taxa em que o material será impresso e está relacionado à velocidade e à quantidade de material que passa pelo bico.

Pela Figura 2, pode-se concluir que quanto menor a velocidade de impressão, maior é a disponibilidade de fatores de extrusão que podem ser avaliados de forma a imprimir corretamente a peça desejada.

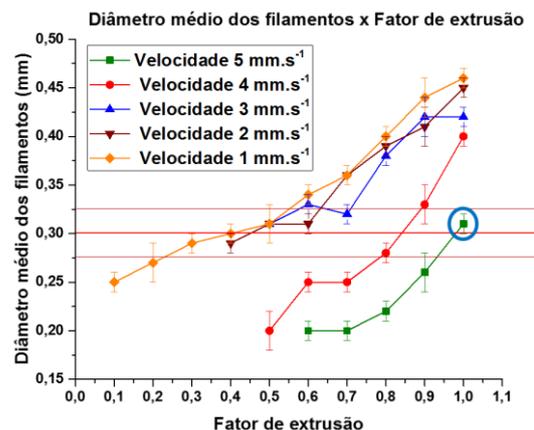


**Figura 2** - Efeito da variação do fator de extrusão na área da peça impressa a velocidade constante. Área da peça projetada =  $250 \text{ mm}^2$

Ainda em relação à Figura 2, verifica-se que velocidades mais baixas são menos sensíveis a variações de valores para o fator de extrusão. Além disso, velocidades menores produzem áreas maiores.

A Figura 3 apresenta um gráfico do diâmetro médio de filamento produzido pela bioimpressora com

diferentes fatores de extrusão e à velocidade constante. Velocidades mais altas são capazes de produzir filamentos mais delgados. A velocidade de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  se mostrou ideal para imprimir a peça projetada, pois foi a mais rápida com o diâmetro médio de filamento bem próximo ao projetado. Considerando o erro, foi possível imprimir filamentos próximos ao projetado com a combinação de diferentes parâmetros.



**Figura 3** - Efeito da variação do fator de extrusão no diâmetro médio do filamento depositado com diferentes velocidades. Diâmetro projetado:  $0,3 \text{ mm}$

## Conclusões

Foi possível imprimir a peça projetada a partir de um software de impressão 3D. O estudo também permitiu concluir que velocidades maiores são mais sensíveis a variações no fator de extrusão e possibilita a impressão de filamentos mais delgados. Para o presente estudo, a velocidade de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  demonstrou ser ideal para a impressão do hidrogel proposto.

## Agradecimentos

À FAPERJ, Capes e CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] T. Jungst et al., *Chem. Rev.* **116**, 1496 (2016).
- [2] L. Moroni et al., *Trends Biotechnol.* **36**, 384 (2018).
- [3] J. Groll et al., *Biofabrication* **8**, 013001 (2016).
- [4] J. Groll et al., *Biofabrication* **11**, 013001 (2019).
- [5] S. Ji e M. Guvendiren, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **5**, 1 (2017).
- [6] L. Cui et al., *Carbohydr. Polym.* **99**, 31 (2014).
- [7] P. S. Gungor-Ozkerim et al., *Biomater. Sci.* **6**, 915 (2018).

## Arcabouços 3D com diferentes níveis hierárquicos como plataforma para otimizar a regeneração de tecido ósseo

Bruna Nunes Teixeira<sup>1\*</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>

\*bnarj@metalmat.ufrj.br, bolsista de pós-doutorado da FAPERJ (Rede NanoSaúde)

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

### Resumo

Arcabouços tridimensionais são utilizados na medicina regenerativa para guiar a regeneração tecidual. A confecção de arcabouços poliméricos por impressão 3D permite criar estruturas anisotrópicas, com alto grau de complexidade e adaptadas as necessidades dos pacientes. Entretanto, esses arcabouços tendem a apresentar poros em escala micrométrica, com microarquitetura distante da encontrada na matriz extracelular (MEC). Por outro lado, a técnica de eletrofiação permite produzir matrizes tridimensionais com fibras diametralmente similares as da MEC. Em contrapartida, essas matrizes possuem geometria limitada. A combinação da impressão 3D com a eletrofiação permite criar arcabouços complexos, com diferentes níveis hierárquicos, além de mimetizar a estrutura fibrilar da MEC, facilitando a adesão celular e a regeneração tecidual.

**Palavras-chave:** Impressão 3D, Eletrofiação, PLA, Arcabouços Complexos, Nanomateriais.

### Introdução

A impressão 3D, ou manufatura aditiva, possibilita a produção de arcabouços personalizados, com geometrias altamente complexas e estruturas anisotrópicas [1]. Dentre as técnicas de manufatura aditiva, a impressão por extrusão de material (FDM) possui baixo custo de produção em comparação com outras técnicas de impressão e facilidade no processamento [2]. Apesar das vantagens da técnica de FDM na produção de arcabouços, as estruturas impressas possuem uma baixa resolução, o que impede a produção de poros em escala micro ou submicrométrica, o que tende a dificultar a retenção das células semeadas sobre o material, além de não possuir uma estrutura tridimensional que seja compatível com àquela apresentada pela MEC. Uma maneira de contornar essa limitação é a deposição de nanofibras na estrutura tridimensional impressa, produzindo arcabouços com diferentes níveis hierárquicos. O objetivo deste trabalho foi fazer uma breve avaliação do estado da arte sobre produção de arcabouços tridimensionais combinando duas técnicas de fabricação, a fim de obter uma estrutura com diferentes níveis hierárquicos e alto grau de complexidade.

### Revisão

O osso é um tecido complexo, formado por tecido ósseo e medula óssea e encapsulado por uma camada densa, conhecida por perióteso, e altamente povoada com células precursoras de osso e tecido nervoso e vascular. Apesar de ser um tecido com alta capacidade de regeneração, alguns tipos de lesão possuem extensão tal que essa capacidade de

autorregeneração é perdida, sendo necessário intervir para que haja crescimento tecidual [3]. Uma das abordagens de intervenção consiste na utilização de matrizes tridimensionais, comumente chamadas de arcabouços, cuja função é preencher o sítio lesionado e guiar o crescimento tecidual. Diferentes técnicas podem ser utilizadas na produção de arcabouços para regeneração de tecido ósseo e a manufatura aditiva, ou impressão 3D, vem se destacando devido as suas vantagens [4].

As técnicas de manufatura aditiva, comumente conhecida por impressão 3D, são definidas como deposição automatizada, camada a camada, de uma peça tridimensional, baseada em um modelo computacional construído a partir da arquitetura desejada [5]. Dentre as técnicas de manufatura aditiva/impressão 3D, a impressão por extrusão de material (FDM) consiste em um processo no qual o material, na forma de filamento, é fundido em uma cabeça de impressão aquecida, conectada a um eixo móvel no plano horizontal xy. Esta cabeça aquecida deposita o material, através de um bico de injeção, diretamente sobre a plataforma de construção, seguindo o caminho previamente programado [2].

Apesar da técnica de FDM ser eficiente para produção de arcabouços, o osso é um tecido cuja MEC é formada, basicamente, por elementos fibrilares e uma parte mineral [6,7]. Portanto, matrizes produzidas por FDM tendem a não mimetizar a micro e nanoestrutura do tecido ósseo. Além disso, a deposição celular sobre essas estruturas também é uma barreira que precisa ser transposta. Usualmente, arcabouços produzidos por impressão 3D possuem poros na ordem de grandeza

micro e milimétrica e as células estão na ordem submicrométrica. Um outro ponto de desvantagem está no uso de temperaturas elevadas para que ocorra a fusão do filamento polimérico, o que impede que biomoléculas e fármacos sejam incorporados durante o processo de impressão [4]. Uma das formas de contornar essas limitações está na adição de nanofibras ao arcabouço impresso. Essas fibras terão por função reter as células, além de mimetizar a estrutura da MEC e servir como plataforma para um sistema de liberação [8]

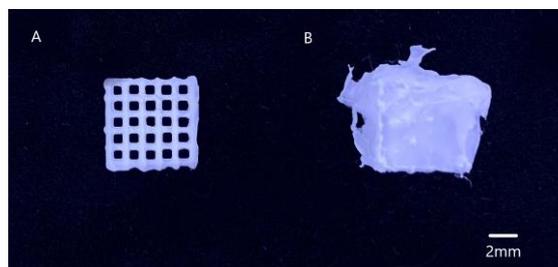
Existem diferentes metodologias para produzir matrizes tridimensionais constituídas por elementos fibrilares, tais como eletrofiação. A técnica de eletrofiação consiste na utilização de uma solução polimérica para produzir micro e nanofibras orientadas ou randômicas, com diâmetro controlado. O sistema de eletrofiação é constituído por uma fonte de alta tensão, uma seringa com bico capilar contendo a solução polimérica e um coletor com polaridade oposta a fonte de alta tensão. A carga fornecida pela fonte faz com que a solução polimérica atravesse o bico capilar em direção ao coletor, criando fibras poliméricas [9]. Os filmes eletrofiados mimetizam as estruturas fibrilares presentes na MEC, tais como as fibrilas de colágeno, sendo uma alternativa promissora para aplicações em engenharia tecidual, além de servirem com veículo para a liberação de fármacos e biomoléculas [10,11]. Na Figura 1, têm-se um exemplo de arcabouço de poli (ácido lático) (PLA) produzido por FDM e de um outro arcabouço de PLA também produzidos por FDM, mas recoberto com um filme nanoestruturado composto por nanofibras eletrofiadas de policaprolactona (PCL). Pela imagem é possível observar que as fibras de PCL recobriram toda a superfície do arcabouço de PLA. Estas amostras foram produzidas pela autora.

A combinação da impressão via FDM com a eletrofiação permite produzir arcabouços híbridos com alta acurácia, propriedades mecânicas superiores, geometria altamente controlada, mimetizando o ambiente da MEC e possibilitando acoplar um sistema de liberação controlada de moléculas bioativas. Este conceito tem sido avaliado por diferentes autores não só para aplicação na engenharia do tecido ósseo, mas também para regeneração de cartilagem, válvulas cardíacas e outros tecidos e órgãos [12–14].

## Conclusões

Arcabouços são estruturas tridimensionais com função de preencher sítios lesionados e guiar a regeneração tecidual. É de suma importância que essas estruturas possuam propriedades físicas, mecânicas e químicas que consigam mimetizar a estrutura hierárquica da matriz extracelular do tecido alvo. Portanto, arcabouços produzidos pela combinação das técnicas de FDM e eletrofiação tendem a mimetizar a macro, a micro e a nanoestrutura tecidual, possuindo maior potencial para a regeneração de tecido ósseo.

Figura 1. Arcabouço de PLA produzido por FDM (A)



arcabouços de PLA recoberto com fibras de PCL (B).

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ pelo aporte financeiro necessário à realização desse estudo.

## Referências

- [1] D. Rosen, *J. Mech. Des.*, **136**, 3 (2014).
- [2] O. A. Mohamed et al., *Adv. Manuf.*, **3**, 42 (2015).
- [3] D. Tang et al., *Biomaterials*, **83**, 363 (2016).
- [4] H. Qu, *Mater. Today Commun.*, **24**, 101024 (2020).
- [5] D. W. Hutmacher et al., *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **1**, 245 (2007).
- [6] Y. Segawa et al., *J. Orthop. Res.*, **27**, 435 (2009).
- [7] M. M. Stevens, *Mater. Today*, **11**, 18 (2008).
- [8] G. H. Kim et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1577 (2008).
- [9] T. Maver et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **88**, 33 (2018).
- [10] S. Naghieh et al., *Mater. Des.*, **133**, 128 (2017).
- [11] C. N. Ryan et al., *Expert Rev. Med. Devices*, **12**, 601 (2015).
- [12] I. Rajzer et al., *Mater. Des.*, **155**, 297 (2018).
- [13] R. Chen et al., *Front. Mater. Sci. China*, **3**, 359 (2009).
- [14] R. A. Rezende et al., *Int. J. Adv. Med. Biotechnol. - IJAMB*, **1**, 41 (2018).

## Titânio com recobrimento nanoestruturado e liberação controlada de fármaco.

Isabela da Rocha Silva<sup>1\*</sup>, Renata Santos Seixas<sup>1</sup>, Aline Tavares da Silva Barreto<sup>1</sup>,  
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>2</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

\*isabela@dentistas.com.br, bolsista de doutorado do CNPq

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Cerâmicos, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

<sup>2</sup> Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

### Resumo

Neste trabalho foi estudado um tratamento de superfície para implantes dentários de Ti que visa combinar a osseointegração aprimorada e a redução da colonização microbiana. Discos de Ti foram tratados hidrotérmicamente em uma solução de NaOH 3M a 150°C por 6 horas para formar uma camada de titanato nanoestruturada que favorece a osseointegração. O antibiótico metronidazol foi impregnado nessas superfícies. Para controlar a liberação do fármaco, as amostras foram revestidas com filme de PVA, variando a quantidade de camadas. As amostras foram submetidas a irradiação gama objetivando a reticulação do filme de PVA. O comportamento de liberação do fármaco foi investigado. O método de modificação de superfície estudado mostrou potencial para administração sistêmica de medicamentos associados a implantes dentais.

**Palavras-chave:** titânio, tratamento hidrotérmico, liberação local, osseointegração

### Introdução

Tratamentos de superfície, como o tratamento hidrotérmico alcalino, geram em implantes de titânio uma superfície altamente rugosa e hidrofílica, favorecendo a adesão, propagação celular e adsorção de proteínas [1-2], acelerando o processo de osseointegração. Infecções bacterianas são uma das causas de perda de implantes, necessitando de estratégias com abordagem de liberação local de antibióticos. Para controle da liberação, o hidrogel de poli(álcool vinílico) (PVA) tem sido reconhecido como biomaterial promissor para sistemas de distribuição de drogas [3].

Com base no que foi descrito anteriormente, no presente trabalho estudou-se a liberação de fármaco de superfícies de titânio nanoestruturadas (TTN) produzidas por tratamento hidrotérmico impregnadas com metronidazol (MTZ) e recobertas por um filme de PVA. O sistema proposto visa prevenir a formação de um biofilme bacteriano na superfície do implante recém-instalado, por meio da liberação local do MTZ, além do aumento da osseointegração obtido pelas TTNs na superfície do titânio, consequência do tratamento superficial proposto.

### Materiais e métodos

Para a produção dos filmes nanoestruturados, discos de Ti cp Grau 4 (12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura) foram submetidos ao tratamento hidrotérmico alcalino com solução de NaOH 3 M em

um reator hidrotérmico a 150°C durante 6 h. 200 µl de solução injetável de MTZ a 0,5% (m/v) foram adicionados à superfície de cada amostra para interagir com as TTNs e compor o sistema de liberação controlada do fármaco. Neste ponto foram separadas as amostras controle, sem o recobrimento de PVA (Ti+TTN+MTZ). Para o recobrimento com os filmes de PVA, 100 µl de solução de PVA a 10% (m/v) foram pipetados na superfície nanoestruturada do Ti. A técnica de *spin coating* foi utilizada para garantir uma cobertura uniforme. Três grupos diferentes foram produzidos por este procedimento para fins comparativos: com uma camada (Ti+TTN+MTZ+1PVA), com três camadas (Ti+TTN+MTZ+3PVA) e com seis camadas de revestimento polimérico (Ti+TTN+MTZ+6PVA). Em seguida, todas as amostras foram deixadas em estufa ventilada por 20 h a 50°C para secagem do recobrimento e submetidas a 25 K Gy de radiação gama para formação do hidrogel de PVA.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A liberação de MTZ foi estudada utilizando espectroscopia UV-Vis após a imersão das amostras em solução tampão fosfato pH = 7,4 (PBS) a 37°C e agitação de 100 rpm.

## Resultados e discussão

A Fig.1 mostra uma imagem da superfície de Ti após o tratamento hidrotérmico alcalino. Pode-se observar a presença de nanofibras entrelaçadas. A Fig.2 mostra o padrão de DRX do filme nanoestruturado resultante, revelando picos de difração de titanato de Na em camadas [4].

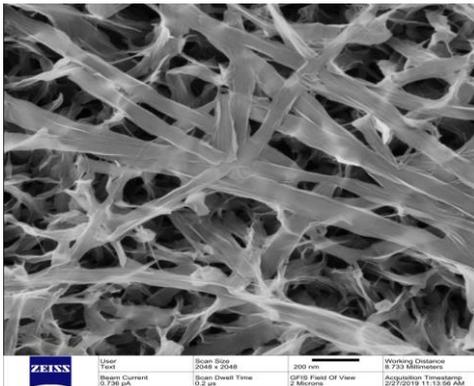


Figura 1 – Imagem de MEV do Ti após tratamento hidrotérmico.

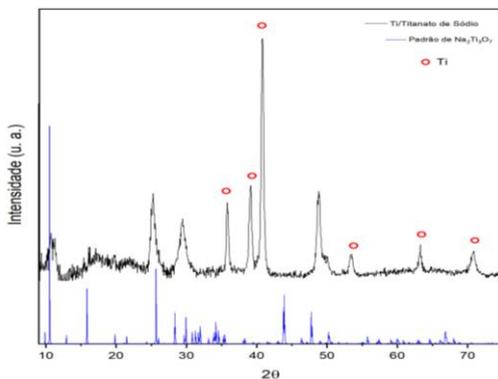


Figura 2 – DRX do filme nanoestruturado.

No gráfico de liberação de massa do MTZ (Fig.3), observamos que o grupo (sem PVA liberou aproximadamente 70% do fármaco nos primeiros 20 min, seguida por uma liberação mais lenta até atingir o valor máximo de 70% após 110 minutos de imersão em PBS. A máxima liberação de 70% e não 100% pode ser justificada pela forte interação entre o MTZ e o titanato, identificada por FTIR.

As amostras recobertas com PVA apresentaram máximo de liberação de 27, 20 e 7%, respectivamente, em função do número de camadas de PVA depositadas nos primeiros 110 minutos. A taxa de liberação do MTZ também foi reduzida.

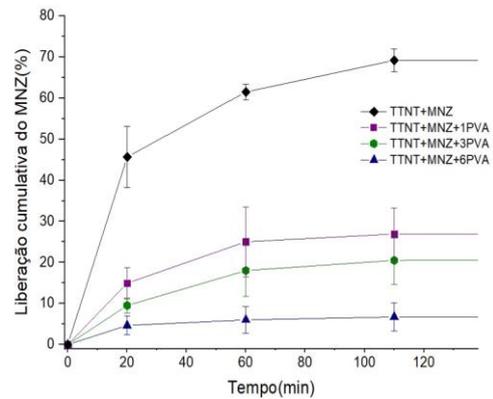


Figura 3 – Gráfico de liberação de massa do metronidazol.

Assim como no grupo controle, após atingir o platô máximo não houve nenhuma liberação adicional até 14 dias de imersão. Com o recobrimento, a redução significativa na porcentagem de MTZ liberado nessas amostras pode ser justificada pela formação da barreira reticulada do PVA na superfície do titânio, dificultando a difusão das moléculas para o PBS durante o teste de liberação. Como esperado, a adição de camadas poliméricas resultou em uma taxa de liberação menor. Foi verificado que todos os grupos atingiram a Concentração Mínima Inibitória (MIC) do MTZ necessária para eliminar as bactérias gram-negativas do meio.

## Conclusões

Em resumo, placas de Ti com superfície nanoestruturada e liberação controlada de fármaco foram fabricadas com sucesso. O presente trabalho indica que esse método de modificação de superfície pode ser uma nova e melhor alternativa à administração sistêmica de medicamentos, combinando antibioticoterapia com osseointegração para aplicação em implantes dentais.

## Agradecimentos

Agradecemos ao apoio financeiro dado pelo CNPq.

## Referências

- [1] S.B Goodman et al., *Biomaterials* **34**, 3174 (2013).
- [2] L. Zhao et al., *J. Biomed. Mater. Res.* **91**, 470 (2009).
- [3] A. Kumar et al., *Int. J. Polym. Mater.* **66**, 159 (2017).
- [4] E. Morgado et al., *Solid State Sciences* **8**, 888 (2006).

**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Cerâmicas Avançadas**

## Estudo das melhores condições de análise de ferroeletricidade no $\text{NaNbO}_3$ por simulação de imagens de DPC

Beatriz Rodrigues Canabarro<sup>1,2\*</sup>, Sebastian Velasco<sup>2</sup>, Paulo Ferreira<sup>2</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

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

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

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

### Resumo

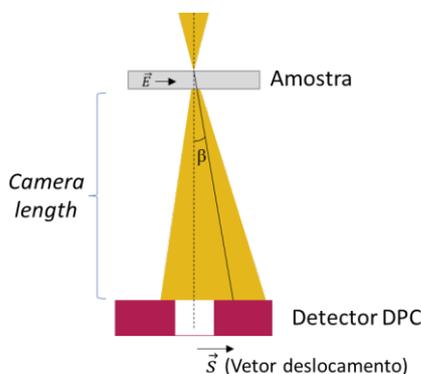
A técnica de contraste de fase diferencial (DPC) está ganhando destaque na análise de propriedades ferroelétricas em materiais nanoestruturados. Contudo, algumas propriedades estruturais do material podem dificultar a correlação do contraste das imagens, e o campo ferroelétrico da amostra. Para isso a simulação computacional pode ser uma ferramenta bastante útil na configuração do microscópio e na identificação das melhores condições de posicionamento da amostra em relação ao feixe de elétrons, a fim de minimizar os efeitos desses fatores nas imagens obtidas. Nesse estudo, realizamos a simulação das imagens de DPC, utilizando um modelo de niobato de sódio, a fim de otimizar a análise por DPC, e assim facilitar futuras análises de sua propriedade ferroelétrica.

**Palavras-chave:** DPC, simulação computacional,  $\text{NaNbO}_3$ .

### Introdução

A fase mais comum do  $\text{NaNbO}_3$  a temperatura ambiente é paraelétrica (fase P), porém estudos recentes mostram que ele pode apresentar uma fase ferroelétrica, conhecida como fase Q, quando na sua forma nanométrica [1].

Uma técnica que tem ganhado destaque por permitir a identificação de campos elétricos/magnéticos no interior da amostra, juntamente com informações estruturais dos materiais, é o contraste de fase diferencial (DPC) [2–4]. Ela é feita no microscópio eletrônico de transmissão (MET), através da utilização de um detector dividido em quatro ou mais segmentos diagonalmente opostos. Caso exista um campo elétrico/magnético no interior da amostra, perpendicular ao feixe de elétrons incidido, o feixe sofrerá uma deflexão (Figura 1), ocasionando uma diferença de intensidade nas imagens adquiridas nos diferentes segmentos do detector de DPC.



**Figura 1** – Esquema do deslocamento do feixe causado pelo campo elétrico presente na amostra, adaptado de [5].

No entanto, existem outros fatores que podem gerar a deflexão do feixe e dificultam a análise dos resultados e a identificação dos campos presentes na amostra. Alguns desses fatores são a espessura do material e a difração dinâmica que depende da orientação do cristal. Portanto, é imprescindível encontrar condições experimentais no MET, de forma a reduzir ou anular a influência desses fatores. Uma das formas de reduzir o efeito do eixo de zona é inclinar a amostra a partir do eixo de zona [6,7]. A simulação computacional das imagens obtidas pela técnica de DPC nos permite analisar as imagens obtidas a partir de um modelo da estrutura da amostra e encontrar as condições ótimas para a análise experimental no MET de forma a obter informações sobre o campo elétrico no interior da amostra[8,9].

Neste trabalho, simulamos a estrutura do  $\text{NaNbO}_3$ , variando a sua espessura, para avaliar as melhores condições de análise pela técnica de DPC no MET, variando o ângulo de inclinação da amostra em relação ao feixe de elétrons. Essa análise nos permitiu obter as inclinações necessárias para reduzir os efeitos indesejados que podem afetar o contraste das imagens obtidas, além das espessuras mínimas a serem analisadas em cada eixo de zona.

### Materiais e métodos

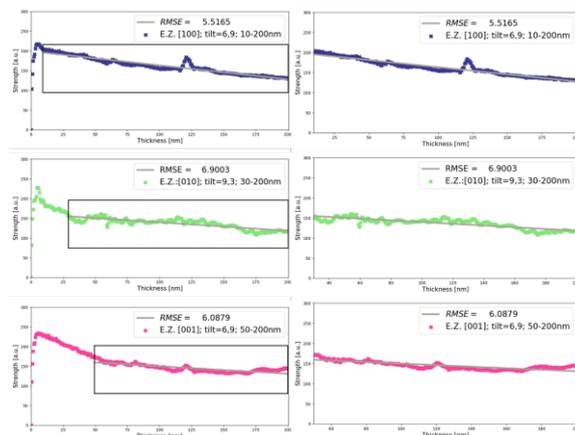
Neste estudo, foi utilizado o software Dr. Probe [8] para a simulação das imagens de DPC, pelo método *multislice*. Para isso foi necessário criar modelos da estrutura ortorrômbica de  $\text{NaNbO}_3$  (g.e. P2<sub>1</sub>ma) a

partir do arquivo .cif (código ICSD 39624), obtido no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), orientados nos eixos de zona [100], [010] e [001], os mais comumente encontrados experimentalmente nos nanofios, com espessura máxima de 200nm. Foram utilizadas as condições do microscópio segundo o reportado por Haas *et al.* (2019) [7], e uma inclinação da amostra nos eixos x e y, variando o ângulo de 0° a 9° em relação aos eixos de zona.

As imagens foram processadas, a fim de se obter a magnitude do campo que causou a deflexão do feixe de elétrons. Com a intensidade das imagens obtidas pela variação da espessura, foram gerados gráficos de Intensidade x Espessura, e calculadas a regressão linear e a raiz do erro quadrático médio (RMSE), entre os perfis obtidos e suas respectivas regressões lineares.

### Resultados e discussão

Os gráficos que apresentaram o perfil mais semelhante à reta, e consequentemente, a menor raiz do erro quadrático médio, foram considerados relativos às condições de inclinação mais indicadas para futuros experimentos. Para os eixos de zona [100] e [001] os ângulos de inclinação nos eixos x e y foram 6°,9°, enquanto que para o eixo de zona [010] os ângulos foram 9°,3° (Figura 2).



**Figura 2** – Perfil da magnitude do campo obtido para cada eixo de zona do  $\text{NaNbO}_3$ , para as inclinações com menor RMSE, e figuras à direita com ênfase na região mais próxima a linearidade.

Além disso, a análise dos perfis obtidos nessas condições sugere que podemos analisar amostras com espessura mínima de 10nm, 30nm e 50nm para os eixos de zona [100], [010] e [001], respectivamente, sem grande variação de intensidade para espessuras maiores.

A minimização dos outros efeitos permite que tenhamos uma maior sensibilidade para a identificação de deflexões do feixe de elétrons causadas pela ação de campos elétricos no interior da amostra, como é o caso de materiais ferroelétricos.

### Conclusões

A simulação computacional utilizando o Dr. Probe permitiu identificar as inclinações adequadas para a análise do  $\text{NaNbO}_3$ , reduzindo o efeito dos fatores inerentes à estrutura do material. O perfil mais próximo de uma reta indica que naquelas condições de inclinação da amostra, tem-se a menor variação de magnitude do campo com a variação da espessura do material, e consequentemente, a condição em que temos a menor influência dos outros fatores que afetam a deflexão do feixe de elétrons pela técnica do DPC. Sendo assim, sabendo-se previamente a espessura do material é possível orientá-lo em um dos eixos de zona estudados e incliná-los nos ângulos definidos nesse estudo para se ter a menor influência dos outros fatores e assim ser capaz de analisar o efeito na deflexão do feixe ocasionado pelo campo ferroelétrico.

O próximo passo do trabalho consiste em simular um campo ferroelétrico adicionado à estrutura cristalina do material, a fim de identificar se as condições definidas para o microscópio forneceriam sensibilidade suficiente para a sua detecção.

### Agradecimentos

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

### Referências

- [1] J. Koruza *et al.*, *Acta Mater.*, **126**, 77 (2017).
- [2] N. Shibata *et al.*, *Nat. Phys.*, **8**, 611 (2012).
- [3] H. G. Brown *et al.*, *Ultramicroscopy*, **182**, 169 (2017).
- [4] N. Shibata, *J. Ceram. Soc. Japan*, **127**, 708 (2019).
- [5] F. Schwarzhuber *et al.*, *Ultramicroscopy*, **177**, 97 (2017).
- [6] N. Shibata *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 15631 (2015).
- [7] B. Haas *et al.*, *Ultramicroscopy*, **198**, 58 (2019).
- [8] J. Barthel, *Ultramicroscopy*, **193**, 1 (2018).
- [9] M. Campanini *et al.*, *Phys. Rev. B*, **101**, 184116 (2020).

## Estudo do dióxido de titânio como agente fotocatalítico para concretos auto-limpantes

Lucas Henrique Monteiro Paodjuenas<sup>1\*</sup>, Raquel Duarte de Almeida<sup>2</sup>, Bruna Luiza Ferreira de Brito<sup>2</sup>, Oscar Aurélio Mendoza Reales<sup>2</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

\**lucaspaodjuenas@nano.ufrj.br, aluno voluntário de IC.*

<sup>1</sup>*Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LSMC, METALMAT-COPPE-UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 21941-611, Rio de Janeiro, RJ*

<sup>2</sup>*Núcleo de Ensino e Pesquisa em Materiais e Tecnologias de Baixo Impacto Ambiental na Construção Sustentável (NUMATS), Av. Athos da Silveira Ramos, 21941-611, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito fotocatalítico de nanopartículas (NPs) de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) adicionadas a pastas cimentícias através da mudança de cor do corante orgânico Rodamina B sob a ação de radiação ultravioleta, para elucidar sobre possíveis propriedades auto-limpantes adquiridas pelo cimento. Com essa finalidade, pastas de cimento foram produzidas utilizando cimento branco Portland, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> P25, Rodamina B e superplastificante. A degradação da Rodamina B foi analisada através da mudança das coordenadas de cor no espaço CIELAB após a incidência da radiação ultravioleta em um período de 6 horas e de 26 horas.

**Palavras-chave:** cimentos auto-limpantes, nanopartículas, dióxido de titânio, Rodamina B, fotocatalise.

### Introdução

A poluição atmosférica nas áreas urbanas, principalmente em grandes centros, devido à emissão de gases (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, COVs) e partículas por motores de veículos e indústrias é um grande problema ambiental. Essas partículas são prejudiciais à saúde e podem danificar e se fixar na superfície de diversas edificações [1]. Dessa maneira, há interesse em utilizar materiais fotocatalíticos em superfícies de edificações com o intuito de reduzir os poluentes presentes. A fotocatalise é um fenômeno que ocorre sob a influência da irradiação de luz e apresenta grande aplicação na degradação de poluentes presentes na água e ar. Dentre os materiais que realizam a fotocatalise, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos mais adequados para utilização em larga escala, devido ao baixo custo e as suas ótimas propriedades fotocatalíticas [2].

Dessa maneira, no presente trabalho foram produzidas pastas cimentícias contendo TiO<sub>2</sub> e a atividade fotocatalítica foi avaliada a partir da degradação do corante orgânico Rodamina B.

### Materiais e métodos

As pastas de cimento foram preparadas usando cimento branco Portland, corante orgânico Rodamina B, superplastificante Hornitec, água deionizada e nanopartículas (NPs) de TiO<sub>2</sub> P25 comercial. O superplastificante foi utilizado como agente dispersante no preparo das soluções aquosas de titânio.

Ao todo, foram preparadas quatro ("R+T", "R", "T" e "B") amostras cimentícias com formato de disco. A amostra "R+T" é referente à pasta cimentícia com a adição do P25 e da Rodamina B. A amostra "R" é a pasta apenas com a adição da rodamina, enquanto "B" e "T" são as pastas normais de cimento e com a adição de apenas TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

As pastas cimentícias foram produzidas em uma razão de água/cimento branco de 0,5. Para as pastas contendo o TiO<sub>2</sub>, foi adicionado o P25 (em 3% p/p de cimento) e o superplastificante (em 19% p/p de TiO<sub>2</sub>) na água. A mistura foi dispersa em um sonificador utilizando energia de 800J/g de TiO<sub>2</sub>. A Rodamina foi adicionada em solução aquosa (0,5g/L) e a mistura foi realizada manualmente. As amostras ficaram em cura durante sete dias em ambiente escuro.

Após a cura, as pastas cimentícias foram lixadas. Com intuito de avaliar a atividade catalítica, as amostras foram levadas a uma câmera UV contendo três lâmpadas com potência de 8W cada, por um período de, inicialmente, 250 min. Após essa análise, as amostras foram submetidas a um maior tempo de exposição ao UV, permanecendo 26 horas. O efeito fotocatalítico foi observado através da degradação da Rodamina B. Uma vez que o corante é degradado, as amostras vão sofrendo mudança de cor e evidenciando a habilidade auto-limpante do cimento.

As medidas realizadas foram baseadas na coordenada colorimétrica a\*, do espaço de cor

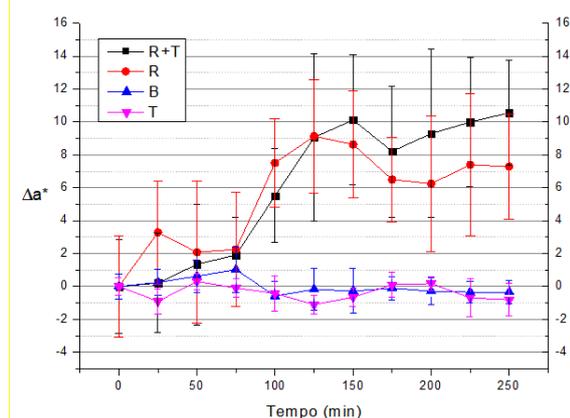
CIELAB, dada pelo CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), que avalia a mudança de cor na faixa do vermelho ao verde. Os valores de  $a^*$  foram obtidos a partir de análises pontuais com o equipamento VITA Easyshade®. A cada intervalo de tempo, foram realizadas oito medidas por amostra. A degradação da Rodamina B com o tempo de exposição à radiação UV foi analisada em termos de  $\Delta a^*$ , obtido a partir da equação (1).

$$\Delta a^* = a_{t=0}^* - a_t^* \quad (1)$$

onde:  $a_{t=0}^*$  = valor do parâmetro  $a^*$  no início e  $a_t^*$  = valor do parâmetro  $a^*$  após um tempo "t".

### Resultados e discussão

A partir da obtenção dos valores de  $\Delta a^*$ , foi construído o gráfico para a degradação nas seis primeiras horas, mostrado na Figura 1.



**Figura 1** – Degradação da Rodamina ( $\Delta a^*$ ) em função do tempo sob UV nas primeiras 6 horas.

Os valores foram similares ao encontrado na literatura, demonstrando que houve a degradação tanto da Rodamina na pasta cimentícia com o  $TiO_2$  quanto na pasta sem  $TiO_2$  [3,4]. Tendo em vista as propriedades fotocatalíticas do  $TiO_2$  [2], seria esperado observar uma degradação da Rodamina B superior nas amostras contendo esse aditivo. Dessa maneira, foi suposto que as nanopartículas de  $TiO_2$  estão servindo como centros de nucleação para produtos de hidratação da matriz do cimento [5]. Assim, as partículas de  $TiO_2$  apresentariam produtos de hidratação nucleados ao seu redor, o que poderia impedir a absorção da radiação UV pelo  $TiO_2$  e, por isso, o  $TiO_2$  não conseguiria realizar a fotocatalise do corante. Ao analisarmos as amostras antes e depois da exposição à radiação UV (Figura 2) é possível observar que a amostra "R+T" apresenta uma

tonalidade final menos uniforme do que a amostra "R". De acordo com a hipótese apresentada acima, essas regiões mais claras estariam associadas às NPs de  $TiO_2$  que não estavam completamente cobertas dos produtos de hidratação ou às regiões em que as NPs não foram bem dispersas.



**Figura 2** – Imagens das amostras antes do UV (a) e ao término das 32 horas totais de UV(b).

### Conclusões

Pastas cimentícias contendo nanopartículas de dióxido de titânio P25 juntamente com a Rodamina B foram produzidas e o efeito autolimpante sob radiação UV foi avaliado. Apesar de constatar a degradação do corante na amostra com  $TiO_2$ , não foi possível associar totalmente a degradação com a presença do  $TiO_2$  na amostra. Experimentos de calorimetria e de caracterização microestrutural estão em andamento com o intuito de trazer mais informações para o entendimento deste comportamento

### Referências

- [1] L. Gallardo et al., Atmos. Environ., **47**, 12 (2012).
- [2] S. Leong et al., J. Memb. Sci., **472**, 167 (2014).
- [3] C. Cárdenas et al., Constr. Build. Mater., **36**, 820 (2012).
- [4] C. Cardenas, Rev. Lat. Met. Mat., **33**, 316 (2012).
- [5] I. R. Oliveira et al., Cerâmica, **52**, 184 (2006).

## Avaliação da integridade e dos efeitos da contaminação de catalisadores de equilíbrio de FCC por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Paulo Sergio da Silva Carvalho<sup>1\*</sup>, Beatriz Rodrigues Canabarro<sup>1</sup>, Anderson de Farias Pereira<sup>1</sup>,  
Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

Os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), um processo de refino do petróleo, são partículas esféricas micrométricas (50-150 µm), constituída de diversos componentes. O intuito do trabalho é trazer informações sobre os mecanismos de desativação dos catalisadores de FCC, relacionados principalmente à contaminação por metais. Para tal, amostras de catalisadores já utilizados na indústria serão fracionados em função de seus níveis de contaminação e analisadas por diversas técnicas, com foco na microscopia eletrônica de transmissão, tornando possível a observação das mudanças morfológicas dos componentes e efeitos dos contaminantes. Além disso, as técnicas de MEV, DRX, FRX e Fisissorção de Nitrogênio também serão utilizadas, trazendo informações adicionais e complementares às obtidas pelo MET.

**Palavras-chave:** FCC, Catalisador, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Zeólita Y

### Introdução

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos utilizados para conversão de óleo cru em produtos de maior valor agregado para o mercado, como gasolina e insumos para indústria petroquímica. O processo de craqueamento utiliza de catalisadores particulados que, quando em contato com a carga oleosa, promovem reações de craqueamento que produzem as frações do petróleo de interesse econômico. Após o craqueamento, atividade do catalisador é perdida devido a deposição de coque em sua superfície, o que torna necessário a etapa de regeneração do catalisador. Nesta etapa, o catalisador é submetido à uma atmosfera que leva à combustão do coque depositado, promovendo não apenas a recuperação da atividade catalítica mas também a geração de energia que é utilizada em todas as etapas do processo, tornando o FCC um processo de refino com alta eficiência energética [1–4].

A exposição do catalisador aos ciclos de craqueamento/regeneração, porém, leva a diminuição irrecuperável da atividade dos catalisadores ao longo do tempo. A perda da atividade do catalisador está relacionada a mudanças morfológicas e estruturais causadas pela regeneração e também pela contaminação por metais presentes na carga, que se acumulam no catalisador. O catalisador que é coletado do regenerador da unidade de FCC durante sua operação é denominado catalisador de equilíbrio (e-cat), composto por partículas de catalisador de

diversas idades (número de ciclos) e diversos níveis de contaminação [5–8].

O intuito do trabalho é entender e trazer informações sobre os mecanismos de desativação dos catalisadores de FCC, causados principalmente pelo envenenamento por metais e por mudanças estruturais e morfológicas dos componentes. O projeto de pesquisa prevê a análise de uma série de catalisadores de equilíbrio, de variadas tecnologias, que foram utilizados em refinarias com diferentes níveis de contaminação. De forma preliminar e exploratória, amostras de catalisadores de FCC virgens foram cedidas pelo CENPES e foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, buscando observar e entender a microestrutura destes catalisadores. Neste trabalho, será apresentado e discutido os resultados obtidos deste estudo preliminar, uma vez que o estudo completo se encontra em curso.

### Materiais e métodos

Para caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão, seções ultrafinas das amostras (embutidas em resina) foram obtidas por ultramicrotomia e depositadas em grades de cobre. O microscópio Titan G2 80-200, Thermofischer, localizado do Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ, foi utilizado.

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada de forma complementar, tornando possível a observação da qualidade das amostras cortadas no ultramicrotomo e também permitiu a análise da

morfologia e composição dos catalisadores, em resolução menor que no MET, mas com a vantagem de maior amostragem. O microscópio utilizado foi o VERSA 3D Dual Beam, FEI, também localizado no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ.

**Resultados e discussão**

A Figura 1 apresenta uma imagem obtida no MEV, em modo STEM, de um corte de uma partícula de catalisador. Pode-se observar as dimensões da partícula e a complexidade de sua microestrutura, formada de diversos componentes.

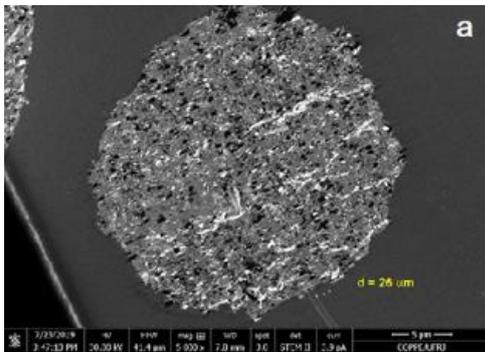


Figura 1 – Imagem por MEV-STEM do catalisador

A Figura 2 apresenta uma imagem de MET, utilizando o detector HAADF-STEM, de uma região do catalisador, com magnificação de 5kx, e também o mapeamento por EDS de alguns elementos. Percebe-se pelas imagens regiões ricas em alumínio e oxigênio, referente à alumina pertencente à matriz do catalisador. As regiões ricas em lantânio indicam, possivelmente, a localização das zeólitas. É possível notar, também, a presença de partículas ricas em titânio, referente à impurezas.

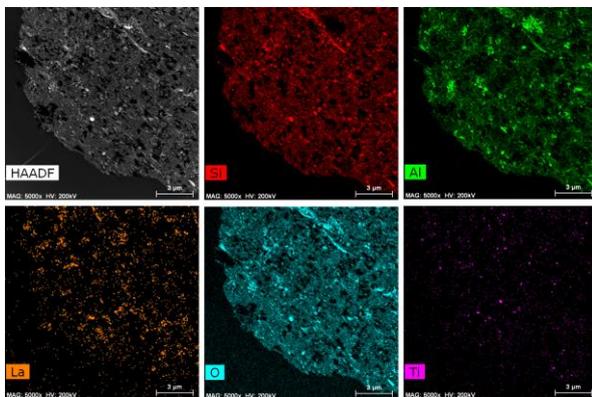


Figura 2 - Imagem de MET (HAADF-STEM) e mapeamento por EDS do catalisador

A Figura 3 apresenta outra imagem de MET, com maior magnificação. Pode-se identificar os macroporos presentes na matriz do catalisador

(regiões enegrecidas), regiões acinzentadas de aspecto poroso referente à matriz e cristais compactos de centenas de nanômetros referente aos cristais de zeólita, alguns em cinza e alguns em branco.

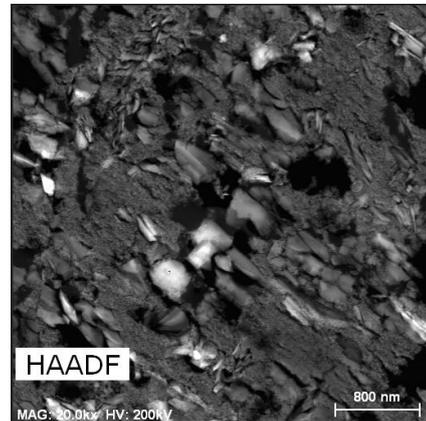


Figura 3 – Imagem de MET (HAADF-STEM) do catalisador

**Conclusões**

Tendo em vista o que foi apresentado, conclui-se que catalisadores de FCC possuem alta complexidade e que a microscopia eletrônica de transmissão é uma poderosa ferramenta para investigação e desenvolvimento da tecnologia destes materiais. Apesar de já serem amplamente estudados, os catalisadores de FCC ainda apresentam questões a serem respondidas, e em poucos trabalhos na literatura o MET foi utilizado para estudo destes materiais.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem a Capes, CNPq e Petrobrás pelo financiamento da pesquisa.

**Referências**

- [1] P. Bai et al., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **61**, 333 (2019).
- [2] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 5 ed., CRC Press, Boca Raton (2014).
- [3] E. T. C. Vogt e B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7342 (2015).
- [4] Elie Abadie, *Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Processos de Refino*, Petrobrás (2002).
- [5] L. C. Cardoso, *Petróleo - do poço ao posto*, Qualitymark Ed., 2 ed. (2005).
- [6] J. S. Magee e M. M. M. Jr, *FLUID CATALYTIC AND TECHNOLOGY CRACKING: SCIENCE*, Elsevier (1993).
- [7] G. Ertl et al., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH (2008).
- [8] R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, 3rd ed., Elsevier (2012).

## Estudo do efeito das variáveis de síntese na espessura e morfologia de nanoestruturas de titanato de sódio crescidas sobre Ti para aplicação em implantes dentários

Renata Santos Seixas<sup>1\*</sup>, Isabela da Rocha Silva<sup>1</sup>, Aline Tavares da Silva Barreto<sup>1</sup>, Paula Mendes Jardim<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, I-243C, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Um tratamento superficial para titânio foi estudado visando à aplicação em implantes dentários que acelere a osseointegração. Nanoestruturas de titanato foram produzidas através de síntese hidrotérmica alcalina sobre titânio a 150°C. Amostras foram preparadas em 5 diferentes condições de síntese, variando o tempo de reação e a concentração de solução de NaOH. Este trabalho busca elucidar o efeito das condições de síntese sobre a morfologia e a espessura da camada porosa das nanoestruturas. Para isso seções transversais das amostras foram produzidas, utilizando feixe de íons focado (FIB), e a espessura da camada foi medida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A morfologia das nanoestruturas formadas foi caracterizada utilizando MET e microscópio de feixe de íons de He (HIM). O efeito da microestrutura na bioatividade também foi avaliado.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas, titanato de sódio, bioatividade.

### Introdução

A nano-funcionalização da superfície de implantes de titânio é considerada uma estratégia promissora para o aumento da integração pela forte ligação química formada entre sua superfície e o tecido vivo [1]. O tratamento hidrotérmico alcalino tem sido amplamente estudado, pois é capaz de modificar a superfície do implante tornando-a bastante rugosa, hidrofílica e bioativa, o que estimula o processo de osseointegração [1,2]. Relatos na literatura mostram que diferentes morfologias do filme de titanato podem ser obtidas alterando os parâmetros de síntese, como concentração da solução alcalina, período de tratamento e temperatura [1,2,3]. Entretanto, nenhum estudo relata informações quantitativas sobre o efeito das variáveis de síntese na espessura e morfologia da camada nanoestruturada formada. Diante desse contexto, o presente trabalho visa avaliar a relação entre tempo de reação e concentração da solução de NaOH e espessura e microestrutura da camada nanoestruturada de titanato formada. A bioatividade das diferentes morfologias obtidas também foi estudada.

### Materiais e métodos

Para sintetizar os filmes nanoestruturados, utilizou-se discos de Ti metálico grau IV imersos em solução de NaOH num reator (BR-500 – Berghof) e a 150 °C. Cinco condições de tratamento (tempo de reação e concentração da solução de NaOH) foram usadas: 1M por 10h (Ti1M10h), 1M por 2h (Ti1M2h), 3M por 6h (Ti3M6h), 5M por 2h (Ti5M2h) e 5M por 10h

(Ti5M10h). Neste estudo, as condições citadas representam um planejamento fatorial de 2<sup>2</sup>, com um ponto central sem repetições. Esse método foi aplicado para avaliar a influência das variáveis de síntese na espessura da camada de titanato de sódio formada. Para a medida da espessura da camada de titanato formada, amostras de lamelas das seções transversais foram produzidas por FIB e analisadas por MET. A morfologia e estrutura cristalina das nanoestruturas formadas foram investigadas através de HIM e DRX respectivamente.

A bioatividade das diferentes morfologias obtidas pelo tratamento hidrotérmico alcalino foi avaliada examinando a formação de apatita em amostras após imersão em SBF durante 7 e 14 dias.

### Resultados e discussão

As análises de DRX da superfície das amostras detectaram a presença de titanato de sódio com estrutura cristalina em camadas em todas as amostras produzidas.

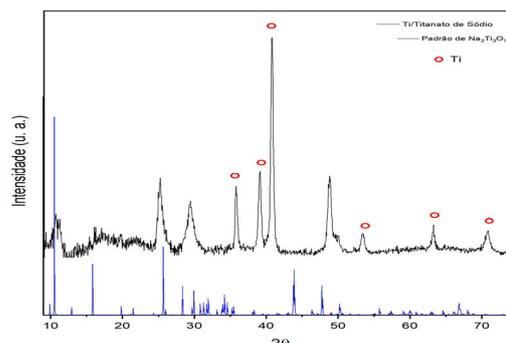


Figura 1 – DRX do titanato de sódio produzido pela condição 3M6h e seu respectivo padrão.

Imagens de HIM de topo mostraram que dependendo das condições de síntese diferentes morfologias de nanoestruturas são formadas. Dois exemplos são mostrados nas figuras 2A (T3M6H) e 2B (Ti1M10H). A primeira apresenta uma morfologia muito semelhante a um ninho formado por nanofitas, enquanto a segunda resultou em uma morfologia de nanofolhas, com aspecto semelhante a grama. Uma lamela de seção transversal é mostrada na figura 3, podendo-se observar que a camada formada após o tratamento hidrotérmico é composta por uma camada mais densa próxima ao substrato de Ti e uma camada porosa nanoestruturada. Esta característica esteve presente em todas as amostras estudadas. Ambas as camadas contêm Ti, O e Na. Outro aspecto observado nas imagens das seções transversais é a variação da microestrutura ao longo da direção de crescimento da camada. As nanoestruturas começam a crescer com pequenas dimensões em diâmetro que crescem ao longo da espessura da camada (Figura 3).

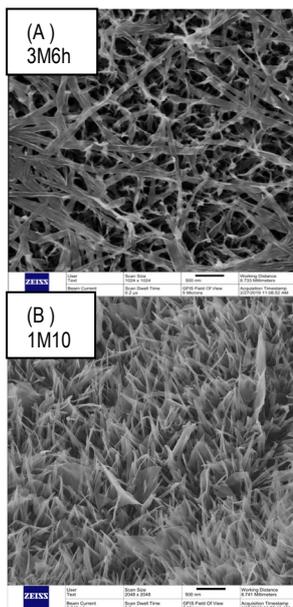


Figura 2 – Imagem de MEV da amostra Ti3M6h e Ti5M2h, respectivamente.

As espessuras das camadas porosas nanoestruturadas foram medidas e os resultados podem ser vistos na figura 4. Essas medidas serão utilizadas para a determinação de uma equação relacionando espessura da camada formada com condições de síntese.

Após 7 dias de imersão em SBF foi evidenciada a presença de hidroxiapatita nas amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico enquanto no Ti não tratado esta não foi detectada. A amostra que

apresentou os melhores resultados neste ensaio de bioatividade foi a 3M6H.

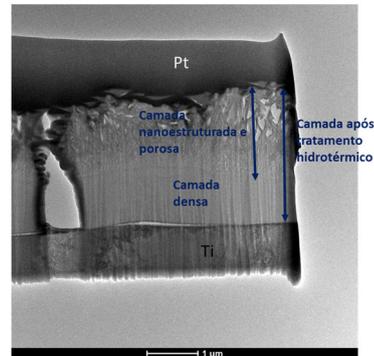


Figura 3 – Imagem de TEM da seção transversal da lamela da amostra Ti5M10h produzida por FIB.

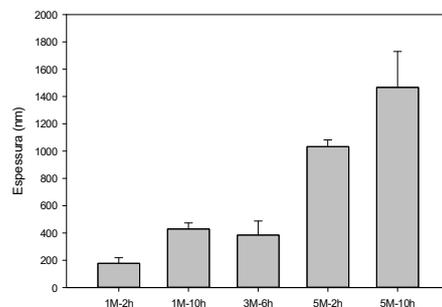


Figura 4 – Espessuras das camadas de titânio nanoestruturado medidas.

### Conclusões

A influência das condições de síntese de titanato de sódio sobre substrato de Ti foi estudada, e a variação do tempo de reação e concentração da solução afetaram não só a espessura da camada de titanato, mas também a morfologia e dimensões. As amostras produzidas apresentaram bioatividade sendo que a T3M6h a que apresentou os melhores resultados.

### Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa.

### Referências

- [1] H. Wang et al., Int. J. Nanomedicine, **10**, 3887 (2015).
- [2] T. Kusumoto et al., J. of Hard Tissue Biol., **26**, 355 (2017).
- [3] Y. Huang et al., Mater. Sci. and Engineering: C, **94**, 1 (2019).
- [4] T.Kokubo e H. Takadama, Biomaterials, **27**, 2907 (2006).
- [5] ABNT NBR ISO 2331 (2007).



**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Corrosão**

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

Emanuel Seixas Campos<sup>1\*</sup>, Gil Roberto Vieira Pinheiro<sup>1</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

Os arames de aço carbono utilizados no espaço anular de dutos flexíveis na indústria de óleo e gás podem apresentar defeitos quando em meio corrosivo. Esses defeitos podem resultar na ruptura dos arames, ou até mesmo dando origem a um processo de falha do equipamento. Assim, recomenda-se a utilização de uma técnica não intrusiva, tal qual a queda de potencial (*potential drop* - PD), para monitoramento, detecção e mensuração da geometria dos defeitos gerados. Para analisar a viabilidade da aplicação da técnica de PD nos arames de aço carbono, este trabalho comparou a queda de potencial com aplicação de corrente contínua em um defeito superficial de geometria retangular, utilizando modelagem por elementos finitos (FEM). A presença do defeito modificou os valores dos potenciais em relação a sua amostra padrão, indicando a efetividade da técnica de PD.

**Palavras-chave:** *Potential drop*, FEM, arames de aço, dutos flexíveis, defeitos superficiais.

### Introdução

O espaço anular de dutos flexíveis é fundamentalmente constituído por espaços vazios e arames de aço carbono helicoidalmente dispostos e altamente compactados, envoltos por materiais poliméricos. Isso gera uma baixa razão entre o volume livre (V) do componente e a superfície exposta de aço carbono (S). Quando em serviço, esse volume tende a ser preenchido por água condensada e gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub>) oriundos da permeação através da camada interna de polímero. Relata-se também a infiltração de água do mar com possível presença de O<sub>2</sub> caso haja um dano no polímero externo [1,2]. A combinação desses gases com a presença de um eletrólito torna o espaço anular corrosivo para os arames de aço carbono. Em presença de CO<sub>2</sub>, é possível a ocorrência do trincamento do tipo SCC [3]. Já em teores detectáveis de H<sub>2</sub>S, há uma forte tendência da formação das trincas do tipo SSCC e HIC [4,5]. Portanto, torna-se necessária a implantação de metodologias não intrusivas que auxiliem nos processos de monitoramento, detecção e mensuração dos possíveis defeitos, tornando a operação mais segura e rentável.

Para tanto, o presente estudo objetivou utilizar a técnica de PD na inspeção de defeitos superficiais simulados em arames de aço, semelhante aos mecanismos de deterioração encontrados em condições operacionais. Os resultados foram obtidos com modelagem por elementos finitos, e mostraram a viabilidade da técnica na detecção e

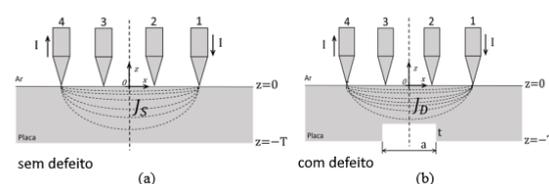
determinação da geometria de defeitos superficiais simulados.

### Materiais e métodos

A modelagem por elementos finitos foi executada no software COMSOL®, objetivando simular um teste do tipo DCPD (*direct current potential drop*) com aplicação de corrente contínua de 2A em um arame de aço carbono com defeito superficial de geometria retangular. Para isso, assumiu-se a utilização de duas seções de arames do aço carbono SAE 1060: um com defeito e outro sem (amostra padrão). Suas dimensões são apresentadas na Tabela 1. A Figura 1 mostra a representação do teste e as alterações na densidade de corrente, devido a presença de um defeito.

**Tabela 1** - Dimensões das amostras utilizadas na simulação por FEM, e as dimensões do defeito.

Arame	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Sem defeito	110	14	6
Com defeito	110	14	6
Defeito	10	2,6	1,3

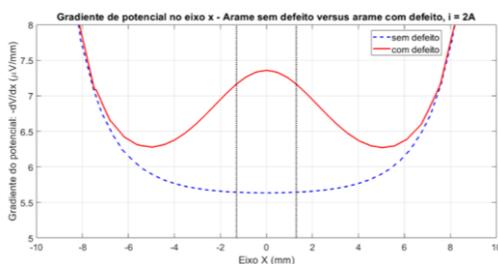


**Figura 1** - Representação do ensaio simulado de PD em ambos os arames. Adaptado de [6].

A injeção de corrente elétrica deu-se por dois eletrodos posicionados na superfície oposta ao defeito induzido, com o intuito de aferir o potencial elétrico em toda a superfície do arame na qual os eletrodos de injeção estavam posicionados. O procedimento na amostra sem defeito foi executado de forma semelhante. Por convenção, a posição (0,0,0) foi adotada como o centro do defeito e os eletrodos de injeção de corrente foram posicionados em  $x_1 = (-12,0,0)$  e  $x_2 = (12,0,0)$ , medidos em milímetros. Com os potenciais elétricos medidos foi possível calcular os valores do gradiente de potencial e módulo do isogradiante.

## Resultados e discussão

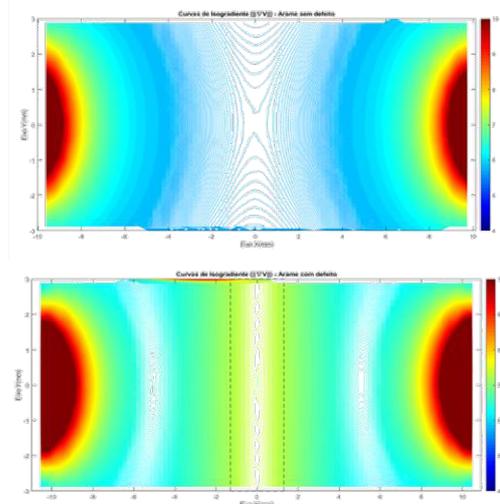
Para efeito comparativo, a Figura 2 mostra o gradiente do potencial na linha dos eletrodos de injeção de corrente do arame padrão e do arame com defeito (eixo x). No gráfico, as linhas pontilhadas verticais apontam as delimitações laterais do defeito. Ao analisar a curva de gradiente do potencial em x, o arame com defeito apresentou pontos de inflexão, o que não foi observado na curva do arame sem defeito. A explicação para essa resposta é que a presença do defeito diminui a seção transversal reta do arame e essa redução promove o aumento da densidade de corrente no entorno do defeito, o que ocasiona o aumento do módulo do gradiente de potencial, que é proporcional a densidade de corrente. Outra observação é que o ponto máximo da curva do gradiente do arame com defeito coincide com o ponto central do defeito ( $x = 0$  mm).



**Figura 2** – Curvas de gradiente de potencial dos arames sem e com defeito obtidos por simulação por FEM.

Os gráficos das Figuras 3 (a) e (b) mostram as curvas de isogradiante de potencial dos arames com e sem defeito. As imagens evidenciam a distribuição desses ao longo de uma área próximo aos eletrodos de injeção de corrente em ambas as amostras. Em cada um dos gráficos, é possível observar valores de gradiente elevados nas extremidades (em  $x = \pm 10$  mm) próximas às regiões dos eletrodos de injeção de corrente, onde apresenta uma elevada

densidade de corrente e, por consequência, um elevado gradiente de potencial. Observa-se também na Figura 3 (a), uma elevação nos valores do isogradiante nas bordas do defeito em comparação com as regiões adjacentes. Esse comportamento ajuda na detecção do defeito e colabora na determinação da sua localização e geometria. O aumento do módulo do gradiente nas proximidades do defeito está fisicamente ligado ao aumento da densidade de corrente em sua vizinhança, o que resulta no aumento do módulo do gradiente de potencial.



**Figura 3** - Módulo do isogradiante de potencial superficial no arame (a) sem defeito; (b) com defeito; obtidos por simulação por FEM.

## Conclusões

Os resultados obtidos por simulação por FEM indicam a viabilidade da técnica de *potential drop* na detecção de defeitos superficiais, bem como na determinação de suas posições e geometrias. Porém, essas respostas preliminares precisam ser confrontadas com testes laboratoriais para a confirmação/validação da utilização desta técnica em defeitos de arames de aço.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, Petrobras e BG/Shell, pelo apoio.

## Referências

- [1] A. Rubin et al., in *Nace*, (2012).
- [2] N. Désamais et al., Proc. Int. Offshore Polar Eng. Conf., 1033 (2007).
- [3] T. Campos et al., *NACE*, (2019).
- [4] Z. Liu et al., *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 974 (2018).
- [5] A. A. Saleh et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 12424 (2016).
- [6] G. R. V Pinheiro et al., in *SBAI*, (2019).

## Influence of temperature on the corrosion of tensile armour wires of flexible pipes at high CO<sub>2</sub> pressures

Pedro Netto da Silva<sup>1\*</sup>, Gaute Svenningsen<sup>2</sup>, Arne Dugstad<sup>2</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

\*pedronetto@metalmat.ufrj.br, doutorando

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

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

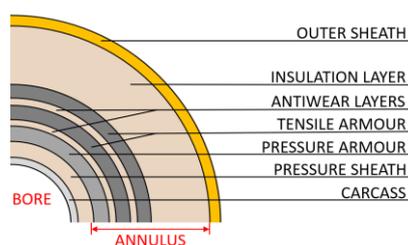
### Abstract

During operation, the high strength wires used in the tensile armour of gas injection flexible pipes might be exposed to deaerated seawater at high CO<sub>2</sub> pressures and different temperatures. In this work, corrosion experiments were carried out with tensile wire specimens exposed to different test conditions simulating the confined annulus environment of a gas injection pipe. The influence of temperature on corrosion rate and morphology of these wires at high CO<sub>2</sub> pressures was investigated.

**Keywords:** corrosion, carbon steel, carbon dioxide, iron carbonate, flexible pipe

### Introduction

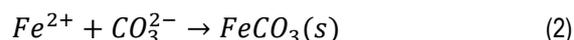
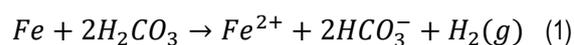
Unbonded flexible pipes used for gas injection in offshore oil and gas production systems consist of concentric polymer and metallic layers. The tensile armour is typically constructed of high strength steel wires and corresponds to the outermost metallic layers in the cross-section of the pipe. The annulus, or annulus space, is the region in the cross-section which is delimited by outer and pressure sheaths (Figure 1), and it contains tensile and pressure armours.



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

The annulus can be flooded with seawater due to damages to the outer sheath. When carbon dioxide permeates from the bore through inner polymer layers and arrives at the annulus, it dissolves into water and forms carbonic acid, generating an environment which is corrosive to the steel wires. Corrosion proceeds according to Equation 1 but in the confined annulus environment, because of the low ratio of free volume to steel surface area, the accumulation of corrosion products is fast, and supersaturation is quickly achieved. In the absence of oxygen, iron carbonate (siderite) precipitates (Equation 2) and forms a film on the steel surface. Depending on the conditions in which this film is

formed, it will give a varying degree of corrosion protection.



Studies have shown that, at temperatures ranging from 25 to 60°C and low CO<sub>2</sub> pressures, protective iron carbonate films can easily form on carbon steels in simulated annulus environments [1–3], and it was observed that, for the same CO<sub>2</sub> partial pressure, protective iron carbonate films were formed faster at 60°C than at 25°C [1,2]. Gas injection flexible pipes, however, experience a much higher CO<sub>2</sub> pressure in the annulus during operation, but little is known about the corrosion behaviour of typical tensile wires under these conditions. In this work, corrosion experiments were carried out in test conditions simulating the annulus environments of a gas injection flexible pipe to verify whether protective iron carbonate films can also be formed.

### Materials and methods

The material used for the mass loss experiments was a high strength tensile wire steel containing 0.7 wt% C and 0.8 wt% Mn. Triplicate specimens were used in each experiment. The test conditions are given in Table 1.

After testing, the morphology of the corrosion products was analysed by scanning electron microscopy (SEM). Corrosion products were then scraped off from the specimens and crushed into fine powder to be characterised by X-ray diffraction (XRD). Mass loss measurements were used for average corrosion rate calculations, and the surface

of the specimens after removal of corrosion products was analysed by SEM.

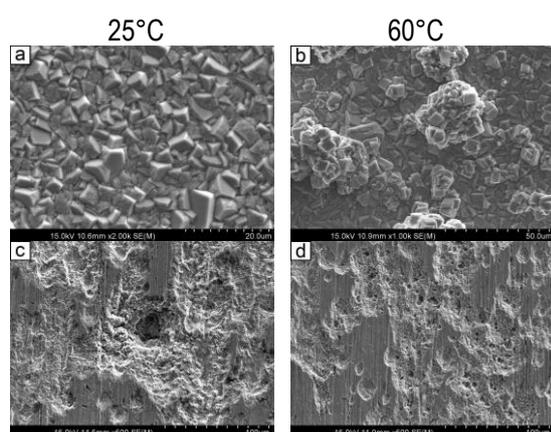
**Table 1** - Test conditions for the corrosion experiments.

Test	Test solution	CO <sub>2</sub> [bar]	T [°C]	Duration [h]
A	Seawater* initially w/ ~2000 ppm Fe <sup>2+</sup>	50	25	2687
B	Seawater* initially w/ ~2000 ppm Fe <sup>2+</sup>	50	60	2683

\*Modified ASTM D1141, without KBr and NaF

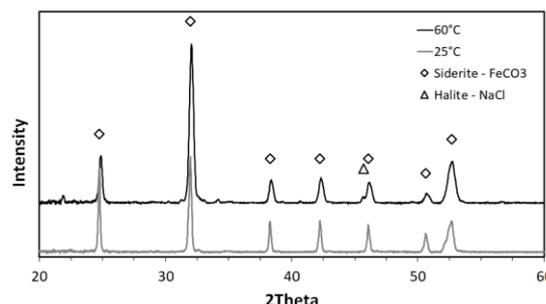
### Results and discussion

A smooth corrosion product film was observed on the specimens tested at 25°C. However, relatively large craters and some cracks were observed in different locations of the film. At 60°C, the corrosion product film formed on the specimens seemed thicker and less faulty, consisting of an underlayer covered with clusters of products. SEM analysis of the film formed at 25°C showed that it consisted mostly of cubic crystallites (Figure 2-a), morphology typical of siderite [1–4], while the film formed at 60°C consisted of clusters of crystallites with different morphologies sticking out from a well-packed layer of cubic crystallites (Figure 2-b) somewhat larger than those formed at 25°C, suggesting that at 60°C precipitation of corrosion products had occurred more massively.



**Figure 2** - SEM analysis of corrosion product films on tested specimens (a, b), and corroded surface of specimens after film removal (c, d).

XRD analysis revealed that the films formed at 25 and 60°C consisted mostly of siderite, but sodium chloride peaks were also identified in the films formed at 60°C (Figure 3). The peaks for siderite formed at 60°C were wider than those for siderite formed at 25°C, possibly indicating smaller and/or faultier crystallites, because of the faster precipitation of corrosion products at this temperature.



**Figure 3** - XRD analysis of corrosion product films formed on specimens during immersion.

The mass loss corrosion rates were:  $0.078 \pm 0.005$  mm/y (25°C) and  $0.017 \pm 0.003$  mm/y (60°C). SEM analysis of the corroded surface of the specimens tested at 25°C revealed that portions of the steel surface were protected by the iron carbonate film, while signs of uniform corrosion and several large pits were observed where the film had been faulty (Figure 2-c). Many pits were also observed on specimens tested at 60°C but they were shallower, and greater in number (Figure 2-d). Most of the surface of specimens tested at 60°C showed signs of localised corrosion, suggesting that even though iron carbonate films tend to form faster at this temperature, they may be less compact and do not protect the steel surface completely.

### Conclusions

The corrosion rate of the wire in iron carbonate supersaturated artificial seawater at 50 bar CO<sub>2</sub> was higher at 25°C than at 60°C. The film formed at 25°C seemed less protective and localised corrosion occurred. The film formed at 60°C, seemed more protective, but did not prevent localised corrosion from occurring.

### Acknowledgement

The authors would like to acknowledge Shell Brazil for the financial support, and Institute for Energy Technology (IFE), Norway, for providing laboratory facilities and technical support for this work.

### References

- [1] A. Dugstad et al., in *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, NACE International (2015), p. 1–11.
- [2] A. Dugstad et al., in *SPE Int. Oilf. Corros. Conf. Exhib.*, Society of Petroleum Engineers (2018), p. 1–16.
- [3] M. Rogowska et al., *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **51**, 25 (2016).
- [4] N. R. Rosli et al., in *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, NACE International (2014), p. 1–16.

## Estudo SERS, eletroquímico e gravimétrico do efeito de inibição de corrosão do Cobre por Guanina em meio ácido contendo Cl<sup>-</sup>

Elaine Felix da Silva<sup>1\*</sup>, Julio da Silva Wysard<sup>1</sup>, Merlin Cristina Elaine Bandeira<sup>1</sup>, Oscar Rosa Mattos<sup>1</sup>

\*[elainefelix@metalmat.ufrj.br](mailto:elainefelix@metalmat.ufrj.br), bolsista de pós-doutorado do CNPq

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), Av. Pedro Calmon, s/n, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A adsorção da Guanina em cobre e sua ação como inibidor de corrosão em HCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> (pH = 2,0) foi caracterizada através de experimentos SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), eletroquímicos e gravimétricos, em função da concentração do inibidor, do potencial aplicado, da temperatura e do tempo de imersão. Verificou-se que a Guanina é capaz de inibir a corrosão do cobre no meio testado e que sua eficiência aumenta com a concentração da purina em solução e com o tempo de imersão, uma vez que esta forma um filme passivante na superfície de cobre. Ensaios de impedância eletroquímica e de perda de massa mostraram que a Guanina tem eficiência inibitória de ~86%. Resultados espectroscópicos demonstram a adsorção da Guanina neutra, mesmo em pH ácido, seguida de formação do filme passivante em t > 4 h de imersão.

**Palavras-chave:** Cobre, HCl, Corrosão, Guanina, SERS.

### Introdução

O uso tão difundido de Cu e suas ligas em sistemas de distribuição de água, em trocadores de calor e em componentes eletrônicos estimula a procura de inibidores de corrosão eficientes e ecologicamente viáveis. Purinas tem mostrado resultados promissores na inibição da corrosão de Cu e aço [1-2]. Escolheu-se então a Guanina por ser uma das bases nitrogenadas dos ácidos nucleicos e por ser biodegradável e de baixa toxicidade [1]. De fato, a Guanina apresentou eficiência inibitória (EI) de 92% para o cobre em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1], porém nenhuma investigação em presença de ions Cl<sup>-</sup> foi encontrada. Da mesma forma, a interface Cu/Guanina/Cl<sup>-</sup> também não foi investigada pela técnica SERS. Como o mecanismo de corrosão do cobre em meio de Cl<sup>-</sup> é diferente daquele em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e como não há informação microscópica acerca da interação de Guanina com a superfície de cobre “*in situ*”, optou-se por investigar o sistema Cu/Guanina/HCl, comparando os resultados com aqueles obtidos recentemente em nosso grupo para o Imidazol e o 4-metilimidazol [3-4].

### Materiais e métodos

Para os experimentos eletroquímicos e de perda de massa, soluções de HCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> contendo ou não Guanina nas concentrações de 0.0001, 0.0005 ou 0.001 mol.dm<sup>-3</sup> foram preparadas. O pH de todas as soluções foi ajustado para 2,0 com HCl e NaOH. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em célula de três eletrodos, com um eletrodo de disco rotatório (EDR) de Cu como

eletrodo de trabalho, uma tela de Pt e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. A rotação de 1000 rpm foi mantida durante os experimentos. Ensaios de perda de massa foram realizados com CPs de Cu de 14–15 cm<sup>2</sup> de área, imersos nas soluções de HCl ou de Guanina, em T = 298, 313 ou 333 K por 90, 62 ou 41 h, respectivamente.

Espectros SERS da solução 0.001 mol.dm<sup>-3</sup> em Guanina foram adquiridos com o laser de 785 nm, potência de 25 mW e objetiva de 20x (*long working distance*). O tempo de aquisição foi ajustado para 10 s e 3 coadições foram realizadas. Investigou-se a adsorção da Guanina em diferentes tempos de imersão, no potencial de circuito aberto (OCP) e em diferentes potenciais, no intervalo de -1.0 a +0.4V.

### Resultados e discussão

Curvas de polarização obtidas para o eletrodo de Cu após 2 h de imersão, em presença de HCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> e de Guanina em diferentes concentrações, podem ser vistas na Fig. 1. Pode-se observar que na ausência do inibidor, a densidade de corrente aumenta com o potencial, até a formação de um pico largo, em E = 0,025V, que caracteriza a formação do CuCl. Em seguida, há um aumento de corrente devido à dissolução parcial do CuCl sob a forma de CuCl<sub>2</sub>. Quando a Guanina é adicionada ao meio em sua menor concentração, obtém-se uma curva muito semelhante à do branco, porém com menor corrente de corrosão. Quando a concentração de Guanina é aumentada para 0,0005 e para 0,001 mol.dm<sup>-3</sup>, surge um pico de em E = -0.05 V, que é seguido de

um platô de corrente, indicando que ocorre a formação de um composto protetor na superfície do cobre. Ensaios de perda de massa (Tabela 1) revelam que a concentração ótima de Guanina é 0,001 mol.dm<sup>-3</sup>, onde uma EI de 86% é alcançada. Tal resultado foi confirmado por impedância eletroquímica onde EI de 94% foi encontrada pelos valores de R<sub>p</sub>. O aumento de temperatura mostrou que a proteção da Guanina se mantém, com EI de 92 e 91%, em 313 e 333 K, respectivamente. Após todos os experimentos, os CPs de Cu imersos em Guanina ficaram recobertos com um filme branco, que se mostrou aderente quando formado na solução mais concentrada. A formação de um complexo branco de Cu(I) com Guanina foi observada por Shiraishi e Takahashi em E≈0 V [5].

Espectros SERS da Guanina adsorvida em eletrodo de cobre no meio estudado foram adquiridos em diferentes tempos de imersão em E = -106 mV (OCP). Os espectros são semelhantes ao da Guanina neutra, presente no reagente sólido e adsorvida em Ag, em pH = 5,0 [6]. Desta forma, atribuiu-se os espectros a adsorção da forma neutra de Guanina. A banda intensa em 298 cm<sup>-1</sup> pertence ao ν<sub>CuCl</sub> [3,4]. A redução concomitante de intensidade das bandas de Guanina e de CuCl não está associada a dessorção destas espécies, mas à formação do filme passivante, que é visível após 4 h de imersão. Tal comportamento é completamente diferente daquele encontrado para o Imid e 4-Melmid, os quais adsorvem no eletrodo de cobre apenas em polarização catódica [3,4].

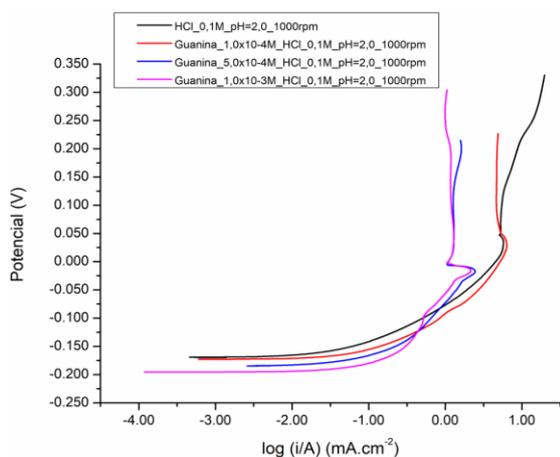


Figura 1 – Curvas de polarização do eletrodo de Cu em HCl ou Guanina, em diferentes concentrações.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de perda de massa.

Solução [mol.dm <sup>-3</sup> ]	Taxa de Corrosão Média [mm/ano]	EI [%]
HCl 0,1	1,5396 ± 0,1502	-
Guanina 0.0001	1,3071 ± 0,0832	15
Guanina 0.0005	0,6277 ± 0,1077	59
Guanina 0.001	0,2130 ± 0,4167	86

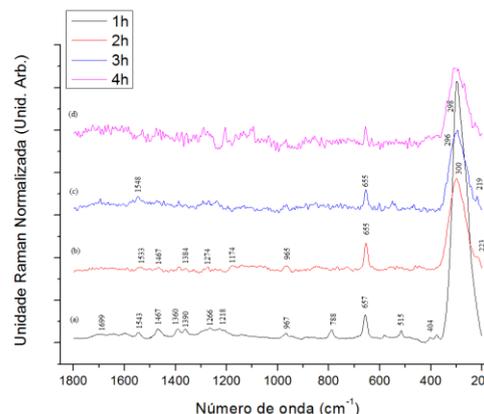


Figura 2 – SERS de Guanina 0.001 mol.dm<sup>-3</sup> em função do tempo (t).

**Conclusões**

A Guanina é um inibidor de corrosão eficiente para o cobre em HCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> e sua EI aumenta com a concentração do inibidor e com o tempo de imersão. Tal aumento de proteção está associado à formação de um filme passivante de Cu(I) com Guanina, cuja estrutura ainda não foi caracterizada. Os espectros SERS demonstram que a Guanina adsorve em sua forma neutra no eletrodo de cobre e que, conforme o tempo de imersão aumenta, forma-se o filme passivante.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES

**Referências**

[1] T. Yamada et al., Surf. Sci., **561**, 233 (2004)  
 [2] M. Furukawa et al., Surf. Sci., **601**, 5433 (2007)  
 [3] E. F. Silva et al., J. Electrochem. Soc., **165**, C375 (2018)  
 [4] E. F. Silva et al., J. Raman Spectrosc., **50**, 1438 (2019)  
 [5] H. Shiraishi, R. Takahashi, Biochem. Bioenerg., **31**, 203 (1993)  
 [6] B. Giese, D. McNaughton, Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 5161 (2002).

## Mecanismo de fragilização em aços da classe API 5L em ambiente salino saturado com CO<sub>2</sub>

Mariana Anastácia de O. Schwarc<sup>1\*</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

O presente trabalho analisa a fragilização por hidrogênio (FH) em aços ferríticos-perlíticos (X65) e ferríticos-bainíticos (X80) da classe API 5L, em ambiente de NaCl 3,5% saturado por CO<sub>2</sub>. Considera que os aços da classe API 5L, independente da classificação microestrutural e resistência mecânica, apresentam FH em meio de CO<sub>2</sub> puro, devendo ser levada em consideração na seleção de materiais.

**Palavras-chave:** Fragilização por Hidrogênio, aços da classe API 5L, ambiente salino saturado por CO<sub>2</sub>.

### Introdução

O mecanismo de corrosão em ambientes salinos saturados por CO<sub>2</sub> é de amplo conhecimento da comunidade científica no que diz respeito a corrosão uniforme e localizada, assim como o processo de formação de filme de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>). No entanto a FH dos aços da classe API em ambiente de CO<sub>2</sub> puro somente foi evidenciado recentemente para aços ferríticos-perlíticos [1].

A FH influencia as propriedades mecânicas dos materiais e depende de diferentes fatores como: a microestrutura, a fonte de hidrogênio, a distribuição e concentração de hidrogênio e a taxa de carregamento aplicada [2].

### Materiais e métodos

Nesse trabalho, os materiais selecionados foram o aço X65 e X80. As amostras foram caracterizadas qualitativamente por microscopia ótica (MO) utilizando o reagente Nital 2%.

Ensaio de permeação de hidrogênio e BTD foram realizados em temperatura ambiente e pressão atmosférica utilizando solução de NaCl 3,5% saturada com CO<sub>2</sub>.

A suscetibilidade à fragilização por hidrogênio foi definida pela relação de redução de área (RRA), calculada de acordo com a norma ASTM G129. As imagens de fractografia da região da borda e do centro das amostras foram realizadas permitindo a quantificação da fração de *dimples* (ID), cujo valor é obtido dividindo o valor do % de *dimples* encontrado para as amostras ensaiadas em solução pelo valor do % de *dimples* encontrados para as amostras ensaiadas ao ar.

Os parâmetros de permeação de hidrogênio foram calculados conforme (ASTM G148-97,2011).

### Resultados e discussão

A análise qualitativa das Figuras 1 e 2 obtidas por MO permitiram observar que o aço API 5L X65 e API 5L X80 apresentam características microestruturais distintas, tanto em termos de fase quanto tamanho médio de grãos, confirmando assim que o X65 apresenta microestrutura ferrítica-perlítica, enquanto o X80 apresenta microestrutura ferrítica-bainítica.

De acordo com a norma API 5L, o limite de escoamento mínimo para o aço de grau X65 é de 450MPa (65300Psi) e para o aço de grau X80 é de 555MPa (80500Psi).

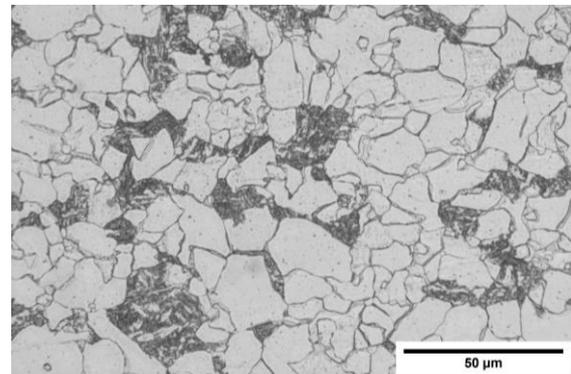


Figura 1 –MO do aço API 5L X65. Nital 2%.

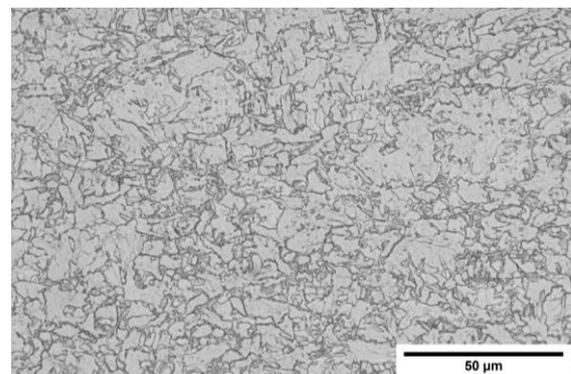


Figura 2 – MO do aço API 5L X80. Nital 2%.

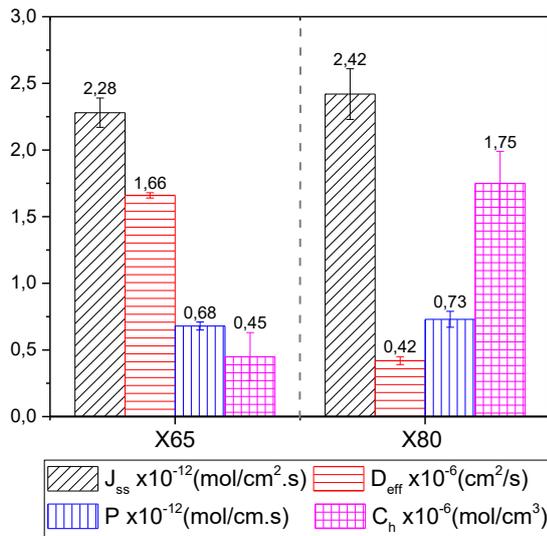


Figura 3 – Parâmetros de permeação de hidrogênio. Dados do aço X65 adaptado de [1].

A densidade de corrente obtida para o X65 foi de  $0,22 \pm 0,01 \mu\text{A}$  enquanto para o X80 foi de  $0,23 \pm 0,02 \mu\text{A}$ . A Figura 3 permite observar que, apesar do fluxo de hidrogênio ( $J_{ss}$ ) e permeabilidade ( $P$ ) serem semelhantes para ambos os materiais, observa-se que o X65 apresenta maior difusividade efetiva ( $D_{eff}$ ) e menor concentração de hidrogênio adsorvido ( $C_h$ ) que o X80, fatores estes relacionados as diferenças microestruturais entre ambos os materiais. A microestrutura ferrítica-bainítica, referente ao X80, apresenta sítios de aprisionamento mais efetivos que reduzem a difusão de hidrogênio.

A profundidade de penetração do hidrogênio foi calculada utilizando os dados de  $D_{eff}$  e o tempo até a ruptura em ensaio de BTB, o valor de 1,30mm foi obtido para o X65 e de 0,64mm para o X80. Sabendo que o raio dos corpos de prova de BTB foi de 1,90mm, é possível afirmar que o hidrogênio não permeou toda a extensão dos materiais durante ensaio de BTB.

Os resultados dos ensaios de BTB, permitiram observar que ambos os materiais apresentam uma suscetibilidade a FH, conforme tabela 1 e figura 4.

Tabela 1 – Tensão limite de escoamento proporcional. Valores do X65 adaptado de [1].

Material	Meio	Tensão limite de escoamento proporcional [MPa]
X65	Ar	536,00±15,22
	Solução	401,00±17,00
X80	Ar	587,86±2,08
	Solução	607,81±5,51

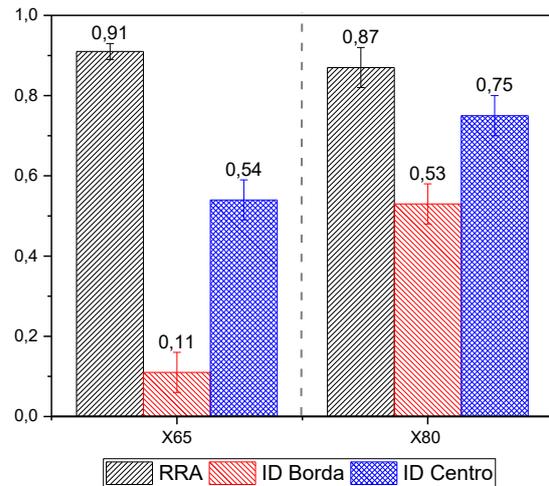


Figura 4 – Valores de RRA e ID. Dados de RRA do aço X65 adaptados do de [1].

Apesar dos valores de RRA serem similares e indicarem uma FH sutil, a análise da curva tensão deformação permitiu observar que a tensão limite de escoamento proporcional reduz para o X65 e aumenta para o X80, evidenciando o processo de FH. Adicionalmente, os valores de ID e profundidade de penetração de hidrogênio durante ensaio de BTB, permitem observar que, apesar dos valores de RRA serem similares o mecanismo de FH é mais severo para o X65. Visto que a região encharcada por hidrogênio durante ensaio de BTB foi a borda e o X65 apresentou, nesta região, menores valores de ID.

Conclusões

A FH está presente mesmo em ambientes de CO<sub>2</sub> puro para aços ferríticos-perlíticos e ferríticos-bainíticos, devendo ser levada em consideração na seleção de materiais.

O X65 se mostrou mais susceptível a FH do que o X80, isso em função das suas características microestruturais.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da CAPES.

Referências

[1] S. Silva et al., Eng. Fail. Anal. **99**, 273 (2019).  
 [2] M. B. Djukic et al., Eng. Fract. Mech. **216**, 1 (2019).

## Quantificando o efeito do consumo de H<sub>2</sub>S na região anular de tubos flexíveis

Thiago Bevilacqua Gutierrez<sup>1\*</sup>, Merlin Cristina Elaine Bandeira<sup>1</sup>, Rogaciano Moreira<sup>1</sup>,  
Fabrício Santos<sup>2</sup> e Oscar Rosa Mattos<sup>1</sup>

\*thiagogutierrez@poli.ufrj.br, bolsista de IC [Coppetec/Cenpes]

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-DMM-COPPE-UFRJ, Av. Pedro Calmon s/n, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, Av. Horácio Macedo 950, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Para garantir operações seguras de dutos flexíveis em instalações offshore sem superestimar a corrosividade do meio é necessário considerar a permeabilidade dos gases transportados no *bore* até a região anular. O fluxo considera o volume de H<sub>2</sub>S por minuto pela área superficial do tubo (mL/min/cm<sup>2</sup>). As condições de confinamento no anular modificam o pH concentração efetiva de H<sub>2</sub>S. Portanto, o objetivo do presente estudo é compreender a variação da concentração efetiva de H<sub>2</sub>S na região anular, baseado na variação dos parâmetros de pressão parcial de H<sub>2</sub>S no fluido de produção e o fluxo com que permeia a barreira de vedação. Para vazão de H<sub>2</sub>S de 4 mL/min o consumo deste gás foi superior a 96% em todas as pressões parciais estudadas.

**Palavras-chave:** tubo flexível, região anular, consumo de H<sub>2</sub>S

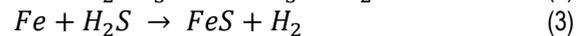
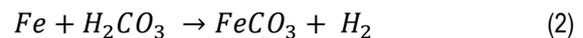
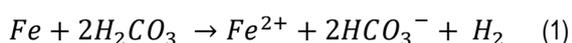
### Introdução

Os tubos flexíveis são formados por múltiplas camadas metálicas e não metálicas, cada uma com função própria, resultando em uma estrutura que associa flexibilidade com resistências mecânicas e químicas. Mesmo assim, o principal risco de falhas em linhas flexíveis são os processos corrosivos. [1]



Figura 1 – Camadas de um tubo flexível.

Cada poço de exploração terá gases corrosivos (principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) em alguma quantidade, sendo transportados juntos no fluido de produção, e assim permeiam a camada 2, seladora, e causam corrosão da região anular, compreendida entre as camadas 2 e 5. As principais reações que ocorrem no anular estão representadas nas equações (1, 2 e 3). Sendo a equação (3) é a responsável pelo consumo de H<sub>2</sub>S.



Entretanto, visando definir ligas metálicas suficientemente seguras e de menor custo para as camadas 3 e 4, a avaliação da concentração efetiva de H<sub>2</sub>S na região anular é essencial.

Neste contexto, os objetivos deste trabalho são:

- Comparar dados simulados em software com dados experimentais de saturação de H<sub>2</sub>S em água;
- Avaliar o consumo de H<sub>2</sub>S em condição de confinamento para diferentes fluxos e pressões parciais de H<sub>2</sub>S.

### Materiais e métodos

Todas as condições experimentais foram simuladas utilizando software OLI versão 9.6 para os ambientes sem confinamento. Os experimentos foram realizados em célula hermética a pressão e temperatura ambiente. Conforme ilustra a figura 2. Foi utilizado 160 mL de solução NaCl 3,5% desaerado contendo 23 sessões de armadura de tração (250 cm<sup>2</sup> de área superficial), resultando em confinamento de 0,6 mL/cm<sup>2</sup>. Também foram realizados testes sem confinamento. Na célula estão inseridos os seguintes sensores: H<sub>2</sub>S, pH e temperatura. As leituras foram realizadas a cada 30s. A faixa de medição dos sensores de H<sub>2</sub>S tem máximos de 3, 10 e 50 ppm. Ensaios exploratórios foram necessários para decidir qual o sensor adequado para as diferentes condições de teste. Foram utilizadas 3 misturas gasosas: 1% (10 mbara), 0,5% (5 mbara) e 0,1% (1mbara) H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. O controle do fluxo de entrada da mistura gasosa na

célula contendo NaCl desaerado e arames foi controlado por fluxímetros. Foram estudados fluxos de 4 mL/min e 40 mL/min. O tempo dos ensaios não foi pré-definido, apenas estimado, sendo interrompidos depois de apresentarem alguma tendência de estabilização.



Figura 2 – Configuração experimental.

## Resultados e discussão

Observando a Tabela 1 percebemos que os dados obtidos por simulação representam razoavelmente bem os resultados experimentais para o caso sem confinamento.

Tabela 1 – Saturação de H<sub>2</sub>S sem confinamento.

Pressão parcial H <sub>2</sub> S	Fluxo (ml/min)	Saturação H <sub>2</sub> S experimental	Saturação H <sub>2</sub> S simulação
10 mbara	40	36,3 ppm	32,8 ppm
10 mbara	4	28,6 ppm	24,3 ppm
5 mbara	4	17 ppm	12,0 ppm
1 mbara	40	2 ppm	2,8 ppm
1 mbara	4	1,4 ppm	2,6 ppm

Tabela 2 – Concentração de H<sub>2</sub>S com confinamento.

Pressão parcial H <sub>2</sub> S	Fluxo (mL/min)	Fluxo de H <sub>2</sub> S (mL/min/cm <sup>2</sup> )	Concentração H <sub>2</sub> S
10 mbara	40	1,67 x 10 <sup>-3</sup>	31 ppm
10 mbara	4	1,45 x 10 <sup>-4</sup>	0,9 ppm
5 mbara	4	8,26 x 10 <sup>-5</sup>	0,3 ppm
1 mbara	40	1,6 x 10 <sup>-4</sup>	1,1 ppm
1 mbara	4	1,62 x 10 <sup>-5</sup>	0,07 ppm

Comparando os resultados sem confinamento (Tabela 1) e com confinamento (Tabela 2), conseguimos quantificar o efeito de consumo de

H<sub>2</sub>S. Para fluxo de mistura de 40 mL/min o consumo de H<sub>2</sub>S dissolvido foi pequeno ou inexistente. Contudo um consumo altíssimo para fluxo de mistura de 4 mL/min foi observado, visto que dos 28,6 ppm de H<sub>2</sub>S dissolvido no teste sem confinamento, com confinamento obteve-se 0,9 ppm para 10 mbar de pressão parcial de H<sub>2</sub>S. Enquanto em 1 mbar H<sub>2</sub>S, para fluxo de 40 mL/min houve queda de 50% na concentração do gás dissolvido, e para fluxo de 4 mL/min, o consumo de H<sub>2</sub>S com confinamento foi de 95%. Em medidas de escala real para avaliar a permeabilidade dos gases do bore (Camada 1 observada na Figura 1) até a camada 5, foram registrados fluxos de 4-10 mL/min [2]. Sendo assim, os ensaios a 4 mL/min ilustram o consumo de H<sub>2</sub>S em diferentes pressões parciais.

De maneira geral, os resultados obtidos até o momento indicam de que o consumo de H<sub>2</sub>S é muito maior em fluxos baixos (4 mL/min) do que em fluxos altos (40 mL/min). As reações de corrosão consomem cerca de 95% do H<sub>2</sub>S em solução em fluxos baixos. Os dados ainda são insuficientes para associar consumo de H<sub>2</sub>S x HIC (Trincamento Induzido pelo Hidrogênio) para uma determinada pressão parcial. Tais avaliações estão em andamento.

## Conclusões

Os resultados até então indicam que a pressão parcial e o fluxo de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> são os parâmetros a se observar na tentativa de prever a corrosividade da região anular. As simulações foram eficientes para prever a concentração de H<sub>2</sub>S dissolvido apenas em condições sem confinamento. Os dados deste estudo são importantes para conhecimento da agressividade da região anular para os materiais usados como armadura de tração, visto que os modelos existentes não são capazes de simular ambientes com alto confinamento.

## Referências

- [1] OCDK, *Offshore Book: An Introduction to the Offshore Industry*, 1 ed., Offshore Center Danmark, Esbjerg (2010).
- [2] S. Last et al., in *Proc. Annu. Offshore Technol. Conf.*, Curran Associates, Inc., Red Hook (2002), p. 619–28.

## Corrosion of carbon steel wires in the annulus of flexible pipes – A review

Tatiane Seixas Campos<sup>1\*</sup>, Emanuel Seixas Campos<sup>1</sup>, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes<sup>1</sup>

\*tcampos@metalmat.ufrj.br

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

### Abstract

Corrosion of carbon steel wires may occur in the annulus of flexible pipelines used as risers and flowlines at offshore oil field when it contains water. Due to low water volume compared to the large steel surface in annulus, rapid corrosion product accumulation is expected even at low corrosion rate of the wires. The morphology and protectiveness of the film on the carbon steel wires is dependent on operational history. Discontinuities in film formation may lead to localized corrosion due to the development of galvanic cells between the filmed area (cathode) and the bare steel (anode). Localized corrosion may be a site for crack initiation and propagation, driving the equipment to failure. Hence, this study focuses on to identify the most likely corrosion morphology of carbon steel wires to be expected in the annulus based on gas content (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub>), temperature and salinity.

**Key words:** annulus environment, flexible pipes, corrosion morphology, film formation, failure mechanisms.

### Introduction

Corrosive environment may occur in the annulus of flexible pipes used as risers and flowlines at offshore oilfields, which may cause integrity issues, as localized attack, cracks and failures. The annulus is referred to be a confined space between the inner and the outer polymer sheaths of flexible pipes, that presents low ratio of free volume (V) to surface area (S) (<0.01 cm<sup>3</sup>mL<sup>-1</sup>) [1]. It consists of a composite structure of carbon steel wires to provide structural strength for transportation of fluids in the bore wrapped by polymer sheaths to prevent friction and water ingress. However, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and water may build up in the annulus as a result of permeation from the bore through the inner polymer sheath. Seawater and oxygen inlet may also occur due to the damage of the outer polymer sheath or imprecise sealing. The geometry of the annulus allows a rapid supersaturation of corrosion products, which leads to a film formation. Temperature and gas content may influence on the amount, distribution and protectiveness of the film on the steel surface.

The integrity of the armors is a matter of paramount importance once the armor failures are typically associated with economic losses and environmental injuries. Thus, understanding of damage events and failure causes on armor wires of flexible pipes are relevant to guarantee safety margins of integrity management and lifetime assessment.

### The background

#### *CO<sub>2</sub> corrosion and protective film formation*

A recurring reason of individual or multiple-wire rupture of armor layers is related to CO<sub>2</sub> corrosion processes. The corrosion mechanisms of dissolved CO<sub>2</sub> on carbon steels is extensively associated with

the formation of carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in solution and the anodic dissociation of iron [2]. Although weak, the corrosive acid increases the cathodic reaction kinetics by the dissociation chain of the carbonic species, such as bicarbonate ions (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and carbonate ions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). CO<sub>2</sub> corrosion produces hydrogen and may buildup solid corrosion products, as siderite (FeCO<sub>3</sub>) (Eq. 1), that precipitates as a film on steel surface if the activities of Fe<sup>2+</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> exceed the solubility product (K<sub>sp</sub>) (Eq. 2) [3].

Siderite precipitation are often considered as the main parameter to reduce CO<sub>2</sub> corrosion kinetics in carbon steel. When dense and uniform, the siderite acts as a diffusion barrier for the corrosive active species in the solution, leading to a decrease in the corrosion rate of the steel. Its nucleation and growth are controlled by the saturation ratio (SR<sub>siderite</sub>), parameter that, when higher than 1 (SR<sub>siderite</sub>>1), indicates that siderite precipitation is thermodynamically possible. SR<sub>siderite</sub> is a function of Fe<sup>2+</sup> and carbonate ions activities and K<sub>sp</sub> (Eq. 3) [4].



$$K_{sp} = a_{\text{Fe}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2)$$

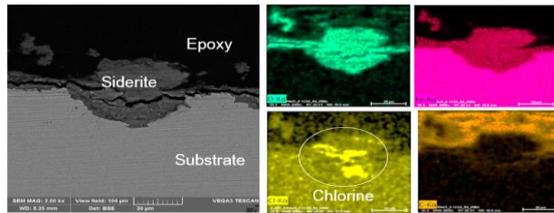
$$\text{SR} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad (3)$$

Due to the annulus configuration (↓V/S), Fe<sup>2+</sup> and (bi)carbonate ions concentration may increase in relative short time as a result of the corrosive process, as long as the system is deoxygenated.

At low temperatures (<40°C) and especially at brine conditions, as expected in annulus, siderite solubility increases and localized corrosion may occur (Fig. 1). In that case, the kinetics of siderite precipitation is so slow that the saturation ratio, parameter that indicates

the drive force for the siderite to precipitate, keeps values much higher than 1 for long time.

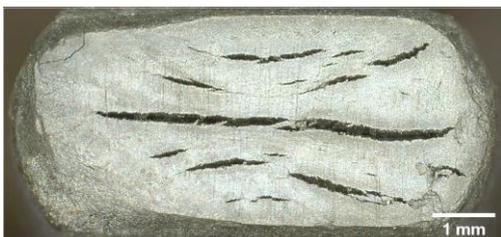
Localized corrosion during CO<sub>2</sub> service has been identified as major threat to component integrity since stress corrosion cracking (SCC) may manifest. Observations of the morphology of SCC-CO<sub>2</sub>, which is pH dependent, indicates that localized corrosion is commonly a crack initiation site where reactions produce elemental hydrogen from the cathodic dissociation of carbonic species [5].



**Figure 1** – Cross sections of carbon steel wires exposed to 0.1 bar CO<sub>2</sub> at 25 °C. (a) Siderite film formed in solution with 0.1 wt.% NaCl; (b) localized corrosion filled with siderite in solution with 3.5 wt.% NaCl. EDS response indicates the presence of chlorine in the film [6].

*The effect of H<sub>2</sub>S in the annulus*

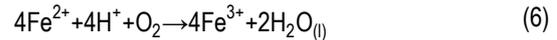
The use of high strength carbon steels, is restricted in solutions that contains H<sub>2</sub>S due to the susceptibility to hydrogen embrittlement, which may lead to SSCC (sulphide stress corrosion cracking) and/or HIC (hydrogen induced cracking), as shown in Fig. 2 [7]. Although H<sub>2</sub>S may be present in the annulus, some authors [8,9] do not consider the possibility of SSCC and HIC occur. This is explained by: (a) the limited amount of H<sub>2</sub>S due to the slow diffusion process of the gas through the inner polymer; and (b) when present in the annulus, some or all of the gas is consumed by Fe<sup>2+</sup> and forms corrosion products, such as FeS (↓V/S; ↑Fe<sup>2+</sup>). This mechanism is usually called “H<sub>2</sub>S consumption” and the main reactions are shown in Eq. 4 and 5.



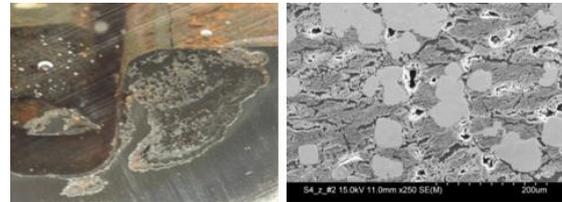
**Figure 2** – HIC internal cracks in carbon steel wires exposed to 0.01 bar H<sub>2</sub>S at high V/S ratio.

*The effect of O<sub>2</sub> in the annulus*

The Fe<sup>2+</sup> concentration present in the annulus, as a result of the corrosion processes, is reduced in presence of oxygen, according to the Eq. 6 and 7 [10].



Thus, protective films previously formed (as siderite) may be partly or totally dissolved. The destabilization of the protective films increases the corrosion rate and localized attacks are expected (Fig. 3).



**Figure 3** – Localized attack on carbon steel wires in oxygenated environment, on the left; and SEM of the corrosion product showing siderite (lighter) in the middle of oxides and hydroxides, on the right [11].

**Conclusions**

- The corrosion rate and the corrosion morphology of the carbon steel wires may vary according to service conditions and history.
- Although H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> can influence the integrity of the flexible pipes, CO<sub>2</sub> corrosion and its consequences are the most common in service.
- At low temperatures, the nucleation and growth of siderite are so slow that the water solutions in the annulus of flexible pipes can stay supersaturated for long time.
- Stress corrosion cracking (SCC) of carbon steel wires may occur in deoxygenated solutions when the corrosion reaction produces elemental hydrogen.

**Acknowledgments**

CNPq and Shell’s financial support is greatly acknowledged.

**References**

[1] A. Rubin et al., in *Corrosion 2012*, NACE International, Salt Lake City, Utah (2012), p. 1–18.  
 [2] R. N. Parkins e S. Zhou, *Corros. Sci.*, **39**, 159 (1997).  
 [3] S. Nešić, *Corros. Sci.*, **49**, 4308 (2007).  
 [4] T. Campos et al., in *Nace*, (2019), p. 1–15.  
 [5] Y. F. Cheng, *Electrochim. Acta*, **52**, 2661 (2007).  
 [6] T. Campos et al., in *Eur. Corros. Congr., EUROCORR* (2019), p. 1–9.  
 [7] J. S. Sá et al., in *Corrosion 2019*, NACE International (2019), p. 1–8.  
 [8] N. Désamais e C. Taravel-Condat, in *Offshore Technol. Conf.*, Offshore Technology Conference (2009), p. 1–10.  
 [9] M. Haahr et al., in *OMAE*, OMAE (2016), p. 1–10.  
 [10] A. Dugstad et al., in *Corrosion 2015*, NACE International (2015), p. 1–11.  
 [11] A. Dugstad et al., in *Corrosion 2020*, NACE International (2020), p. 1–15.



**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Metalurgia Extrativa, Tecnologia Mineral e Ambiental**

## Estudo Voltamétrico do Cobalto em Soluções de Sulfato: Influência de Alguns Aditivos e Impurezas do Processo Industrial

Danielle Costal de Castro<sup>1\*</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

A obtenção do cobalto metálico é feita via processos de eletrodeposição, caracterizados por demandarem de muita energia e de metodologias de alto custo operacional. A técnica voltametria cíclica fornece informações dos fenômenos eletrolíticos ocorridos na interface eletrodo/eletrólito, sendo capaz de estabelecer condições pré-definidas do sistema eletrolítico. Fatores como a redução dos íons H<sup>+</sup> concomitante com Co<sup>2+</sup>, a taxa de nucleação e o controle de pH na interface são problemas inerentes ao processo, logo testes voltamétricos com aditivos são relevantes para a obtenção de depósitos metálicos com características industrialmente desejáveis, como também, avaliar a presença de impurezas e aditivos no processo. A Microscopia Eletrônica de Varredura e Difratoimetria de Raios-X são análises complementares para avaliar a estrutura e morfologia do depósito.

**Palavras-chave:** voltametria cíclica, cobalto, eletrorrecuperação, eletrometalurgia.

### Introdução

O cobalto é obtido como subproduto da mineração das reservas lateríticas e sulfetadas de cobre e níquel. No Brasil, a principal fonte desse elemento está situada em minérios lateríticos, principalmente em Fortaleza de Minas – MG e Niquelândia – GO, porém desde o ano de 2018 a produção está estagnada por falta de investimentos nesse setor, o que torna o Brasil em desvantagem na produção desse metal mundialmente [1,2].

Indústrias hidro/eletro metalúrgicas produzem cobalto metálico via processos de eletrorrecuperação que são caracterizados pelo seu alto custo de produção [3]. Dessa maneira, técnicas de análises eletrolíticas devem ser realizadas a fim de explorar condições que otimizem o processo. A voltametria cíclica é uma das técnicas analíticas exploratórias e atua na observação completa dos fenômenos de interface eletro/eletrólito [4].

Há vários impasses na obtenção de um depósito de Co metálico puro e de aspecto liso; entre os principais destacam-se o controle do pH na interface eletrodo/eletrólito, geração de hidrogênio gasoso, taxa de nucleação e presença de impurezas (Cu, Ni, Fe, Mg, Mn e extratores orgânicos) [5]. A incorporação de aditivos nas metodologias de eletrorrecuperação são essenciais para a redução de interferências.

De acordo com a literatura, aditivos que regulam o pH, como H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, aumentam a condutividade, como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, melhoram o aspecto do depósito, como halogenetos NaF e NaCl, e reduzem a tensão

superficial provocadas por bolhas de hidrogênio, são principais fatores de investigação na obtenção de Co metálico por eletrorrecuperação [6,7,8].

### Revisão

Em voltametria cíclica, a aplicação de um potencial, controlado em um sistema eletrolítico, é a força motriz para a ocorrência das reações eletroquímicas. A resposta gerada é o voltamograma que relaciona a corrente e o potencial do eletrodo de trabalho célula. Nos sistemas eletrolíticos reversíveis, onde o controle da velocidade de reação é feito por transferência de massa, exemplo da redução dos íons Co<sup>2+</sup>, a equação matemática que determina a corrente de pico voltamétrica é a equação de Randles-Sevick (1) [9].

$$i_{pc} = 2,69 * 10^5 * n^{\frac{2}{3}} * A * D_0^{\frac{1}{2}} * v^{\frac{1}{2}} * C_0 \quad (1)$$

onde: n= número de elétrons; C<sub>0</sub> = concentração (mol cm<sup>-3</sup>); A= área do eletrodo (cm<sup>2</sup>); D<sub>0</sub>= coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) e v= velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>).

Dessa maneira, a corrente de pico é proporcional a concentração das espécies eletroativas, a raiz quadrada da velocidade de varredura e o coeficiente de difusão [9].

Nos processos de eletrorrecuperação do cobalto, a voltametria cíclica é uma técnica determinante para o desenvolvimento de metodologias que otimizam a obtenção do metal.

A introdução de aditivos no sistema atrelada às análises voltamétricas são fundamentais para a

observação de problemas oriundos da redução do cobalto, como a geração de bolhas de hidrogênio no depósito, a interferência de impurezas e depósitos dendríticos e opacos [6,7,10].

Na literatura há pesquisas com análises voltamétricas do cobalto referentes a concentração, temperatura, pH e impurezas, todavia são poucos os avanços, no que tange a influência de aditivos no aspecto do depósito e eficiência de corrente do processo.

A adição de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> em solução salina de cobalto inibe a formação de hidróxidos na interface eletrodo e solução, pois sem a presença de um agente regulador de pH, a concentração de íons OH<sup>-</sup> da água na interface eletrodo/eletrólito será maior devido a redução dos íons H<sup>+</sup> no catodo. Entretanto, há parâmetros que interferem na sua capacidade de tamponamento, como a temperatura. A técnica EQMC atrelada a voltametria cíclica, do artigo Santos et al (2007) (Fig.1), informa que em 48°C, após 2 s de redução do Co, ocorre redução de Co(OH)<sub>2</sub> concomitante pela razão massa e carga [8].

Todavia, em pH acima de 4 a probabilidade de formação de compostos hidroxilados de Co é maior, conforme estudos voltamétricos de Bertazzoli e Sousa (1996) e em temperaturas elevadas a taxa de redução do Co é favorecida [7, 11].

Aditivos como íons Cl<sup>-</sup> impedem a formação de depósitos com estruturas dendríticas, pois controlam a taxa de nucleação do Co, a partir da formação de complexos na solução, retardando o processo de redução [6]. Já a presença de agentes surfactantes como o lauril sulfato de sódio são responsáveis pela redução de deformações no depósito ocasionadas pela formação de bolhas de hidrogênio, ao passo que esses agentes proporcionam o decaimento da tensão superficial (Fig.2) [7].

Em relação as impurezas do processo industrial, as principais são Cu, Ni, Zn, Mg, Mn e reagentes da etapa de extração por solvente [12]. Assim, além de promover uma composição impura, esses metais aumentam a geração de hidrogênio, de acordo com os resultados de corrente de troca observados na Tabela 1 [13].

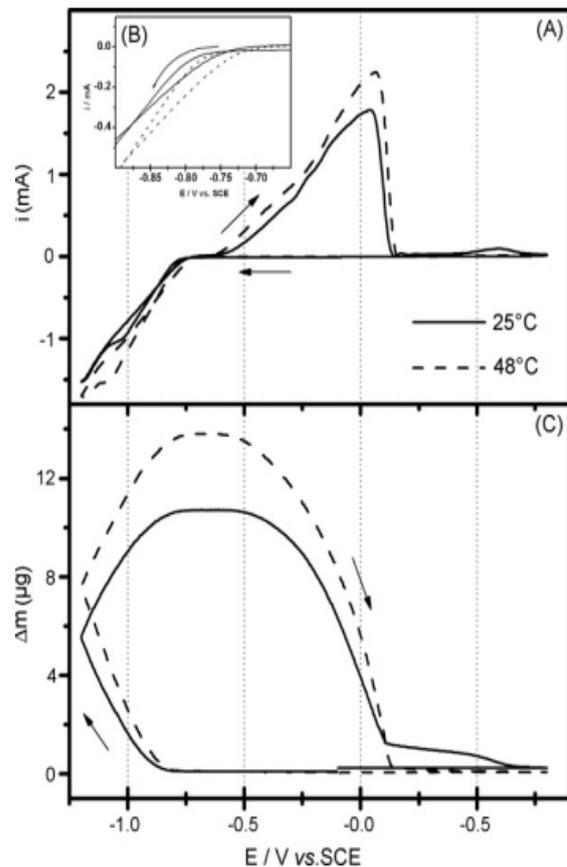


Figura 1 – (A) Voltamograma cíclico, (B) faixa detalhada de deposição de cobalto mudança de massa sobre potencial e (C) em função do potencial em solução contendo 0,05 M CoSO<sub>4</sub> + 0,01 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,113 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no pH 5.0 para eletrodeposição de cobalto a 25 °C e 48 °C. Taxa de varredura = 20 mV/s [8].

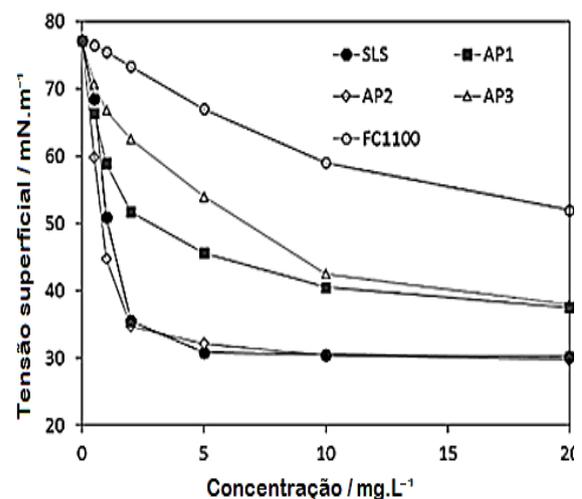
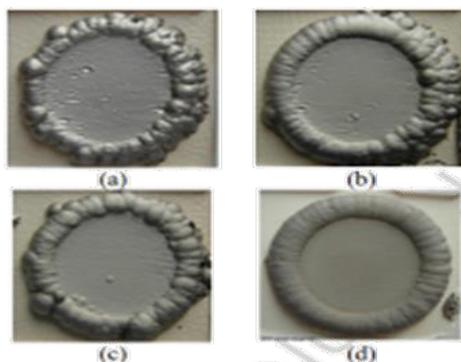


Figura 2 – Relação superficial dos aditivos em função da concentração, a temperatura ambiente e pH 2.5 [7].



**Figura 3** – Botões cobalto produzidos a 65 °C, pH 3.0 e dias de deposição com o acréscimo de (a) 0,5, (b) 1.0, (c) 2.0 e (d) 5,0 mg/L Lauril Sulfato de Sódio [7].

**Tabela 1** – Densidade de corrente de troca dos metais para a reação de desprendimento do hidrogênio em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

Metal	$i_0/A \text{ cm}^{-2}$	Metal	$i_0/A \text{ cm}^{-2}$
Ag	$10^{-5,4}$	Ni	$10^{-5,2}$
Au	$10^{-5,5}$	Pb	$10^{-12,2}$
Cd	$10^{-11}$	Zn	$10^{-10,5}$
Co	$10^{-5,2}$	Pt	$10^{-3,5}$
Cu	$10^{-6,7}$	Pd	$10^{-2,3}$
Fe	$10^{-6}$	Ru	$10^{-2,1}$

Destarte, analisar a interferência de aditivos e impurezas, no que diz respeito a eficiência de corrente e qualidade do depósito por voltametria cíclica, torna possível estabelecer um melhor parâmetros de eletrorrecuperação, como também auxiliar na identificação de soluções impuras e na criação de alternativas que diminuam tais impactos.

### Conclusões

De acordo com a revisão bibliográfica, a incorporação de aditivos e a análise da interferência de impurezas em soluções salinas de cobalto na eletrodeposição do metal promovem alterações na morfologia e composição dos depósitos, além de influenciarem na eficiência do processo. A voltametria atrelada às técnicas de análise de imagens, como microscopia eletrônica de varredura, e de composição, como difratometria de Raios X, oferecem informações importantes para a análise dos efeitos dos aditivos em eletrorrecuperação.

### Agradecimentos

Agradecimento ao Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida, ao Programa de pós graduação de engenharia metalúrgica e materiais da UFRJ pela formação e aos membros do Laboratório de eletroquímica aplicada pelo auxílio e pela colaboração e parceria.

### Referências

- [1] I. Bhavan, *Indian Minerals Yearbook 2017: Cobalt. Part II: Metals & Alloys*, 55. ed., Civil Lines, Nagpur, Índia (2018).
- [2] T. M. R. Fonte-bona. *Recursos Minerais de Minas Gerais – Níquel e Cobalto*. 1. ed., CPMTC-IGC UFMG, Belo Horizonte, Brasil (2018).
- [3] F. Habashi, *Amalgam and Electrometallurgy Principles of Extractive Metallurgy*. 1. ed., Metallurgie Extractive, Quebec, Canadá (1999).
- [4] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* 2. ed., Wiley John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA (2001).
- [5] A. E. Elsherief, *Journal of Applied Electrochemistry* **33**, 43 (2003).
- [6] J. H. Huang et al., *Canadian Metallurgical Quarterly* **43**, 163172 (2004).
- [7] J. Ilu et al., *Hydrometallurgy* **178**, 19 (2018).
- [8] J. S. Santos et al., *Electrochimica Acta* **53**, 644 (2007).
- [9] D. Pletcher et al., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1 ed., Woodhead Publishing, Southampton, Inglaterra (2001)
- [10] K. G. Mishra et al., *Hydrometallurgy* **65**, 97 (2002).
- [11] R. Bertazzoli, e M. F. B. Sousa, *J. Braz. Chem. Soc.* **8**, 357 (1997).
- [12] P. Aliprandini et al., *The Minerals, Metals & Materials Society* **2019**, 137 (2019).
- [13] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, 2. ed., Chapman and Hall, Nova Iorque, EUA (1984).

## Avaliação do pH na separação de Ni e Co a partir de licor de lixiviação de minério de Ni por extração por solventes com D2EHPA e Cyanex 272

Marcelle de Fátima da Silva<sup>1\*</sup>, Alexandre Silva Guimarães<sup>1</sup>, Marcelo Borges Mansur<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

A separação de Ni e Co a partir de licor de lixiviação de minério laterítico de Ni foi investigada utilizando extração por solvente. O efeito da acidez na fase aquosa foi avaliado empregando-se os extratantes organofosforados D2EHPA e Cyanex 272 em diferentes concentrações a fim de avaliar as melhores condições para a remoção de impurezas como Fe e Mn, além da extração seletiva de Ni e Co. Ambos os extratantes mostraram-se eficientes na remoção de Fe. D2EHPA apresentou melhores resultados quanto a extração de Mn na faixa de pH entre 3 e 4. Cyanex 272 separou Ni e Co satisfatoriamente, extraíndo o Co para a fase orgânica em  $3 \leq \text{pH} \leq 5$ , obtendo-se uma coextração de Ni inferior a 5%.

**Palavras-chave:** minério laterítico de níquel, extração por solvente, ferro, níquel, cobalto.

### Introdução

Licores de lixiviação de minérios lateríticos de Ni geralmente contém Ni e Co, espécies de elevado valor agregado, e impurezas tais como: Fe, Al, Cr, Mn, Ca, Cu, Mg e Zn. A separação do Ni e Co entre si e dos demais metais pode ser realizada utilizando-se a técnica de extração por solventes [1,2]. Essa técnica permite executar separações altamente seletivas em teores variados de metais e pode ser usada em pequena ou larga escala. Diante desse contexto, este trabalho almeja avaliar o comportamento de extração dos metais Mn, Fe, Co e Ni contidos em um licor industrial sulfúrico laterítico utilizando-se os extratantes D2EHPA e Cyanex 272.

### Materiais e métodos

A fase aquosa em estudo constitui-se de um licor de lixiviação sulfúrico real ( $[\text{Fe}] < 0,5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Ni}] = 972 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Co}] = 75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Mn}] = 560,6 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Mg}] = 3867 \text{ mg/L}$  e  $[\text{Cu}] = 3,8 \text{ mg/L}$ ) obtido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV) a partir de minério laterítico de Ni nacional, e tratado de acordo com Silva *et al.* [3]. As fases orgânicas foram preparadas solubilizando-se os extratantes organofosforados D2EHPA e Cyanex 272 em Exxsol D80.

Os ensaios de extração por solventes foram realizados em um reator de vidro temperado de 1 L mediante o contato de iguais volumes das fases aquosa (licor sulfúrico) e orgânica (400 mL cada) a 50°C, agitadas a 600 rpm durante 5 min (definido em ensaios preliminares). A mistura das soluções foi mantida em repouso durante 2 minutos com a finalidade de se obter a separação das fases [2]. A acidez da fase aquosa foi medida utilizando-se um

pHmetro. Alíquotas de ambas as fases foram recolhidas separadamente em valores de pH de interesse, mantendo-se a razão entre os volumes das fases aquosa (A) e orgânica (O) unitário (razão A/O 1:1). O ajuste de pH foi realizado mediante gotejamento de solução de NaOH (10 mol/L) durante a agitação das fases. A concentração dos metais na fase aquosa foi determinada quantitativamente por espectroscopia de absorção atômica e, por balanço de massa, obteve-se a concentração das espécies metálicas na fase orgânica.

### Resultados e discussão

O comportamento de extração dos metais contidos no licor sulfúrico laterítico em função do pH da fase aquosa utilizando-se D2EHPA e Cyanex 272 (5 e 15% v/v) como extratantes encontra-se na Figura 1 e Figura 2, respectivamente. De maneira geral, observa-se que a ordem de extração dos metais pelos extratantes organofosforados é  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ , corroborando a literatura [1,2]. Em pH 3, a extração de Fe é superior a 99,8% independentemente do extratante utilizado (5-15% v/v), o que evidencia a elevada afinidade pelo metal mesmo quando presente em baixa concentração no licor (0,5 mg/L). A extração de Mn, Co e Ni aumentou com a elevação da concentração de D2EHPA e Cyanex 272 de 5 para 15% v/v e se deslocou para condições mais ácidas. Para  $3 \leq \text{pH} \leq 4$ , a diferença de extração do Mn em relação ao Co é superior a 58%, tornando evidente a acentuada afinidade do D2EHPA pela extração de Mn em detrimento ao Co quando comparado ao Cyanex 272. Em pH 5 e 5,5, aproximadamente 99% de Mn e Co são extraídos

tanto pelo D2EHPA quanto pelo Cyanex 272 (15% v/v cada). Em relação ao Ni, verifica-se maior afinidade do D2EHPA em sua extração em relação ao Cyanex 272, logo este último reagente se mostra mais seletivo na separação Co/Ni.

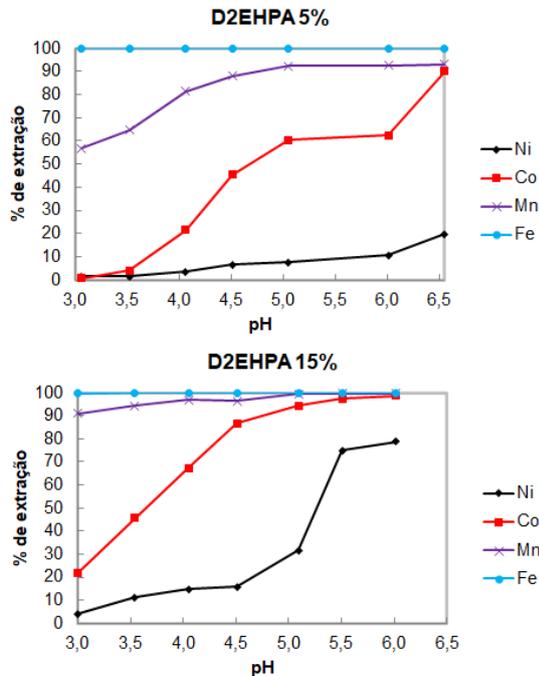


Figura 1 – Extração dos metais em função do pH para [D2EHPA] = 5 e 15% (T = 50°C; A/O = 1).

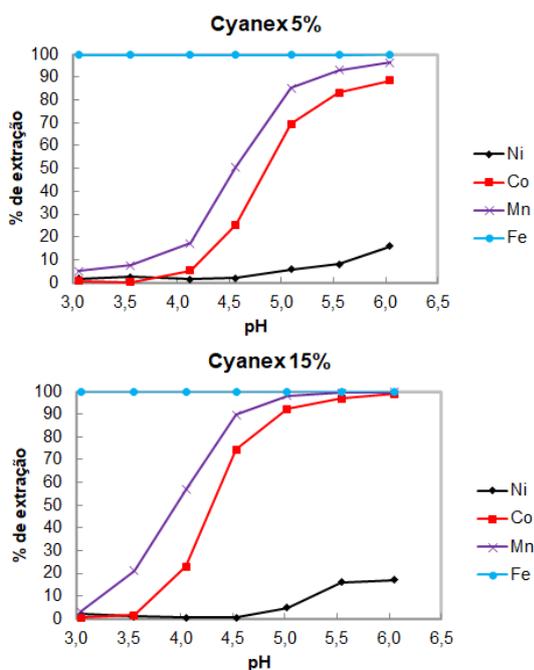


Figura 2 – Extração dos metais em função do pH para [Cyanex 272] = 5 e 15% (T = 50°C; A/O = 1).

Em relação à tendência de separação do Co e Ni entre si e das impurezas (Fe e Mn), verifica-se que o uso de D2EHPA 5% v/v em pH 3 resulta em extração seletiva e simultânea de Fe (99,8%) e Mn (57%) com elevados valores do fator de separação  $\beta_{Fe/Co} = 63539$ ,  $\beta_{Fe/Ni} = 35576$ ,  $\beta_{Mn/Co} = 167$  e  $\beta_{Mn/Ni} = 94$  devido à baixa coextração de Co (< 0,8%) e Ni (< 1,3%).

Inferre-se desses resultados que o Mn poderá ser removido do licor em operações estagiadas utilizando-se 5% v/v de D2EHPA sem a necessidade de uma etapa de lavagem visando a recuperação de Co e Ni coextraídos. O licor obtido dessa etapa, após tratamento com D2EHPA, pode ser submetido a um segundo circuito de extração utilizando-se o Cyanex 272 (15% v/v) com a finalidade de se obter a separação do Co (extração de 74%) e Ni (extração de 0,4%) entre si em pH 4,5 (maior valor  $\beta_{Co/Ni} = 2086$ ), em operações estagiadas. Nessas condições operacionais, a etapa de lavagem do extrato com Cyanex 272 também pode ser descartada em decorrência da baixa coextração de Ni.

## Conclusões

O Fe pode ser removido do licor sulfúrico laterítico tanto pelo D2EHPA como pelo Cyanex 272 (5-15% v/v cada) em pH 3 em um único estágio de contatação. O D2EHPA possui maior afinidade na extração de Mn e Co, principalmente na faixa de pH de 3 a 4, e Ni para  $3 \leq \text{pH} \leq 6$ . O Cyanex 272 rejeitou o Ni na fase orgânica para  $3 \leq \text{pH} \leq 5$  obtendo-se extração inferior a 5%. Um circuito de extração de D2EHPA (5% v/v) pode ser utilizado com o intuito de pré-purificar o licor sulfúrico removendo-se seletivamente Fe e Mn em pH 3 em operações estagiadas. Em seguida, esse licor pode ser submetido a um segundo circuito de extração, em operações estagiadas, utilizando-se Cyanex 272 (15% v/v) com a finalidade de promover a separação Co/Ni em pH 4,5.

## Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, CAPES e ITV pelo auxílio financeiro. Ao LCMCM pelo suporte técnico.

## Referências

- [1] D. S. Flett, J. Organomet. Chem., **609**, 2426 (2005).
- [2] A. S. Guimarães et al., Hydrometallurgy, **150**, 173, (2014).
- [3] M. F. da Silva et al., Miner. Process. Extr. Metall. Rev., **1** (2020).doi: 10.1080/08827508.2020.1809392

## Tratamento eletroquímico de eletroxidação para remoção de nitrogênio amoniacal de um efluente de drenagem rico em fertilizante

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

\*carolbrigido@metalmat.ufrj.br, bolsista (doutorado) do CNPq.

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

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

### Resumo

Em operações portuárias de carga e descarga de produtos fertilizantes, pode haver perdas deste material no pátio do pier. Este produto em contato com a água de lavagem e a água pluvial gera um efluente de drenagem rico em fertilizante. O efluente é canalizado à tanques de armazenamento, para posterior tratamento e descarte ao mar. Durante o ano, o volume de fertilizante manuseado e chuvas podem variar conforme a sazonalidade levando a diferentes concentrações de poluentes nos tanques de armazenamento. O presente trabalho propõe o tratamento desse efluente com adição de 0,5 g de NaCl, para favorecer a eletroxidação indireta (ocorre no seio da solução), e a diluição do efluente para a simulação de testes com tanques de baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, e por fim enquadrar o efluente na legislação ambiental vigente e posterior descarte ao mar.

**Palavras-chave:** Fertilizante, Nitrogênio Amoniacal, Eletroxidação.

### Introdução

O nitrogênio amoniacal é a somatória do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e a amônia ( $\text{NH}_3$ ). Este último, quando dissolvido em água e em altas concentrações, torna o meio bastante restritivo à vida da fauna aquática, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  [1,2]. Na busca de enquadrar o efluente de drenagem dentro das normas ambientais brasileiras [3] e evitar danos ambientais, optou-se por encontrar uma forma de tratamento que não demandasse longos períodos de tempo (acima de 1 mês), tendo em vista os períodos do ano de maior movimentação de fertilizantes, que podem chegar a 3 mil litros de efluente/dia. Neste caso o estudo de tratamentos eletroquímicos para a degradação de poluentes se apresenta promissor, tendo em vista a sua capacidade de remoção das concentrações elevadas do poluente, e a fácil manutenção do processo. O método eletroquímico de eletroxidação tem sido demasiadamente desenvolvido na última década, como opção para a remoção de poluentes [4–8].

### Materiais e métodos

A amostra de efluente utilizada foi proveniente do Terminal de Produtos Diversos (TPD), localizado no Porto de Tubarão, em Vitória/ES. Para determinação da concentração de amônia foi utilizado eletrodo íon seletivo (Órion 9512HPBNWP) e curva de calibração obtida com soluções de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) com diferentes concentrações. O nitrito foi

determinado usando o equipamento HANNA HI 96708 *nitrite high range* e reagente HI 93708-0. O nitrato foi determinado por meio do HI 83214 *Multiparameter Bench Photometer* usando o reagente HI 93766-0. Para a quantificação de cloreto foi utilizado o método descrito no *Standard methods for the examination of water and wastewater* (1999) [9] com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como titulante e cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) como indicador. A concentração de cloro total e cloro livre ( $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ) foram determinadas usando equipamento *Hanna multiparameter with COD* e reagentes específicos. O reator eletroquímico foi construído em acrílico, com capacidade para 0,65 L. Para os testes em batelada foi empregada uma grade de  $\text{Ti/RuO}_2$  como catodo e anodo adquiridos da De Nora®, ambos com área de  $71 \text{ cm}^2$ . O eletrodo de referência foi  $\text{Ag/AgCl}$  saturado, período do teste de 60 min, aplicando uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , e com o auxílio de uma bomba peristáltica de marca Masterflex foi utilizada a vazão de  $61 \text{ mL.min}^{-1}$ , como pode ser vista na Figura 1.

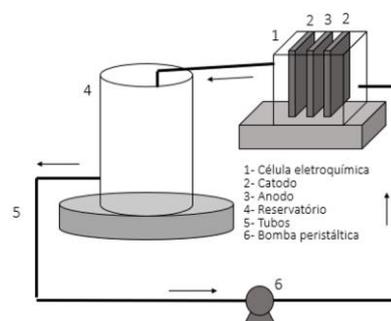
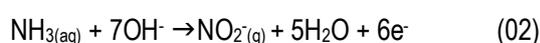
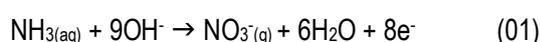


Figura 1 – Ilustração do reator eletroquímico em batelada.

## Resultados e discussão

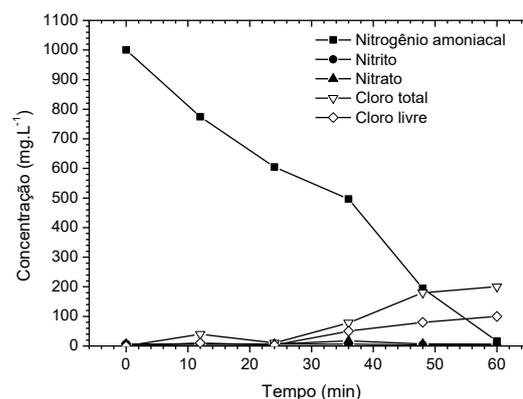
Após o teste eletroquímico com a adição de 0,5 g de NaCl a remoção de nitrogênio amoniacal alcançou 95,2%, chegando a uma concentração de 16 mg.L<sup>-1</sup>, o que torna a amostra dentro do limite estabelecido por lei (20 mg.L<sup>-1</sup>) [3]. As concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> aumentaram conjuntamente com a degradação da amônia. A possível formação desses compostos no seio da solução, pode ser observada por meio das Equações (01) e (02).



No intervalo de tempo de 12 a 36 min o nitrito permaneceu praticamente inalterado, enquanto o nitrato sofreu uma leve queda e posteriormente subiu até o final da eletrólise, enquanto a degradação de amônia permaneceu crescente. No trabalho desenvolvido por Kim *et al.* (2006) [10] que realizaram uma eletroxidação com solução de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, foi alcançada uma remoção de amônia aproximada de 64%, inferior a obtida no presente trabalho. Os autores observaram uma taxa de conversão de amônia a nitrito e nitrato em cerca de 0,7% enquanto no presente trabalho foi de 18%, confirmando a oxidação de amônia a outros compostos nitrogenados, como pode ser observado na Figura 2.

Além de averiguar as concentrações de nitrito e nitrato, foram analisadas as concentrações de cloro total e cloro livre. O comportamento do cloro livre e total indicaram que as concentrações de todas as espécies de cloro aumentaram conforme a amônia foi degradada.

Estes resultados são concordantes com os apresentados por Huang *et al.* (2016) [11] que descreveram a produção de cloro ativo na presença de amônia; também foi verificado que o aumento de cloro total, e conseqüentemente cloro livre, pode estar associado ao favorecimento da degradação de amônia. Ainda segundo os autores, a geração de Cl<sub>2(g)</sub> promoveu um decréscimo na concentração de clorato ao decorrer do tempo, contudo pode favorecer a presença de cloraminas na amostra e pode contribuir para maiores concentrações de cloro livre como apresentado na Figura 2.



**Figura 2** – Comportamento do nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, cloro livre e cloro total ao decorrer do tempo de eletrólise. Densidade de corrente: 20 mA.cm<sup>-2</sup>, pH inicial: 9,0, concentração inicial de [N-NH<sub>3</sub>]: 1.000 mg.L<sup>-1</sup>; concentração inicial de [Cl<sup>-</sup>]: 9.100 mg.L<sup>-1</sup>, eletrodos: grades de Ti/RuO<sub>2</sub>, vazão: 60 mL.min<sup>-1</sup>, tempo: 48 min, 25 °C.

## Conclusões

Foi percebido que o tratamento eletroquímico de eletroxidação aplicado ao tratamento do efluente de fertilizante para a remoção de nitrogênio amoniacal apresentou-se eficaz. Houve conversão de nitrogênio amoniacal para nitrato e nitrito, contudo pode ter ocorrido a conversão deste a nitrogênio gasoso, que não é poluente ao meio ambiente.

## Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pela bolsa de estudo e a Vale S.A. pela amostra do efluente estudado.

## Referências

- [1] CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Qual. das águas Inter. no Estado São Paulo, **1**, 44 (2009).
- [2] S. Sangeetha et al., Indian J. Sci. Technol., **4**, 770 (2011).
- [3] CONAMA, Diário Of. da União, 8 (2011).
- [4] J. A. Barrios et al., Fuel, **149**, 26 (2015).
- [5] L. Candido et al., Int. J. Electrochemical Sci., 9187 (2013).
- [6] O. Lahav et al., Aquac. Eng., **65**, 55 (2015).
- [7] J. C. M. Silva et al., Int. J. Hydrogen Energy, **42**, 193 (2017).
- [8] R. M. Farinos e L. A. M. Ruotolo, Electrochim. Acta, **224**, 32 (2017).
- [9] A. P. H. Association et al., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., American Public Health Association, Washington (1999).
- [10] K. W. Kim et al., Water Res., **40**, 1431 (2006).
- [11] H. Huang et al., J. Clean. Prod., **127**, 302 (2016).

## Simulação de britador de alta pressão usando o método dos elementos discretos, acoplamento dinâmico e modelo de quebra por substituição de partículas

Victor Alfonso Rodriguez\*, Gabriel Pantoja Barrios, Luís Marcelo Tavares

\*victoralfonso@metalmat.ufrj.br, bolsista do doutorado da CAPES

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

### Resumo

Operações de redução de tamanho de partícula são de vital importância para o processamento mineral, sendo caracterizadas pelo alto consumo energético em comparação com os outros estágios do processo. Desenvolvida na década dos 1980, a prensa de rolos (High Pressure Grinding Rolls - HPGR), é um equipamento que tem destaque pela alta eficiência energética na cominuição, com diferentes aplicações industriais. Devido à crescente demanda na aplicação dessa tecnologia, diversos autores têm estudado os mecanismos envolvidos, usando abordagens fenomenológicas e mais recentemente, abordagens numéricas usando o método dos elementos discretos (Discrete Element Method - DEM). A simulação DEM apresenta alguns desafios tais como o acoplamento dinâmico para descrever a movimentação do rolo móvel, a quebra das partículas dentro do ambiente DEM e a presença e influência de partículas finas. No presente trabalho, simulações DEM foram realizadas levando em consideração todas as variáveis operacionais de um HPGR, aplicando o mais recente modelo de quebra de partículas dentro do ambiente de simulação DEM e mostrando boas correlações com dados experimentais.

**Palavras-chave:** cominuição, método dos elementos discretos, britador de alta pressão, acoplamento dinâmico

### Introdução

O HPGR é uma tecnologia amplamente utilizada no processamento de diversos minérios como de ferro, cobre, ouro, diamantes entre outros. Seu princípio é cominuir o material comprimindo-o entre dois rolos, um fixo e outro móvel. O rolo móvel é acoplado a um sistema hidráulico que permite controle sobre a pressão de trabalho.

A simulação DEM é uma excelente ferramenta para o estudo de fenômenos físicos que envolvem o fluxo de material particulado. Inclusive oferece a oportunidade de estudar os mecanismos de quebra em um processo de cominuição, quando acoplado a modelos de quebra de partículas. Embora diversos modelos de quebra tenham sido implementados em códigos DEM [1], apenas o modelo mais recente desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Mineral denominado "*Tavares model*", leva em consideração todos os mecanismos envolvidos na quebra individual de partículas [2,3]. No que diz respeito à simulação de HPGR usando o DEM, existem alguns desafios, principalmente ao acoplamento dinâmico do rolo móvel, à previsão do tamanho de partícula do produto (PSD) e à influência dos finos. No presente trabalho todos esses desafios foram encarados simulando um HPGR em escala de laboratório. Suas previsões foram comparadas com modelo de quebra previamente propostos [3,4], e resultados experimentais.

### Materiais e métodos

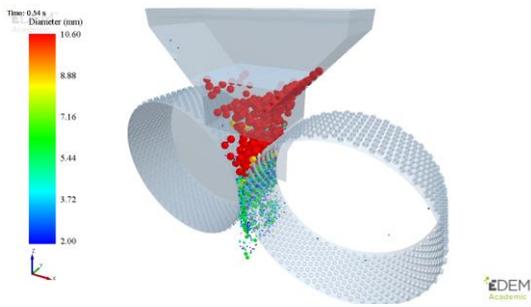
Foram realizadas simulações de um HPGR em escala de laboratório no software EDEM™ versão 2020.1, esta versão permite realizar o acoplamento dinâmico e a descrição do rolo móvel. Duas forças compressivas foram testadas (D1-D2) com uma velocidade constante de rotação dos rolos (Tabela 1). Pelotas de minério de ferro contidas no intervalo de 9,0-12,5 mm foram alimentadas no HPGR. Nas simulações DEM foram testados dois modelos de quebra por substituição de partículas [3,4]. Vale a pena ressaltar que o *Tavares model* tem características importantes pela presença de partículas que descrevem os finos na simulação e na etapa de pós processamento, estas partículas são chamadas de "*dummy particles*". Os parâmetros de contato foram calibrados previamente [5], o módulo de cisalhamento fixado em 10 MPa, a densidade das partículas igual a 3948 kg/m<sup>3</sup> e razão de Poisson 0.25.

**Tabela 2** Condições usadas nas simulações DEM

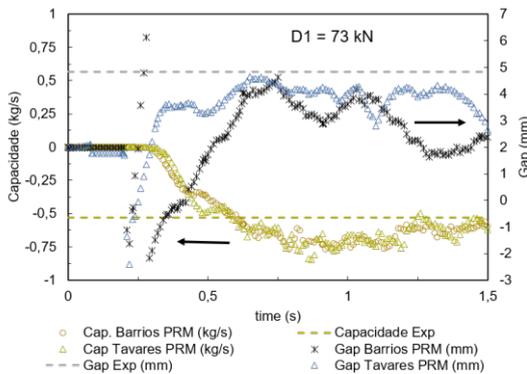
	Parâmetro	Valor
Dimensões do HPGR laboratório	Diâmetro	250 mm
	Comprimento	100 mm
	Abertura inicial	2 mm
	Velocidade	22,9 rpm
Configurações operacionais		D1 D2
	Força compressiva	73 143
		KN KN

**Resultados e discussão**

Na Figura 1 pode ser observada uma imagem da simulação D2. As partículas são comprimidas entre os dois rolos e substituídas por partícula filhas de menor tamanho uma vez quebradas. Uma análise das variáveis operacionais para simulação D1 pode ser observada na Figure 2. Embora os dois modelos de quebra utilizados tenham previsões consistentes com os ensaios experimentais, o modelo de Tavares apresenta previsões mais acertadas no gap operacional, possivelmente relacionado pela presença das *dummy particles* que descrevem os finos. Resultados simulares foram encontrados para a simulação D2.

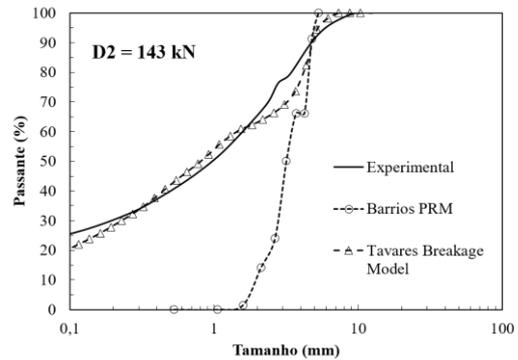


**Figura 1** – Simulação DEM de HPGR escala laboratório com força compressiva de 143 kN.



**Figura 2** – Comparação da capacidade e do gap operacional entre ensaios experimentais e simulados usando dois modelos de quebra por Barrios e Tavares[4].

Como já foi mencionado, o principal desafio em simulações DEM do HPGR é prever o PSD. Na Figura 3 podem ser observadas as previsões dos modelos de quebra analisados. Evidentemente, o modelo de Tavares tem a capacidade de descrever a curva completa com uma excelente correlação com o ensaio experimental. Isto devido à presença das *dummy particles* e descrição dos diversos mecanismos de quebra na cominuição.



**Figura 3** – Previsões e distribuição de tamanho de partícula do produto simulado DEM do HPGR em escala laboratório em comparação ao resultado experimental

**Conclusões**

Os modelos de quebra por substituição de partículas mostraram-se uma excelente alternativa para a previsão de variáveis operacionais como gap operacional e capacidade de HPGR. Nas previsões de PSD, o modelo de Tavares apresentou melhores resultados, permitindo estender a previsão da distribuição de tamanho até tamanhos de partículas finas.

**Agradecimentos**

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

**Referências**

- [1] N. Jiménez-Herrera et al., *Adv. Powder Technol.*, **29**, 692 (2018).
- [2] L. M. Tavares et al., *Powder Technol.*, **372**, 362 (2020).
- [3] L. M. Tavares, V. A. Rodriguez, M. Souzani, C. B. Padros, and J. Y. Ooi, "An effective sphere-based breakage model for simulation in DEM," *Powder Technol.* (submetido).
- [4] G. K. P. Barrios et al., *Adv. Powder Technol.*, **31** (7), 2749 (2020).
- [5] G. K. P. Barrios et al., *Powder Technol.*, **248**, 84 (2013).

## Investigação do comportamento de quebra de concentrados de minério de ferro e sua influência na resposta à cominuição em processos de prensagem de *pellet feed*

Túlio Moreira Campos<sup>1\*</sup>, Gilvandro Bueno<sup>1,2</sup>, Luís Marcelo Marques Tavares<sup>1</sup>

\**tulio\_uca2013@poli.ufrj.br*, bolsista de mestrado do CNPq

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

<sup>2</sup>Complexo de Tubarão, Vale S.A, Av. Dante Michelini, 5500, 29090-900, Vitória, ES

### Resumo

Processos de pelotização são amplamente associados a operações de moagem, remoagem e prensagem de concentrados finos de minério de ferro. Tais processos são normalmente alimentados com diferentes concentrados que, embora tenham composições químicas similares, apresentam diferenças substanciais quanto a sua resposta à redução de tamanhos de partícula em processos industriais. O presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de quebra de quatro diferentes concentrados de minério de ferro, além de estabelecer relações entre as características intrínsecas dos materiais e sua resposta à prensagem de *pellet feed*. Diferenças significativas foram observadas com concentrados mais porosos apresentando maior susceptibilidade a quebra.

**Palavras-chave:** *Pellet feed*, quebra de partículas, prensa de rolos, cominuição.

### Introdução

Processos de produção de pelotas de minério de ferro são usualmente divididos em três principais etapas: preparação do *pellet feed*, pelotamento e processamento térmico. Dentre elas, a preparação do *pellet feed* é caracterizada por processos de cominuição que buscam aumentar a área superficial do concentrado de minério de ferro a fim de garantir uma melhoria na resistência mecânica das pelotas [1]. De maneira geral, processos de preparação de *pellet feed* são tipicamente associados a circuitos de cominuição envolvendo moagem de bolas [2] e a circuitos integrados que envolvem a aplicação da prensa de rolos em etapas de pré-moagem ou remoagem pré-pelotização [3, 4]. Dentre os registros de sucesso observados nos últimos 30 anos [3], as usinas de pelotização do Complexo de Tubarão da Vale S.A (ES, Brasil) se destacam pelo pioneirismo e grande sucesso em aplicação da prensa de rolos nesta configuração de circuito integrado com moagem de bolas. Trabalho recente [4] apresenta o potencial da aplicação de tais circuitos, além de destacar a importância de aprimorar o desempenho dos mesmos. Entretanto, deve-se reconhecer que ainda há uma série de desafios associados ao real entendimento das características de quebra dos concentrados de minério de ferro utilizados e ao seu real impacto no desempenho industrial em processos de prensagem de *pellet feed*. Atualmente, a alimentação das usinas do Complexo de Tubarão da Vale S.A. é obtida pela blendagem de quatro diferentes concentrados de minério de ferro que, embora tenham composições químicas similares,

apresentam variações na susceptibilidade à quebra durante estágios de cominuição. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de quebra dos quatro diferentes concentrados de minério de ferro supracitados, além de estabelecer relações entre as características intrínsecas dos concentrados e sua resposta à redução de tamanhos.

### Materiais e métodos

Três dos materiais estudados (Itabira, Brucucu e Timbopeba) são concentrados de flotação oriundos do quadrilátero ferrífero (MG, Brasil), enquanto o quarto (Carajás) é um concentrado natural proveniente da província mineral de Carajás (PA, Brasil). Todas as amostras foram avaliadas a partir de testes de quebra de partículas individuais e a partir de compressão de leito de partículas (CLP). Foram avaliadas três faixas granulométricas: 150-125  $\mu\text{m}$ , 106-75  $\mu\text{m}$  e 53-45  $\mu\text{m}$ . Testes de CLP foram realizados com forças aplicadas de 50 a 600 kN, enquanto testes de quebra individual de partículas foram realizados com um microcompressor de alta resolução que permite aplicação de forças de 10 a 5000 mN. A composição química das amostras foi analisada por espectroscopia de raio-x e análises de textura mineral foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura.

### Resultados e discussão

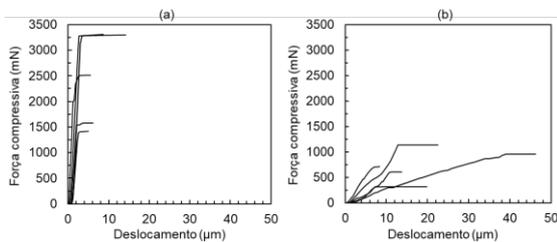
Análises químicas dos quatro concentrados estudados indicaram uma elevada similaridade entre

a composição química das amostras, com um alto teor de ferro contido (66% Fe) e pequenas quantidades de quartzo como contaminante. Entretanto, ainda que similares quanto à composição química, análises da textura mineral e características mineralógicas indicaram diferenças substanciais entre os quatro concentrados (Tabela 1). De maneira geral, tais resultados evidenciam a elevada presença de minerais porosos em amostra de Timbopeba e Carajás, além da formação predominante de hematita em todas as amostras.

**Tabela 1** - Resumo da composição mineralógica e textura mineral dos quatro concentrados estudados.

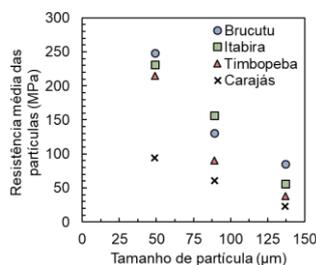
	Bruc.	Itab.	Timb.	Cara.
Hematita	91.7	98	49.9	100
Goethita	4.3	1.3	14.0	-
Martita	1.6	-	29.6	-
Magnetita	-	-	3.7	-
Quartzo	2.0	0.7	2.8	-
Minerais porosos	7.8	1.0	43.5	71.1

Adicionalmente, os perfis força-deslocamento apresentados na Figura 1 evidenciam uma diferença significativa entre os concentrados Brucutu (a) e Carajás (b), com uma menor rigidez das partículas associado à alta presença de minerais porosos.



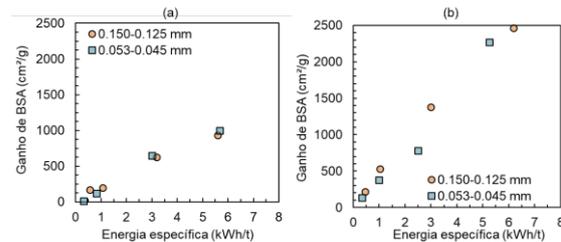
**Figura 1** - Perfis força-deslocamento para os concentrados Brucutu (a) e Carajás (b)

Diferenças significativas também foram observadas ao avaliar a resistência média de partículas submetidas a compressões individuais (Figura 2). De maneira geral, o concentrado de Carajás apresentou uma resistência menor que os demais, seguido por Timbopeba e tendo Brucutu e Itabira muito similares e com as maiores resistências.



**Figura 2** - Resistência dos concentrados estudados.

Finalmente, a Figura 3 apresenta uma comparação entre o ganho de área superficial específica (ganho de BSA) para os concentrados de Brucutu (a) e Carajás (b) quando submetidos a diferentes forças compressivas nos testes de CLP. Tais resultados destacam uma maior susceptibilidade à quebra para o concentrado de Carajás, corroborando o que foi apresentado na Figura 2.



**Figura 3** - Comparação entre o ganho de área superficial específica (BSA) para os concentrados de Brucutu (a) e Carajás (b).

**Conclusões**

O presente trabalho demonstrou que há uma diferença significativa no comportamento de quebra nos concentrados estudados, muito embora tenham uma composição química muito similar. O concentrado de Carajás evidenciou uma elevada susceptibilidade à quebra para as diferentes técnicas avaliadas, fato que corrobora a hipótese do aumento de sua fragilidade graças à presença massiva de minerais porosos. Por outro lado, os concentrados de Itabira e Brucutu se mostraram mais resistentes à quebra e à geração de área superficial específica, fato que está relacionado ao comportamento observado nos perfis da Figura 1.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem à Vale S.A pelo suporte técnico e financeiro e ao suporte financeiro das agências de pesquisa CNPq e FAPERJ.

**Referências**

- [1] K. Meyer, *Pelletizing of iron ores*, 1 ed., Springer-Verlag, New York (1980).
- [2] P. M. C. Faria et al., *Minerals*, **9**, 366 (2019).
- [3] F. P. Van Der Meer, in *AusIMM Conf. Iron Ore Resour. Reserv. Estim.*, Perth (1997), p. 1–15.
- [4] T. M. Campos et al., *Miner. Eng.*, **140**, 105875 (2019).

## Lixiviação seletiva de cloro e flúor contidos em cinzas de latão com $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Júlia Mont'Alverne Martins<sup>1\*</sup>, Alexandre Silva Guimarães<sup>1</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>2</sup>,  
Marcelo Borges Mansur<sup>1</sup>

\**juliamontalverne@gmail.com*

<sup>1</sup> Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-598 Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup> Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEA, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-598 Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A lixiviação alcalina em três estágios e quatro níveis de concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi avaliada para a remoção seletiva dos contaminantes Cl e F presentes nas cinzas de latão. A lixiviação das espécies de interesse, Zn e Cu, foi praticamente inexistente, tendo seus teores reduzidos de 50,1% e 18,9% para 50,05% e 18,67%, em média, respectivamente. Para o Cl a completa dissolução foi obtida em concentração de 12% m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e apenas um estágio, e para o F houve um aumento gradual da dissolução pelo efeito combinado dos fatores estudados. A concentração identificada como ótima nesse estudo para dissolução dos dois halogênios é 14% m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , em dois estágios. Nessas condições a dissolução de Cl é de 99,9% e a de F é de 89,2%.

**Palavras-chave:** Cloro, flúor, cinzas de latão, lixiviação alcalina,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### Introdução

Cinzas de latão são resíduos com teores significativos de Zn e Cu, o que torna este material valioso para processamento em escala industrial [1]. A lixiviação direta de cinzas de latão em solução sulfúrica pode resultar em licores ricos em Zn contendo impurezas como Cu, Fe, Cd, Pb, Cl, F, Co, e Ni [2], os quais podem ser danosos ao processo de eletrorecuperação de Zn, portanto reduzindo a atratividade desse material [3].

Estudo recente mostrou que a purificação do licor sulfúrico pela técnica de extração por solventes com o extratante catiônico D2EHPA (derivado de ácido fosfórico, usado em plantas de purificação de Zn), não é capaz de remover os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  pois estes são coextraídos com o  $\text{Zn}^{2+}$  na forma dos complexos catiônicos  $\text{ZnCl}^+$  e  $\text{ZnF}^+$  [4]. Logo, faz-se necessária uma etapa de desalogenação para remoção de Cl e F das cinzas de latão como uma etapa prévia ao processamento hidrometalúrgico.

Existem diversos estudos na literatura sobre a remoção de halogênios de materiais secundários contendo Zn, dentre eles, a lixiviação alcalina é amplamente investigada [5,6]. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é avaliar a eficiência de remoção seletiva de Cl e F de cinzas de latão frente ao Zn e Cu, aplicando a técnica de lixiviação alcalina com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nesse estudo o efeito da concentração de carbonato de sódio e o uso de múltiplos estágios de lixiviação alcalina foram investigados.

### Materiais e métodos

#### Lixiviação Alcalina

Utilizou-se solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,5% de pureza, Vetec) em reator de vidro de 1 L acoplado a um banho maria digital e a um agitador mecânico (IKA, modelo RW20).

A remoção de Cl e F foi avaliada em operações estagiadas, para diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com tempo de agitação de 30 minutos, na razão líquido/sólido (L/S) = 4 ml/g e à temperatura de 90°C (definida em ensaios preliminares). Após a finalização dos ensaios, a polpa obtida foi filtrada e o material retido foi seco em estufa a 90°C por 12 h.

Após a lavagem alcalina, o material foi lavado em um estágio com água para a remoção de qualquer cloreto e fluoreto contidos na solução de lixiviação que possam estar adsorvidos na superfície do sólido.

#### Procedimento analítico

Os teores de Zn e Cu foram determinados quantitativamente via absorção atômica (Shimadzu, modelo AA6800) em solução aquosa ou após abertura das amostras sólidas em água régia. As concentrações de Cl e F foram determinadas via titulação (método de Volhard) e eletrodo seletivo (Digimed DM23, modelo SevenCompact pH), respectivamente.

### Resultados e discussão

A composição química das cinzas de latão utilizada neste trabalho é apresentada na Tabela 1. Os principais elementos de sua composição são Zn e

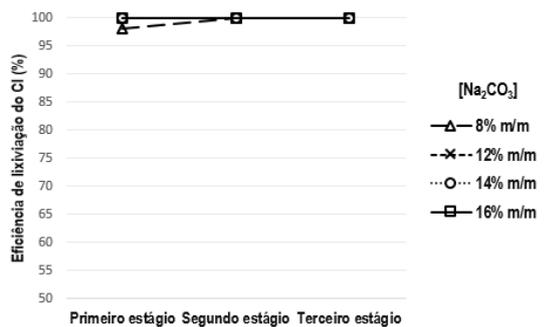
Cu, conforme esperado. O principal contaminante é SiO<sub>2</sub>. Os teores de Cl e F são comparativamente menores, mas suficientes para prejudicar a eletrorrecuperação do Zn, devendo-se, portanto, serem removidos dessas cinzas para integração ao processo industrial de produção de zinco.

**Tabela 1** - Composição química das cinzas de latão.

Espécie (%)	Zn	Cu	SiO <sub>2</sub>	Cl	F	Outros*
	50,1	18,9	14,8	0,14	0,22	< 3,0

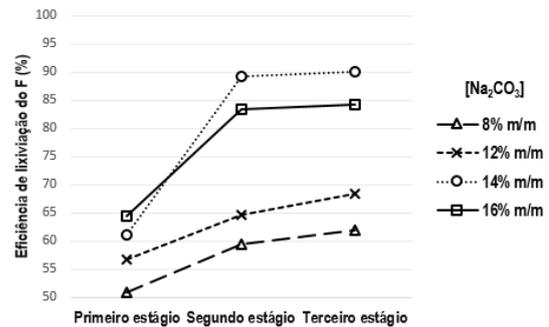
\*Ca+Al+Mn+Mg+Fe+Pb+Ni+Co+Ag+Ca

Os resultados de eficiência de remoção de Cl dos ensaios de lixiviação alcalina em estágios com diferentes concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estão apresentados na Figura 1. É possível observar que o aumento da concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> resultou na completa dissolução de Cl das cinzas de latão em Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ≥ 12% m/m em um único estágio.



**Figura 1** - Efeito da concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em operação estagiada de lavagem alcalina de Cl das cinzas de latão (T = 90°C, t = 30 minutos, razão S/L = 4mL.g<sup>-1</sup>).

Os resultados de eficiência de remoção de F estão apresentados na Figura 2. Um aumento gradual da dissolução é observado pelo efeito combinado do aumento da concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o número de estágios de lixiviação. É importante observar que há pouca diferença entre os resultados para 2 e 3 estágios em concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 14% e 16% m/m. Para [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] > 14% m/m a eficiência de lixiviação de F diminui, indicando que o agente lixiviante atinge um ponto máximo e então reduz sua eficiência. Portanto, pode ser inferido desses resultados que a concentração ótima para dissolução dos halogênios nesse sistema é 14% m/m de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, em dois estágios. Nessa condição a dissolução de Cl é de 99,9% e a de F é de 89,2%.



**Figura 2** - Efeito da concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em operação estagiada de lavagem alcalina de F das cinzas de latão (T = 90°C, t = 30 minutos, razão S/L = 4mL.g<sup>-1</sup>).

O teor de Zn e Cu caiu de 50,1% e 18,9% para 50,05% e 18,67%, em média, respectivamente, para 14% m/m ≤ [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] ≤ 16% m/m. Logo, não há perda significativa dos metais de interesse.

**Conclusões**

A lixiviação alcalina com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, em operações estagiadas, é seletiva na remoção de Cl e F das cinzas de latão com perdas desprezíveis de Zn e Cu, sendo que a remoção de Cl é praticamente total para 12% m/m de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em apenas um estágio.

O efeito combinado do aumento da concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o número de estágios favorece a remoção de F das cinzas de latão. Portanto, para esse processo, identificou-se como ótimas as condições de 14% m/m de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e dois estágios para a remoção de Cl e F.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – código de financiamento 001) e ao CNPq (PQ 1C, Proc. nº 304050/2016-4).

**Referências**

- [1] J. Antrekowitsch et al., *Handbook of Recycling*, Elsevier, Amsterdam, (2014).
- [2] S. Timur et al., *Dev. in Min. Process.* **13**, C12a-27 (2000).
- [3] Y. Guozhu et al., in: *Global Symp. Recycling, Waste Treat. and Clean Technol.*, Rewas'99, Lulea, Sweeden (1999), p. 1503.
- [4] J. M. A. Martins et al., *J. Mater. Res. Technol.* **9**(2), 2319 (2020)
- [5] F. ÇinarŞahin et al., *Scand. J. Metall.* **29**(5), 224 (2000).
- [6] N. Güresin e Y. A. Topkaya, *Hydrometallurgy* **49**(1-2), 179 (1998).

## Estudo Estatístico do Efeito de Variáveis Influentes na Eletrorrecuperação do Cobalto

Fabiano Augusto Costa Mafrá Passos<sup>1\*</sup>, Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>1</sup>

\*passosfabiano\_vi@hotmail.com, aluno de doutorado.

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

### Resumo

A eletrorrecuperação do cobalto é uma etapa que exige controle minucioso das condições para obtenção do cobalto metálico de elevada pureza com menor custo de produção, devido à geração de H<sub>2</sub> durante o processo. O objetivo deste trabalho foi estudar sistematicamente os efeitos das variáveis relevantes na eletrólise em soluções sintéticas de sulfato de cobalto. Foi feito um estudo estatístico com as variáveis pH inicial, temperatura, densidade de corrente e concentração de cobalto em dois níveis com ensaios de 24 h em célula sob regime de batelada sem diafragma. A maior eficiência de corrente (78,8 %) e o menor consumo energético específico (3,04 kWh.kg<sup>-1</sup>) foram obtidos a partir de pH inicial 4, 70 °C, 100 A.m<sup>-2</sup> e 60 g.L<sup>-1</sup> de Co. A temperatura foi a variável de maior significância dentre as demais, enquanto o pH inicial o efeito significativo de menor influência.

**Palavras-chave:** Eletrorrecuperação, cobalto, estudo estatístico, eficiência de corrente, consumo energético.

### Introdução

A eletrorrecuperação é a etapa-chave da obtenção do cobalto metálico, insumo importante na composição de ligas e superligas de amplo uso no cotidiano civil, industrial, bélico e espacial [1]. No catodo, ocorre tanto a deposição do cobalto quanto a geração de H<sub>2</sub> a partir da redução do H<sup>+</sup>, que representa o principal empecilho do processo [2].

Dado o elevado valor agregado do cobalto e sua importância para a sociedade, o objetivo deste trabalho foi investigar sistematicamente, através de um estudo estatístico, o efeito das principais variáveis na eletrorrecuperação do cobalto na eficiência de corrente e no consumo energético específico do processo.

### Materiais e métodos

Foram preparadas soluções sintéticas de sulfato de cobalto com os aditivos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (10 g.L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 g.L<sup>-1</sup>) e lauril sulfato de sódio (30 mg.L<sup>-1</sup>), comumente utilizados na eletrorrecuperação do cobalto. As eletrólises foram realizadas em béquer Pyrex® de 250 mL encamisado com fluxo de água proveniente de banho termostático, com duração de 24 h. Chapas de aço inoxidável 304 e liga Pb-Sb-Ag (93, 6 e 1%) foram utilizadas como catodo e anodo, respectivamente.

O planejamento de experimentos foi realizado a partir de um plano fatorial 2<sup>4</sup> com três réplicas no ponto central. Os ensaios foram realizados em duplicata, totalizando 35 experimentos, cujos valores analisados para cada variável de entrada estão indicados na Tabela 1. A eficiência de corrente (E<sub>c</sub>) foi calculada pela razão entre as massas

experimental e teórica depositadas, esta última obtida através da Lei de Faraday, descrita pela Equação (1). O consumo energético específico (CEe) foi calculado conforme indicado na Equação (2).

$$m_{\text{teórico}} = \frac{M_m I t}{n F} \quad (1)$$

$$CEe = \frac{V I t}{E_c} \quad (2)$$

Onde M<sub>m</sub> é a massa molar do cobalto, I a corrente elétrica, t o tempo de eletrólise, n o número estequiométrico de elétrons envolvidos na redução do cobalto, F a constante de Faraday e V a diferença de potencial.

**Tabela 1** – Variáveis de entrada e suas respectivas faixas de valores investigadas.

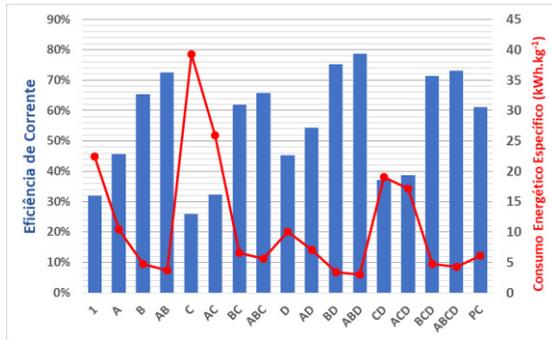
Valor	pH <sub>in</sub>	T (°C)	DC (A.m <sup>-2</sup> )	C <sub>Co</sub> (g.L <sup>-1</sup> )
Mínimo	2	30	100	20
P.C.	3	50	250	40
Máximo	4	70	400	60

P.C.: ponto central; pH<sub>in</sub>: pH inicial; T: temperatura; DC: densidade de corrente; C<sub>Co</sub>: concentração de cobalto.

Cada ensaio recebeu um código referente à condição utilizada. As letras A, B, C e D representam o pH inicial, a temperatura, a densidade de corrente e a concentração de cobalto, respectivamente, atuando com valores máximos. Quando não houver uma das letras no código do ensaio, significa que a respectiva variável atua com valor mínimo. O ensaio 1 representa o ensaio com todas as variáveis em seu nível mínimo e PC o ensaio de ponto central.

**Resultados e discussão**

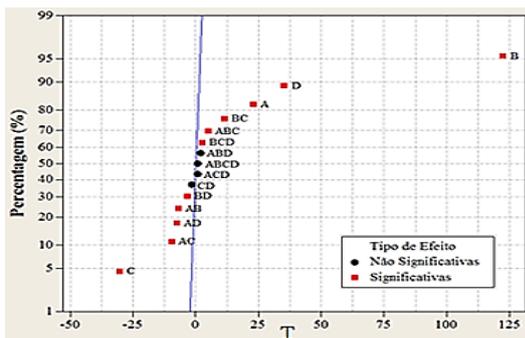
A Figura 1 mostra as médias calculadas entre as duplicatas dos ensaios para a eficiência de corrente e o consumo energético específico.



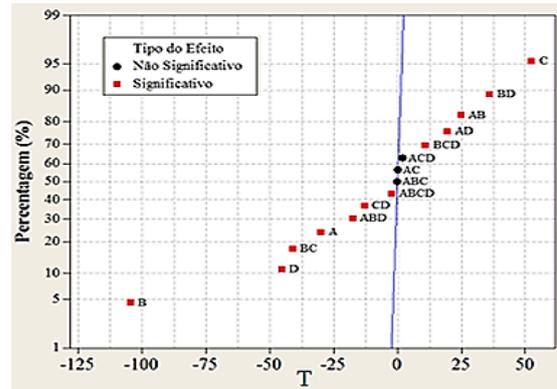
**Figura 1** – Médias da  $E_c$  e do CEE de cada ensaio.

O melhor resultado obtido foi o ensaio ABD (pH inicial 4, 70 °C, 100 A.m<sup>-2</sup> e 60 g.L<sup>-1</sup> de Co), atingindo 78,8 % de  $E_c$  e 3,04 kWh.kg<sup>-1</sup> de CEE. O aumento do pH, da temperatura e da concentração de cobalto elevaram a  $E_c$  e diminuíram o CEE, ao contrário do aumento da densidade de corrente, que em C (pH inicial 2, 30 °C, 400 A.m<sup>-2</sup>, 20 g.L<sup>-1</sup>) obteve 25,89 % de  $E_c$  e 39,28 kWh.kg<sup>-1</sup> de CEE.

A variável de maior significância tanto para  $E_c$  quanto para CEE foi a temperatura, dado o afastamento de B da curva crítica dos gráficos de distribuição normal ilustrados nas Figuras 2 e 3. O menor efeito individual, ainda que significativo, foi o do pH inicial (A), decorrente da queda de pH durante os ensaios em batelada sem diafragma, indetectada também em outros estudos [4]. Apesar de ter levado a melhores valores para as variáveis-resposta, ABD foi considerado não significativo para  $E_c$  juntamente a CD, ACD e ABCD, devido à pequena diferença deste efeito para BD (pH inicial 2, 70 °C, 100 A.m<sup>-2</sup>, 60 g.L<sup>-1</sup> Co) de 78,8 para 75,3 %. AC, ACD e ABC foram não significativos para CEE.



**Figura 2** – Distribuição Normal dos efeitos para a eficiência de corrente,  $\alpha = 0,05$ .



**Figura 3** – Distribuição normal dos efeitos para o consumo energético específico,  $\alpha = 0,05$ .

Foram desenvolvidos modelos estatísticos que descrevem a variação da  $E_c$  e do CEE em função dos respectivos efeitos significativos, na forma das Equações (3) e (4).

$$E_c = -24,61 + 12,59A + 1,09B + 0,01C + 0,57D - 0,16AB - 0,02AC - 0,07AD - 0,0002BC - 0,003BD + 0,0001ABC + 0,000006BCD \quad (3)$$

$$CEE = 60,74 - 13,14A - 0,78B + 0,13C - 0,75D + 0,18AB + 0,17AD - 0,002BC + 0,01BD - 0,0001CD - 0,002ABD + 0,00002BCD - 0,000003ABCD \quad (4)$$

**Conclusões**

A variável de maior significância para o processo de eletrorrecuperação do cobalto utilizando célula em batelada sem diafragma foi a temperatura, seguida da concentração de cobalto, a densidade de corrente e, por último, o pH inicial. O ensaio de melhor desempenho foi o ABD, com a densidade de corrente no valor mínimo, e o de pior desempenho foi o C com a densidade de corrente no valor máximo. O controle do pH durante o processo é importante para que não haja perda de desempenho da célula e aumento no custo de produção do cobalto metálico.

**Agradecimentos**

Ao meu orientador Achilles Dutra e aos meus colegas de laboratório.

**Referências**

- [1] S. Roberts e G. Gunn, in *Critical Metals Handbook*, 1 ed., John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex (2014), p. 122-149.
- [2] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 2 ed., New York, EUA (1990).
- [3] S. C. Das e T. Subbaiah, *Hydrometallurgy*, **12**, 317 (1984).

## Avaliação da remoção pirometalúrgica de Cl e F contidos em cinzas de latão

Alexandre Silva Guimarães<sup>1\*</sup>, Júlia Mont'Alverne Martins<sup>1</sup>, Marcelo Borges Mansur<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-958 Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

A remoção pirometalúrgica de Cl e F contidos em cinzas de latão (teores iniciais de 0,14% e 0,22%, respectivamente) e seu efeito na subsequente recuperação hidrometalúrgica de Zn e Cu foram avaliadas neste trabalho. Verificou-se que, para  $800 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 850$ , a evaporação média de Cl e F foi de 81% e 79% (4-6h) em comparação a 6,5% e 10,9% (6h) a  $400^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, demonstrando haver maior efeito da temperatura sobre o tempo de residência. O tratamento térmico das cinzas de latão sob atmosfera ambiente possibilitou ainda a obtenção de fases de Cu de maior lixiviabilidade ( $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), favorecendo sua recuperação em licores ácidos sulfúricos, sem prejuízos relacionados à recuperação de Zn. A máxima remoção dos halogênios ocorreu a  $850^{\circ}\text{C}$  (6h), permanecendo-se apenas 0,018% de Cl e 0,043% de F nas cinzas de latão.

**Palavras-chave:** cloro, flúor, zinco, cobre, cinzas de latão.

### Introdução

Cinzas de latão constituem-se em um material secundário heterogêneo fonte de Zn e/ou Cu, como evidenciado pela composição química mostrada na Tabela 1 do material utilizado no presente estudo. Esse resíduo é gerado durante a fundição das ligas ZnCu e contém a presença indesejável de Cl e F [1]. Se não removidas previamente, essas espécies halogênicas são lixiviadas em licores sulfúricos e coextraídas na etapa de purificação de Zn e/ou Cu via extração por solventes em decorrência da formação das espécies  $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{ZnCl}^+$  e  $\text{CuF}^+$  [2], atingindo, assim, a etapa de eletrólise. Nos tanques de eletrorecuperação de Zn, o Cl pode corroer os catodos de Al, anodos de Pb (ou PbAg) e reduzir a eficiência de corrente de eletrodeposição do Zn em decorrência de sua evolução como gás  $\text{Cl}_2$ . O F pode corroer a película superficial de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  do catodo, acarretando em formação de uma liga Zn-Al que dificulta e, até mesmo, impede a estripagem do Zn [3,4]. Diante de tais problemas, este trabalho visa avaliar a remoção de Cl e F das cinzas de latão, antes da etapa de recuperação hidrometalúrgica de Zn e/ou Cu, via tratamento pirometalúrgico.

**Tabela 1** – Composição química das cinzas de latão utilizadas no presente estudo.

Espécie	Zn	Cu	$\text{SiO}_2$	Cl	F	Outros*
(%)	50,1	18,9	14,8	0,14	0,22	< 3,0

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

### Materiais e métodos

#### Procedimento experimental

As cinzas de latão (320g) foram adicionadas em um forno rotatório com inclinação correspondente a  $2^{\circ}$  (Fortelab, FRO 1700), onde foram aquecidas a uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras permaneceram nos níveis de temperatura e tempo de residência de interesse sob atmosfera ambiente. Ao final do ensaio, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente em um dessecador por 24 h.

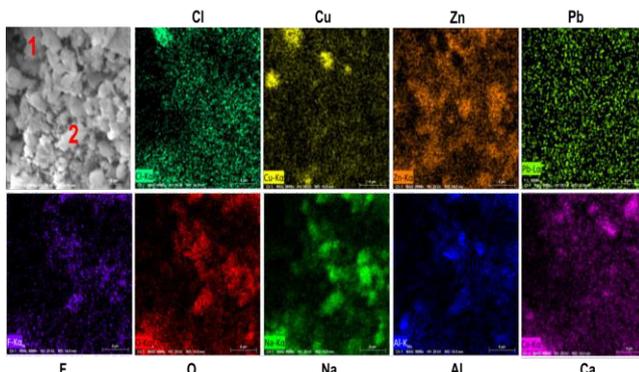
#### Procedimento Analítico

A identificação das possíveis fases mineralógicas minoritárias portadoras de Cl e F foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), e das fases majoritárias portadoras de Zn e Cu por difração de raios X (DRX) (Shimadzu, XRD-6000) utilizando-se o banco de dados JCPDS (Centro Internacional para dados de difração, 2001). Os teores de Zn e Cu foram determinados por absorção atômica (Shimadzu, modelo AA6800) após abertura das amostras sólidas em água régia. As concentrações de Cl e F foram determinadas por titulometria (método de Volhard [2]) e eletrodo para íon seletivo (Digimed DM23, modelo SevenCompact pH), respectivamente.

### Resultados e discussão

Um mapa de distribuição elementar das partículas constituintes das cinzas de latão é mostrado na Figura 1. Verifica-se que Zn, Ca, Pb e Na estão disseminados na maioria das partículas, indicando uma possível combinação com as espécies

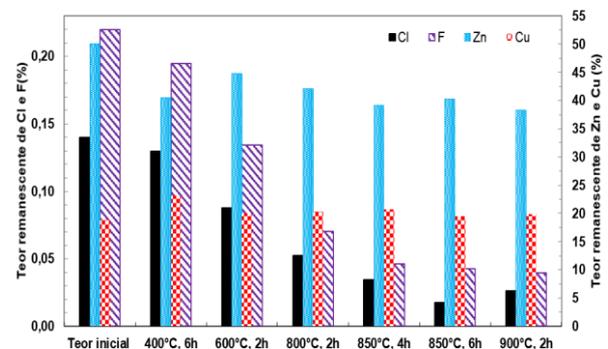
halogênicas. Portanto, as fases  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $ZnF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $PbF_2$  e  $NaF$  são passíveis de ocorrência na amostra. A análise das partículas 1 e 2 permite inferir, também, que a distribuição do Cl é similar à do Cu, enquanto a presença do F é semelhante à O, Na e Al sugerindo a existência de  $CuCl_2$ ,  $NaF$  e  $AlF_3$ .



**Figura 1** – Mapa de distribuição elemental das cinzas de latão.

Em relação à remoção pirometalúrgica de Cl e F das cinzas de latão, observa-se, na Figura 2, que o efeito da temperatura é muito mais significativo para essa finalidade em comparação ao tempo de residência. Para  $T = 400^\circ\text{C}$ , as evaporações de Cl (6,5%) e F (10,9%) não foram apreciáveis mesmo para maior tempo de residência (6h). Contrariamente, para  $T = 850^\circ\text{C}$  (abaixo da  $T_{fusão}^{Zn} = 907^\circ\text{C}$ ) e tempos de residência de 4 e 6 h, o teor de Cl diminuiu para 0,035% e 0,018%, enquanto o de F reduziu para 0,046% e 0,043%, respectivamente. A elevação da temperatura aumenta os valores das constantes de equilíbrio das reações de evaporação das espécies portadoras de Cl e F, favorecendo a desalogenação do resíduo. Comparado ao Cl, a remoção de F das cinzas de latão é menos eficaz, uma vez que suas fases portadoras possuem menores pressões de vapor [5,6]. Zn metálico é a principal fase evaporada de acordo com análises de DRX, resultando em uma redução média do seu teor inicial de 9,2% para  $400 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 900$ . Já o Cu, aumentou seu teor em cerca de 1,9% devido, principalmente, à evaporação de Zn. Cu metálico pode reagir com o gás  $O_2$  disponível no forno, obtendo-se fases de maior lixiviabilidade,  $CuO$  e  $Cu_2O$  (em conformidade com as análises de DRX), favorecendo sua dissolução das cinzas de latão. Por exemplo, a recuperação ácida sulfúrica de Cu (97%) das cinzas de latão tratadas termicamente (razão S/L = 0,25,  $60^\circ\text{C}$ , 400rpm) é 8 vezes maior em

comparação às amostras não tratadas (12%). Não houve alteração significativa na extração de Zn (96%) em ambas as situações. Diante desses resultados, é possível observar que a máxima evaporação de Cl e F das cinzas de latão ocorre a  $850^\circ\text{C}$  para  $t = 4-6\text{h}$ . Nessas condições, seus teores médios remanescentes são de apenas 0,026% e 0,043%, respectivamente. Em operação contínua ou industrial, o Zn evaporado pode ser condensado e retornar ao forno juntamente com as cinzas de latão não tratadas, minimizando as perdas.



**Figura 2** – Efeito da temperatura e tempo de residência na remoção de Cl, F, Zn e Cu das cinzas de latão.

## Conclusões

A remoção pirometalúrgica de Cl e F das cinzas de latão é apreciável e maximizada em  $800 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 850$  para  $4 \leq t(\text{h}) \leq 6$ . As cinzas obtidas do forno possuem fases de Cu de maior lixiviabilidade, possibilitando maior eficiência em sua dissolução ácida sulfúrica (> 95%) sem comprometimento da extração de Zn (96%), resultando em notória recuperação simultânea desses metais base.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes, código de financiamento 001) e do CNPq (PQ 1C, Proc. nº 304050/2016-4).

## Referências

- [1] T.H. Lee et al., Inter. Mat. Min. Proc. **153**, 87 (2016).
- [2] J.M.-A. Martins et al., J. Res. Mat. Tech., Tech. **9**, 2319 (2020).
- [3] M.K. Jha et al., Jour. Chem. Tech. Metal. **33**, 22 (2001).
- [4] P. Andriane et al., Hydrometallurgy **6**, 169 (1980).
- [5] O. Kahvecioglu et al., Miner. Proc. Extr. Metall. **112**, 95 (2013).
- [6] Lee et al., K. Pow. Part. Jour. **33**, 278 (2016).

## Estudo do tratamento de efluentes de cavas inundadas de areais por precipitação química do minério Etringita e metodologia de quantificação para Alumínio e Sulfato

Thainá Dalfior Salvador<sup>1\*</sup>, Pedro Henrique Chaves de Souza Araújo<sup>1</sup>, Fabíola Oliveira da Cunha<sup>1</sup>

\**thainasalvador@gmail.com, bolsista de IC do CNPq.*

<sup>1</sup>*Departamento de Engenharia Química, IT-UFRRJ, BR-465, km 7, 23897-000, Seropédica, RJ.*

### Resumo

Considerando o crescimento em infraestrutura, habitação e saneamento a 5,6% ao ano, estima-se que a exploração mineral de areia irá atingir, em 2022, a marca de 598 Mt extraídas [1]. Ao encerrar as atividades de exploração em cavas inundadas, a reutilização do espaço explorado torna-se um grande desafio devido à formação de lagoas caracterizadas por elevada acidez, concentração de sulfatos e metais contaminantes [2-3]. Como método de tratamento do efluente utilizou-se, no presente trabalho, a formação e precipitação química da Etringita, conferindo ao sobrenadante menor toxicidade. No experimento, observou-se a formação de sólidos suspensos de coloração esbranquiçada, característica intrínseca da Etringita, comprovando a viabilidade técnica da metodologia.

**Palavras-chave:** Precipitação Química, Remoção de Alumínio, Remoção de Sulfato, Tratamento de Efluentes, Extração de Areia.

### Introdução

Os métodos de lavra empregados na extração de areia para a construção civil dependem da natureza do depósito que está sendo lavrado. O processo de dragagem é realizado em leitos de rio ou em cavas inundadas, onde a areia se encontra abaixo do nível freático [4]. O encerramento dessas atividades por cavas inundadas dá origem a lagoas azuis [2], grande desafio por apresentar elevada acidez e altas concentrações de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), além de metais. Exemplo disso, as lagoas de coloração azul situadas no Polígono de Piranema, região de areiras em Seropédica-RJ.

Nunes [3] desenvolveu técnica avançada para tratamento do efluente por meio da precipitação química do minério Etringita, com neutralização do meio, e posterior separação sólido-líquido por flotação. A Etringita, cuja fórmula química pode ser descrita como  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , é formada através da complexação e precipitação, com Sulfatos compondo as camadas externas e os íons Cálcio e Alumínio a estrutura cilíndrica do mineral formado.

A formação depende necessariamente do pH do meio e das frações mássicas disponíveis de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , esse último necessário tanto para composição do mineral, como para controle do pH. A proporção estequiométrica que melhor favorece a formação de Etringita é 2:1:1 de  $\text{Ca}:\text{Al}:\text{SO}_4^{2-}$ , com maior remoção de sulfato em pH 12. [3].

Verificou-se na literatura a inexistência de medidas de recuperação das jazidas de Seropédica, atividade obrigatória às concessões de lavra no Estado do Rio de Janeiro, de acordo com um Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) [5].

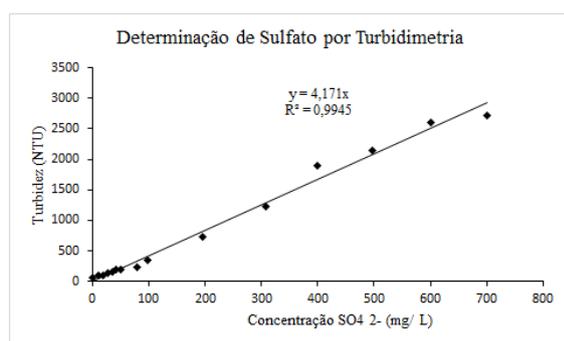
Neste trabalho estudou-se o processo de precipitação química através da formação do minério Etringita, para o tratamento dos efluentes de cava inundada.

### Materiais e métodos

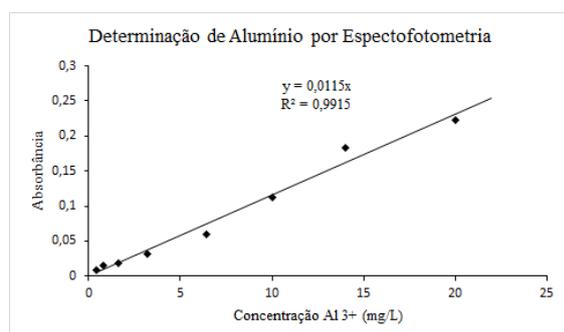
Baseando-se na metodologia de Nunes [3] e Cadorin [6], buscou-se a remoção de alumínio e sulfato do efluente de cava. O procedimento experimental consistiu na utilização de amostras sintéticas, em béqueres com adição de hidróxido de cálcio e controle de pH. A análise de remoção de sulfato se deu por comparação, utilizando o método turbidimétrico descrito em APHA [7] e a quantificação de alumínio por comparação através de espectrofotometria, procedimento utilizado por Andrade et al. [8].

### Resultados e discussão

Escolheu-se no presente trabalho, para representação de amostras reais e curvas de determinação de  $\text{Al}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , concentrações encontradas no trabalho de Tubbs et al. [9], como apresentados nas Figuras 2 e 3.



**Figura 2** – Curva padrão de calibração para determinação de íon Sulfato por Turbidimetria.



**Figura 3** – Curva padrão de calibração para determinação de íon Alumínio por Espectrofotometria.

Amostra sintética foi definida em 15 mg/L para Alumínio e 90 mg/L para Sulfato, sendo o alumínio correspondente a 75 vezes a quantidade máxima permitida para lançamento em corpos hídricos classe 3, definido pela resolução CONAMA 357/2005.

Na primeira bateria realizada, adotou-se 500 mL de amostra sintética e, após adição e controle de pH por Hidróxido de Cálcio e Hidróxido de Sódio 0,1 M, com homogeneização prolongada, resultando na formação de sólidos suspensos de coloração esbranquiçada, oriunda da formação de Etringita. Devido à baixa densidade dos sólidos formados, faz-se necessária a aplicação de agente coagulante para formação dos agregados. Em momento oportuno, a eficiência do processo será avaliada a partir das análises quantitativas de Sulfato e Alumínio, descritas anteriormente, tanto na solução tratada quanto na lama produzida.

## Conclusões

Os resultados obtidos até o momento corresponderam-se com o esperado. As próximas etapas serão a definição do agente ligante para a separação sólido-líquido por flotação, observando o

maior potencial de separação frente aos custos econômicos e aproveitamento do sólido produzido.

## Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, aos Técnicos e Professores dos Departamentos de Química, Engenharia Química e Agrícola e Ambiental da UFRRJ e ao IFRJ pelo fornecimento de reagentes necessários.

## Referências

- [1] Plano Nacional de Mineração 2030 (2030). [https://a829da25e8f3438bb0a3cacc0477d7c.filesusr.com/ugd/77a17e\\_ebc6558d8b654c138fe0665c04332521.pdf](https://a829da25e8f3438bb0a3cacc0477d7c.filesusr.com/ugd/77a17e_ebc6558d8b654c138fe0665c04332521.pdf). (Acessado: 14 nov. 2019).
- [2] Diagnóstico e propostas de uso para as áreas degradadas no município de Seropédica – RJ pela extração de areia em cava (2016). <https://tede.ufrj.br/jspui/bitstream/jspui/1810/2/2016%20%20Paulo%20Henrique%20Zuzarte%20Ferreira.pdf>. (Acessado: 15 nov. 2019).
- [3] Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química (2003). <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/48951/000404714.pdf?sequence=1>. (Acessado: 15 nov. 2019)
- [4] A.P. CHAVES. e W. WHITAKER, in Manual de agregados para a construção civil, CETEM, 2 Ed., Rio de Janeiro (2012).
- [5] Avaliação da Recuperação de Áreas Degradadas por Mineração na Região Metropolitana de São Paulo (1997). <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-25102001-165349/publico/Tese.PDF>. (Acessado: 18 nov. 2019).
- [6] Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato e efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido (2008). <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13850/000655390.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. (Acessado: 25 nov. 2019).
- [7] APHA, in Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association, 16 ed., Washington (1985), p1268.
- [8] Determinação de alumínio presente em água de lodo residual do tratamento de água do município de Lages. <http://docente.ifsc.edu.br/michael.nunes/MaterialDidatico/Analises%20Quimicas/TCC%20II/TCC%202015%201/TCC%20Nicole-Elder.pdf>. (Acessado: 25 nov. 2019).
- [9] D. TUBBS et al, Revista Brasileira de Geociências **41**, 472. (2011).

## Caracterização das etapas pirometalúrgicas do processamento híbrido de minério de níquel laterítico

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

\*larissa.chiesa@poli.ufrj.br

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

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

### Resumo

Em função do crescente consumo de níquel e do esgotamento das fontes sulfetadas, a exploração do minério de origem laterítica adquire importância estratégica. Novas alternativas vêm sendo investigadas, especialmente as rotas híbridas e dentre elas, a sulfatação seletiva mostrou resultados interessantes. Assim, o presente trabalho caracterizou os produtos intermediários do processamento de um minério de níquel laterítico, de origem brasileira, para otimização dos parâmetros de operação. Foi encontrada como temperatura que poderá prover a maior recuperação de níquel e cobalto, 780 °C, enquanto para o tempo de residência, o melhor resultado foi obtido com o tempo de 20 minutos.

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

### Introdução

O consumo de níquel e de cobalto na indústria metalúrgica vem aumentando devido à importância de suas aplicações. Como a principal fonte de níquel vem se esgotando (minérios sulfetados), a exploração das fontes lateríticas tem se intensificado [1]. Porém, minérios desse tipo possuem mineralogia complexa e demandam altos investimentos iniciais (CAPEX) e de operação (OPEX) quando processados por rotas convencionais [2].

Recentemente, um grande esforço em pesquisa vem sendo feito para o desenvolvimento de rotas híbridas, ou seja, hidro-pirometalúrgicas, para processar o minério laterítico de níquel. Com esse tipo de rota há a possibilidade de redução de custos, de gasto energético e de resíduos gerados [3,4].

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os produtos formados nas etapas de tratamento térmico de uma rota hidro-pirometalúrgica para recuperação de Ni e Co, a partir de uma amostra de minério laterítico de níquel brasileiro.

### Materiais e métodos

A rota híbrida utilizada foi a sulfatação seletiva. Neste processo, o minério passa por uma sulfatação com uma quantidade de ácido sulfúrico menor que a estequiométrica e é tratado piro e hidrometalurgicamente. No presente trabalho foram analisados os produtos da etapa pirometalúrgica a fim de definir os parâmetros de operação que resultam na maior recuperação de Ni e Co.

Inicialmente as amostras passaram por quartejamento, desaglomeração e sulfatação. Esta última etapa foi realizada com adição de ácido sulfúrico (50% m/m) e água (40% m/m).

Os tratamentos térmicos foram divididos em duas operações: uma primeira etapa, realizada a 265 °C durante 60 minutos, nomeada Tratamento 1. A segunda, nomeada Tratamento 2 e realizada em dois grupos de testes. Primeiramente, foi testada a temperatura de operação, nos valores de 680, 740, 760, 800 e 830 °C, com tempo de 20 minutos. Na sequência foram testados os tempos de 5, 20, 30, 45 e 60 minutos, na temperatura de 680 °C.

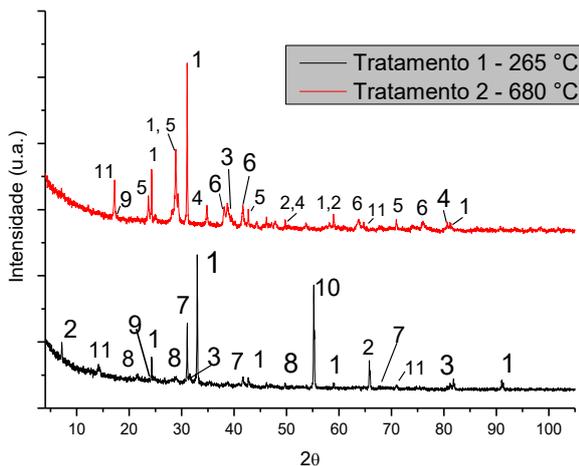
A caracterização qualitativa foi realizada por difratometria de raios X (DRX) com radiação de Co ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ), e interpretação dos difratogramas com o software Diffrac.Eva (banco de dados PDF2, ICDD). A análise quantitativa foi realizada através do método de Rietveld, com o software Diffrac.Topas.

### Resultados e discussão

A caracterização da amostra inicial revelou a presença de compostos como cromita, clorita, magnetita, lizardita, goethita, hematita e quartzo. Dentre essas, a lizardita e a clorita são conhecidamente carreadoras de Ni e Co no minério [4]. O processo de sulfatação seletiva visa à transformação de óxidos de Ni e Co, que são insolúveis, em forma de sulfatos, os quais são solúveis. Isso é feito através da sulfatação, que forma sulfatos ferro e dos tratamentos térmicos que

os decompõem, formando hematita e liberando SO<sub>3</sub>; esse gás reagirá com os óxidos de níquel e cobalto [5].

De forma mais detalhada, o início a decomposição dos sulfatos formados ocorre no Tratamento 1, enquanto o Tratamento 2 acelera esse processo e favorece a formação dos compostos alvo, ao usar uma temperatura onde os sulfatos de ferro não possuem estabilidade, enquanto os de níquel e cobalto sim. Isso pode ser observado na Figura 1, onde no primeiro tratamento foram identificadas a presença de magnetita, porém ainda estão presentes algumas fases sulfatadas como a Romerita (Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>2(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·14H<sub>2</sub>O). No segundo tratamento, os picos de hematita surgem, indicando a eficiência da decomposição, enquanto fases como a moorhouseita, principal carreadora de Ni e Co na forma de sulfato, é finalmente identificada.



**Figura 1** - Comparativo entre os difratogramas do Tratamento 1 e Tratamento 2. Legenda: 1- Quartzo, 2- Clorita, 3- Lizardita, 4- Magnetita, 5- Goethita, 6- Hematita, 7- Romerita, 8- Amarantita, 9- Moorhouseita, 10- Fluorita, 11- Talco.

Em razão de sua função crítica, as análises por Rietveld do Tratamento 2 buscaram encontrar as condições de tempo e temperatura que resultassem nas maiores quantidades de moorhouseita (que indica a recuperação de Ni e Co) e de hematita. A Tabela 1 mostra que a maior produção de hematita ocorreu à temperatura de 830°C, porém isso não refletiu em uma boa produção de moorhouseita, pois nessa temperatura esse composto se mostrou instável [6]. A maior quantidade de carreador de Ni e Co na forma de sulfato ocorreu a 780 °C, com 8,30%.

Os resultados para o teste de tempo de residência do Tratamento 2 se encontram na Tabela 2. O tempo que apresentou maior formação de moorhouseita foi

o de 20 minutos. Tempos menores são insuficientes para que todo processo ocorra, enquanto tempos maiores, a liberação do gás SO<sub>3</sub> ocorre de forma mais intensa, até mesmo a partir dos compostos de interesse, como mostram os altos valores de hematita e os baixos valores para moorhouseita nos tempos de 30, 45 e 60 minutos.

**Tabela 1** - Quantidades percentuais dos principais compostos obtidos no Tratamento 2, quantificados pelo método de Rietveld.

Composto (%)	Temperaturas (°C)					
	680	740	760	780	800	830
Hematita	15,1 5	26,0 0	28,5 8	34,2 7	41,4 5	52,5 4
Moorhouseita	2,00	1,00	0,47	8,30	0,00	0,00

**Tabela 2** - Quantidades percentuais dos principais compostos obtidos no Tratamento 2, quantificados pelo método de Rietveld.

Composto	Tempo (min)				
	5	20	30	45	60
Hematita (%)	18,02	32,99	37,32	47,71	46,22
Moorhouseita (%)	0,52	4,08	0,88	0,93	0,61

**Conclusões**

Através das análises qualitativas foram observadas a formação de hematita e o desaparecimento das fases sulfatadas com a realização dos tratamentos térmicos. Esse resultado foi corroborado pela análise quantitativa, que estabeleceu relações diretas entre o aumento da temperatura e do tempo na decomposição dos sulfatos de ferro.

Os valores ótimos dos parâmetros do Tratamento 2 foram estabelecidos com base na quantidade de moorhouseita obtida. A temperatura ótima é a de 780 °C e o tempo de residência é o tempo de 20 minutos.

**Agradecimentos**

O primeiro autor gostaria de agradecer a toda equipe do LEA, que possibilitou meu crescimento profissional ao longo da minha formação.

**Referências**

[1] A. Dalvi et al., in *International laterite nickel symposium*, John Wiley & Sons, (2004), p. 23-24.  
 [2] A. Oxley et. al., *Miner. Eng.* **88**, 53 (2016).  
 [3] A. Oxley e N.A. Barcza, *Miner. Eng.* **54**, 2 (2013).  
 [4] P.P.M. Ribeiro et al., *Miner. Eng.* **131**, 90 (2019).  
 [5] H. Basturcku e N. Acarkan, *Physicochem. Probl. Min.* **52**, 564 (2016).  
 [6] G. A. Askar e M. H. Kolta, *Termochim. Acta* **11**, 65 (1975).

## Simulação do ensaio de queda de peso pelo método dos elementos discretos usando o modelo Tavares de quebra de partículas

Alan Anderson de Arruda Tino<sup>1\*</sup>, Luís Marcelo Marques Tavares<sup>1</sup>

\*alantino@metalmat.ufrj.br, estudante de doutorado

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

### Resumo

A utilização do modelo Tavares para descrever a quebra acoplado ao método dos elementos discretos tem se tornado uma importante ferramenta para simulação de fragmentação de partículas. Este trabalho tem como objetivo simular a quebra individual de partículas minerais no ensaio de queda de peso e comparar o resultado a dados experimentais. As simulações foram realizadas no software Rocky DEM<sup>®</sup> usando o modelo Tavares, com partículas poliédricas de granulito e minério de cobre em cinco classes de tamanhos e com energias de impacto entre 0,1 e 2,5 kWh/t. Os resultados mostram uma boa correspondência entre os dados simulados e medidos. Indicando o potencial do modelo Tavares para definir o critério de quebra e a distribuição dos tamanhos dos fragmentos.

**Palavras-chave:** JK Drop Weight Test – DWT, Rocky DEM<sup>®</sup>, Fragmentação, Quebra de partículas

### Introdução

Os modelos matemáticos usados para descrever a quebra de partículas têm passado por significativa evolução, deixando de ser baseados na experiência do usuário ou em descrição de processos específicos para serem formulados com base na mecânica Newtoniana. Entre os modelos mecanicistas, pode-se destacar o modelo Tavares que se caracteriza por tratar a energia de cada contato individualmente, tornar a calibração dos parâmetros independente do equipamento e por considerar o acúmulo de dano pela partícula. Este modelo implementado em conjunto com o método dos elementos discretos, tem se tornado uma poderosa ferramenta para definir o critério de quebra e assim prever o comportamento de partículas minerais no interior dos equipamentos de cominuição. Possibilitando a previsão do consumo de energia e a distribuição de tamanho do produto, entre outros [1–3].

Para que a simulação descreva coerentemente o comportamento das partículas, faz-se necessário que os parâmetros de contato, quebra e condições operacionais sejam cuidadosamente descritos. Entre os diversos ensaios usados para caracterização individual de partículas, destaca-se o ensaio de queda de peso desenvolvido pelo *Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre* - JKMRRC, chamado de *JK Drop Weight Test* (JK DWT ou DWT), o qual relaciona a energia mecânica aplicada à partícula com a curva de distribuição granulométrica do produto [4].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi simular o ensaio de DWT com partículas de diferentes materiais e com variados tamanhos, afim de comparar os resultados obtidos por simulação com dados experimentais.

### Materiais e métodos

As simulações foram realizadas no software Rocky DEM<sup>®</sup> da empresa ESSS (versão 4.3.1), usando uma *workstation* equipada com processador Intel<sup>®</sup> core i5-4590-3 GHz, 16 Gb de RAM e sistema operacional Windows<sup>®</sup> 10-64 bits.

O cálculo dos esforços normais foi realizado com o modelo *Hysteretic Linear Spring* e os esforços tangenciais com o modelo *Linear Spring Coulomb*. Os parâmetros de quebra e de contato para as partículas de granulito, minério de cobre e do aço foram obtidos do trabalho de Carvalho e Tavares [5]. A rigidez das partículas foi estimada usando o módulo de Young igual a 7,7 GPa para o granulito, de 5,1 GPa para o minério de cobre e de 160 GPa para o aço.

Foram simuladas a quebra de partículas poliédricas com proporção largura/altura de 0,8 na horizontal e 1 na vertical e composta por 25 faces. A Tabela 1 mostra as faixas de tamanho e os níveis de energia simulados. Para cada faixa de tamanho/energia foram simuladas 30 partículas com tamanho aleatório, limitado pelos extremos de cada faixa. A geometria dos fragmentos foi gerada usando o algoritmo de Voronoi [6]. O tamanho mínimo do fragmento (tamanho mínimo global) na simulação foi

fixado em 1/25 do tamanho médio para cada faixa de tamanho, este valor é dado em milímetros. O tamanho mínimo por evento de quebra foi de 1/5 (fração da partícula a ser quebrada). Maiores informações sobre o equipamento simulado podem ser encontradas em outra publicação [4]. Os dados experimentais de DWT usados neste trabalho foram obtidos do banco de dados do Laboratório de Tecnologia Mineral da UFRJ, para partículas granulito e minério de cobre.

**Tabela 1** - Condições usadas para simular o ensaio de queda de peso

Faixa de tamanho (mm)	Energias de impacto		
	Ecs (kWh/t)	Ecs (kWh/t)	Ecs (kWh/t)
63,0-53,0	0,10	0,25	0,4
45,0-37,5	0,10	0,25	1,0
31,5-26,5	0,25	1,0	2,5
22,4-19,0	0,25	1,0	2,5
16,0-13,2	0,25	1,0	2,5

Neste ensaio destaca-se a relação entre a energia específica de quebra e o índice de quebra ou  $t_{10}$ , mostrada na equação (1)

$$t_{10}(\%) = A[1 - \exp(-bE_{cs})] \quad (1)$$

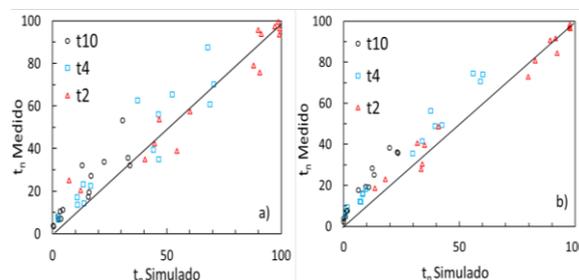
onde  $t_{10}$  é a porcentagem passante em massa em uma abertura com 1/10 do tamanho da partícula quebrada; Ecs é a energia específica de quebra (kWh/t), calculada considerando a queda livre do impactor e os parâmetros A e b, são constantes do modelo, característicos de cada material ensaiado [3]. Quanto maior o produto A\*b menor a resistência à fragmentação.

### Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a comparação entre  $t_2$ ,  $t_4$  e  $t_{10}$  obtidos por simulação com os dados medidos experimentalmente. O  $t_2$  e  $t_4$  representam a porcentagem passante em massa em uma abertura com 1/2 e 1/4, respectivamente, do tamanho da partícula quebrada. Observa-se uma boa correspondência entre os dados simulados e medidos.

A tendência, para alguns casos, do valor medido ser maior que o simulado pode ser relacionada com a variabilidade do minério e/ou com a limitação do tamanho mínimo selecionado nas simulações. A limitação do tamanho contribui com a redução do esforço computacional, porém faz com que para as frações menores, no caso o  $t_{10}$ , seja subestimado. Por isso, os valores A\*b obtidos por simulação - 19 e 11, respectivamente, para o granulito e minério de

cobre - sejam discrepantes dos obtidos experimentalmente - 36 e 39 para o granulito e minério de cobre, respectivamente.



**Figura 1** – Relação entre  $t_2$ ,  $t_4$  e  $t_{10}$  obtidos por simulação e medidos experimentalmente, para granulito (a) e para a amostra de minério de cobre (b).

Diversos trabalhos têm sido publicados usando o modelo Tavares para descrever a quebra. Bons resultados foram obtidos nos trabalhos de André et al. [7] que simularam a quebra individual de partículas com tamanho mínimo global (TMG) de 1/20 e André e Tavares [8] que simularam um britador cônico de bancada com TMG de 1/10.

### Conclusões

(1)

Foi possível simular o ensaio de DWT e extrair os resultados de forma conveniente no software Rocky DEM®. Observa-se uma boa correspondência entre os dados de  $t_2$ ,  $t_4$  e  $t_{10}$  simulados e medidos. O  $t_{10}$  simulado pode estar sendo subestimado devido à limitação imposta pela escolha do tamanho mínimo global. Contudo, o Modelo Tavares de quebra acoplado ao método dos elementos discretos, descreve com significativa assertividade o critério de quebra e a distribuição dos fragmentos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa ESSS pelo fornecimento da licença do software.

### Referências

- [1] G. Austin L. e A. Concha F., *Diseño y Simulación de circuitos de Molienda y Clasificación*, (1994).
- [2] L. M. Tavares e R. P. King, *Powder Technol.* **123**, 138 (2002).
- [3] L. M. Tavares, *Powder Technol.* **190**, 327 (2009).
- [4] T. J. Napier-Munn et al., *Mineral comminution circuits*, 2 ed., Queensland (1997).
- [5] R. M. De Carvalho e L. M. Tavares, *Miner. Eng.* **43-44**, 91 (2013).
- [6] Rocky DEM ESSS, *DEM Technical Manual Rocky 4.4*, (2020).
- [7] F. P. André et al., *IMCET 2019 - Proc. 26th Int. Min. Congr. Exhib. Turkey*, 981 (2019).
- [8] F. P. André e L. M. Tavares, *Powder Technol.* **372**, 362 (2020).

## Modelagem fenomenológica do carregamento de altos-fornos baseada no Método dos Elementos Discretos (DEM)

Bruno Pinheiro da Silva<sup>1\*</sup>, Emerson Reikdal Da Cunha<sup>2</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>2</sup>

\*bruno.p.silva@ArcelorMittal.com.br, Blast Furnace specialist, MSc.

<sup>1</sup> ArcelorMittal Brasil, Bairro Polo Industrial, Av. Brg. Eduardo Gomes, nº 526 - Tubarão, Vitória, ES.

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

### Resumo

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de dois modelos de carregamento do alto-forno de uma usina siderúrgica instalada na cidade do Rio de Janeiro. O modelo baseado no método dos elementos discretos utiliza um modelo 3D de um alto-forno em escala 1:1. O resultado das simulações em DEM permitiu ajustar o modelo fenomenológico de carregamento do alto-forno baseado no modelo de distribuição de carga de Park *et al.* (2011). Adicionalmente, um estudo de caso foi realizado a partir de estratégias de mistura dos materiais no carregamento do topo do alto-forno e algoritmos de posicionamento da calha rotativa. O modelo desenvolvido neste trabalho se mostrou apto a prever com maior acurácia o perfil de carga no topo do forno em comparação ao modelo original de Park *et al.* (2011) e o modelo baseado em DEM permitiu avaliações que não são possíveis realizar *in-situ*.

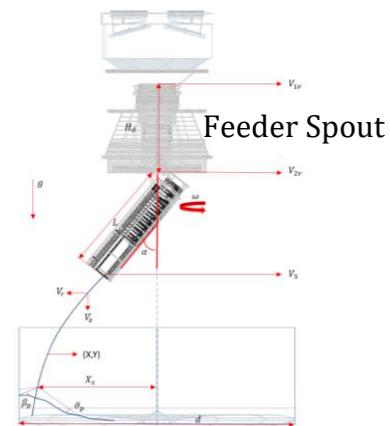
**Palavras-chave:** DEM, Alto-Forno, Distribuição de carga

### Introdução

O método dos elementos discretos (DEM) consiste na aplicação da segunda Lei de Newton e um ou mais modelos de forças de contato para determinar o deslocamento de cada partícula individual, bem como resultado das colisões entre partícula-partícula e partícula-fronteiras [1]. O DEM rastreia a movimentação das partículas individualmente e por isso, permite uma análise detalhada de cada partícula do fluxo granular [1].

No carregamento de altos-fornos, a modelagem fenomenológica não permite uma avaliação tão detalhada da operação. Entretanto, devido a sua menor complexidade computacional permite rápidas avaliações e acompanhamento das operações em tempo real. O modelo de Park *et al.* [2] representado na Figura 1 é baseado em dois submodelos, o cálculo da trajetória da partícula até o ponto de empilhamento no topo do alto-forno, e o cálculo da pilha formada pelo volume de material descarregado a partir do ponto de empilhamento com os ângulos  $\vartheta_p$  (com centro do alto-forno) e  $\beta_p$  (com parede do alto-forno).

A Figura 1 apresenta as principais variáveis utilizadas no modelo de Park *et al.* [2], sendo  $V_{1v}$ - Velocidade na entrada do feeder spout;  $V_{2v}$  - Velocidade na saída do feeder spout;  $V_r$ -Velocidade radial após saída da calha;  $V_z$ -Velocidade axial durante a queda;  $X$ -Pontos na dimensão radial da trajetória;  $Y$ -Pontos na dimensão axial da trajetória.



**Figura 1** – Esquema representativo do carregamento do topo do forno com as principais variáveis utilizadas no modelo de Park *et al.* [3]

### Materiais e métodos

A modelagem tomou como base um alto-forno em escala com capacidade de produção de 7,5kt/d. O modelo 3D foi baseado nos desenhos 2D e construído digitalmente com o software Autocad® 2019. O desenvolvimento do modelo fenomenológico foi baseado nas simulações em DEM utilizando o software EDEM® 2017 realizados por Silva [3].

As simulações em DEM foram utilizadas para ajustar o modelo fenomenológico e a implementação do modelo de Park modificado foi realizada com o uso de Matlab® 2015. As simulações do carregamento do alto-forno para o ajuste do modelo fenomenológico, são detalhadas em Silva, B [3].

**Resultados e discussão**

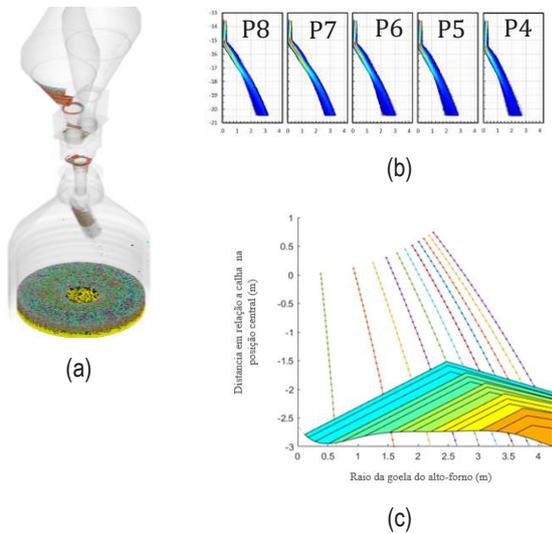
Para contornar a limitação do modelo Park, que é a determinação da velocidade no feed spout,  $V_{2v}$ , comparou-se com resultados obtidos em simulações DEM para sua validação. Desse modo, foi proposta uma modificação à Equação 1 do modelo original ( $V_{2v}$ ) [2]. A equação original não contempla efeito da vazão volumétrica instantânea de material e utiliza  $K_f$  como fator de ajuste que corrige a equação de Torricelli a partir de testes industriais com vazão constante,  $H_d$  é o comprimento do feeder spout e ( $g$ ) aceleração da gravidade.

$$V_{2v} = [V_{1v}^2 + 2gH_d]^{0,5} K_f \tag{1}$$

Foi verificado que  $V_{2v}$  é função do grau de enchimento do feeder spout, onde as simulações com DEM mostraram que o aumento da vazão volumétrica (Q) de 0,2-1,0 m³/s tem um efeito positivo na velocidade em 10% devido à redução média dos efeitos de parede. Assim ajustou-se  $V_{2v}$  para  $V_{2vmod}$ , onde (R) é o raio maior e (r) é raio menor do feeder spout visto na Equação 2.

$$V_{2vmod} = V_{1v} + \left[ \frac{3\dot{Q}(V_{1v}^2 + 2gH_d)}{\pi V_{1v}(R^2 + Rr + r^2) \cdot (30\dot{Q})^3} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

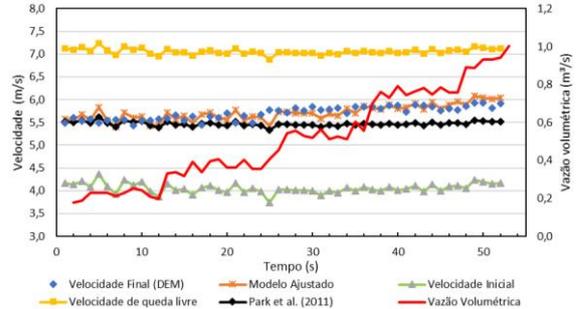
A Figura 2 apresenta diversos resultados de distribuição de carga das curvas de distribuição (P) utilizadas no ajuste do modelo fenomenológico [3].



**Figura 2** – Curva de distribuição e ajuste da curva: (a) Modelo em DEM do alto-forno; (b) Curvas de distribuição DEM; (c) Modelo fenomenológico de distribuição e empilhamento para a carga metálica.

A Figura 3 apresenta as diferenças do modelo de Park *et al.* original e o modificado para cálculo da velocidade de saída do feeder spout. Observa-se que o modelo original não é sensível a variação de

vazão volumétrica, já o modelo modificado foi capaz de perceber a redução dos efeitos médios de parede representando com fidelidade a velocidade de saída das partículas obtidas por DEM.



**Figura 3** - Correção do modelo de escoamento no feeder spout  $V_{2v}$  (linha preta) em relação ao modelo ajustado  $V_{2vmod}$  (linha laranja) demonstrado na equação 2.

**Conclusões**

Foi possível desenvolver com sucesso o modelo computacional baseado em DEM para análise da distribuição de matérias primas no carregamento do alto-forno. Essa abordagem permitiu avaliar em detalhe a distribuição de carga visando melhor controle no processo do alto-forno.

Foi desenvolvido um modelo fenomenológico de distribuição de carga a partir do modelo de Park *et al.* [2]. O modelo modificado inclui o efeito da variação da velocidade das partículas no feeder spout sem a utilização do fator de correção  $K_f$ . O modelo fenomenológico permite rápidas análises da distribuição de carga no alto-forno e, ao ser acoplado ao sistema de controle do processo, permite o acompanhamento em tempo real da distribuição de carga.

**Agradecimentos**

Os autores gostariam de agradecer a TERNIUM BR pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

**Referências**

[1] R. M. Carvalho et al., in 8th International Congress on Science and Technology of Ironmaking, ICSTI, Vienna (2018), p. 164-171.  
 [2] J. Park et al., *Met. Mater.*, **17**, 485 (2011).  
 [3] B. P. Silva, *Modelagem fenomenológica do carregamento de altos-fornos baseada no método dos elementos discretos*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro (2020).

## Influência dos Parâmetros de Contato na Simulação do Escoamento de Minério de Ferro em Chutes de Transferência aplicando o Método dos Elementos Discretos

Guilherme Pereira de Oliveira<sup>\*1</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>2</sup>

\*[guilherme.pereira.oliveira@vale.com](mailto:guilherme.pereira.oliveira@vale.com).

<sup>1</sup> Vale S.A, Unidade Tubarão - Av. Dante Michelini 5500, 29090-900, Vitória, ES

<sup>2</sup> Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

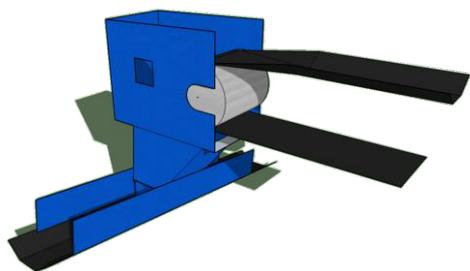
### Resumo

Chutes de transferência e transportadores de correia são amplamente utilizados no manuseio de minério de ferro desde o processamento mineral até à cadeia logística. O mau desempenho destes equipamentos pode levar a entupimentos, desgaste excessivo, desalinhamentos de correia, vazamentos e geração de poeira. O método dos Elementos Discretos DEM é uma excelente ferramenta para simulação do escoamento de granéis sólidos em chutes de transferência. O desafio neste caso é traduzir as propriedades do material nos chamados parâmetros de contato (entradas do software) de modo que representem em ambiente virtual um escoamento real do material. Após realização de ensaios de calibração de bancada com minério de ferro, foram realizadas simulações DEM em um chute em escala industrial mostrando a influência dos parâmetros de contato no fluxo de material.

**Palavras-chave:** Chutes de Transferência, Transportadores de Correia, DEM, Parâmetros de Contato, Simulação.

### Introdução

A indústria de mineração aplica transportadores de correia em larga escala no manuseio de minério de ferro desde seu processamento até a sua cadeia logística. Os chutes de transferência (Figura 1) são equipamentos necessários para a transferência de material entre dois pontos ou entre dois transportadores. Os principais problemas relacionados ao mau desempenho de um chute de transferência são entupimentos, desgaste excessivo, desalinhamentos de correia, vazamentos e geração de poeira [1].



**Figura 1** – Modelo tridimensional de um chute em escala industrial.

Desde o primeiro modelo de elemento discreto elaborado em 1979 [2] o número de publicações sobre DEM tem crescido consideravelmente [3-4]. Vários trabalhos já foram realizados relacionados ao escoamento de minérios em chutes de transferência [5-6].

### Parâmetros de Contato

O grande desafio da utilização de DEM para simular escoamento de granéis sólidos em chutes é traduzir as propriedades do material nos chamados parâmetros de contato (entradas do software) de modo que representem em ambiente virtual um escoamento real.

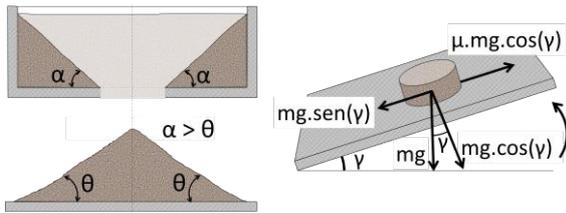
Quanto mais complexa e menor for uma partícula, maior será o custo computacional associado à simulação. Na prática, o tamanho e formato são escolhidos em função da capacidade computacional disponível.

Mais importante do que o formato e tamanho de partícula é conseguir fazê-la representar computacionalmente o comportamento real do material. Para tal tarefa é necessária uma calibração precisa para o formato e tamanho de partículas escolhidos. Por se tratar de parâmetros calibrados, e não somente medidos, diferentes combinações de valores podem levar a um comportamento semelhante [7].

### Ensaio de Calibração

Vários dispositivos e métodos já foram propostos para calibrar parâmetros de contato para simulação de escoamento de granéis sólidos [5, 7-8].

Algumas das propriedades mais avaliadas são o ângulo de repouso formado em uma pilha de material (*repose angle*) e o ângulo de descarga (*drawdown angle*) [9] como pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2** – Representação do ângulo de repouso ( $\theta$ ), do ângulo de descarga ( $\alpha$ ) e do ângulo de rolamento ( $\gamma$ ).

Outro parâmetro muito comum em calibrações para modelos DEM é o ângulo de rolamento em um plano inclinado (Figura 2) [5, 8], através do qual é possível relacionar o atrito entre a partícula e uma superfície de interesse, a partir do ângulo mínimo para que haja movimento relativo entre os dois.

### Influência dos Parâmetros de Contato

A calibração para reprodução dos ensaios de bancada mostra que alguns parâmetros de contato possuem maior sensibilidade no resultado seja nos testes de bancada [8] ou em escala industrial [10]. O atrito de rolamento é um bom exemplo, gerando muita influência do ângulo de repouso.

O ângulo de rolamento mostrado na Figura 2 é responsável pela calibração dos coeficientes de atrito relativos entre o granel e uma superfície de interesse. Este parâmetro pode ser determinante para ocorrência de entupimento em um chute. No caso do chute mostrado na Figura 1, a partir de  $\mu=0,7$  não é possível atingir o regime permanente no escoamento (entupimento).

Em um chute de transferência é possível utilizar partículas relativamente grandes em relação ao tamanho real do granel simulado.

O ponto de atenção deve ser a menor abertura disponível para escoamento de material no chute. Para não haver influência do tamanho da partícula, a menor abertura do chute precisa ser maior do que 20 vezes o raio da partícula. No chute mostrado na Figura 1, esta condição não é atendida com raios maiores ou iguais a 20 mm.

### Conclusões

A calibração dos parâmetros de contato para modelos DEM é uma etapa fundamental para o sucesso de simulações do escoamento de granéis em chutes de transferência. Tal tarefa pode ser realizada através de experimentos relativamente fáceis de serem reproduzidos. Por se tratar de parâmetros calibrados, diferentes combinações de

valores podem resultar em resultados semelhantes e alguns parâmetros possuem maior sensibilidade do que outros. Na falta de literatura disponível para parâmetros de contato como ponto de partida de calibração, o ideal é confrontar os resultados obtidos em escala de laboratório com dados em escala industrial.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Vale S.A. pelo suporte financeiro e de pesquisa através do Instituto Tecnológico Vale Mineração.

### Referências

- [1] C. Benjamin *et al.*, *The Transfer Chute Design Manual for Conveyor Belt Systems*, 1ed., Conveyor Transfer Design Pty Ltd., Austrália (2010).
- [2] P. A. Cundall e O. D. L. Strack, *Géotechnique* **29** (1), 47 (1979).
- [3] H.P. Zhu *et al.*, *Chemical Engineering Science* **62**, 3378 (2007).
- [4] C. O'SULLIVAN, *Particulate Discrete Element Modelling: a Geomechanics Perspective (Applied Geotechnics vol 4)*, 1 ed., Spoon Press, Nova York (2011).
- [5] P. W. Cleary, *Particology* **8**, 106 (2010).
- [6] F. Kessler e M. Prenner, *FME Transactions* **37** (4), 185 (2009).
- [7] A. Katterfeld *et al.*, in 07th Int. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids (CHoPS), DEHEMA e.V., Frankfurt (2012), 10-13.
- [8] G. K. P. Barrios *et al.*, *Powder Technology* **248**, 84 (2013).
- [9] D. Schulze, *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (2007).
- [10] G. P. de Oliveira *et al.*, in An. do 37º Seminário de Logística da ABM, Editora Blucher, São Paulo (2018), p. 140-52.

## Estudo da degradação de pelotas queimadas de minério de ferro por meio de ensaios de impacto de alta velocidade

Avneer Philippe Costa Cintra<sup>1\*</sup>, Horacio Andrés Petit<sup>1</sup>, Luís Marcelo Marques Tavares<sup>1</sup>

\*avneer@metalmat.ufrj.br, Assistente de pesquisa

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

### Resumo

O presente trabalho apresenta um equipamento pneumático, desenvolvido para o estudo da degradação de pelotas queimadas de minério de ferro. Através do seu uso, é possível submeter pelotas de minério de ferro a impactos de diferentes energias com a variação da velocidade, do ângulo e superfície de impacto, permitindo assim coletar os fragmentos gerados para a sua caracterização e minimizando possíveis perdas. Resultados obtidos com pelotas de tamanho na faixa de 9-12.5 mm são apresentados demonstrando a capacidade de utilização do equipamento.

**Palavras-chave:** pelota queimada, degradação, probabilidade de quebra, abrasão.

### Introdução

As pelotas queimadas de minério de ferro são uns dos principais produtos comercializados na metalurgia no Brasil [1]. As pelotas sofrem degradação nos processos de manuseio, causados por diferentes esforços, que podem ser de alta energia, provocando fratura volumétrica, onde a pelota mãe perde totalmente a sua integridade gerando fragmentos de diversos tamanhos. Alternativamente, elas podem sofrer fragmentação superficial ou abrasão, onde a partícula mãe mantém o tamanho original gerando fragmentos finos [2]. Estudos anteriores testaram esses impactos gerados por queda livre. As pelotas são liberadas de diferentes alturas gerando impactos com diferentes energias [3]. Esses testes foram limitados a uma altura máxima por razões de praticidade. Além disso, os equipamentos utilizados eram ineficientes ao coletar os fragmentos gerados pelos impactos, dificultando a sua caracterização. Este trabalho apresenta um equipamento desenvolvido para o estudo da degradação de pelotas, capaz de controlar e variar a energia de impacto com maior eficiência, diminuindo as perdas, o que permite a coleta dos fragmentos gerados para estudos posteriores.

### Materiais e métodos

O equipamento é composto por uma estrutura de alumínio que forma uma caixa revestida com placas de acrílico, um tubo de disparo e um anteparo (Figura 1). Uma porta lateral permite manusear o material dentro da caixa e uma escotilha na parte inferior, ajuda a coletar os fragmentos evitando perdas. O fluxo de ar comprimido expulsa, mediante

um diafragma, a pelota para fora do tubo. As pelotas são arremessadas em direção ao anteparo, que possui uma placa de aço fixada e ângulo regulável. A parede de acrílico oposta ao anteparo está recoberta por borracha para evitar impactos secundários. O equipamento conta com uma válvula solenoide e uma válvula reguladora de pressão que controla o fluxo de ar que acelera a pelota.



**Figura 1** – Equipamento utilizado para teste de impacto de alta velocidade.

A escolha das pelotas na faixa de tamanho de 9 - 12.5 foi feita por representar 50% da quantidade utilizada no processo de fabricação do aço. Foram pesadas e disparadas individualmente a diferentes velocidades de impacto. Após o disparo o dano sofrido é avaliado. Os fragmentos gerados são coletados e classificados segundo quebra volumétrica ou abrasão. As pelotas foram testadas para velocidades ( $v$ ) de impacto entre 12 e 40 m/s e ângulos de impacto ( $\theta$ ) entre 30 e 90 graus. Alguns disparos foram filmados com uma câmera de alta velocidade modelo Phantom M310 para calcular a

energia específica normal de impacto ( $E_{nk}$ ) dada pela equação (1).

$$E_{nk} = \frac{v^2}{2} \sin^2 \theta \quad (1)$$

### Resultados e discussão

As filmagens da câmera (Figura 2) permitem visualizar com clareza as diferenças entre os mecanismos de degradação. Na abrasão a pelota mantém a sua estrutura completa e na quebra volumétrica a pelota é totalmente destruída.



Figura 2 – Impacto da pelota a 17.5 m/s. À esquerda: quebra superficial e à direita: quebra volumétrica.

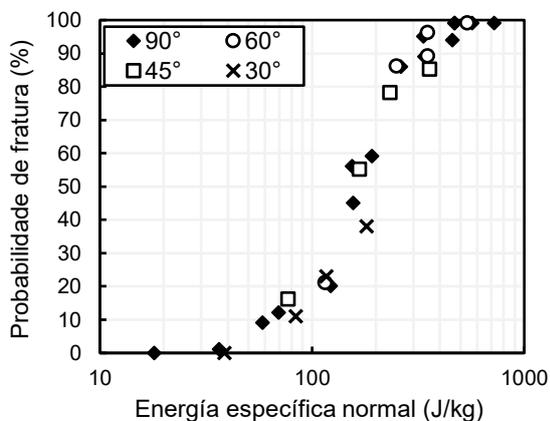


Figura 3 – Probabilidade de fratura total vs energia específica para pelotas na faixa de 9-12.5 mm.

Os resultados possibilitam conhecer a curva de probabilidade de quebra (Figura 3) na sua totalidade, sendo antes limitada a valores máximos de 58,3 J/kg [4]. A perda de massa por abrasão (Figura 4), apresenta uma tendência menor de energia de impacto onde as medias das distribuições incrementam para energias mais altas. Os fragmentos gerados pelos mecanismos apresentam diferenças significativas na sua granulometria (Figura 5). Os fragmentos de abrasão apresentam uma maior quantidade de partículas finas.

### Conclusões

O equipamento desenvolvido possibilita a obtenção de dados relevantes para o estudo dos mecanismos de degradação de pelotas queimadas de minério de ferro, em uma faixa de energias de impacto mais alta que em testes anteriores.

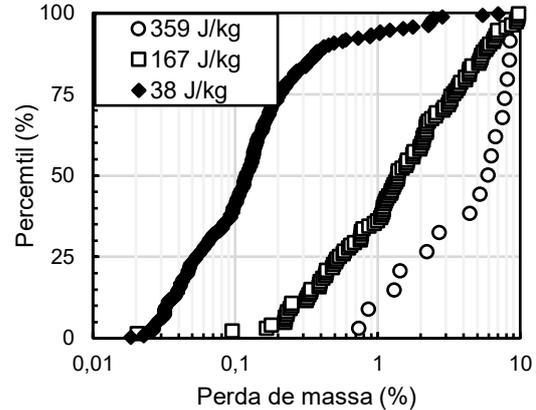


Figura 4 – Perda de massa por abrasão para diferentes energias normais de impacto.

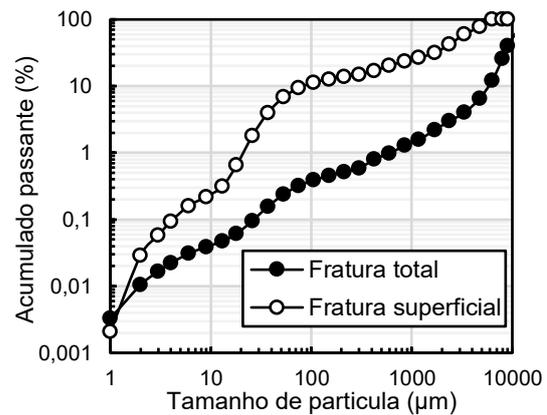


Figura 5 – Granulometria dos fragmentos gerados por fratura total e superficial para a energia de 154 J/kg.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a agência de pesquisa CNPQ e a empresa VALE pelo financiamento do projeto.

### Referências

- [1] K. Meyer, *Pelletizing of Iron Ores*, Springer-Verlag, Berlin (1980).
- [2] L. M. Tavares, Elsevier **12**, 3 (2020).
- [3] P. P. Cavalcanti, et al., Powder Technol. **342**, 735 (2019)
- [4] B. Bergquist e E. Vanhatalo, Powder Technol. **361**, 791 (2020).

## Modelagem, simulação dinâmica e otimização de uma usina de agregados

Thales Santiago Medeiros Gama<sup>1\*</sup>, Maurício Bezerra de Souza Jr<sup>2</sup>, Luís Marcelo Marques Tavares<sup>1</sup>,  
Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>1</sup>

\**thalesgama@metalmat.ufrj.br, bolsista de IC Coppetec*

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

<sup>2</sup>*Laboratório do Departamento de Engenharia Química, EQ-CT-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ*

### Resumo

A modelagem e simulação de processos são aliados na previsão do comportamento de usinas de agregados, além de ser o ponto de partida para a otimização desses processos. Uma ferramenta computacional cujo objetivo é simular dinamicamente uma usina de agregados utilizando o software Simulink<sup>®</sup> é apresentada. Além disso, uma estratégia de otimização é proposta com o intuito de aumentar a produtividade e a eficiência energética da usina estudada. O ambiente de simulação desenvolvido em Simulink<sup>®</sup> é capaz de simular qualquer operação de processamento mineral envolvendo britagem e peneiramento. A otimização mostra que é possível aumentar a produtividade da usina estudada em 22,3%, enquanto reduziu o consumo específico de energia em 10%.

**Palavras-chave:** Processamento mineral, britagem, função objetivo, lucro operacional

### Introdução

Circuitos de cominuição são projetados para alcançar determinada produtividade com especificações predefinidas e uma determinada distribuição granulométrica enquanto operam com custo razoável e alta ou razoável eficiência energética [1]. O interesse por simulações dinâmicas no processamento mineral cresceu na última década [2]. Alguns exemplos de softwares capazes de realizar simulações dinâmicas incluem Simulink (Mathworks), SysCAD (Kenwalt), Aspen Dynamics (AspenTech) e Dymola (Dassault Systèmes) [1].

Para a modelagem de britadores, o modelo de Whiten [3] pressupõe que todo o material capturado no interior do britador sofrerá ciclos de compressão até que o menor dos fragmentos seja capaz de passar pela abertura de posição aberta (APA); enquanto o modelo de Karra [3] modela a capacidade teórica de peneiras e partir de parâmetros geométricos do equipamento e equações empíricas que imprimem correções ao modelo partindo de uma operação padrão.

O objetivo deste trabalho é otimizar, com simulações dinâmicas de processos, a operação de uma usina de agregados localizada no Estado do Rio de Janeiro.

### Metodologia

O circuito de britagem simulado é apresentado na Figura 2<sup>a</sup> e consiste de três estágios de britagem realizados por britador giratório (S400), britadores cônicos (HP300 e HP200) e VSI, esses últimos

operando como britadores quaternários, bem como três estágios de peneiramento.

Os modelos matemáticos das operações unitárias que compõem o circuito foram previamente calibrados contra dados de amostragens realizados por Miceli [4]. A operação das peneiras baseou-se no modelo de Karra [5]. O modelo de Whiten [3] foi utilizado para descrever a britagem nos diferentes britadores cônicos do circuito, sendo que as propriedades de quebra da rocha foram descritas pela função quebra de Austin [6]. O britador de impacto de eixo vertical (VSI) utilizou o modelo de Whiten modificado [7].

O Simulink<sup>®</sup> foi utilizado para simular a dinâmica do circuito.

Utilizou-se o método dos poliedros flexíveis para otimizar a função objetivo da usina de britagem em questão, apresentada na equação 1, variando a abertura em posição fechada (APF) de três britadores da usina.

$$fobj = \left( \sum_{i=1}^5 pdt_i * prt_i - \sum_{i=1}^n pow_i * cst \right) \quad (1)$$

na qual  $pdt_i$  = produtividade da usina,  $prt_i$  = preço FOB (Free on board) de cada produto,  $pow_i$  = energia consumida e  $cst$  = preço da energia [8].

Os produtos e seus respectivos preços FOB são apresentados na Tabela 3.

### Resultados e discussão

As distribuições granulométricas experimentais e simuladas para diferentes APF (abertura em posição fechada) de um dos britadores do circuito são apresentadas na Figura 1.

Os resultados mostram que o método de otimização aumentou a APF dos britadores secundários e quaternários, enquanto reduziu o APF do britador terciário, como mostra a Tabela 1.

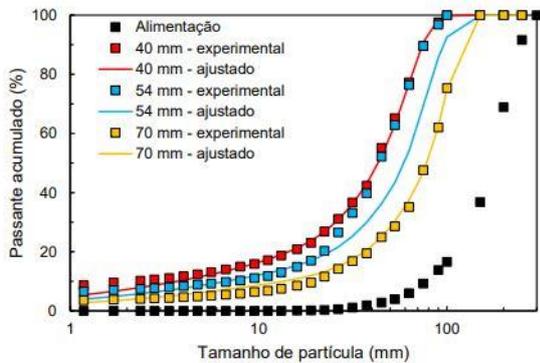


Figura 1 – Produto experimental e simulado do britador cônico para diferentes aberturas de posição fechada [4]

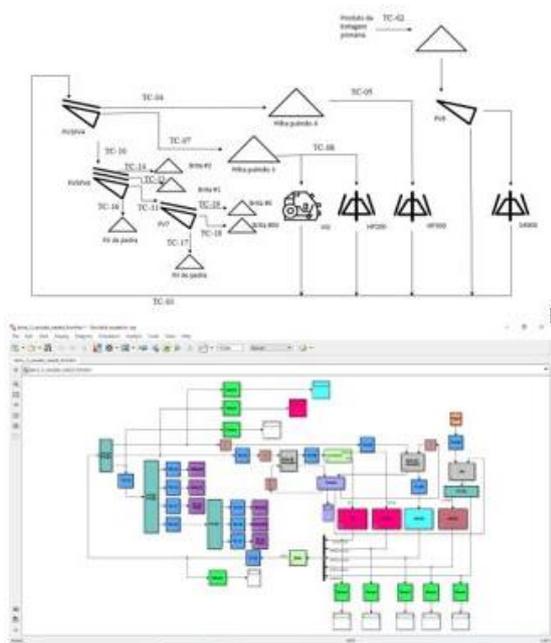


Figura 2 – Fluxograma da usina de agregados (a) e sua implementação no Simulink® (b).

Tabela 1 – Abertura dos britadores antes e depois da otimização

APF (mm)	S4000	HP300	HP200
<b>Caso Base</b>	54,0	30,0	20,0
<b>Caso otimizado</b>	57,3	27,2	21,5

Ao aumentar a APF do S4000, aumenta-se a vazão de material novo a ser processado pelo circuito, aumentando a produtividade da usina, ao passo que, ao reduzir a APF do HP300, a granulometria de seu produto torna-se mais fina, permitindo que a pilha que alimenta os britadores quaternários seja alimentada com uma taxa mais alta. Por sua vez, o

aumento da APF do britador HP200, indica um aumento na capacidade do britador, aumentando também a produtividade da usina como um todo.

Além disso, os resultados da simulação mostraram que o consumo específico de energia do circuito caiu de 2,73 para 2,47 kWh/t enquanto o lucro operacional aumentou de R\$ 75.150,00 para R\$ 90.603,00. Adicionalmente, a Tabela 2 evidencia que a mudança nas aberturas dos três britadores resulta no aumento da produtividade da usina como um todo, assim como a produtividade de cada um dos produtos do circuito individualmente.

Tabela 2 – Produção, em toneladas, de cada commodity da usina ao fim de 8 h de operação

Commodity	Caso otimizado em relação ao caso base(%)	Tamanho (mm)	Preço (R\$/t)
<b>Brita 0</b>	123,6	4,8-9,5	36
<b>Brita 00</b>	127,7	-	17
<b>Brita 1</b>	122,0	9,5-19	34
<b>Brita 2</b>	127,8	19-25	34
<b>Pó de pedra</b>	124,8	<4,8	17

**Conclusões**

Uma ferramenta computacional capaz de simular dinamicamente usinas de agregados foi desenvolvida. O método de otimização proposto permitiu identificar as condições de operações que apresentam um potencial aumento de produtividade de 22,3% com redução de 10% no consumo específico de energia.

**Agradecimentos**

Ao grupo Santa Luzia, por apoiar o projeto.

**Referências**

- [1] G. Asbjörnsson et al., Miner. Eng., **43**, 112 (2013).
- [2] B. Reynolds, in *XXV Int. Miner. Process. Congr. 2010, IMPC 2010*, Brisbane (2010), p. 3363–71.
- [3] W. J. Whiten e B. Se, J. South. African Inst. Min. Metall., **70**, 257 (1972).
- [4] H. Miceli, Simulação em regime estacionário e dinâmico como ferramenta para otimização de usina de britagem de agregados, Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2019).
- [5] V. K. Karra, CIM Bull, **72**, 167 (1979).
- [6] L. G. Austin e R. R. Klimpel, Ind. Eng. Chem., **56**, 18 (1964).
- [7] J. Segura-Salazar et al., Miner. Eng., **111**, 222 (2017).
- [8] <http://www.light.com.br/para-residencias/Sua-Conta/composicao-da-tarifa.aspx>. (Acessado: 15 jan. 2020).

## Modelagem e simulação integrada de um circuito de britagem de minério de ferro itabirítico

Brena Karolyne Nunes da Rocha<sup>1\*</sup>, Luís Marcelo Marques Tavares<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

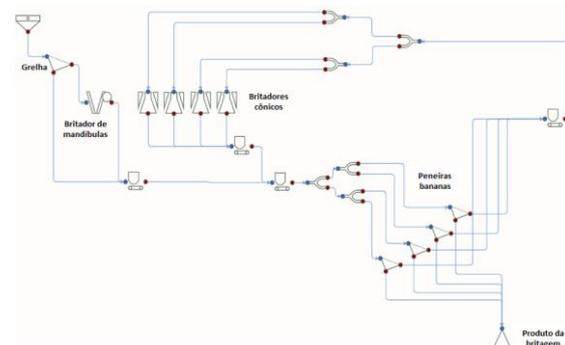
A britagem é um estágio no processamento de minério realizada a seco e, normalmente, com baixa razão de redução, havendo a necessidade de ser realizada em múltiplos estágios. Para a otimização desse tipo de operação a maneira mais adequada é através da modelagem e simulação computacional, por permitir prever o desempenho da usina sob diferentes modos de operação sem operá-las na prática. A principal variável operacional dos processos de britagem por compressão é a Abertura na Posição Fechada (APF). Esse trabalho realizou a simulação de diferentes cenários de operação da usina de britagem do Projeto Minas-Rio com base em mudanças na APF dos britadores cônicos. A partir do resultado das simulações observou-se que a diminuição da APF dos britadores cônicos pode levar a redução nos custos operacionais.

**Palavras-chave:** simulação, britadores cônicos, APF, minério de ferro, minério de ferro itabirítico

### Introdução

A modelagem e a simulação oferecem a melhor e menos dispendiosa maneira de lidar com problemas de otimização de projetos [1], especialmente no caso de um sistema de engenharia complexo, como o de processamento mineral. A simulação computacional se baseia em relacionar informações do minério e da operação para prever o desempenho do sistema, com base em modelos matemáticos que representem o processo de maneira realista [2]. No passado, o uso generalizado da simulação foi dificultado por modelos e softwares difíceis de usar, mas os últimos anos testemunharam o desenvolvimento e a liberação de várias ferramentas de simulação, ambientes e simuladores inteligentes [3]. Por exemplo, o *Integrated Extraction Simulator* (IES), um simulador que permite a simulação de circuitos de maneira integrada através de uma plataforma suportada na nuvem. Como exemplo de usina de beneficiamento mineral que está passando por um processo de otimização, é a usina do Projeto Minas-Rio. O Projeto Minas-Rio é uma operação de minério de ferro que lavra e beneficia minério de ferro itabirítico de baixo teor [4]. A etapa de britagem do Minas-Rio foi projetada para operar com dois britadores de mandíbulas, quatro britadores cônicos e quatro peneiras do tipo banana (Figura 01). As peneiras operam em circuito fechado com os britadores cônicos, mas também são alimentadas pelo produto da britagem primária [5]. Com isso, o objetivo desse trabalho é realizar a simulação integrada do circuito de britagem para avaliar os principais indicadores de desempenho (capacidade

e geração de finos) do caso base, e de mais dois diferentes cenários de operação.



**Figura 1** – Fluxograma simplificado da britagem do Projeto Minas-Rio.

### Materiais e métodos

A partir de parâmetros previamente ajustados dos modelos (Tabela 01), foram realizadas simulações de três cenários de operação. No primeiro cenário manteve-se as condições do caso base e nos demais propondo mudanças na Abertura na Posição Fechada (APF) dos britadores cônicos (APF do cenário I: 54 mm; APF do cenário II: 51 mm, APF do cenário III: 48 mm). Os ajustes dos modelos dos britadores foram realizados no JKSImMet, e a simulação do circuito foi realizada no *Integrated Extraction Simulator* (IES). A verificação dos modelos foi realizada através da comparação entre as granulometrias experimentais e simuladas em torno de cada operação unitária.

**Tabela 1** – Modelos utilizados e parâmetros ajustados do modelo.

Operação unitária	Modelo	Parâmetros de ajuste
Grelha	Curva de eficiência	Alpha: 8 Beta: 0 D50,d50c: 150
Britador de Mandíbulas	Whiten (1974) [6]	CCS (mm): 58 K1: 68,4 K2: 104,4 K3: 2,3 T10: 5
Britador Cônico	Whiten (1974) [6]	CCS (mm): 54 K1: 30,66 K2: 85,22 K3: 2,3 T10: 42,76
Peneiras banana	Curva de eficiência	Alpha: 6,873 Beta: 0 D50,d50c: 27,47

## Resultados e discussão

Ao analisar a influência do fechamento da APF dos britadores cônicos na vazão dos fluxos (Tabela 2), observou-se uma redução na vazão do produto grosso da peneira, a qual é a própria alimentação desses britadores. Entre os cenários I e III houve a redução de 389 t/h de material na alimentação dos britadores cônicos, podendo justificar o desligamento de um dos britadores e, desta forma, reduzir os custos com britagem.

**Tabela 2** – Vazões mássicas dos fluxos da britagem

Operação unitária	Capacidade (t/h)		
	Cenário I	Cenário II	Cenário III
ROM	7968	7968	7968
US Grelha	7011	7011	7011
OS Grelha	957	957	957
Prod. Britador de mandíbulas	957	957	957
Alim. Peneiras	10950	10737	10562
US Peneiras	7968	7968	7968
OS Peneiras	2982	2769	2594
Prod. Britador cônico	2982	2769	2594

A redução da quantidade de material contida no produto grosso das peneiras acontece devido ao britador cominuir as partículas em tamanhos menores à medida que a APF é fechada, aumentando a quantidade de material passante nas peneiras, e consequentemente, reduzindo a taxa de

recirculação. A redução na granulometria presente na alimentação das peneiras, produto grosso e produto fino pode ser observada na Tabela 3, onde foram comparados os percentuais passantes em 25 mm de cada fluxo da britagem. A comparação foi realizada para o tamanho de 25 mm por ser a abertura da peneira.

**Tabela 3** – Quantidade finos gerados em cada etapa de britagem.

Operação unitária	Passante em 25 mm (%)		
	Cenário I	Cenário II	Cenário III
ROM	77,36	77,36	77,36
US Grelha	87,91	87,91	87,91
OS Grelha	0,06	0,06	0,06
Prod. Britador de mandíbulas	51,76	51,76	51,76
Alim. Peneiras	75,35	76,99	78,40
US Peneiras	95,10	95,28	95,46
OS Peneiras	22,61	24,36	25,97
Prod. Britador cônico	53,40	58,05	62,51

## Conclusões

A Abertura na Posição Fechada (APF) é o principal parâmetro operacional que define o desempenho de operações de britagem por compressão, como se pode observar nesse trabalho. Nesse estudo de caso, a diminuição da APF dos britadores cônicos pode levar a uma importante redução nos custos operacionais, uma vez que os resultados das simulações mostraram que existe a possibilidade de retirar um britador de operação, devido à redução na taxa de alimentação desse conjunto de britadores.

## Agradecimentos

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

## Referências

- [1] A. J. LYNCH et al., J. S. Afr. I. Min. Metall., **6**, 283 (1999).
- [2] T. J. NAPIER-MUNN et al., *Mineral Comminution Circuits Their Operation and Optimisation*. 1 ed. JKMR, Queensland, Australia (1996).
- [3] D.J. MCKEE. IFAC Proceedings Series, **6**, 178 (1985).
- [4] ANGLO AMERICAN BRASIL. *Sistema Minas – Rio: Unidade de Negócio Minério de Ferro Brasil*, (2015). p. 1 – 22.
- [5] H.D. G. Turrer et al, in *ABM Week*, Rio de Janeiro (2015), p. 1 – 9.
- [6] W. J. WHITEN. Chem. Eng. Sci., **2**, 589 (1974).

## Modelagem e Simulação do Pelotamento de Minério de Ferro Utilizando o Método dos Elementos Discretos

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

\*renan calmon @poli.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES

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

### Resumo

O presente trabalho tem como objetivo propor um modelo matemático para descrever o fenômeno de crescimento de pelotas verdes de minério de ferro durante o processo de pelotamento. O modelo proposto será acoplado ao algoritmo do método dos elementos discretos e deverá ser capaz de descrever a coalescência de pelotas verdes e o crescimento em bola de neve. O código computacional foi implementado em Matlab para a realização das simulações. Resultados preliminares mostram que foi possível simular a movimentação de esferas de aço e o crescimento de pelotas de minério de ferro em tambores rotativos.

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

### Introdução

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

Uma técnica capaz de simular o movimento de sistemas granulares, denominado método dos elementos discretos (DEM), apresenta-se como uma ferramenta computacional adequada para simulação do processo de pelotamento, dado que é possível simular o movimento da carga de pelotas no interior do equipamento. Avanços recentes [1,2] mostraram que é possível simular etapas do circuito de pelotamento utilizando o DEM, entretanto trabalhos abordando a modelagem do mecanismo de aglomeração, que é o principal mecanismo responsável pela produção de pelotas verdes, tem aplicação limitada a descrição fenomenológica do problema, com modelos cinéticos associados ou não à modelos de balanço populacional.

Este trabalho tem como objetivo formular e implementar um modelo matemático que seja capaz de descrever o crescimento de pelotas verdes durante a etapa de pelotamento do minério de ferro. O modelo proposto representa um salto dentre aqueles disponíveis para a previsão da operação de pelotamento e combina a abordagem mecanicista,

baseada no método dos elementos discretos com modelos empírico-fenomenológicos para descrever o processo de crescimento de pelotas no ambiente DEM.

### Materiais e métodos

Os parâmetros de contato utilizados nas simulações envolvendo pelotas verdes foram obtidos a partir de [1] **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Foi realizada uma simulação de um disco de pelotamento piloto utilizando o *software* EDEM™ versão 2018 a fim de verificar se estes parâmetros seriam capazes de descrever adequadamente a movimentação das pelotas no interior do disco. As pelotas utilizadas nessa simulação foram divididas em 35 classes de tamanho no intervalo 6-20 mm

Para validação do modelo desenvolvido no *software* Matlab foi realizada uma simulação de um moinho de laboratório com revestimento de aço, cujas dimensões são: 30 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. Foram utilizadas 467 esferas de aço de 25 mm de diâmetro. Os parâmetros de contato utilizados nesta simulação foram obtidos a partir de [3].

Para realização das simulações do modelo de aglomeração foi considerado um misturador Eirich em forma de disco com um metro de diâmetro, 68° de inclinação em relação a horizontal e velocidade de rotação igual a 16 rpm. Foram simuladas 150 pelotas de minério de ferro com diâmetros no intervalo 11-19 mm divididas em 3 classes de tamanho. Nesta simulação o único mecanismo de crescimento considerado foi o crescimento em bola de neve. Foi utilizada uma taxa de crescimento

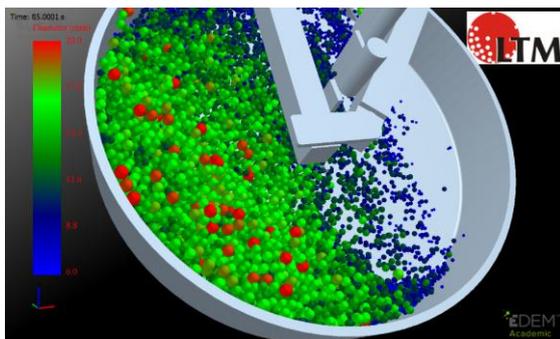
constante e independente do tamanho das partículas foi utilizada.

### Resultados e discussão

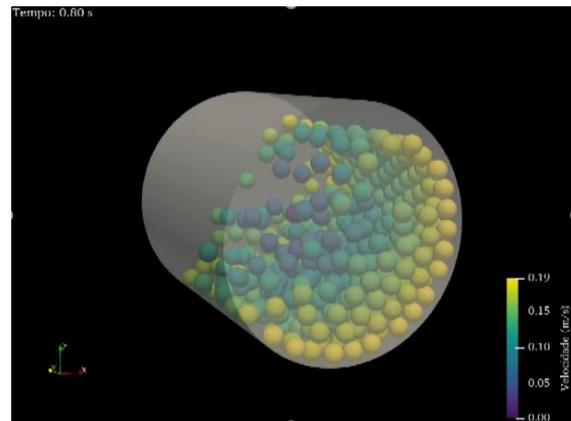
A Figura 1 apresenta o resultado da simulação de validação dos parâmetros de contato. Pode-se observar que os parâmetros utilizados foram capazes de descrever corretamente a movimentação das pelotas no interior do disco. Desta forma, pode-se dizer que os parâmetros estão validados e podem ser utilizados em simulações futuras.

A Figura 2 apresenta a movimentação das esferas de aço no interior do moinho piloto. Pode-se observar que este movimento está de acordo com aquele observado em ensaios experimentais. Com isso tem-se que a rotina Matlab desenvolvida para realizar simulações utilizando o método dos elementos discretos está validada.

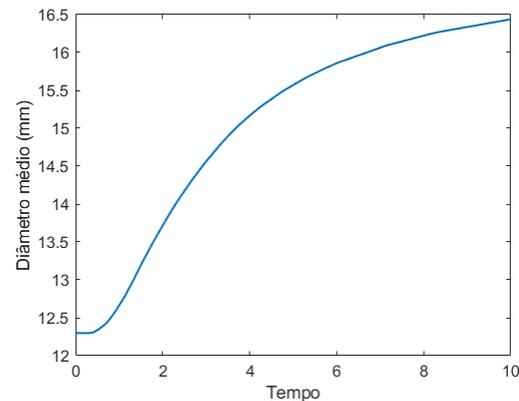
A Figura 3 apresenta o resultado da simulação utilizando o modelo de aglomeração. Pode-se observar que houve um crescimento no diâmetro médio das partículas. Portanto o modelo de crescimento foi acoplado corretamente ao algoritmo do DEM, sendo necessário a realização de ensaios experimentais para calibração da taxa de crescimento.



**Figura 1** - Simulação do disco piloto para validação dos parâmetros de contato obtidos por [1]. As partículas azuis possuem diâmetro menor enquanto as vermelhas possuem diâmetro maior



**Figura 2** - Movimentação das esferas de aço no interior do moinho. As partículas estão coloridas de acordo com sua velocidade, sendo amarelas as mais rápidas e azuis as mais lentas



**Figura 3** - Diâmetro médio das pelotas no interior do disco ao longo do tempo

### Conclusões

O modelo de crescimento proposto foi acoplado corretamente ao algoritmo do DEM e se mostrou capaz de descrever o crescimento em bola de neve de pelotas verdes.

### Agradecimentos

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

### Referências

- [1] B. B. e Silva et al., Powder Technol., **332**, 359 (2018).
- [2] D. Wang et al., Powder Technol., **283**, 475 (2015).
- [3] R. M. de Carvalho e L. M. Tavares, Miner. Eng., **43–44**, 91 (2013).

**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural**

## Análise da influência da desorientação dos contornos de grão na deflexão de trincas

Luiz Maurício Barreto de Azevedo<sup>1\*</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>1</sup>

\*luizmauricio@metalmat.ufrj.br

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

### Resumo

O aço é considerado um material bastante versátil, isso engloba desde aplicações em simples componentes estruturais, até aplicações com um alto rigor de segurança dimensional. Para melhor entender os mecanismos de fratura deste material, há o interesse tecnológico em investigar como as trincas se propagam ao longo dos grãos, e qual a melhor distribuição dos contornos para minimizar o avanço das mesmas. O presente trabalho visa analisar a influência da distribuição característica dos contornos de grão classificados em alto e baixo ângulo na deflexão de trincas em corpos de prova charpy de um aço martensítico/bainítico via difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Conclui-se que há uma tendência dos contornos de alto ângulo em defletir as trincas com mais frequência e com maior intensidade.

**Palavras-chave:** Análise de falha, EBSD, Deflexão de trinca

### Introdução

Os aços representam uma parcela considerável dos materiais utilizados em diversos segmentos industriais. Dentre suas variadas aplicações, algumas demandam uma integridade estrutural bastante controlada, como os tubos de transportes de fluido na indústria de óleo e gás [1] e os vasos de pressão em aplicações nucleares [2]. Visto a criticidade destas aplicações há o interesse tecnológico em se investigar mecanismos que minimizem as falhas destes componentes. Nesse contexto, um dos entendimentos necessários é a distribuição dos contornos de grão baseada na desorientação dos mesmos e a sua capacidade em defletir trincas em prol de diminuir a sua propagação.

Portanto, o presente trabalho visa investigar a distribuição característica dos contornos de grão e associa-los com a deflexão de trincas transgranulares em corpos de prova charpy de um aço ao carbono com microestrutura martensítica/bainítica.

### Materiais e métodos

Dois corpos de prova charpy de aço estrutural ensaiados, foram identificados como: amostra A e amostra B e analisados via EBSD. Em cada uma das amostras foram investigadas duas regiões próximas ao entalhe para que o resultado fosse representativo do ponto de vista estatístico. As microtrincas superficiais foram analisadas em relação a sua propagação e seus ângulos de deflexão ao encontrar os contornos de grão.

A varredura de EBSD foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV)

CAMSCAN 3200 LV equipado com uma câmera Oxford e sistema de aquisição HKL. A varredura foi feita utilizando uma aceleração de 20 kV e um step size de 1  $\mu\text{m}$ .

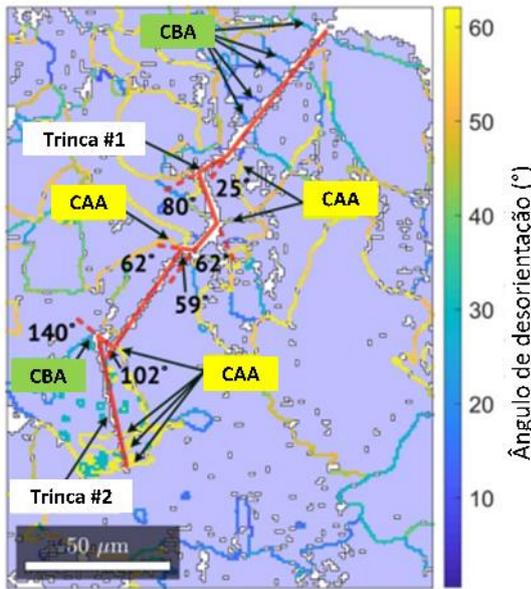
Os pós processamento dos dados de EBSD para a geração dos mapas de desorientação foi realizado utilizando a extensão gratuita do Matlab (versão 2017.b) MTEX (versão 5.1.1)

Para se determinar os ângulos de deflexão das trincas, foi utilizado o software Image J.

### Resultados e discussão

Na figura 1, observa-se um mapa de desorientação dos contornos de grãos classificados por cores, onde na mesma imagem é possível observar a indicação do ângulo de deflexão das trincas. Este mesmo tipo de análise foi realizado para todas as regiões onde foram possíveis observar trincas, tanto para a amostra A, quanto para a amostra B.

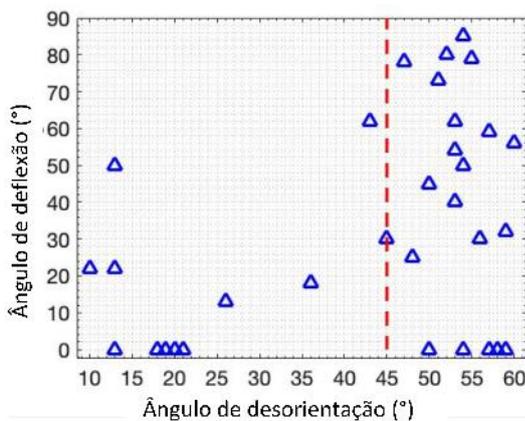
Apesar de ser comum na literatura de fundamentos de ciência dos materiais os contornos de grãos serem classificados como alto ângulo(CAA) para ângulos de desorientação maiores que 10°-15° e baixo ângulo(CBA) para menores que 10°-15° [3], neste trabalho será considerado como alto ângulo os contornos maiores que 45° e baixo ângulo os contornos menores que 45° seguindo a padronização do trabalho de Li *et al* [4].



**Figura 1** – Mapa de desorientação dos contornos de grão de uma região da amostra A contendo uma trinca transgranular com a identificação dos ângulos de deflexão.

A figura 2 apresenta um gráfico que correlaciona o ângulo de deflexão da trinca com o ângulo de desorientação do contorno em que a trinca defletiu. Nela é possível observar que para os contornos de alto ângulo (maiores que 45°), há uma tendência maior de deflexão visto a concentração de pontos no canto superior direito do gráfico.

Já os contornos de baixo ângulo, se mostraram pouco efetivos em defletir as trincas. Em alguns casos, não há deflexão.



**Figura 2** – Correlação entre o ângulo de deflexão das trincas com o ângulo de desorientação dos contornos. A linha tracejada vermelha representa o limiar entre os contornos de baixo e alto ângulo.

Como o ângulo de desorientação está associado como energia interna do contorno [3], pode haver uma maior tendência de armazenamento de energia devido a tensões internas nessas regiões, o que pode induzir à uma maior deflexão da trinca. Além disso, Zhai *et al.* [5] propõem um modelo de deflexão baseado na orientação cristalográfica dos planos de deslizamento do contorno de grão onde os principais parâmetros de controle são os ângulos de rotação e inclinação dos grãos que compõem o contorno.

**Conclusões**

É possível concluir que há uma forte influência da distribuição dos contornos de grãos nos mecanismos de fratura, onde os contornos de alto ângulo (maiores que 45°) tendem a causar uma deflexão muito maior nas trincas em relação aos contornos de baixo ângulo.

**Agradecimentos**

Os autores deste trabalho agradecem ao Centro Federal de Educação tecnológica Celso Suckow da Fonseca pelas análises de EBSD.

**Referências**

[1] A. S. H. Makhlof e M. Aliofkhaezrai, *Handbook of Materials Failure Analysis With Case Studies from the Oil and Gas industry*, 1 ed., Elsevier, Oxford (2016).  
 [2] S. Pillot et al., *Int. J. Press. Vessels Pip.* **110**, 24 (2013).  
 [3] D. A. Porter et al., *Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint)*, 3 ed., CRC Press, Boca Raton (2009).  
 [4] X. Li et al., *Int. J. of fract.* **193**, 131 (2015).  
 [5] T. Zai et al, *Acta Mater* **48**, 4917 (2000).

## Efeito do processamento na mesotextura e na resistência à corrosão em aço inox austenítico ISO 5832-9 para aplicações biomédicas

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer<sup>1</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>2</sup>, Matheus Campolina Mendes<sup>3</sup>,  
Rafaella Martins Ribeiro<sup>2</sup>

\*[yurifleischhauer@poli.ufrj.br](mailto:yurifleischhauer@poli.ufrj.br)

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

<sup>2</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM, Coordenação de Programas de Pós-graduação em Engenharia, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

<sup>3</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca

### Resumo

Implantes metálicos são empregados frequentemente na substituição ou fixação de partes lesionadas do corpo humano a fim de restabelecer suas funções e corrigir deformidades congênitas. Atualmente o aço inoxidável austenítico do tipo ASTM F138 é um dos mais utilizados para esse tipo de aplicação, no entanto esse aço é suscetível à corrosão quando em contato com fluidos corporais. Uma alternativa é o ISO 5832-9, outro aço inoxidável austenítico, com baixo teor de carbono e níquel, elevado teor de nitrogênio e adição de nióbio. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do processamento termomecânico na formação de contornos especiais e seus efeitos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão em um aço ISO 5832-9.

**Palavras-chave:** Aço ISO 5832-9, processamento termomecânico, biomateriais metálicos.

### Introdução

Desde o século XVI os biomateriais metálicos são utilizados para substituir partes danificadas do corpo humano que perderam sua funcionalidade, devido a doenças degenerativas ou acidentes. Atualmente as ligas metálicas mais utilizadas para esse fim são as de titânio, as quais possuem um custo elevado. [1–3]

Na tentativa de obter biomateriais metálicos com melhor relação custo-benefício que as ligas de titânio, estudos com aços inoxidáveis austeníticos têm sido realizados e, atualmente, o tipo mais utilizado para a produção de implantes é o ASTM F138. No entanto, este aço é recomendado, preferencialmente, para uso em próteses temporárias, pois sofrem corrosão localizada quando em contato com o fluido corporal humano e possuem baixa resistência à fadiga. Na tentativa de sanar tais problemas, os aços do tipo ISO 5832-9 foram criados e estudos recentes sugerem que essa nova classe de material seja promissora para aplicações no interior do corpo humano, devido à sua elevada resistência mecânica e alta resistência à corrosão localizada, podendo vir a substituir os aços do tipo F138. [1,2]. Além disso, a resistência à corrosão de um material metálico pode ser aprimorada através de um processamento termomecânico, visando à obtenção de contornos de grão especiais de menor energia. [4,5]

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do processamento termomecânico na formação de contornos especiais e seus efeitos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão em um aço ISO 5832-9. Dada a variedade de produtos biomédicos que podem ser produzidos com estes materiais, entender como o processamento termomecânico afeta a microtextura e as propriedades críticas, é estratégico para otimizar o desempenho desta classe de materiais.

### Revisão

Devido ao aumento da expectativa de vida, a necessidade por biomateriais metálicos cresce anualmente. Aliados a esses fatores as cirurgias de revisão aumentam na mesma proporção, já que a vida útil destes aços como implantes no interior do corpo humano é de aproximadamente 20 anos, dependendo do material e do estilo de vida do paciente. Em razão dessas circunstâncias, esta área tornou-se um campo vital para o desenvolvimento e aprimoramento de biomateriais metálicos, com a finalidade de melhorar a qualidade de vida da população. [1,2]

A corrosão em biomateriais metálicos é um fenômeno complexo que depende de fatores metalúrgicos, geométricos, mecânicos, temperatura, pH, e da solução em contato com o material. O

processo corrosivo pode afetar o material de forma localizada ou generalizada, especialmente nos locais em contato com o fluido corporal. Considerando que estes materiais são submetidos a esforços mecânicos, a probabilidade de falhas prematuras é agravada e as consequências da falha podem colocar a vida do paciente em risco. [1,2]

O uso de aços inoxidáveis austeníticos como biomateriais decorre das suas principais características como resistência mecânica, resistência à corrosão, ausência de ferromagnetismo e biocompatibilidade. Estes aços são materiais policristalinos com microestrutura constituída por grãos que se desenvolvem com diversas orientações. A interface entre os diferentes grãos cristalinos é uma região de desarranjo e possui alta energia, o que favorece o aparecimento da corrosão intergranular, com contornos de grão funcionando como área anódica e grãos funcionando como área catódica. A engenharia de contorno de grão visa a diminuição da corrosão intergranular através da otimização dos contornos de grão. A mesotextura do material, definida pela diferença na orientação entre os grãos, pode ser quantificada pelos contornos do tipo  $\Sigma$ . Uma alta proporção de contornos especiais, isto é, de baixo  $\Sigma$ , principalmente os do tipo  $\Sigma 3$ , é responsável por um aumento na resistência à corrosão intergranular. Assim, tratamentos termomecânicos especiais, com múltiplas etapas de trabalho a frio com baixa deformação seguido de recozimento, podem ser utilizados a fim de produzir uma microestrutura otimizada, resultando em aumento na resistência à corrosão. Portanto, um controle mais preciso da microestrutura, e principalmente dos contornos de grão, pode ser utilizado para o desenvolvimento de materiais de alta performance com vidas úteis mais longas, baseado no comportamento dos contornos de grão, os quais são conhecidos por possuírem um papel importante na corrosão intergranular e na propagação de trincas. [1,2,4,5]

O aço inoxidável austenítico do tipo ASTM F138, apesar de ser amplamente utilizado como implante, é suscetível à corrosão localizada e não possui a capacidade de repassar-se instantaneamente quando em contato com o fluido corporal humano. Além disso, também apresenta baixa resistência à fadiga em meios corrosivos. Uma alternativa ao ASTM F138 é o ISO 5832-9, um aço inoxidável austenítico com baixo teor de carbono e níquel, elevado teor de nitrogênio e adição de nióbio. Nestes aços a adição de nitrogênio possibilita a diminuição do teor de níquel e mantém a austenita estável. Além

disso, ele atua de forma benéfica elevando a resistência mecânica, resistência ao desgaste, ductilidade, tenacidade e a resistência a corrosão. Esse aumento na resistência a corrosão deve-se à formação de um filme passivo mais resistente, o que promove um aumento da resistência à corrosão por pites. Por outro lado, o nióbio é adicionado para evitar a sensibilização do aço, pois possui elevada afinidade pelo carbono. Pesquisas recentes sobre a resistência à corrosão em solução fisiológica artificial dos aços inoxidáveis com elevados teores de nitrogênio, quando comparados ao ASTM F138, sugerem que essa nova classe de material seja promissora para aplicações no interior do corpo humano. [1,2,6,7]

Giordani estudou as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do ASTM F138 e ISO 5832-9 e identificou a presença de precipitados ricos em nióbio (fase Z) na matriz austenítica do ISO 5832-9, o qual obteve tenacidade e resistência à corrosão localizada consideravelmente superiores às do F138. A melhora nas propriedades mecânicas deve-se à presença de nitrogênio e nióbio que promovem endurecimento por solução sólida, por partículas de 2ª fase (fase Z) e por refino de grão, também atribuído à fase Z que ancora os contornos de grão durante o processo de recristalização do material. A melhora na resistência à corrosão, evidenciada pelos elevados valores de potencial de pite e de repassivação, é atribuída à presença do nitrogênio em solução sólida que aumenta a estabilidade do filme passivo. Este aumento pode ser atribuído aos ânions de nitrogênio localizados abaixo da camada passivada, o que pode inibir, ou pelo menos retardar, a corrosão localizada, dificultando a adsorção de cloretos. [2,6,8]

Liu utilizou um processamento termomecânico especial visando à obtenção de contornos especiais em um aço austenítico do tipo 316 e obteve um aumento significativo de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  e  $\Sigma 27$ ) e da resistência à corrosão intergranular. Outro estudo realizado por Liu, com um aço austenítico do tipo 304, obteve resultados semelhantes mas com o diferencial de um aumento na tenacidade do material devido ao processamento. [4,5]

Sendo assim, a proposta é realizar um processamento termomecânico constituído por uma etapa inicial de solubilização e duas rotas distintas de laminação a frio, ambas totalizando a mesma redução, finalizando com um recozimento. A principal diferença entre as duas rotas consiste

numa etapa de recozimento intermediário. A caracterização microestrutural será feita por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva. O efeito da rota do processamento na mesotextura e na distribuição característica dos contornos de grão será avaliado por EBSD. As propriedades mecânicas serão determinadas por ensaio de tração e ensaios de polarização em solução de Ringer serão realizados para avaliar se a resistência à corrosão será influenciada pelas rotas de processamento.

### Conclusões

A busca por biomateriais metálicos com boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, biocompatibilidade, vida útil mais longa e preço mais acessível é de suma importância para melhorar a qualidade de vida da população, principalmente a de baixa renda que depende de programas de saúde pública como o SUS.

O aço inoxidável ISO 5832-9 parece ser um bom candidato para substituir o ASTM F138. É esperado que a rota de tratamento termomecânico aqui proposta aumente a resistência à corrosão do ISO 5832-9 devido à formação de uma microestrutura de grãos de baixo ângulo, mantendo as exigências da norma para tamanho de grão e propriedades mecânicas.

### Agradecimentos

Agradecemos à equipe do Laboratório de Processamento Termomecânico - Termic e à Villares Metals pelo material cedido.

### Referências

- [1] E. W. F. Sabará, Dissertação de Mestrado, UFSJ, 138 (2013).
- [2] E. J. Giordani, Tese de Doutorado, UNICAMP, 300 (2001).
- [3] A. C. Fraker e A. W. Ruff, *J Met*, **29**, 22 (1977).
- [4] T. Liu et al., *Mater. Lett.*, **234**, 201 (2019).
- [5] T. Liu et al., *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, **35**, 477 (2019).
- [6] E. J. Giordani et al., *Rev. Esc. Minas*, **60**, 55 (2007).
- [7] R. F. V. V. Jaimes et al., *Rem Rev. Esc. Minas*, **63**, 167 (2010).
- [8] H. J. Grabke, *ISIJ Int.*, **36**, 777 (1996).

## Efeito do Grau de Deformação Plástica na Formação de Maclas de Recozimento e sua Influência na Recristalização da Superliga de Níquel 718

Arthur Ribeiro Figueiredo<sup>1\*</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>2</sup>, Adriana da Cunha Rocha<sup>1</sup>

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

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

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

### Resumo

No presente trabalho é avaliado a influência de parâmetros de processamento na formação de maclas de recozimento e sua consequência na fração de grãos recristalizados, assim como, a correlação com o surgimento de texturas típicas de recristalização para a superliga de níquel 718.

**Palavras-chave:** Textura, maclas de recozimento, laminação, recristalização.

### Introdução

O entendimento sobre textura de recristalização para materiais com baixa/média energia de falha de empilhamento é bastante limitado. Contudo, partindo do ponto de que a recristalização se trata de um processo de nucleação e crescimento, são propostas duas teorias para explicar o surgimento da textura de recristalização denominadas de teoria da nucleação orientada e teoria do crescimento orientado. Outro ponto importante é o fato de que a textura de recristalização pode ser caracterizada como textura de deformação retida, textura de típica de recristalização ou ainda ausência de textura [1].

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência do grau de deformação plástica no surgimento de maclas de recozimento, assim como sua consequência na fração recristalizada e na fração de componentes cristalográficas típicas de recristalização.

### Materiais e métodos

A superliga de níquel 718 foi recebida na forma de uma chapa com 1mm de espessura. O processamento do material foi realizado através de três rotas distintas. Na rota A o material foi laminado a frio até apresentar espessura de 0,4mm. Em seguida um tratamento térmico (TT) de recozimento foi realizado por 75' a 975°C. Para a realização da rota B a amostra foi inicialmente laminada a frio de uma espessura inicial de 1mm até 0,6mm onde sofreu recozimento a 1050°C por 30' e resfriado ao ar. Em seguida a amostra foi submetida a um novo ciclo de laminação seguida por recozimento à uma temperatura de 975°C por 75'. Por fim a rota C, foi submetido a um passe inicial semelhante a rota B, com redução de 40% na espessura, seguido por

quatro ciclos compostos por redução de 10% na espessura seguido por TT de recozimento a 975°C [2] por 15' em cada ciclo.

As amostras foram analisadas por Difração de Elétrons Retroespalhados em um microscópio eletrônico de Varredura de Alta Resolução Joel 7100FT, com fonte de elétrons FEG e acessório Oxford. A preparação das amostras se deu com polimento eletrolítico com uma solução composta por 91% de Etanol e 9% de ácido Perclórico.

A fração recristalizada foi obtida através de diferenças de orientação dentro do grão e um grão foi dito recristalizado ao apresentar valores inferiores a 1°. A fração das componentes cristalográficas foram obtidas a partir do Mtex [3].

### Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta a correlação entre o número de ciclos de processamento, a fração de maclas de recozimento e a fração de grãos recristalizados na superliga de níquel 718. A partir dos resultados é possível observar que as amostras A e B que foram submetidas a uma redução de 60% e 40% na sua espessura previamente ao TT, tem menor fração de maclas em relação a amostra que foi submetida a um maior número de ciclos de processamento. A razão para tal fato pode estar correlacionado com o mecanismo de recristalização atuante.

Para a amostra A, o mecanismo mais provável é a migração de contornos de baixo ângulo, de forma que apesar de apresentar um elevado potencial termodinâmico para a ocorrência da recristalização, este mecanismo induz a uma maior cinética de formação de maclas de recozimento. Pois ocorre a aniquilação dos sítios de formação de maclas [4]. Por outro lado, as amostras B e C têm como

mecanismo de recristalização mais provável a migração de contornos induzida por deformação [5]. Para a amostra B, não foi observado grande influência deste mecanismo na formação de maclas de recozimento. Contudo, para a amostra C este mecanismo aliado a baixos graus de deformação por ciclo, promove a cinética de migração de contornos suficiente para que o processo de formação de maclas de recozimento ocorra, portanto, justificando a maior fração de maclas de recozimento para a amostra B [4]. A razão para este fato reside no fato de que para maiores cinéticas de recristalização os sítios de nucleação de maclas de recozimento são aniquilados. Em contrapartida, para baixos graus de deformação, como no caso da amostra C, devido a baixa cinética de migração dos contornos os sítios de nucleação de maclas são conservados, portanto, levando a uma maior fração destas interfaces para tal condição [4,6].

**Tabela 1** - Relação entre a fração de contornos especiais e a fração média de grãos recristalizados.

Rota	Fração de Maclas (%) [2]	Fração Recristalizada (%)	Número de Ciclos
A	43,70±2,3	70,34	1
B	45,28±5,3	74,59	2
C	64,9±3,45	84,65	5

**Tabela 2** - Fração das componentes cristalográficas típicas de recristalização para as rotas de processamento.

Componentes	A	B	C
A	0,9	2,5	1,1
Goss rodado	0,8	3,63	0,2
Cubo	0,0	0,16507	0,7
Rt-Cubo	0,2	0,0313	0,7

Ao analisar a tabela 1, percebe-se que existe a tendência de uma maior recristalização do material quanto maior for a quantidade de contornos de maclas. Este fato ainda é fonte de discussão na literatura pois o entendimento do processo de surgimento das maclas de recozimento ainda é limitado. Contudo, sabe-se que o desenvolvimento destes contornos está correlacionado a rota de processamento utilizada, onde a realização do processamento em vários passes com baixa deformação aumenta sua fração. As maclas de recozimento, por sua vez, são contornos de alto ângulo em migração e atuam na absorção de

discordâncias presentes no interior do grão, com isso, aumentando a fração recristalizada do material [6].

A importância do entendimento da influência das maclas de recozimento na liga 718 é entender o papel da recristalização no surgimento de texturas típicas de recristalização. Componentes como cubo, cubo rodado, ou goss rodado são algumas das componentes que são típicas após a recristalização de materiais CFC. Contudo, não é possível observar tal relação na Tabela 2.

### Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que:

O surgimento das maclas de recozimento é mais propício sob baixas deformações devido ao menor potencial termodinâmico para a recristalização através do mecanismo de migração de contornos induzida pela deformação. Conforme observado na Amostra C;

A amostra C, que apresenta maior fração de contornos de macla, apresenta também maior fração de grãos recristalizados, uma vez que a migração dos contornos de macla em migração favorecem uma maior recristalização;

Não foi possível determinar a influência de uma maior fração de grãos recristalizados no desenvolvimento de textura típica de recristalização na superliga de níquel 718.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pelo financiamento da pesquisa.

### Referências

- [1] S. Suwas e R. K. Ray, *Crystallographic Texture of Materials*, 1 ed., Springer-Verlag, London (2014).
- [2] M. A. R. Medeiros, *Influência das Rotas de Processamento Na Mesotextura e Propriedades Mecânicas da Superliga de Níquel 718*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).
- [3] R. Hielscher e H. Schaeben, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 1024 (2008).
- [4] T. S. Prithiv et al., *Acta Mater.*, **146**, 187 (2018).
- [5] A. F. Padilha e F. Siciliano Jr., *Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura*, 3 ed., Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo (2005).
- [6] D. P. Field et al., *Acta Mater.*, **55**, 4233 (2007).

**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física**

## Envelhecimento pós deformação a frio dos aços SAE 1010 e 1012 na produção do vergalhão CA-60 reto

Wesley Pereira de Miranda<sup>1\*</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>

\*wesley.miranda@poli.ufrj.br

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

### Resumo

O envelhecimento por deformação a frio é um fenômeno provocado pela formação de atmosferas de Cottrell em torno das discordâncias. Essa atmosfera tem origem na interação entre os campos de deformação das discordâncias e os elementos em solução sólida [1]. Os vergalhões CA-60 retos podem tornar-se susceptíveis ao fenômeno devido a formação de discordâncias pela conformação a frio e presença de elementos intersticiais na composição química. Em temperatura ambiente, o nitrogênio é o principal responsável pelo envelhecimento devido a sua menor energia de ativação térmica para a difusão quando comparado ao carbono [2]. Os resultados dos ensaios de tração mostram que há um aumento significativo no limite de escoamento dos aços SAE 1012 e SAE 1010, o que implica na redução da razão elástica que possui patamar mínimo definido pela ABNT NBR 7480 [3].

**Palavras-chave:** vergalhão, envelhecimento, discordâncias.

### Introdução

O envelhecimento por deformação em temperatura ambiente é resultado da interação entre os átomos de soluto intersticial, principalmente o nitrogênio, e as discordâncias presentes na microestrutura [1,2]. As principais características do fenômeno são: o reaparecimento do limite de escoamento definido, aumento da resistência mecânica e redução da ductilidade [2].

O fenômeno foi identificado pela primeira vez na década de 1920 como um escoamento não uniforme na estampagem profunda de aço [4]. Na construção civil, existe a preocupação quanto a redução da ductilidade de estruturas resistentes a abalos sísmicos e determinação quanto a sua capacidade de suportar eventos subsequentes [5].

Na produção dos vergalhões CA-60 retos, a norma ABNT NBR 7480 [3] especifica a razão elástica mínima de 1,05. Devido as características de produção e composição química do material é possível que haja envelhecimento por deformação, o que implica no aumento do limite de escoamento e consequentemente redução da razão elástica.

### Materiais e métodos

O critério para a escolha das bobinas foi o teor de elementos intersticiais (C e N) na composição. Elas foram classificadas como ATI (alto teor de elementos intersticiais) e BTI (baixo teor de elementos intersticiais). Sendo assim, foram selecionadas 2 composições para o aço SAE 1012 e SAE 1010. As

Tabelas 1 e 2, no entanto, mostram a composição parcial apenas para os aços SAE 1012 ATI e SAE 1010 ATI, que foram obtidas por espectrômetro de emissão óptica na aciaria.

**Tabela 1** – Composição química aço SAE 1012 ATI.

Elemento	C	Mn	Si	N
(%p)	0,150	0,530	0,140	0,0086

**Tabela 2** – Composição química aço SAE 1010 ATI.

Elemento	C	Mn	Si	N
(%p)	0,100	0,400	0,095	0,0088

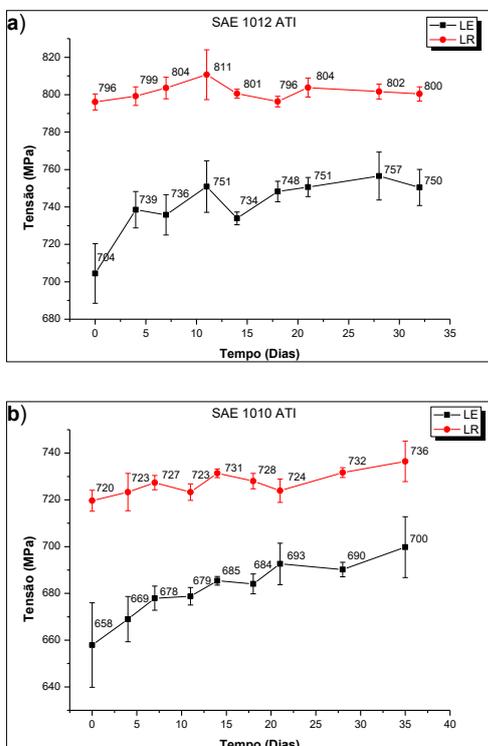
As bobinas de fio-máquina  $\phi$  7 mm foram produzidas por laminação a quente a partir de tarugos. O processo consiste em 25 passes de laminação, finalizando com tratamento térmico por ventilação forçada via stelmor. Em seguida as bobinas foram enviadas para a trefilação, onde elas são conformadas a frio para a produção do vergalhão CA-60 reto  $\phi$  5 mm. Neste processo foram submetidas a 2 passes de conformação através de cassetes.

Amostras foram extraídas do fio-máquina e vergalhão para microscopia óptica e ensaio de tração uniaxial. Esta última foi a principal técnica utilizada para observar as variações nas propriedades mecânicas em função do envelhecimento pós deformação a temperatura ambiente e utilizou como referência a norma ABNT NBR ISO 6892 [6]. Os vergalhões foram ensaiados por um período entre 30 e 35 dias, com

espaçamento de aproximadamente 3 dias. As amostras foram testadas em temperatura ambiente com utilização do extensômetro para a determinação do limite de escoamento. A taxa de deformação empregada foi de  $3,6 \times 10^{-4} s^{-1}$  até 0,6% de deformação. As imagens de microscopia óptica foram utilizadas para observação microestrutural, quantificação de fases e determinação de tamanho de grão.

## Resultados e discussão

As Figuras 1(a) e (b) exemplificam, respectivamente, a variação do limite de escoamento e resistência para os aços SAE 1012 ATI e SAE 1010 ATI pelo tempo de armazenamento em estoque.



**Figura 1** – Limite de escoamento e resistência; a) SAE 1012 ATI; b) SAE 1010 ATI.

As imagens permitem observar um aumento claro no limite de escoamento para ambos os aços. Embora com teores similares de nitrogênio para ambas as composições, o aço da categoria SAE 1010 parece envelhecer por um período superior, enquanto o aço da categoria SAE 1012 parece alcançar um patamar de equilíbrio em torno de 10 dias de armazenamento em estoque. O limite de resistência, ao contrário do escoamento, permanece aproximadamente constante, o que resulta na redução significativa da razão elástica do vergalhão. O incremento total no limite de escoamento, entre o primeiro e último dia

de acompanhamento, foi de  $\Delta\sigma_e = 46 MPa$  para o aço SAE 1012 ATI e  $\Delta\sigma_e = 42 MPa$  para o aço SAE 1010 ATI. Embora os resultados sugiram uma cinética de envelhecimento superior para o aço SAE 1012 ATI, a variação total do limite de escoamento é similar ao aço SAE 1010 ATI, sugerindo que o fator preponderante para o envelhecimento é o teor de nitrogênio presente na composição. Ademais, o aço da categoria SAE 1010 ATI não parece alcançar o patamar de equilíbrio no período de acompanhamento, podendo haver incremento posterior no limite de escoamento.

## Conclusões

O limite de escoamento dos aços SAE 1012 e SAE 1010 apresentaram um aumento significativo, sugerindo o envelhecimento por deformação pela formação das atmosferas de Cottrell em torno das discordâncias nucleadas após o processo de trefilação. No período de acompanhamento, o  $\Delta\sigma_e$  foi similar para ambas as composições. O aço SAE 1010, no entanto, parece não atingir o patamar de equilíbrio neste período, ao contrário do aço SAE 1012. A análise dos dados sugere também uma cinética de envelhecimento superior para o aço SAE 1012 quando comparado ao aço SAE 1010. O primeiro parece atingir o patamar de equilíbrio em torno de 10 dias de armazenamento em estoque. O envelhecimento pós deformação a frio resulta em redução significativa da razão elástica, obtendo valores mais próximos do mínimo para os aços da categoria SAE 1010.

## Agradecimentos

O autor agradece à Gerdau pela infraestrutura fornecida para aquisição dos dados.

## Referências

- [1] A. H. Cottrell e B. A. Bilby, Proc. Phys. Soc. Sect. A, **62**, 49 (1949).
- [2] J. D. Baird, Metall. Rev., **16**, 1 (1971).
- [3] ABNT 7480, Assoc. Bras. Normas Técnicas, 17 (2007).
- [4] A. Pense, *HPS Corrugated Web Girder Fabrication Innovations, Final Report, Part 4: Literature and Experimental Study of Strain Aging in HPS and Other Bridge Steels*, (2004).
- [5] A. Momtahan et al., Bull. New Zeal. Soc. Earthq. Eng., **42**, 8 (2009).
- [6] ABNT 6892, Assoc. Bras. Normas Técnicas, 34 (2002).

## Desenvolvimento de metodologia para análises de amostras metálicas por microscopia magneto-ótica Kerr

Cayo Vinicius da Silva Lima<sup>1,2\*</sup>, Thiago Tôres Matta<sup>1,2</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

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

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

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia para caracterização magnética de amostras metálicas usando a técnica de microscopia magneto-ótica Kerr. Foram avaliados os parâmetros de medida utilizando para caracterização uma amostra de ferro-silício. A metodologia proposta permitiu a realização tanto de análises qualitativas como quantitativas baseadas nas alterações na luz refletida pela superfície da amostra causadas pelo efeito Kerr. Os ensaios realizados permitiram definir os parâmetros de operação envolvidos no processo evitando assim artefatos que podem influenciar nas análises dos resultados.

**Palavras-chave:** microscopia magneto-ótica Kerr, magnetismo.

### Introdução

A técnica de microscopia baseada no efeito Kerr consiste na interação entre o campo eletromagnético de um feixe de luz polarizado com o momento dos domínios magnéticos na superfície de um material e permite converter diferenças de polarização em intensidade (u.a). Com isso é possível correlacionar a incidência do feixe refletido pelo material com suas informações magnéticas [1].

Devido a sensibilidade da técnica, é necessária avaliação dos parâmetros de medida a fim de evitar artefatos que possam influenciar a interpretação dos resultados. Assim, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia que leva em consideração os parâmetros de medida para a realização de análises qualitativas e quantitativas em amostras metálicas [2].

### Materiais e métodos

O LNDC conta com um microscópio magneto-ótico Kerr fabricado pela Evico Magnetics ®. Sua opção de alta resolução utiliza lentes de aumento de 5x a 100x, com resolução até 216 nm, que permite tanto a visualização de domínios magnéticos como aquisição de curvas de histerese em todo tipo de material ferromagnético.

A amostra utilizada neste estudo foi uma liga de ferro-silício texturizada, com dimensões de 10 mm de diâmetro e 0.3 mm de espessura e que apresenta anisotropia magnética. A metodologia proposta tem como ponto importante a avaliação dos parâmetros de operação a fim de evitar artefatos que interfiram na obtenção de informações sobre o comportamento magnético de amostras metálicas.

Dita metodologia propõe quatro etapas:

- 1) Localização da região de interesse a ser analisada na superfície da amostra.
- 2) Configuração de parâmetros físicos do feixe de luz incidente e de eletroímãs que deverão aplicar um campo magnético externo na amostra.
- 3) Análise qualitativa, onde é obtida uma imagem representativa dos domínios magnéticos na superfície da amostra.
- 4) Análise quantitativa, que consiste no levantamento da curva de histerese baseada na variação da intensidade da luz refletida pela superfície durante uma faixa de campo magnético.

Foram realizados diferentes ensaios na amostra de ferro-silício utilizando a metodologia proposta para avaliar a influência de cada parâmetro de operação indicado na Tabela 1, de forma a obter informações magnéticas através das imagens e curvas características.

**Tabela 1** – Principais parâmetros de operação.

Parâmetros
Lente de aumento
Uso de obturador
Configuração de LED
Posição de eletroímã
Campo Magnético Externo (Qualitativo)
Faixa de Campo Magnético; Intervalo (Quantitativo)
Área de análise da curva de histerese

### Resultados e discussão

Após avaliação de cada parâmetro de operação foi determinada a sua influência na análise da amostra de ferro-silício, assim como as propriedades e faixas

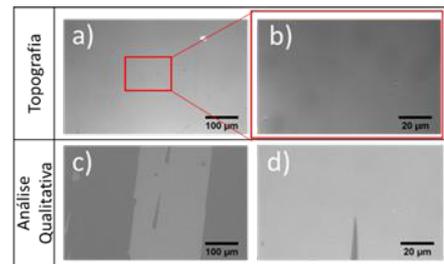
de operação recomendadas conforme indicado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Influência de cada parâmetro de medida na realização das análises.

Parâmetro	Influência	Recomendação
Lente de aumento	Lentes maiores tendem a causar distorções na curva de histerese	20x - 100x
Uso de obturador	Sem influência	Indiferente
Configuração de LED	Sensibilidades a diferentes direções de domínio magnético	Puramente Longitudinal ou Transversal
Posição de eletroímã	Comportamento dos domínios na superfície	Frontal ou Lateral
Campo Magnético Externo - Qualitativo	Se abaixo do ponto de saturação, sobreposição de contraste nas análises qualitativas	Até ±300 mT
Faixa de Campo Magnético; Intervalo - Quantitativo	Campos mais intensos tem maior tendência a distorções na curva de histerese	Até ±300 mT; até 10 mT
Área de análise da curva de histerese	Áreas menores tendem a causar distorções na curva de histerese	350x560 µm - 70x110 µm

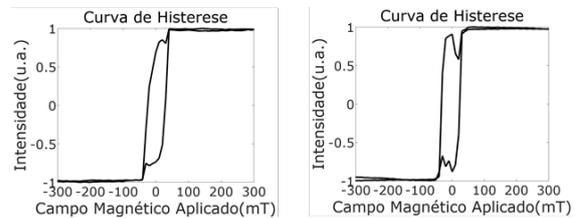
Na Figura 1 são apresentadas as imagens obtidas com a metodologia descrita para dois ensaios em uma região aleatória da amostra de ferro-silício. Foram utilizadas as lentes de 20x e 100x de aumento e comparadas suas imagens de topografia com as análises qualitativas para as mesmas regiões.

É possível notar que nas imagens de análise são detectados padrões em escalas de cinza que não são perceptíveis nas imagens de topografia. Esses padrões ocorrem devido a influência dos domínios magnéticos na luz refletida, consequência do efeito Kerr, e sua presença é indicativo do comportamento ferromagnético do material.



**Figura 1** – Topografias: a) ensaio 1; b) ensaio 2; Análises qualitativas: c) ensaio 1; d) ensaio 2.

Para análise quantitativa foram plotadas curvas de histerese com base na intensidade da luz refletida pelas superfícies de acordo com a faixa e campo magnético aplicado conforme a Figura 2. Ambas as curvas apresentaram comportamento não linear tipicamente ferromagnético. É importante notar que há distorções no intervalo de campo próximo a 0 mT para o segundo ensaio, que ocorrem devido a técnica levar em consideração apenas as alterações de intensidade na extensão da superfície presente na imagem, sendo assim passível de desvios quanto mais localizada seja a região a ser analisada.



**Figura 2** - Curvas de Histerese; a) ensaio 1; b) ensaio 2

**Conclusões**

Foi desenvolvida uma metodologia levando em consideração os diferentes parâmetros de operação do microscópio magneto-ótico Kerr. Após inúmeros ensaios alterando cada parâmetro foi possível definir suas respectivas influências nas análises de uma amostra metálica, o que permitiu delimitar valores de recomendação para este tipo de amostras.

**Agradecimentos**

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e incentivo.

**Referências**

[1] A. Hubert e R. Schäfer, *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures*, Springer, Berlin (1998).  
 [2] R. Schäfer, *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.*, **3**, 29 (2007).

## Gasto computacional na simulação de sistemas complexos – comparação entre um método determinístico e um método probabilístico

Sergio Cordero Calvimontes<sup>1\*</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>

\*sergio.cordero.calvimontes@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CNPq

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

### Resumo

Tecnologias em processo de desenvolvimento permitem interação entre diferentes ramos do conhecimento, estas fronteiras podem potencialmente sustentar um aperfeiçoamento de metodologias. Dentro do contexto da Ciência dos Materiais e desde um ponto de vista de alto nível de abstração, o presente trabalho contrasta o gasto computacional entre duas metodologias base na simulação computacional e modelagem de sistemas complexos.

**Palavras-chave:** Simulação computacional, Inteligência artificial, Computação quântica.

### Introdução

Qualquer sistema não ideal (sistema real) alcança uma complexidade que pode facilmente ultrapassar em grande parte as competências (ou escopo) de um dado método de simulação [1]. Um processo real, é muito mais intrincado e complexo do que o atual estado da arte pode expressar, e isto aparentemente é válido para todos ramos da ciência.

Critérios de simplificação fazem viáveis modelos ideais. A simplificação de um modelo determinístico está vinculada com o aumento do erro esperado e a diminuição do tempo de processamento dos dados. Estatisticamente, a simplificação de um modelo não determinístico está vinculada com a diminuição da correlação entre resultados e dados reais, sem necessariamente alterar o tempo de processamento de dados [2]. Note-se que a escolha do modelo, para qualquer grau de simplificação, pode não ser compatível com a natureza do sistema ou processo.

Contextualizando o problema na Ciência dos Materiais, limitando a prova de conceito para o caso dos materiais metálicos e aplicando uma função de mapeamento (que pode representar algum processo de transformação no material) pode-se obter a seguinte instrução, descrita como a equação (1):

$$[y_1, y_2 \dots y_n] = F(x_1, x_2 \dots x_m) \quad (1)$$

Onde  $m$  representa a dimensão do espaço que contém a base de dados vinculada ao material e  $n$  representa a dimensão do espaço de manipulação da informação. Independentemente do método, é importante notar que a função de mapeamento  $F$  estará segmentada em funções mais simples  $F_i$  com a estrutura segundo a equação (2) ( $\forall i = 1, 2 \dots f$ ):

$$[y_1^i \dots y_{n_i}^i] = F_i(x_1^{i-1} \dots x_{n^{i-1}}^{i-1}) \quad (2)$$

Onde  $f$  poderia ser a quantidade de processos de transformação aplicados no material. Abstraindo um processo  $F_i$  para por exemplo a uma etapa de determinação da composição química do material não faria sentido fazer  $n^{i-1}$  equivalente com a quantidade de elementos químicos da tabela periódica; mas sim com a quantidade de elementos de liga importantes para dita etapa ou futuras  $F_i$ . O software Thermo-calc® é um bom exemplo de um simulador de processo  $F_i$ . Considerando um caso simples, a equação (3) exemplificaria este processo:

$$\begin{bmatrix} \#p \\ P_{(t)_i} \\ \dots \\ T_{(t)_i} \\ t_i \end{bmatrix} = F_i \left( G_j \left( \begin{matrix} \%Fe \\ \dots \\ T \end{matrix} \right), \dots, \dots \right) \quad (3)$$

Onde  $G$ 's são processos internos do programa; têm-se diferentes variáveis como temperatura ( $T$ ), tempo ( $t$ ), quantidades de fases ( $\#p$ ), pressão ( $P$ ), etc.

Parece inevitável a necessidade de ter de simplificar sistemas mantendo propostas de solução viáveis. Porém, novas formas de descrever a realidade permitem certa readequação de conceitos evitando simplificações substanciais nos modelos  $F_i$ , aparentemente sem aumentar o tempo de processamento da informação envolvida [3,4].

### Computador clássico

Mesmo computadores dotados de características técnicas notáveis permitem certas limitações na hora do processamento de sistemas  $F_i$  complexos. Componentes básicos deste tipo de computadores têm alcançado um clímax tecnológico; outras alternativas de solução como métodos de gerenciamento eficiente de instruções, paralelismo e arquiteturas alternativas têm sido foco nesta área [5].

**Métodos de discretização**

Estes métodos possuem natureza determinística. A estratégia é dividir um  $G_j$  em  $k$  problemas muito mais simples, resolver estes e sobrepor as soluções [6]. Este método pode ser aplicado recursivamente até os critérios de precisão e tempo de processamento serem atingidos. Pela própria natureza do método a complexidade (*Big O*), cresce exponencialmente segundo a equação (4) [7]:

$$O_{(F_i)} = O_{(o_{(G_1)}, o_{(G_2)}, \dots, o_{(G_j)}, \dots)} \tag{4}$$

i.e.  $O_{(G_j)} = O_{(k^l)} \leftarrow k = k_{(size(G_j))}$

Onde  $l$  poderia ser um exemplo de uma outra função complexidade vinculada com por exemplo a quantidade de diferenças finitas ou elementos finitos dependendo do método de discretização.

A limitação no desempenho do processador de dados está fortemente vinculada com a complexidade máxima viável  $O_{(G_j)}$  do método.

Estes métodos de discretização representam uma opção viável quando é necessário resolver um sistema *micro* ( $k_{micro} \gg 1$ ) e um sistema *macro* ( $k_{micro} \gg k_{macro} > 1$ ) separadamente.

**Regiões de transição ( $k_{macro} \leftrightarrow k_{subatômico}$ )**

A determinação da escala de um sistema depende da ferramenta de observação. Adota-se a escala e nomenclatura baseadas na visão humana [8]. Na ordem de aproximadamente  $10E-3$  [m] pode-se definir a região de transição entre um sistema *macro* e um sistema *micro*. Na prática, um sistema *macro* poderia estar vinculado com a região específica de uma peça ou um ensablado de peças; um sistema *micro* poderia estar vinculado com a microestrutura de uma região específica da peça. Com  $10E-9$  [m] aproximadamente começaria a região *nano*, do tamanho de algumas dezenas de átomos (dependendo do átomo). A região *atômica* ao redor de  $10E-10$  [m] e a região *subatômica* em escalas menores de  $10E-11$  [m]. A complexidade do problema a ser computado utilizando um método de discretização em todas as regiões de transição poderia seguir o exemplo da equação (5):

$$O_{(G_j)} = O_{\left( \begin{matrix} k_{subatômico} \\ k_{nano} \\ k_{micro} \\ k_{macro} \end{matrix} \right)} \tag{5}$$

**Física Quântica e Computação**

Explica e defende modelos, normalmente não determinísticos, para sistemas subatômicos. Ainda com algumas brechas de incompatibilidade com outros modelos físicos clássicos, a física quântica permite perceber a natureza da matéria de uma forma diferente. Funções não determinísticas ajustam-se melhor nos modelos deste ramo [9]. Esta natureza permite resolver teoricamente certo tipo de problemas  $G_j$  com grande eficiência; o “resultado” é uma distribuição de probabilidades para todas as soluções possíveis [10,11]. Isto permite plantear a possibilidade de migrar a resolução de problemas  $G_j$  para métodos de natureza estatística.

**Métodos estatísticos**

Possuem a capacidade de manipular grandes quantidades de dado. O gasto computacional normalmente está vinculado com a quantidade de dados ( $m$  no caso de  $F_i$ , e  $size(G_j)$  no caso de  $G_j$ ) e iterações necessárias. A partir de determinada complexidade de  $G_j$ , é justificável usar um método estatístico. A figura 1 mostra esquematicamente uma comparação entre o gasto computacional (computador clássico) entre um método determinístico e um de natureza estatística [12]:

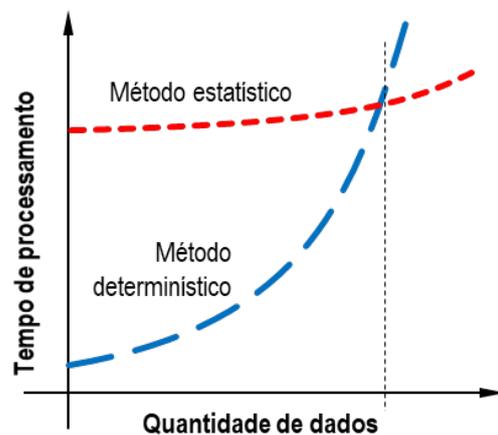


Figura 1 – Representação esquemática do tempo de processamento frente quantidade de dados a processar para duas metodologias base.

Métodos e tecnologias como: *Otimização inspirada em algoritmos biológicos e genéticos, Aprendizagem profunda, Redes neurais convolucionais e artificiais*, entre outras, têm sido usados nas últimas décadas sob o nome de *Inteligência Artificial* [3,13], a qual é basicamente um processo estatístico que envolve mineração de dados e classificação de padrões.

A inteligência artificial (IA) tem sustentado o desenvolvimento de novos materiais seguindo o seguinte raciocínio: Construção do banco de dados ( $n^{i-1}$ ), Desenvolvimento do modelo com base no banco de dados ( $G_j$ ), Treinamento do modelo com novos bancos de dados criteriosamente seletos (processo iterativo), e finalmente Identificação de soluções candidatas ( $n^i$ ) [12].

A grande limitação dos métodos estatísticos reside nas grandes quantidades de dados necessários para a elaboração dos modelos. A maioria dos segmentos tecnológicos que aplicam uma IA para previsão de sistemas complexos, entre estes o setor siderúrgico, focam-se na alimentação dos modelos com dados oriundos de medições de parâmetros de processo não necessariamente causais e a correlação destes frente às variáveis de interesse [12,13]. Esta forma de abordar o problema permite treinar a inteligência artificial para gerar resultados dentro de uma margem de erro esperado, como se fosse mais um problema de natureza determinística.

Uma IA poderia ser treinada não para correlacionar dados ou classificação de padrões; esta poderia ser treinada para gerar os dados “já correlacionados” segundo uma função de funções probabilísticas, “imitando” a própria natureza da matéria.

### Conclusões

No caso de um sistema complexo, como por exemplo: as variáveis de processo e processamento de um material dado, a melhor opção no longo prazo é abordar o problema com um método de natureza estatística. Isto é justificável quando não existem regiões de transição de interesse e quando se dispõe de acesso a uma base de dados confiável e representativa. A utilização e aperfeiçoamento de um método de natureza não determinística potencializa uma futura compatibilidade entre dito método e a computação quântica.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio econômico da bolsa de doutorado.

### Referências

- [1] J. Gray e B. Rumpe, *Softw. Syst. Model.*, **15**, 605 (2016).
- [2] M. M. Woolfson e G. J. Pert, *An Introduction to Computer Simulation*, 1 ed., Oxford University Press, New York (1999).
- [3] S. Khalid, *Applied Computational Intelligence and Soft Computing in Engineering*, 1 ed., Engineering Science Reference (an imprint of IGI Global), India (2018).

- [4] A. Borrelli e J. Wellmann, *NTM Int. J. Hist. Ethics Nat. Sci. Technol. Med.*, **27**, 407 (2019).
- [5] D. N. Pane et al., *Parallel Programming for Multicore and Cluster Systems*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (2018).
- [6] E. Board et al., *Domain Decomposition Methods – Algorithms and Theory*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (2005).
- [7] M. Monir Uddin, *Computational Methods for Approximation of large-scale dynamical systems*, 1 ed., Taylor & Francis Group - CRC Press, New York (2019).
- [8] D. W. J. Callister e G. D. Rethwisch, *Materials science and Engineering*, 7 ed., John Wiley Binder Version, New York (2006).
- [9] O. Akhavan, *Some Novel Thought Experiments Involving Foundations of Quantum Mechanics and Quantum Information*, 1 ed., Cambridge University Press, Tehran (2004).
- [10] C. L. Tang, *Fundamentals of Quantum Mechanics for solid state electronics and optics*, 1 ed., Cambridge University Press, New York (2005).
- [11] H. Cable, *Localising Relational Degrees of Freedom in Quantum Mechanics*, Imperial College London (2006).
- [12] A. P. de Oliveira, in *Cursos ABM*, Associação Brasileira de Materiais, Belo Horizonte (2020).
- [13] M. J. Blondin e P. M. Pardalos, *Computational Intelligence and Optimization Methods for Control Engineering*, 1 ed., Springer Optimization and Its Applications, Switzerland (2019).

## Caracterização magnética de tubos de reforma a vapor por Microscopia Magneto-Ótica Kerr

Thiago Tôrres Matta Neves<sup>1,2\*</sup>, Cayo Vinicius da Silva Lima<sup>1,2</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>1</sup>,  
Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

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

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

<sup>2</sup>*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil*

### Resumo

Aços austeníticos HP atualmente são empregados em tubos de reforma a vapor devido as suas propriedades a altas temperaturas de operação. Durante a operação estes são expostos a um gradiente de temperatura em seu comprimento, apresentando uma variação de estados de evolução microestrutural, enquanto na parede externa é observada a formação uma complexa camada óxidos e, adjacente a esta, uma região empobrecida de cromo. A presença de uma resposta magnética nesta região influencia diretamente o desenvolvimento de sensores de inspeção não destrutiva para avaliação magnética da evolução microestrutural em fornos de reforma a vapor. Para caracterizar a resposta magnética desta camada empobrecida de cromo, e dos diferentes estados de evolução microestrutural a técnica de microscopia Kerr é indicada como fonte de resultados qualitativos e quantitativos, por meio de imagens e do levantamento de curvas de histerese.

**Palavras-chave:** Microscopia Kerr, Aço austenítico HP, Tubos de reforma a vapor, Caracterização magnética.

### Introdução

Os fornos de reforma a vapor são empregados em plantas petroquímicas para produção de hidrogênio. Estes fornos são compostos por tubos de aço austenítico HP enfileirados, com vida útil de aproximadamente 100.000 horas de operação [1]. Ao longo de seu comprimento os tubos são expostos a um gradiente de temperatura que varia de 600° a 1000°C. Esta variação promove modificações microestruturais no centro de parede dos tubos classificados de I a VI de acordo com os estados de evolução microestrutural [2,3]. Além das modificações internas na parede externa dos tubos é observada a formação de uma complexa camada formada por diferentes óxidos e uma região adjacente empobrecida de cromo cuja dimensão aumenta de acordo com os estados de evolução microestruturais mais avançados [4,5].

Uma variação da resposta magnética, tanto na superfície externa como no centro de parede foram identificadas de acordo com os diferentes estados de evolução microestrutural e se tornaram a base para o desenvolvimento de sensores de inspeção não destrutiva que auxiliam na previsão da vida útil destes tubos [4-6]. A fim de aprimorar a sensibilidade do sensor desenvolvido é necessário conhecer os parâmetros magnéticos do aço HP. Neste trabalho é apresentada a microscopia magneto-ótica Kerr como alternativa para a caracterização magnética destes aços, possibilitando avaliar de modo qualitativo e

quantitativo as fases presentes nos diferentes estados de evolução microestrutural, tanto na superfície externa como no centro de parede.

### Revisão

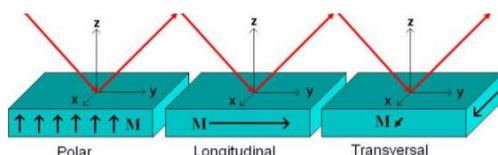
Os tubos de reforma são os componentes mais caros da planta, logo, poder prever sua vida útil representa uma grande economia para a indústria petroquímica. Em seu interior ocorrem reações endotérmicas entre gases naturais, principalmente metano, e vapor d'água, são estas reações que definem o gradiente de temperatura da parede dos tubos [1]. Atualmente as ligas mais utilizadas para produção destes tubos são ligas austeníticas HP modificadas ao nióbio (HP-Nb) e modificadas ao nióbio e microligadas ao titânio (HP-NbTi) [7], estas modificações tendem a promover um maior refino dos carbeto primários, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a taxa de fluência, principal mecanismo de falha desses tubos [8,9].

A parede dos tubos de reforma pode ser dividida em três regiões distintas, parede interna, centro de parede e parede externa, apresentando diferentes composições químicas e morfológicas. A classificação dos estados de evolução microestrutural deste material, realizada no centro de parede, é definida por meio da identificação das fases microestruturais presentes. Logo, um mesmo tubo pode apresentar seguimentos de diferentes fases, de acordo com o gradiente de temperatura a que o tubo foi exposto [3]. A parede externa é

composta por duas camadas, uma complexa camada de óxidos seguida de uma área empobrecida de cromo. Estudos nestas duas regiões da parede dos tubos identificaram a presença de resposta magnética [4,5,10].

O aprimoramento dos sensores de inspeção não destrutiva capazes de identificar os estados de evolução microestrutural dos tubos em operação está diretamente relacionado ao estudo das propriedades magnéticas do aço HP. Uma alternativa de estudo destas propriedades é a técnica de microscopia magneto-ótica Kerr que permite a realização de análises magnéticas de modo qualitativo e quantitativo através do levantamento de imagens e das curvas de histerese.

Esta técnica consiste na interação de um feixe de luz linearmente polarizado com a superfície opaca de um material e sua magnetização inerente. Segundo a direção de incidência do feixe e da magnetização do material três configurações para o efeito Kerr podem ser analisadas, conforme indicado na Figura 1. No efeito Kerr polar temos a direção de magnetização do material no mesmo plano de incidência do feixe linearmente polarizado; no efeito Kerr longitudinal a direção magnetização é paralela ao plano de incidência do feixe linearmente polarizado e, por fim, no efeito Kerr transversal a direção de magnetização é perpendicular ao plano de incidência do feixe linearmente polarizado [11].

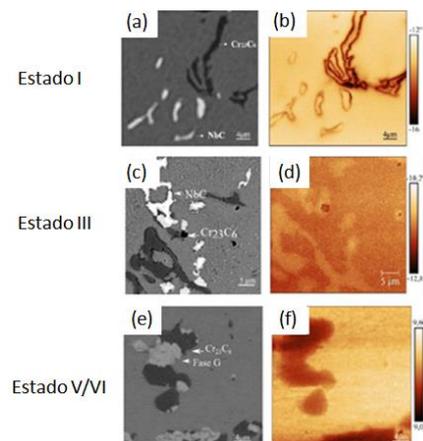


**Figura 1** – Configurações para o Efeito Kerr.

Nesta técnica um campo magnético é aplicado sobre o material, fazendo com que seus dipolos magnéticos inerentes sejam alinhados com este campo. De acordo com suas propriedades ferromagnéticas ou paramagnéticas este alinhamento se dá por meio de “blocos” conhecidos por domínios magnéticos, ou individualmente átomo por átomo, sem interferência com os vizinhos. Estas perturbações dos dipolos magnéticos na superfície do material interagem com o feixe de luz linearmente polarizado incidente, promovendo uma distorção no feixe refletido. O feixe passa a ser elipticamente ou circularmente polarizado e ao passar pelo analisador e compensador do microscópio é convertido em contrastes em tons de cinza [11,12]. As curvas de histerese são obtidas

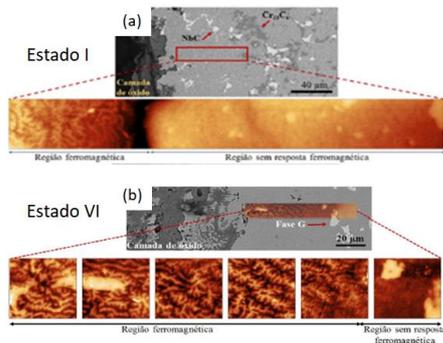
através da variação do alinhamento dos dipolos com o campo magnético aplicado, sendo que em materiais paramagnéticos a curva apresenta um comportamento linear.

Trabalhos preliminares apresentaram a identificação da resposta magnética no centro de parede usando a técnica de microscopia de força magnética (MFM). Em um estudo apresentado por Arenas [4] foi realizada a análise por MEV no modo retroespalhado para identificação das fases presentes em cada estado de evolução microestrutural (Figuras 2.a, 2.b e 2.c). Em seguida foi realizada a análise por MFM, na qual foi observada a resposta magnética no contorno dos carbeto, sendo mais intensa nos carbeto de cromo para o estado I de evolução microestrutural como pode ser observado na Figura 2.b, enquanto para os demais estados o contraste observado ocorreu devido a uma interferência da componente elétrica, comprovado através de análise por KPFM (Figuras 2.d e 2.f).

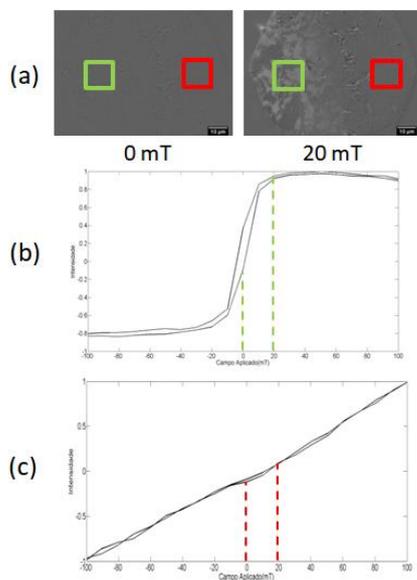


**Figura 2** – Caracterização magnética de diferentes estados de evolução microestrutural dos carbeto presentes no centro de parede de tubos de aço HP-Nb. Adaptado de: [4]

Por outro lado, na parede externa a resposta magnética foi observada na matriz da região empobrecida de cromo [5,10] e que esta é mais intensa próximo a camada de óxidos com domínios magnéticos bem definidos e diminui gradualmente a medida que se afasta desta e que para os estados de evolução microestrutural observou-se o aumento do comprimento da camada empobrecida de cromo, bem como da região com resposta magnética, como pode ser observado na Figura 3. Segundo Arenas [4] este empobrecimento de cromo se dá pelo processo de difusão do cromo para formação da camada de óxidos, tornando a matriz rica em ferro e níquel, dando origem a esta resposta.



**Figura 3** – Caracterização magnética de diferentes estados de evolução microestrutural da parede externa de tubos de aço HP-Nb. **Adaptado de:** [4]



**Figura 4** – Caracterização magnética da parede externa de um tubo de aço HP-Nb com estado V (a) Imagens dos domínios magnéticos com 0 e 20 mT de campo aplicado; (b) curva de histerese da região A (c) curva de histerese da região B. **Adaptado de:** [13]

Estudos realizados na parede externa dos tubos de reforma através da microscopia magneto-ótica Kerr foram capazes de identificar na camada empobrecida de cromo regiões de comportamento ferromagnético e paramagnético utilizando as configurações longitudinal e transversal do efeito Kerr bem como o levantamento das curvas de histerese nestas regiões, permitindo quantificar o campo magnético de saturação e possibilitando a identificação de uma direção preferencial de magnetização [13]. Na Figura 4.a é possível observar a análise qualitativa isento de campo magnético e com campo aplicado de 20 mT, permitindo a observação dos domínios magnéticos (região A) e uma segunda região isenta desta resposta (região B). As Figuras 4.b e 4.C apresentam a análise qualitativa, por meio das

curvas de histerese das regiões ferromagnética e paramagnética. Indicando que a microscopia magneto-ótica Kerr mostra-se como alternativa promissora para avaliação da resposta magnética das fases do aço HP presentes nos diferentes estados de evolução microestrutural.

**Conclusões**

A microscopia magneto-ótica Kerr mostra-se como uma técnica promissora para caracterização magnética do centro de parede e superfície externa de aços HP, possibilitando obter respostas qualitativas e quantitativas, identificando ainda a variação desta resposta a partir da mudança de direção do campo aplicado.

**Agradecimentos**

Ao CNPq, a CAPES e a Petrobras pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa.

**Referências**

[1] T. L. Da Silveira e I. Le May, Arab. J. Sci. Eng., **31**, 99 (2006).  
 [2] N. A. M. Ferreira et al., Mater. Perfor. Mainten. and Plant Life Asse., **1**, 181 (1994).  
 [3] 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*, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).  
 [4] M. P. Arenas, *Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP modificada ao Nb-Ti*, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).  
 [5] R. M. S. Da Silveira et al., J. Mater. Res. Technol., **7**, 578 (2018).  
 [6] A. B. D. Fonseca, *Caracterização por microscopia de varredura por sonda de aços HP modificados*, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2018).  
 [7] L. Bonaccorsi et al., Eng. Fail. Anal., **36**, 65 (2014).  
 [8] G. D. de Almeida Soares et al., Mater. Charact., **29**, 387 (1992).  
 [9] L. H. De Almeida, et al., Mater. Charac., **49**, 219 (2003).  
 [10] M. P. Arenas et al., J. Magn. Magn. Mater., **456**, 346 (2018).  
 [11] G. F. M. Gomes, *Estudo in-situ de filmes magnéticos ultrafinos por magnetometria Kerr e técnicas de superfície*. Universidade Federal de Minas Gerais (2009).  
 [12] A. Hubert e R. Schäfer, *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures*, 3 ed., Springer US (2009).  
 [13] T. T. M. Neves et al., 74º Congr. Anu. da ABM, 2251 (2019).

## Efeito do teor de ítrio na precipitação da fase $\delta$ na superliga de níquel 718 forjada

Rosa Maria Sales da Silveira<sup>\*1</sup>, Alessandra Vieira Guimarães<sup>1</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>,  
Leonardo Sales Araujo<sup>1</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

A adição apropriada de Y na superliga 718 melhorou substancialmente suas propriedades mecânicas. Buscando entender a atuação do Y na microestrutura desta liga, foi investigado o efeito de diferentes teores de Y na precipitação da fase  $\delta$  na superliga de níquel 718 forjada. Verificou-se que o Y contribuiu indiretamente para a precipitação de  $\delta$ , devido ao seu efeito controlador do tamanho de grão. Quando adicionado em menores quantidades, o Y pode suprimir a precipitação de  $\delta$  nos contornos de grão.

**Palavras-chave:** superliga de níquel 718, terras raras, ítrio.

### Introdução

O uso do Y na composição das superligas vem mostrando resultados promissores nas propriedades mecânicas e na resistência à oxidação em altas temperaturas [1]. Entretanto, existem poucos estudos sobre a adição de Y em superligas de níquel, especialmente na superliga 718, considerada de extrema importância comercial devido a sua versatilidade de propriedades e aplicações [2,3].

Desta forma, o objetivo do estudo em curso é avaliar o efeito da adição de diferentes teores de Y na evolução microestrutural da liga 718 forjada. Inicialmente, foi estudado o efeito do Y na microestrutura dessa liga na condição solubilizada, onde as fases endurecedoras  $\gamma'$  e  $\gamma''$  e a fase  $\delta$  não estavam presentes [4]. Dando continuidade à caracterização microestrutural, foi avaliado o efeito da variação composicional de Y na precipitação da fase  $\delta$ .

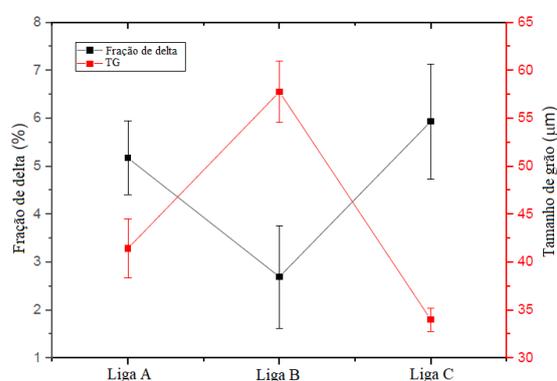
### Materiais e métodos

As ligas estudadas foram fundidas em um forno de indução a vácuo, homogeneizadas e forjadas em barras redondas. Dois teores de Y foram adicionados à liga 718, resultando na liga B com 0,052% de Y e na liga C com 0,613 % de Y. A liga A, sem adição de Y, foi utilizada como referência. As ligas foram então submetidas ao tratamento térmico de solubilização em diferentes condições: (i) 1030°C/1h e resfriada em água, buscando a completa solubilização das fases endurecedoras  $\gamma'$  e  $\gamma''$  e da fase  $\delta$ ; (ii) 945°C/1h e resfriada em água, para a precipitação da fase  $\delta$  e completa solubilização das fases  $\gamma'$  e  $\gamma''$ . Com o intuito de quantificar a fase  $\delta$ , as ligas foram superenvelhecidas a 800 °C por 96 h, a fim de obter resolução

apropriada para detectar as partículas de  $\delta$  e quantificá-las por análise de imagem. A caracterização microestrutural consistiu de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS e análise de imagem utilizando o software Image J®.

### Resultados e discussão

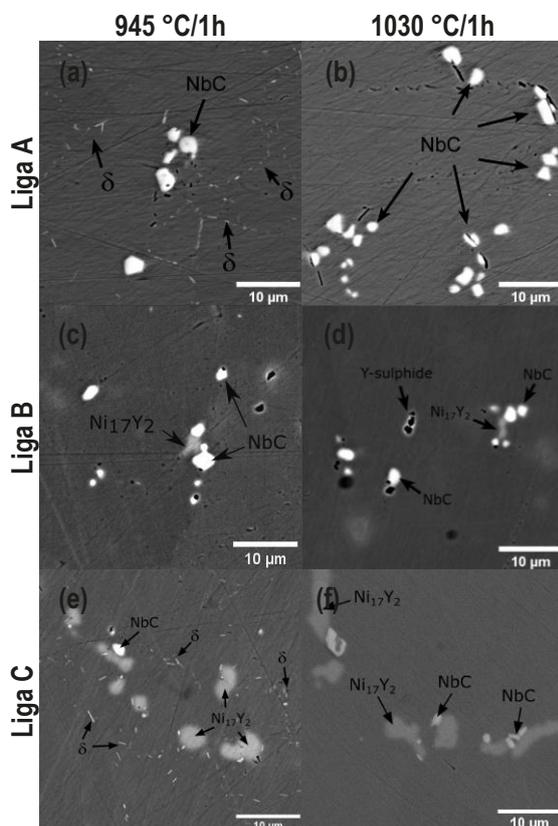
O tamanho de grão (TG) é fortemente afetado pelo teor de Y adicionado [2]. Enquanto a baixa adição de Y na liga B contribuiu para um aumento significativo no TG em relação à liga de referência, a alta adição de Y provocou o efeito contrário. A Figura 1 mostra um gráfico comparativo entre a quantificação de  $\delta$  e o TG médio das ligas A, B e C, envelhecidas a 800°C por 96h. Observa-se que a fração volumétrica de  $\delta$  é inversamente proporcional ao TG médio das ligas.



**Figura 1** – Comparação entre o TG médio e a fração volumétrica de  $\delta$  nas ligas A, B e C superenvelhecidas a 800 °/ 96h e previamente solubilizadas a 1030 °C/ 1h.

As microestruturas das ligas solubilizadas nas duas condições são mostradas na Figura 2. Ao analisar as ligas solubilizadas a 945°C/1h, observa-se a

precipitação de  $\delta$  nos contornos de grão da liga A, como já esperado [5]. Porém, aparentemente, a baixa concentração de Y na liga B contribuiu para suprimir a precipitação de  $\delta$ , evidenciando apenas carbeto MC com uma menor quantidade de fases ricas em Y em relação à liga C. Por outro lado, a maior concentração de Y na liga C pareceu favorecer a precipitação de  $\delta$  nos contornos de grão e também nas partículas da fase  $Ni_{17}Y_2$ , previamente identificada por difração de elétrons [4]. Nas ligas solubilizadas a  $1030^\circ\text{C}/1\text{h}$ , a fase  $\delta$  não foi evidenciada, conforme previsto [5]. Nas duas ligas, a fase rica em Y predominante é a  $Ni_{17}Y_2$ . Adicionalmente, partículas de sulfetos e óxidos de Y também foram identificadas, distribuídas aleatoriamente na matriz.



**Figura 2** – Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados das ligas solubilizadas a  $945^\circ\text{C}/1\text{h}$  (a, c e e) e a  $1030^\circ\text{C}/1\text{h}$  (b, d e f).

Conforme discutido anteriormente, o Y pode reduzir o teor de impurezas nos contornos de grão, aumentando a mobilidade dos mesmos e seu crescimento durante a solidificação e tratamentos térmicos [4]. Por outro lado, o alto teor de Y resulta em uma grande precipitação de partículas ricas em Y, que agem como sítios de nucleação heterogênea para outros grãos durante a recristalização, e como

aprisionadores dos contornos, dificultando sua movimentação.

Sabe-se que partículas de  $\delta$  podem ser usadas para controlar o TG para otimização da resistência mecânica da liga 718 [6]. Entretanto, verificou-se que a adição de Y contribuiu indiretamente para a precipitação de  $\delta$ , pois possui um efeito controlador do TG em antemão ao  $\delta$ . Uma vez que os contornos de grão agem como caminhos preferenciais para a difusão de Nb e sítios para nucleação de  $\delta$  [7], conclui-se que a maior fração de área dos contornos favoreceu a precipitação de  $\delta$  na liga com alto teor de Y, enquanto que a menor fração de área dos contornos reduziu a precipitação de  $\delta$  na liga com baixo teor de Y.

Foi caracterizado por MEV que a precipitação de  $\delta$  ocorreu não apenas nos contornos de grão, mas também associada às partículas da fase  $Ni_{17}Y_2$ . Desta forma, a maior quantidade de fases ricas em Y também pode contribuir para o aumento da fração volumétrica de  $\delta$  na liga.

### Conclusões

Baixos teores de Y contribuíram para o crescimento do TG, por promover uma limpeza dos contornos, favorecendo sua mobilidade. Como consequência, a menor área de contornos disponíveis pode suprimir a precipitação de  $\delta$ . Por outro lado, um alto teor de Y provoca uma intensa precipitação da fase  $Ni_{17}Y_2$  na liga 718, que inibe o crescimento de grão, levando a uma maior área de contornos e consequentemente maior precipitação de fase  $\delta$ .

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo suporte financeiro e à Villares Metals pela fusão e processamento das ligas para o estudo.

### Referências

- [1] K. Di Xu et al., *Rare Met.*, **33**, 111 (2014).
- [2] X. L. Li et al., *Mater. Charact.*, **95**, 171 (2014).
- [3] P. J. Zhou et al., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, **22**, 1594 (2012).
- [4] A. V. Guimarães et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **776**, (2020).
- [5] V. Beaubois et al., *Mater. Sci. Technol.*, **20**, 1019 (2004).
- [6] C. Slama et al., *J. Mater. Res.*, **12**, 2298 (1997).
- [7] N. B. Dahotre et al., *Scr. Metall. Mater.*, **28**, 1359 (1993).

## Simulação de Composições Químicas para o Desenvolvimento de um Novo Aço Inoxidável Austenítico Resistente ao Calor de Baixa Concentração de Carbono Endurecido por Solução Sólida Substitucional

Mario Luiz Cruz Nascimento\*<sup>1</sup>, Fábio dos Santos Queiroz<sup>1</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

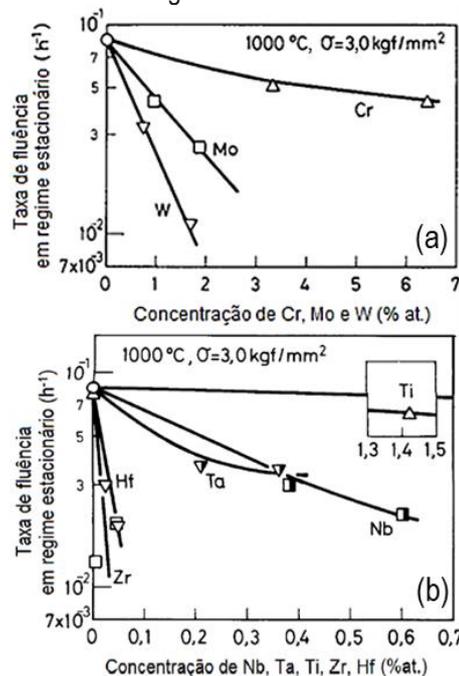
A fabricação em larga escala de hidrogênio ocorre em fornos de reforma a vapor, a temperaturas em torno de 950°C dentro de tubos de aço inoxidável austenítico HP modificado ao Nb. Uma das mudanças decorrentes do envelhecimento em serviço dessas ligas é precipitação intradendrítica de carbeto  $M_{23}C_6$ . Apesar dessa precipitação ser benéfica à resistência à fluência, reduz a ductilidade do material, dificultando procedimentos de reparo por soldagem. Buscou-se, através de uma nova abordagem da aplicação do software Thermocalc®, uma composição com baixo teor de C, visando minimizar a precipitação e compensando a resistência mecânica pela introdução de elementos endurecedores por solução sólida substitucional na matriz austenítica.

**Palavras-chave:** aços HP-Nb, endurecimento por solução sólida, simulação termodinâmica computacional

### Introdução

A produção de hidrogênio em larga escala ocorre pela reforma a vapor do metano no interior de tubos a temperaturas em torno de 950°C. Esses componentes são fabricados de aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor da classe HP-Nb fundidos por centrifugação, garantindo-lhes resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas às severas condições de serviço [1]. Sua microestrutura, no estado como fundido, apresenta uma matriz austenítica com carbeto primário na região interdendrítica. O envelhecimento em serviço leva ao coalescimento da precipitação primária e à formação de precipitação secundária intradendrítica. A extensão destas transformações é função do tempo e da temperatura de serviço [2]. A precipitação secundária melhora a resistência do material à fluência, mas reduz sua ductilidade, dificultando operações de reparo por soldagem [3]. Em uma etapa anterior deste estudo, ensaios indicaram que ligas comerciais com menores concentrações de C e de Nb, apresentam maior resistência à fluência. No presente trabalho, o software Thermocalc® foi utilizado para simular composições de aços HP com baixa concentração de C no intuito de conferir às ligas melhor soldabilidade mediante a redução do volume de precipitação secundária. Visando manter a resistência mecânica foram adicionados às composições simuladas diferentes elementos dos grupos 4, 5 e 6 para atuar como endurecedores por solução sólida substitucional. Um estudo realizado por Kondo [4] para avaliar o potencial de endurecimento por solução sólida em uma liga HP

contendo 0,006 % C concluiu que o Cr e o Ti pouco afetam a taxa de fluência em regime estacionário dessas ligas. Segundo Kondo, os elementos mais indicados para conferir resistência à matriz austenítica por solução sólida substitucional são Mo, W, Zr, Hf, Ta e Nb. Estes resultados são apresentados na Figura 1.



**Figura 1-** Efeitos do W, Mo e Cr, (a), e Zr, Hf, Ta, Nb e Ti, (b), na taxa de fluência estacionária de aços 25Cr-35Ni a 1000°C sob a tensão constante de 3,0 MPa. Adaptado de [4].

**Materiais e métodos**

Utilizou-se o software Thermocalc® com as bases de dados TCFE8, MOBFE3, TCNI8 e MOBNI4” no modo “Scheil Calculator”, conforme uma metodologia apresentada por Lima [5]. Fixando-se as concentrações de C e de Nb em 0,3%, buscou-se mitigar os efeitos benéficos e deletérios desses elementos. Os teores de Si e Mn foram baseados nos valores de ligas comerciais que apresentaram bom desempenho em ensaios de fluência, e os de Ti e Zr em valores empíricos tidos como ótimos para estes materiais. Desta forma chegou-se à composição, apresentada na Tabela 1.

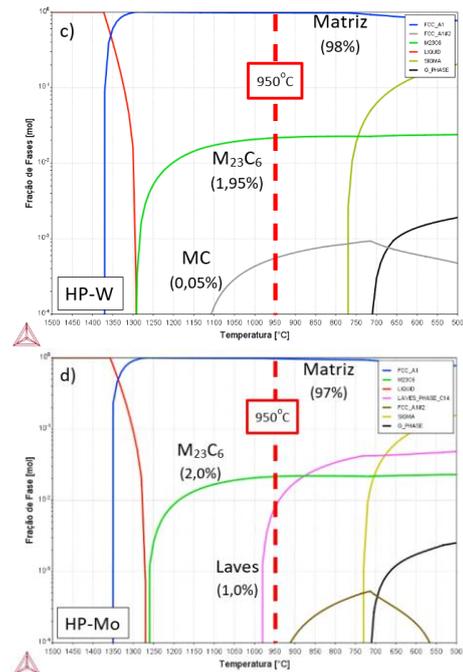
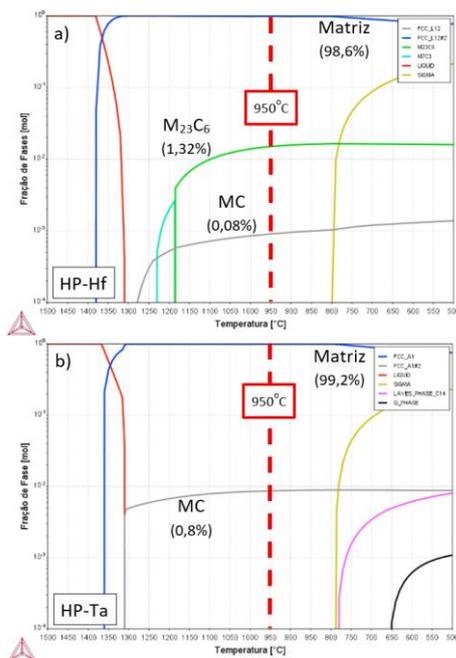
**Tabela 1** – Composição simulada básica dos aços HP.

Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Ti	Zr
35,0	25,0	0,30	0,30	1,00	0,50	0,05	0,05

Visando otimizar o efeito de endurecimento por solução sólida, a esta composição básica simulou-se a adição de 0,2Hf, 1,3Ta, 0,8W e 4,0Mo, percentuais em peso, com Fe em balanço, para se criar quatro composições simuladas, respectivamente designadas HP-Hf, HP-Ta, HP-W e HP-Mo.

**Resultados e discussão**

Os diagramas de resfriamento contínuo, condição de equilíbrio termodinâmico, das ligas simuladas, são apresentados na Figura 2.



**Figura 2-** Diagramas de resfriamento contínuo das liga simuladas: HP-Hf,(a); HP-Ta,(b); HP-W,(c) e HP-Mo,(d). São apresentados os percentuais em volume das fases presentes a 950°C (linhas vermelhas tracejadas).

Nas ligas HP-Hf , Fig.2(a) e HP-Ta, Fig.2(b), ambos o Hf e o Ta seriam inteiramente consumidos na formação de carbeto MC, perdendo assim o efeito desejado de endurecimento por solução sólida substitucional. Na liga HP-W, Fig.2(c), apenas parte do W seria consumido na formação de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, restando na matriz uma concentração de W para endurecê-la. Na liga HP-Mo, Fig.2(d), o Mo atua como forte estabilizador da fase Laves, composto intermetálico deletério a ser evitado.

**Conclusão**

Com o W permanecendo em solução sólida na matriz, a liga HP-W foi escolhida como base para as fusões experimentais a serem realizadas.

**Agradecimentos**

À Petrobrás e ao CNPq pelo apoio dado a esta pesquisa.

**Referências**

- [1] M. Garbiak, *et al.*, Arch. Foundry Eng.11, 47 (2011).
- [2] R. Voicu, *et al.*, Mater Charact. 60, 1020 (2009).
- [3] K. Hasegawa, in 10th Intern. Met. and Mater. Conf., Tanager, Ostrava (2001), p.1-9.
- [4] Kondo, Tratado (1981).
- [5] R. Lima, dissertação MSc. (2019)

## Estimativa da tenacidade à fratura através da *Master Curve*

Rafael Cony Taboadella Gomes<sup>1\*</sup>, Juan Elías Perez Ipiña<sup>1</sup>, Hector Guillermo Kotik<sup>1</sup>

\*rafaelcony@poli.ufrj.br, aluno de graduação do DMM/POLI-UFRJ

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

### Resumo

A *Master Curve* é uma curva universal de aplicação na transição dúctil-frágil de aços ferríticos que permite estimar a tenacidade à fratura a partir de uma temperatura de referência ( $T_0$ ). A  $T_0$  é sinalizada pela *Master Curve* como o ponto correspondente da abscissa quando  $K_{Jc} = 100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ , para uma espessura de 25mm, se baseando no modelo de Weibull de três parâmetros, a teoria de *Weakest Link* e o efeito de tamanho dos corpos de prova, excluindo qualquer tipo de mecanismo dúctil. Este trabalho consiste na avaliação da faixa de intervalo de censura dos conjuntos de dados de acordo com a norma ASTM E1921-19b, avaliando testes realizados no Euro Data Set, através dos critérios de  $J_{max}$ ,  $\Delta a_{max}$  e múltiplos sítios iniciadores de clivagem. Concluiu-se que a norma adota uma faixa de intervalo de temperatura estreita e que a mesma pode ser ampliada a fim de validar os conjuntos de dados até então censurados.

**Palavras-chave:** *Master Curve*, Transição Dúctil-Frágil, Tenacidade à Fratura, Aços Ferríticos

### Introdução

A mecânica da fratura estuda a interação entre a tenacidade à fratura (propriedade do material), tamanho de trinca (possível defeito no material) e a tensão aplicada. Ela é dividida em duas partes: a Mecânica da Fratura Linear Elástica, para corpos que apresentam fratura frágil, ou seja, sem deformação plástica apreciável, e a Mecânica da Fratura Elasto-plástica, para materiais que apresentam deformação plástica apreciável e, falham por fratura dúctil. Materiais metálicos que possuem estrutura cristalina CCC apresentam uma região de transição dúctil-frágil, ou seja, possuem uma região com modo misto de falha [1].

A ASTM E1921-19b [2] é uma norma que tem como por objetivo determinar uma temperatura de referência para aços ferríticos (que possuem estrutura CCC) na região de transição, utilizando a *Master Curve* (MC). Esse trabalho é baseado na referida norma avaliando os resultados dos conjuntos de dados realizados pelo Euro Data Set. Desta forma, pretende-se avaliar a possibilidade de ampliação na faixa de temperatura adotada pela norma como critério de censura dos conjuntos de dados.

### Materiais e métodos

Os resultados experimentais foram obtidos pelos 784 testes realizados por 15 diferentes laboratórios do Euro Data Set com corpos de prova no formato *Compact Tension* C(T) de espessuras 0,5T, 1T, 2T e 4T, onde  $T=25\text{mm}$ , e a temperaturas de  $-154^\circ\text{C}$ ,  $-91^\circ\text{C}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  e  $+20^\circ\text{C}$  [3]. A liga

utilizada foi um aço ferrítico do tipo DIN 22NiMoCr37, retirado de um vaso de pressão usado numa planta nuclear.

Como a MC está definida para corpos de prova de 1T se faz necessário o ajuste de  $K_{Jc}$  através da Equação 1:

$$K_{Jc(x)} = 20 + [K_{Jc(0)} - 20] \left(\frac{B_0}{B_x}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

Onde:  $K_{Jc(x)}$  é o valor de  $K_{Jc}$  para a amostra de tamanho ajustado;  $K_{Jc(0)}$  é o valor de  $K_{Jc}$  para a amostra de espessura  $B_0=1T$ ;  $B_x$  é a espessura da amostra sendo analisada.

Para o cálculo da temperatura de referência ( $T_0$ ) obtém-se a solução numérica através da Equação 2:

$$\sum_{i=1}^N \delta_i \frac{\exp[0,019(T_i - T_0Q)]}{11 + 77 \exp[0,019(T_i - T_0Q)]} - \sum_{i=1}^N \frac{(K_{Jc(i)} - 20)^4 \cdot \exp[0,019(T_i - T_0Q)]}{\{11 + 77 \exp[0,019(T_i - T_0Q)]\}^5} = 0 \quad (2)$$

Onde: N = número de amostras testadas;  $T_i$  é a temperatura de teste correspondente a  $K_{Jc(i)}$ ;  $K_{Jc(i)}$  = Valor da tenacidade à fratura referente a uma amostra e

$$\delta_i = \begin{cases} 1; & \text{se o teste não foi censurado} \\ 0; & \text{se o teste foi censurado} \end{cases}$$

De posse de  $T_0$ , obtém-se a *Master Curve* pela Equação 3:

$$K_{Jc(MED)} = 30 + 70 \exp(T - T_0) \quad (3)$$

Onde: T é a temperatura de teste.

A margem de tolerância é dada pela Equação 4:

$$K_{Jc(0,xx)} = 20 + \left[ \ln \left( \frac{1}{1-0,xx} \right) \right]^{1/4} \{ 11 + 77 \exp[0,019(T - T_o)] \} \quad (4)$$

Onde: 0,xx é a porcentagem de ajuste. Além disso, para validar a *Master Curve* deve-se garantir as seguintes condições: mínimo de 6 testes válidos para cada conjunto de dados; região fora do intervalo  $T_o \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$  considerada fora do critério de tratamento de dados e quando um conjunto de dados apresenta  $K_{Jc(MED)} < 58 \text{ MPa}\cdot\sqrt{m}$ , a  $T_o$  não pode ser obtida.

**Resultados e discussão**

Abaixo é apresentado um exemplo de *Master Curve* completa através da Figura 1.

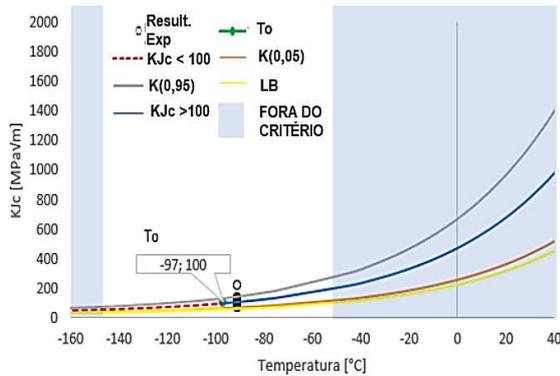


Figura 1 – Master Curve com margens.

Baseado nos parâmetros  $J_{max}$ ,  $\Delta a_{max}$  e múltiplos iniciadores de clivagem, os conjuntos que não obtiveram nenhum teste censurado estão em verde, já os que obtiveram até 2 testes censurados estão em amarelo e conjuntos com 3 ou mais testes censurados estão em vermelho na Figura 2.

Ti	To	B	(da)max	Jmax	Multiplos Pontos	To(med-válidos) - To(jogo)
-154	-42	0,5	0	0	31	-47
-154	-55	1	0	0	34	-34
-154	-62	2	0	0	30	-27
-91	-90	0,5	0	0	0	1
-91	-96	1	0	0	0	7
-91	-97	2	0	0	0	8
-91	-97	4	0	0	0	8
-60	-81	0,5	0	2	0	-8
-60	-86	1	0	0	0	-3
-60	-109	2	0	0	0	20
-40	-119	0,5	12	24	0	30
-40	-90	1	0	2	0	1
-40	-85	2	0	0	0	-4
-20	-125	0,5	27	29	0	36
-20	-101	1	4	19	0	12
-20	-86	2	0	1	0	-3
-20	-81	4	0	0	0	-8
0	-136	1	29	30	0	47
0	-109	2	11	14	0	20
0	-90	4	2	0	0	1
20	-135	2	30	30	0	46
20	-129	4	13	13	0	40

Figura 2 – Tabela multicriterial dos conjuntos avaliados

Todos os conjuntos de dados a  $-154^\circ\text{C}$  estão no patamar inferior enquanto todos os conjuntos a  $+20^\circ\text{C}$  estão no patamar superior [3]. Todos os conjuntos de dados a  $-91^\circ\text{C}$  foram aprovados em todos os critérios investigados. Além disso, notou-se que com o aumento da temperatura, a validade dos conjuntos só foi dada em corpos de prova com maior espessura, conforme o efeito do tamanho do corpo de prova [4]. Enquanto a  $T_o$  foi considerada como  $T_{0(med)Válidos} = -89^\circ\text{C}$ .

Observa-se que todos os conjuntos de dados válidos foram apresentados dentro do intervalo:  $-10^\circ\text{C} < T_{0(med)Válidos} - T_{0jogo} < 10^\circ\text{C}$ .

A região demarcada na Figura 3 aponta que quanto maior a espessura do corpo de prova, é possível que os conjuntos estejam na região de transição como previsto pelo efeito do tamanho de corpo de prova.

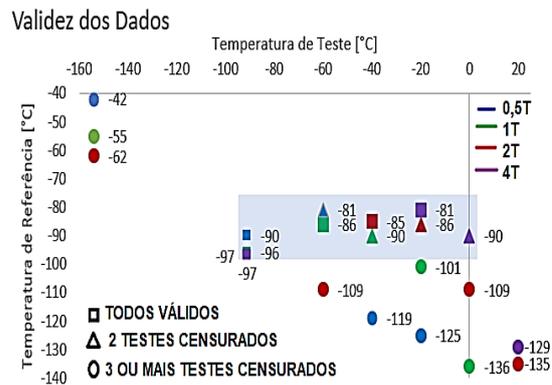


Figura 3 -  $T_o$  x  $T_i$ .

**Conclusões**

Conclui-se que a norma pode ser considerada conservadora por apresentar uma faixa de intervalo estreita que censura conjuntos de dados que foram aprovados por  $J_{max}$ ,  $\Delta a_{max}$  e que não possuem múltiplos iniciadores de clivagem.

**Referências**

- [1] T. L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 4 Ed., CRC Press, Boca Raton (2017).
- [2] ASTM-E1921, Annu. B. ASTM Stand., **03.01**, 1 (2000).
- [3] J. Heerens e D. Hellmann, Eng. Fract. Mech., **69**, 421 (2002).
- [4] J. D. Landes et al., Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., **16**, 1135 (1993).

## Mecânica da fratura e *splits*: Interrogantes e desafios

Sergio Luís Gonzalez Assias<sup>1\*</sup>, Juan Elias Perez Ipiña<sup>1,2,3</sup>, Hector Guillermo Kotik<sup>1,2</sup>

\*lorica@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado nota 10 FAPERJ

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

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

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET, CP C1425FQB, CABA, Argentina

### Resumo

O trabalho aborda de maneira crítica as interrogantes e desafios relacionados com a determinação da tenacidade à fratura de aços laminados que apresentam *splits*. Se descrevem brevemente as condições que propiciam a aparição do fenômeno durante testes de mecânica da fratura, se apresentam às semelhanças e diferenças entre ele e a instabilidade frágil local, e a tendência a confundir os dois fenômenos. Se discutem as implicações de não ter uma metodologia normalizada que permita determinar a criticidade da aparição de *splits*; se expõem as hipóteses em relação à dependência da magnitude da queda de carga/tamanho do *split*, influência do *split* na rigidez do corpo de prova e na determinação da tenacidade à fratura do material.

**Palavras-chave:** *splits*, delaminações, aço laminado, tenacidade à fratura.

### Introdução

A tenacidade à fratura de materiais metálicos que apresentam crescimento estável de trinca é descrita pelas curvas de resistência (curvas *R*), as quais relacionam valores de crescimento estável de trinca ( $\Delta a$ ) com um parâmetro de fratura elasto-plástico, seja CTOD ou *J*. Estas são consideradas uma propriedade do material, e para sua construção é necessário o monitoramento do crescimento da trinca durante o teste, o qual pode ser conseguido mediante a medição de terceiras variáveis, ou a partir da metodologia multi espécimen, a qual envolve o uso de uma quantidade considerável de corpos de prova [1]. Diversas metodologias para a obtenção de curvas *R* se encontram padronizadas, sendo uma das normas mais frequentemente empregadas a ASTM E-1820 [2], onde se definem geometrias de corpos de prova, metodologias de medição, requerimento de equipamentos e restrições nas condições dos testes.

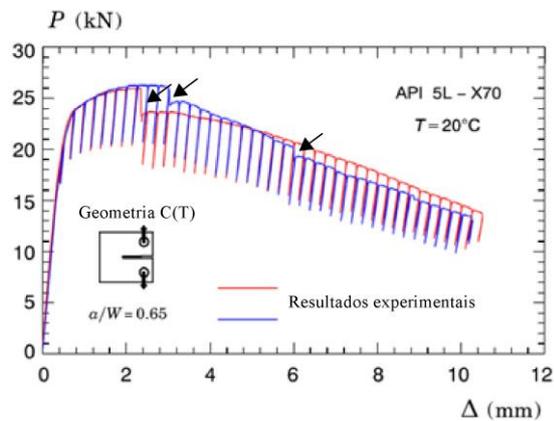
Durante os testes para a construção da curva *R* existem condições em que se apresentam quedas de cargas súbitas no registro carga vs. deslocamento, conhecidas como *pop-ins*, as quais podem estar associadas à aparição de delaminações perpendiculares ao plano do crescimento da trinca, também conhecidas como *splits*, *split-outs* ou *splittings*. Apesar de que este fenômeno se apresenta comumente em aços laminados a quente, as normas de fratura disponíveis atualmente não incluem metodologias para a avaliação da tenacidade à fratura de materiais que apresentam *splits* [2,3]. A falta de critérios de avaliação normalizados deriva na rejeição do material

baixo critérios inadequados, o que vislumbra uma lacuna no entendimento das consequências associadas à aparição de *splits*. Nesse trabalho serão analisados de maneira crítica aportes de diferentes autores no entendimento do efeito da aparição de *splits* na tenacidade à fratura de aços laminados, também serão descritas as interrogantes e desafios que ainda existem nessa matéria.

### Revisão

A aparição de *splits* durante testes de mecânica da fratura se encontra relacionada com o descolamento de planos de clivagem ou interfaces fracas na microestrutura do aço laminado, produto da ação de tensões perpendiculares à direção de laminação, as quais são originadas pela condição predominante de estado plano de deformações (EPD), que induz no material na frente da ponta trinca um estado triaxial de tensões [4]. Os aços laminados a quente por processos de laminação convencional são especialmente susceptíveis à aparição de *splits*, isso devido à microestrutura bandeada ferrita/perlita resultante, ao alinhamento dos planos de clivagem da ferrita e, em algumas ocasiões, à presença de inclusões não metálicas alongadas paralelas à direção de laminação. É importante remarcar que não só aços laminados a quente apresentam *splits*, existem reportes na literatura da presença do evento em ligas Al-Li, aços duplex e ligas ferríticas [5]. Nesses existem uma característica marcada, a anisotropia nas propriedades mecânicas produto das características microestruturais, e no caso das ligas de Fe, a presença da fase ferrita.

Na Figura 1, se apresentam registros de carga vs. deslocamento de testes de mecânica da fratura realizados a partir de corpos de prova com geometria C(T). Nessa figura se evidenciam quedas de cargas de diferentes magnitudes, as quais foram associadas cada uma a um *split*. Diversos autores apoiam a hipótese de que a magnitude da queda de carga depende do tamanho do *split*, entre maior o *split* maior é a queda de carga [6]; entretanto não existe evidência experimental que respalde dita suposição.

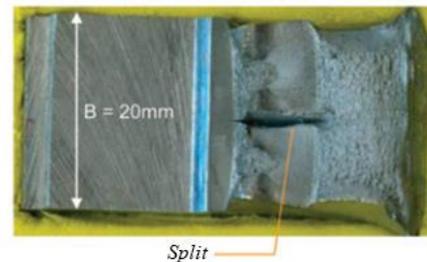


**Figura 1** - Registros de carga vs. deslocamento característicos de dois corpos de prova tipo C(T) que apresentaram *splits*. Cada queda de carga (setas) é associada à aparição de um *split*. Adaptado de [6].

As quedas de carga características dos *splits* são similares às observadas quando acontece instabilidade frágil local da trinca, o qual se apresenta comumente em juntas soldadas. Desde a perspectiva da mecânica da fratura, esse fenômeno tem sido muito mais estudado e sua criticidade é avaliada a partir de metodologias contempladas nas principais normas de mecânica da fratura [2,3]. A similitude nos registros de ambos fenômenos leva muitas vezes à aplicação de critérios de avaliação de instabilidades frágeis locais na avaliação da tenacidade à fratura de aços que em realidade apresentam *splits*, o que leva à aplicação de critérios de fratura inadequados, já que, a diferença da instabilidade frágil local, o *split* não é um fenômeno que acontece no plano de crescimento da trinca e se acredita que não induz o crescimento dela.

Para discriminar se a queda de carga observada no registro carga vs. deslocamento corresponde a uma instabilidade frágil local ou a um *split*, é necessário analisar a superfície de fratura. Na Figura 2 se observa uma superfície de fratura de um corpo de prova com *split*, onde é possível identificar as características distintivas de uma delaminação. É importante realçar que o *split* é um fenômeno

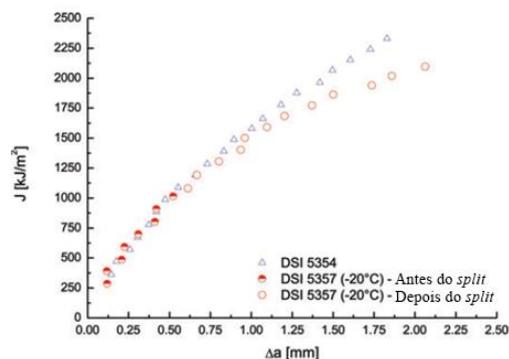
estocástico, pelo que seu tamanho e localização é dependente das características da microestrutura do material, e das condições de carga e *constraint* do corpo de prova. A natureza estocástica do *split* e sua dependência com a temperatura e o nível de *constraint* não tem sido rigorosamente estudada ainda.



**Figura 2** - Superfície de fratura característica de um corpo de prova com *split*. Adaptado de [4].

Em relação ao efeito do *split* na tenacidade à fratura, desde as primeiras observações de delaminações em testes de resistência ao impacto Charpy, se encontrou um aumento da resistência ao impacto produto da aparição do evento. Esse fato foi explicado por uma diminuição do *constraint* do corpo de prova [7]. Diversos autores têm realizados trabalhos com o fim de analisar a mudança de *constraint* em testes de mecânica da fratura produto da aparição do *split* mediante simulação numérica [6,8]. Os resultados foram contundentes, o *split* induz no material uma relaxação do *constraint*, pelo que o material passaria de estar numa situação mais perto de um estado plano de deformações a uma situação mais próxima de um estado plano de tensões, o que permitiria um aumento de tamanho da região plástica deformada na ponta de trinca, e, em consequência, um aumento da tenacidade à fratura. Portanto, se comparasse as curvas *R* de dois corpos de prova do mesmo material, testado nas mesmas condições, mas um com *split* e outro sem, deveria observar-se uma maior tenacidade à fratura depois da aparição da delaminação. Entretanto, Perez Ipiña e Korin [4] observaram um comportamento totalmente oposto, como se mostra Figura 3. Essa discrepância ainda não tem sido clarificada. Poderia ser explanada por uma diminuição da rigidez do corpo de prova produto da aparição do *split*. Os autores utilizaram a técnica de *unloading compliance* para monitorar o crescimento da trinca, pelo que os valores de crescimento de trinca medidos poderiam ser consideravelmente afetados por as mudanças na rigidez do corpo de prova. Entretanto, não existe evidência experimental que respalde dita hipótese. A maioria dos reportes na literatura utilizam essa mesma técnica para

estudar o fenômeno. Pilhagen e Sandström [9] utilizaram como alternativa a técnica de normalização para determinar o crescimento da trinca. Porém, devido à natureza do fenômeno e as limitações da técnica, não seria adequado seu uso no contexto da avaliação da tenacidade de corpos de prova com *splits*.



**Figura 3** - Curvas R experimentais de um corpo de prova com e sem *split* testados nas mesmas condições. Adaptado de [4].

Pala e Dzioba [10] tentaram avaliar experimentalmente a influência do *split* na determinação da tenacidade à fratura empregando corpos de prova com ranhuras usinadas a fim de emular uma delaminação (veja a Figura 4). No mesmo sentido, Steenkamp [11] tentou corrigir os resultados de *compliance* empregando o módulo de Young equivalente a fim de ajustar os dados à mudança de estado plano de deformações para estado plano de tensões. No entanto, nenhuma das duas propostas logrou ter resultados satisfatórios.



**Figura 4** – Fotografia do corpo de prova com *split* emulado mediante usinagem. Tomada de [10].

Alguns autores sugerem ignorar a presença dos *splits* nos registros com o fim de avaliar a tenacidade à fratura do material em situações onde o componente não esteja exposto a tensões perpendiculares à espessura consideráveis durante serviço [12]. Porém, as implicações de ignorar o *split* no registro carga vs. deslocamento não são claras. No mesmo sentido, Melcher [13] tentou propor uma metodologia de avaliar a tenacidade à fratura de aços que apresentaram *split* no patamar superior da transição dúctil/frágil usando ferramentas estatísticas, mas seus resultados não foram concludentes.

## Conclusões

A falta de uma metodologia normalizada para a avaliação da criticidade da aparição de *splits* deriva numa determinação da tenacidade à fratura de aços laminados que apresentam esses fenômenos baixo critérios inadequados. A falta de clareza no entendimento dos fenômenos associados dificulta o desenvolvimento de dita metodologia, entretanto, os *splits* não podem ser considerados como um evento de instabilidade frágil da trinca porque não acontecem no plano de crescimento desta e não existem evidências que demonstrem que induz o crescimento dela. Mais pesquisas são necessárias para clarificar a influência do *split* na determinação da tenacidade à fratura do material, seu efeito na *compliance* do corpo de prova, sua natureza estocástica e a relação entre suas características e a queda de carga no registro carga vs. deslocamento.

## Agradecimentos

CONICET, CNPQ e FAPERJ pelo financiamento.

## Referências

- [1] A. Saxena, *Advanced Fracture Mechanics and Structural Integrity*, CRC Press, Boca Raton (2019).
- [2] ASTM International, *ASTM E1820-20 Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*, (2020).
- [3] BSi, *BS 7448 Fracture mechanics toughness tests—Part 1: method for determination of  $K_{Ic}$ , critical CTOD and critical J values of metallic materials*, (1991).
- [4] J. Perez Ipiña e I. Korin, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **36**, 1 (2012).
- [5] X. C. Arnoult et al., *Frat. ed Integrita Strutt.*, **10**, 509 (2016).
- [6] C. Ruggieri e E. Hippert, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, **128**, 18 (2015).
- [7] J. D. Embury et al., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**, 114 (1967).
- [8] W. Guo et al., *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, **79**, 403 (2002).
- [9] J. Pilhagen e R. Sandström, *Eng. Fract. Mech.*, **99**, 239 (2013).
- [10] R. Pala e I. Dzioba, in *AIP Conf.*, AIP Publishing (2016), p. 1–7.
- [11] P. A. J. M. S. Steenkamp, *ASTM Spec. Tech. Publ.*, **945**, 583 (1985).
- [12] H. G. Pisarki et al., in *IPC2008*, Calgary (2008), p. 1–10.
- [13] P. Melcher, *Tenacidade à fratura de aços estruturais que apresentam delaminações*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2017).

## Fratura intergranular frágil assistida por oxidação na superfície de chapas finas de liga 718 ensaiadas em tração a 650°C

Flavia da Cruz Gallo<sup>1\*</sup>, Leonardo Sales de Araújo<sup>1</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>

\*[flacruz@metalmat.ufrj.br](mailto:flacruz@metalmat.ufrj.br), bolsista de doutorado da CAPES.

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

### Resumo

Processamentos termomecânicos iterativos, para manipulação da distribuição característica de contornos de grão, buscam elevar a densidade de contornos especiais de baixa energia, que tem impacto direto na resposta do material aos fenômenos intergranulares. Chapas finas de liga 718 processadas pela rota nuclear, com e sem laminação a frio por diferentes rotas, foram ensaiadas em tração a quente e caracterizadas quanto a distribuição característica de contornos de grão. As amostras sofreram fragilização por oxidação a 650°C, com exceção de uma das rotas estudadas, que se apresentou imune ao OAIC, com 100% de fratura dúctil. Tal resistência foi atribuída ao seu elevado percentual de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$ .

**Palavras-chave:** liga 718, laminação a frio, distribuição característica de contornos de grão, fratura frágil intergranular, oxidação.

### Introdução

A liga 718 apresenta características microestruturais que favorecem a fragilização, especialmente intergranular, como por exemplo, a fratura frágil assistida por oxidação ou OAIC [1,2]. Alguns autores sugerem que ocorre decomposição de carbonetos de Nb e consequente segregação deste elemento próximo aos contornos na borda da amostra quando em atmosfera rica em oxigênio, onde, potencialmente, ocorre formação de óxidos frágeis facilitando a decoesão das interfaces [3,4]. Pfaendtner e McMahon [5] propõem que o mecanismo predominante na fragilização ao oxigênio é a sua difusividade acelerada devido à concentração de tensões na ponta da trinca. Rezende [1] estudou a liga 718 duplo-envelhecida, em tração em vácuo mecânico, e observou a ocorrência do OAIC na faixa entre 650 e 800°C.

A modificação da cristalografia dos contornos de grão afeta a distribuição de energia interfacial do material e consequentemente interfere a resistência à oxidação intergranular. Nakagawa *et al.* [6] verificou variação no coeficiente de difusão do oxigênio em contornos de diferentes características. Estudos propõem que a liga 718 com maior fração de contornos especiais baixo- $\Sigma$  apresentaram menor profundidade de penetração do  $Al_2O_3$  intergranular [7]. Assim, o objetivo do trabalho é relacionar distribuição característica de contornos de grão (DCCG) resultante de diferentes rotas de processamento de chapas finas da liga 718, com o comportamento mecânico em tração a 650°C.

### Materiais e métodos

Chapas de 1mm de espessura de liga 718 (UNS N07718) foram processadas segundo três rotas de tratamentos termomecânicos, baseadas em [8]:

**DE** – Tratamento térmico segundo a rota nuclear com solubilização a 975°C/1:15h, seguido de duplo envelhecimento a 760°C/4:45h, resfriamento ao forno até 650°C/1:15h.

**RA-DE** – Etapa única de laminação a frio com redução de 1 para 0,4mm (60%) seguido dos mesmos tratamentos térmicos pela rota nuclear realizados em DE.

**RB-DE** – Laminação a frio com redução de 1 para 0,6mm (40%), seguida de solubilização a 1050°C/30min. Quatro etapas iterativas de laminação a frio com 10% de redução e solubilização a 975°C/15min. Por fim, duplo envelhecimento idêntico ao das outras amostras.

A caracterização da DCCG foi feita em MEV/FEG por difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Os dados de EBSD foram processados na extensão *open source* MTEX do software MATLAB®. A análise fractográfica foi realizada em MEV/FEG com detector de elétrons secundários (SE) para contraste de topografia e foram realizadas varreduras de EDS para análise semi-quantitativa da distribuição dos elementos Nb e Al.

Os ensaios de tração foram realizados em máquina EMIC a 650°C, com taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e em vácuo mecânico de  $3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , segundo a norma ASTM E8/E8M – 15a.

## Resultados e discussão

Nos ensaios de tração, as amostras DE, RA-DE e RB-DE apresentaram limites de escoamento similares, como mostra a Tabela 1. Já a deformação na fratura da amostra RA-DE foi inferior às outras duas condições. E ainda, tanto seu percentual de  $\Sigma^{3n}$  quanto tamanho médio de grãos (TG) também foram significativamente inferiores para esta mesma amostra.

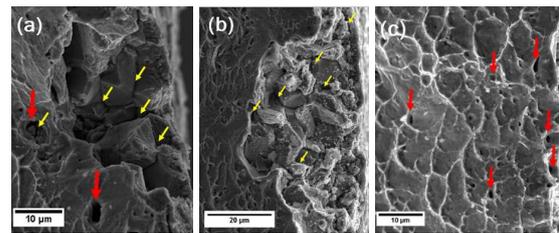
Contudo, na análise fractográfica foram evidenciadas regiões de fratura intergranular frágil próximo à borda dos corpos de prova DE e RA-DE, conforme demonstrado nos detalhes na Figura 1 (a) e (b). Em (c) vê-se que a amostra RB-DE apresentou aspecto de fratura dúctil até mesmo próximo à superfície. A Figura 2 mostra o mapa de contornos de grãos das amostras RA-DE e RB-DE que apresentaram respectivamente menor e maior fração de contornos especiais e tamanho de grãos.

A profundidade de penetração média das trincas intergranulares frágeis, medida por análise de imagens de MEV/SE em todas as regiões de fragilização da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados a quente, foi de  $32,7 \pm 5,0 \mu\text{m}$  e  $48,6 \pm 2,5 \mu\text{m}$ , para as amostras DE e RA-DE, respectivamente. Pode-se afirmar que esta fragilização superficial está relacionada ao fenômeno de OAIC, visto que as condições de ensaio foram correlatas ao trabalho de Rezende [1], que evidenciou o fenômeno a  $650^\circ\text{C}$ .

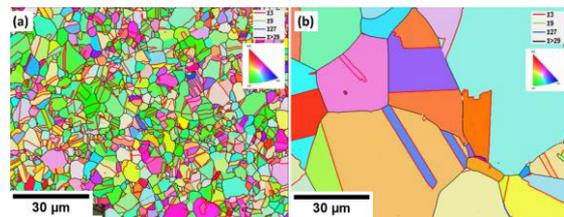
Todavia, a análise fractográfica mostrou que a amostra RB-DE não apresentou penetração de trincas intergranulares frágeis associadas à fragilização assistida pelo oxigênio em nenhuma região. Tal achado está potencialmente relacionado a maior fração de contornos especiais nesta condição, levando a intensa quebra na conectividade da rede de contornos aleatórios de alto ângulo, que por sua vez, configuram interfaces relacionadas a maior difusividade do oxigênio e mais susceptíveis à falha intergranular [6].

**Tabela 1** – Resultados do  $\% \Sigma^{3n}$ , tamanho médio de grãos (TG) e dos ensaios de tração a quente.

	$\Sigma^{3n}$ [%]	TG [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma_{LE}$ [MPa]	$\epsilon_f$ [%]
DE	$53,9 \pm 1,6$	$30 \pm 8$	$1016 \pm 37$	$26,4 \pm 0,8$
RA-DE	$48,5 \pm 0,5$	$5 \pm 1$	$984 \pm 67$	$21,5 \pm 0,3$
RB-DE	$56,5 \pm 1,4$	$31 \pm 7$	$981 \pm 52$	$22,6 \pm 0,7$



**Figura 1** – Fractografia em MEV/SE na região da borda das amostras: (a) DE, (b) RA-DE, (c) RB-DE (setas vermelhas marcam vazios de decoação e setas amarelas, trincas intergranulares frágeis).



**Figura 2** – Varreduras de EBSD nas amostras (a) RA-DE e (b) RB-DE com mapa de contornos de grãos  $\Sigma > 29$  e  $\Sigma^{3n}$ .

## Conclusões

Apesar do comportamento mecânico das amostras ter sido similar nos ensaios de tração à quente, a análises fractográficas evidenciaram mecanismo localizado de fratura frágil intergranular na região próxima à borda das amostras SOL-DE e RA-DE. Foi possível inferir que o mecanismo de fragilização localizada ocorrido a  $650^\circ\text{C}$  foi o OAIC. A amostra RB-DE, com maior  $\% \Sigma^{3n}$ , apresentou superfície de fratura dúctil em toda sua extensão após ensaios a  $650^\circ\text{C}$ , tendo se comportado de maneira resistente à fragilização superficial pelo oxigênio. Tal resultado, inovador, propõe uma rota de processamento que pode levar à ampliação na utilização da liga 718.

## Agradecimentos

Ao LABNANO/CBPF e ao CEPTEL pela infraestrutura e à CAPES pela bolsa de doutorado.

## Referências

- [1] M. C. Rezende et al., *J. Alloys Compd.*, **643**, S256 (2015).
- [2] A. de V. Varela et al., *J. Mater. Res. Technol.*, **7**, 319 (2018).
- [3] W. Carpenter et al., in *Superalloys 718*, 625, 706 *Var. Deriv.*, E.A. Loria (Org.), TMS, Warrendale, PA (1997), p. 679–88.
- [4] X. J. Pang et al., *Scr. Metall. Mater.*, **31**, 345 (1994).
- [5] J. A. Pfaendtner e J. J. McMahon, *Acta Mater.*, **49**, 3369 (2001).
- [6] T. Nakagawa et al., *Scr. Mater.*, **65**, 544 (2011).
- [7] U. Krupp et al., *Mater. Sci. Technol.*, **21**, 1247 (2005).
- [8] M. A. R. Medeiros, Dissert. Mestrado, UFRJ (2017).

## Ligas de alta entropia biomédicas: simulação e avaliação de suas propriedades

José Maurício Aldighieri Grigorovski Júnior<sup>1\*</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>

\*jmauricioagjr@gmail.com, bolsista de mestrado da CAPES.

<sup>1</sup>Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-972, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Novas ligas de alta entropia (LAE) com diferentes composições e concentrações têm sido desenvolvidas como promissoras novos biomateriais. A simulação termodinâmica computacional pode ser utilizada para reduzir o número de combinações para a síntese de uma liga com as características ideais desejadas. Dentre essas características, incluem-se elevada resistência mecânica, elevada resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade. Dessa forma, testes que avaliem se as ligas simuladas e possuem tais características devem ser realizados.

**Palavras-chave:** Ligas de alta entropia biomédicas, simulação computacional, resistência mecânica, resistência à corrosão, biocompatibilidade.

### Introdução

O desenvolvimento de novos materiais biomédicos metálicos que possuam elevada resistência mecânica e à corrosão e que também tenham elevada biocompatibilidade é necessária para satisfazer uma demanda de futuras aplicações médicas. Uma nova classe de materiais funcionais, conhecida como ligas de alta entropia (LAE) foi desenvolvida há alguns anos [1,2] e, mais recentemente, também para fins biomédicos (bio-LAEs) [3-5].

Comparadas com as ligas metálicas convencionais com um ou dois elementos principais, LAE geralmente têm cinco ou mais elementos metálicos principais, e cada uma tem porcentagem atômica entre 5% e 35%. Uma vez que possuem uma entropia configuracional muito alta, as fases de solução sólida podem ser mais estáveis do que compostos intermetálicos ou outras fases complexas ordenadas durante a solidificação. Geralmente possuem excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e resistência à corrosão, além de baixo custo de fabricação [6].

Como essas ligas podem ser sintetizadas utilizando frações equiatômicas ou não equiatômicas dos elementos constituintes, há uma enorme possibilidade de combinações de composições, dentre as quais algumas dessas as que poderiam ter as melhores propriedades desejadas. Uma maneira prática de tentar encontrar as melhores combinações de elementos para uma possível liga é através da simulação termodinâmica computacional utilizando os cálculos e análises CALPHAD [6,7].

Uma vez selecionadas as composições com melhor balanço de propriedades, a liga pode ser sintetizada

por fusão a arco, repetindo o processo de fusão dos lingotes algumas vezes a fim de homogeneizar a liga [3,5].

Após o processo de fundição, primeiramente, é necessário realizar a caracterização estrutural da liga obtida utilizando as técnicas de difração de Raios-X (DRX) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [4-5].

Por fim, os testes para avaliar a resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade do material são de extrema importância, uma vez que precisam, respectivamente, considerar as forças mecânicas que aquele aparelho/implante está sujeito a sofrer [3-5], o quanto bem ele pode resistir corrosão em contato com fluidos corporais e desempenhar sua função desejada sem causar respostas adversas locais ou sistêmicas onde o material se encontra [8].

### Revisão

No estudo simulacional de Senkov et al. [7], foi mostrada a proporção de combinações de composições dos elementos Ag, Al, Co, Cr, Cu, Dy, Fe, Gd, Hf, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Re, Rh, Ru, Sc, Si, Ta, Ti, Tm, V, W, Y e Zr em diferentes bases de dados com estruturas variando em solução sólida (SS), intermetálicos (IM) e bifásica (IM+SS), como pode ser visto na Figura 1. Simulações de ligas com temperatura de fusão inferior a 600°C não foram incluídas nesse estudo.

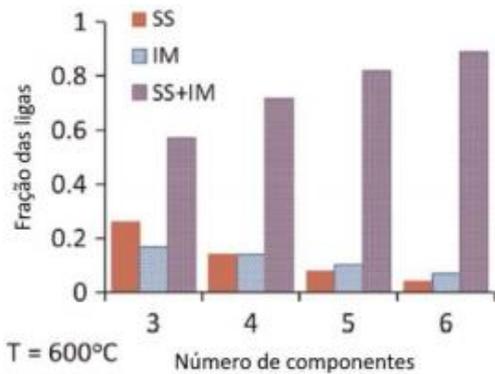


Figura 1 – Distribuição de fases em relação ao total de ligas equiatômicas testadas (Adaptado de [10]).

Os cálculos do CALPHAD preveem que a maioria das ligas equiatômicas contém SS+IM, como mostra a Figura 1. Enquanto a fração das ligas SS+IM aumenta em ligas com maior número de elementos de liga, as frações das ligas SS e ligas IM diminuem [7].

Com o aumento do número de elementos nas ligas, há uma tendência em se formar uma liga bifásica, possuindo tanto a fase SS desejada (LAE) quanto um composto IM. A presença do composto IM pode ser deletéria acelerando o processo de corrosão localizada [9] ou benéfica, ajudando a elevar a resistência mecânica do material através do endurecimento por precipitação [5,10].

Pelo método CALPHAD, foi possível realizar uma otimização considerável, uma vez que das diversas combinações de 7 elementos possíveis em diferentes frações atômicas, apenas 4 combinações apresentaram melhores propriedades [10].

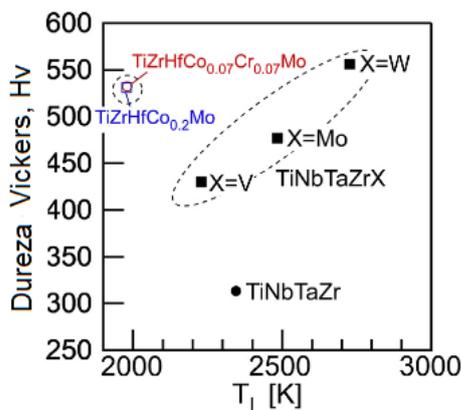


Figura 2 – Valores de dureza Vickers de várias LAE como fundidas: bio-LAE TiZrHfCr<sub>0,2</sub>Mo (□); bio-LAE TiZrHfCo<sub>0,07</sub>Cr<sub>0,07</sub>Mo (○); bio-LME (Liga de Média Entropia) TiNbTaZr (●); e LAE TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) (■), incluindo a bio-LAE TiNbTaZrMo; em função da temperatura liquidus (T<sub>L</sub>) estimada por cálculos termodinâmicos. (Adaptado de [5]).

Após as simulações para identificar as bio-LAEs ótimas e após a síntese destas, será necessário avaliar as propriedades das bio-LAEs. As propriedades mecânicas como resistência mecânica e dureza podem ser avaliadas de diferentes maneiras. Um dos ensaios mais comuns é o de dureza Vickers [5], Figura 2.

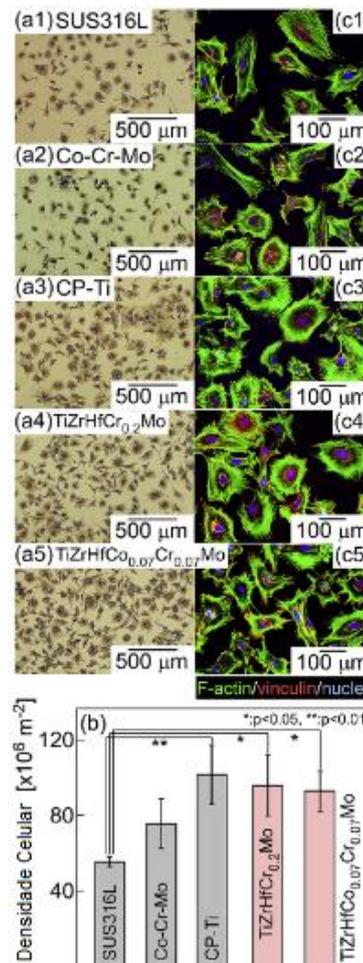


Figura 3 – Resultados da análise de biocompatibilidade de lingotes fundidos a arco das bio-LAE TiZrHfCr<sub>0,2</sub>Mo e TiZrHfCo<sub>0,07</sub>Cr<sub>0,07</sub>Mo (a) Imagens da coloração de Giemsa de osteoblastos cultivados em espécimes fabricados de SUS316L (aço inoxidável, JIS SUS316L), Ti CP, liga Co-Cr-Mo (liga para implantes cirúrgicos, ASTM F1537-08), TiNbTaZrMo equiatômico e as bio-LAE TiZrHfCr<sub>0,2</sub>Mo e TiZrHfCo<sub>0,07</sub>Cr<sub>0,07</sub>Mo. (b) Análise quantitativa da densidade celular em espécimes fabricados. (c) Imagens fluorescentes da adesão de osteoblastos nos mesmos espécimes fabricados de (a). (Adaptado de [5]).

As bio-LAE sintetizadas em [5], TiZrHfCr<sub>0,2</sub>Mo e TiZrHfCo<sub>0,07</sub>Cr<sub>0,07</sub>Mo, apresentaram menor T<sub>L</sub> que as demais ligas. Além disso, apresentaram dureza maior que todas as ligas, com exceção da LAE TiNbTaZrW. O artigo considera que o aumento da

dureza das bio-LAE sintetizadas em [5] pode estar associado ao endurecimento por precipitação de compostos IM como a fase de Laves.

Ainda nesse artigo, ensaios foram realizados para avaliar a biocompatibilidade das ligas sintetizadas e compará-las com outros materiais metálicos. Dois dos testes de biocompatibilidade realizados são a coloração de Giemsa, que permite identificar células como osteoblastos (células de tecidos ósseos) e o comportamento de adesão celular na matriz utilizada [5], Figura 3.

Na Figura 3 podemos ver que as bio-LAE sintetizadas apresentam densidade celular muito similar ao Ti CP e nos três casos a densidade celular é maior que as ligas de aço e de Co-Cr-Mo.

Além disso, a morfologia celular dos osteoblastos aderidos no biomaterial é um fator importante [5,11] e o formato mais amplo e espalhado em c3 e c4, mostram que há uma boa compatibilidade entre os biomateriais metálicos e as células do tecido ósseo. O artigo [5] informa que c5 também aparenta ter o mesmo comportamento, mas isso não fica tão claro na Figura 3.

Motallebzadeh et al. [3], ao avaliar a resistência a corrosão das LAE TiZrTaHfNb (HEA1) e Ti<sub>1,5</sub>ZrTa<sub>0,5</sub>Hf<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub> (HEA2) [3] realizaram ensaios de polarização potenciodinâmica e em outra ligas biomédicas e seus resultados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros eletroquímicos do 316L, CoCrMo, Ti6Al4V, HEA1 e HEA2 usando PBS (tampão fosfato-salino) a 37 °C com uma taxa de varredura de 1 mV /s [3].

Ligas	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (µA/ cm <sup>2</sup> )	E <sub>pit</sub> (mV)	I <sub>pass</sub> (µA/ cm <sup>2</sup> )
316L	-215.71	1.32	238.1	2.10
CoCrMo	-331.19	0.28	287.0	4.52
Ti6Al4V	-525.84	0.178	863.0	5.21
HEA1	-391.16	0.072	-	5.16
HEA2	-396.16	0.056	-	5.32

Da Tabela 1, observa-se que ambas as LAE não apresentam corrosão por pites, diferentemente das outras ligas biomédicas. Além disso, I<sub>corr</sub> das LAE é menor que o de todos os outros materiais biomédicos, indicando que a resistência à corrosão delas é consideravelmente superior a resistência das outras três ligas.

O I<sub>pass</sub> é calculado a 0 V<sub>Ag/AgCl</sub> e também é usado como um índice da resistência à corrosão localizada. Semelhante ao Ti6Al4V, as HEA também mostram densidade de corrente passiva mais alta do que 316L e CoCrMo [3], indicando que o desenvolvimento desta classe de materiais pode ser promissor para uso biomédico

**Conclusões**

Como visto ao longo desta revisão, as bio-LAE vêm se mostrando materiais biomédicos cada vez mais promissores. A simulação das ligas antes da etapa de fundição é importante para otimizar toda a parte experimental, reduzindo tempo e custo de fabricação. Além disso, em alguns dos artigos analisados, as propriedades das bio-LAE superam as propriedades das ligas biomédicas tradicionais, indicando o grande potencial que esses materiais possuem.

**Agradecimentos**

Agradeço ao corpo docente e discente do PEMM por estarem sempre me ensinando algo novo; e à CAPES pelo fomento e incentivo a pesquisa;

**Referências**

[1] B. Cantor et al., Mater. Sci. Eng. A, **375-377**, 213 (2004).  
 [2] J.W. Yeh et al., Adv. Eng. Mater. **6**, 299 (2004).  
 [3] A. Motallebzadeh et al., Intermetallics **113**, 106572, (2019).  
 [4] S.P. Wang e J. Xu, Mater. Sci. Eng. C **73**, 80 (2017).  
 [5] T. Nagase et al., Mater. Sci. Eng. C **107**, 110322, (2020).  
 [6] Y. Zhang et al., Jom **64**, 830 (2012).  
 [7] O.N. Senkov et al., Nature Communication **6**, 1 (2015).  
 [8] Z. Khurshid et al., *Advanced Dental Biomaterials*, 1 ed., Woodhead Publishing, Cambridge (2019).  
 [9] R. F. Rezende et al., in *Intercorr 2012*, ABRACO, Salvador (2012), p. 1-8.  
 [10] L.Y. Mattos, *Simulação Termodinâmica de Ligas de Alta Entropia à Base de TiZrNb*, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2017).  
 [11] Y. Nakanishi et al., Biomaterials **209**, 103 (2019).

## Construção de um modelo matemático para verificação da solubilização da fase de Laves em Ligas de Inconel 718

Rafael Figueiredo Garcia<sup>1\*</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>1</sup>, Rafaella Martins Ribeiro<sup>1</sup>

\*rafaelfgarcia@metalmat.ufrj.br

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

### Resumo

O Inconel 718 é comumente utilizado em diversas aplicações nas indústrias aeronáuticas e nuclear em razão da alta resistência, ductilidade, resistência à corrosão sob tensão e localizada. Em consequência à grande quantidade de elementos de liga utilizados para obtenção dessas propriedades, é comum encontrar nos braços dendríticos fases fragilizantes como a fase de Laves, que reduz significativamente o alongamento e o limite de resistência dessa liga. A correta fabricação deste material exige a homogeneização da liga para eliminação desse constituinte. A presente revisão tem por objetivo desenvolver e verificar a eficácia do tratamento térmico de homogeneização utilizado no tarugo de Inconel 718 produzido no VAR-COPPE utilizando modelos matemáticos. Foi encontrado que o modelo térmico proposto foi eficiente no cálculo do perfil térmico do tarugo e a curva de aquecimento utilizada no tarugo foi capaz de eliminar a fase de Laves gerada durante a solidificação.

**Palavras-chave:** Inconel 718, tratamento térmico de homogeneização, simulação térmica.

### Introdução

A fase de Laves é uma fase intermetálica frágil formada em razão da segregação de elementos de liga na região interdendrítica da liga Inconel 718 durante sua solidificação. É uma fase hexagonal compacta (HC) com alta concentração de elementos de liga como o Nb e Mo, que usualmente é representada na forma de  $(\text{Ni,Fe,Cr})_2(\text{Nb,Mo,Ti})$ . A composição química dessa fase e da liga de níquel são apresentados na Tabela 1 [1].

**Tabela 1** – Composição em % de peso dos principais elementos da fase de Laves e da liga Inconel 718 em.

Fase	Ni (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ti (%)
Laves	34,5	11,5	12,2	0,85
Matriz	52,3	18,20	18,40	1,02

Fase	Al (%)	Mo (%)	Nb (%)	Si (%)
Laves	-	8,1	26	0,85
Matriz	0,057	2,80	5,10	0,054

A presença da fase de Laves nos contornos de grão faz com que o Inconel apresente uma fratura intergranular onde essa fase se apresenta, reduzindo significativamente o alongamento e o limite de resistência além de redução na resistência ao impacto e na vida em fadiga [1].

Segundo Liang et al. [2], as temperaturas mínimas necessárias para homogeneização dessa liga e eliminação da fase deletéria são de 1150°C por 20 horas. Outra etapa de extrema importância e a

equalização da concentração de Nb que é obtida com o aquecimento à 1080 °C por 70 horas.

Esse trabalho tem por objetivo verificar a eliminação da fase de Laves e a difusão do Nb, via simulação térmica computacional, no processo de homogeneização produzida em um tarugo cilíndrico pelo processo VAR-COPPE com 200 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento [3].

### Materiais e Métodos

O modelo produzido é composto de 2 etapas. A primeira etapa é referente à simulação do aquecimento do tarugo em um forno à 1150 °C por 24 horas, seguido por um aquecimento à 1180°C por 30 horas e o último aquecimento à 1130°C anterior ao início do processamento termomecânico. A segunda etapa fará a verificação da solubilização do Nb na Liga durante a homogeneização.

Para simplificação do modelo, será considerada como desprezível a condução radial de calor no cilindro, assim como a geração interna de calor. A equação simplificada do calor bidimensional utilizada no modelo térmico é apresentada na Equação (1) [4].

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Onde:  $x$  = componente horizontal;  $z$  = componente vertical;  $k_x$  = condutividade em  $x$ ;  $k_z$  = condutividade em  $z$ ;  $T$  = temperatura;  $t$  = tempo;  $c$  = capacidade térmica à pressão constante e  $\rho$  = densidade do Inconel.

A equação será resolvida por diferenças finitas, considerando o modelo de malhas apresentado na Figura 1.

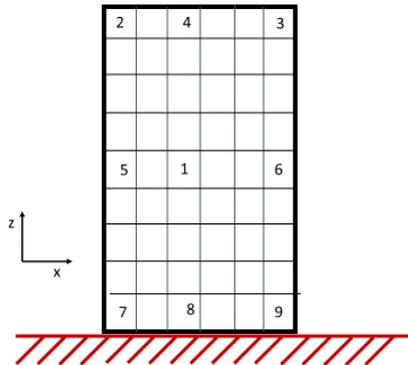


Figura 1 - Modelo de malhas usado para simulação.

As regiões laterais e superior do cilindro são aquecidas por condução e pela radiação emitida pelo forno, assim como perdem calor pela radiação emitida pelo tarugo. A região inferior do cilindro é somente aquecida por condução com o material refratário do forno.

**Resultados**

São considerados nos cálculos a variação de condutividade, capacidade térmica, densidade e emissividade do Inconel 718 em função da temperatura.

O centro do tarugo será a referência para garantia da isenção da fase de Laves, já que é o ponto que apresenta o aquecimento mais lento. A curva de aquecimento do centro do material após a terceira fase de aquecimento e a porcentagem de fase de Laves restante, calculada pela Equação (2) [5], é apresentada na Figura 2.

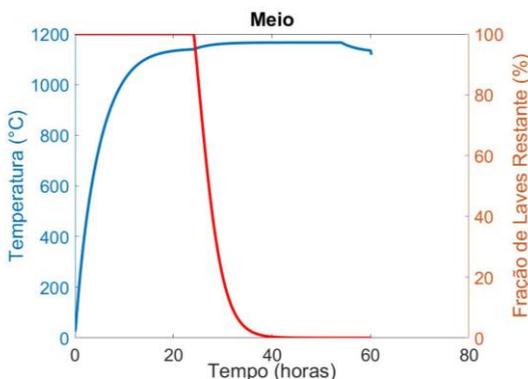


Figura 2 - Tempo simulado para aquecimento no centro do lingote e fração de fase de Laves estimada.

$$L = \exp \left[ \frac{-2,48 \times 10^{-19} t}{\exp(-0,036T)} \right] \times 100\% \quad (2)$$

É possível observar na Figura 2 que a primeira fase de resfriamento foi incapaz de eliminar totalmente a fase de Laves já que a temperatura máxima obtida nessa fase foi de 1139°C. Durante a segunda fase de aquecimento para solubilização do Nb, foi possível observar que o material se manteve acima de 1150 °C por 30 horas, mais que o considerado ideal para solubilização da Fase de Laves, confirmado pelo comportamento da curva.

A evolução da homogeneização da concentração de Nb pode ser calculado utilizando o espaçamento entre os braços dendríticos e o coeficiente difusivo [5].

Aplicando as fórmulas propostas por Miao et al. [5] utilizando como base o aquecimento de 1140 °C por 39,65 horas é possível verificar que a faixa de concentrações de Nb foram reduzidas de 2,65% e 12,54% para 4,95% e 5,51%. Faixas aceitáveis para o Inconel 718.

**Conclusão**

O simulador térmico foi capaz de replicar o aquecimento proposto com confiabilidade.

O primeiro aquecimento foi incapaz de realizar a completa solubilização da fase de Laves.

O segundo e terceiro ciclo de aquecimento foram efetivos para realizar a solubilização da fase de Laves e a homogeneização da concentração de Nb.

Resultados mais precisos podem ser obtidos com uma evolução de modelos mais precisos do forno e com um maior detalhamento das informações do tarugo fundido.

**Agradecimento**

Agradecemos a Gerdau pela disponibilização do tempo para a condução do mestrado.

**Referências**

- [1] J. J. Schirra et al., in *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, E.A. Loria (org.), TMS-AIME, Warrendale, PA (1991), p. 375-88.
- [2] X. Liang et al., in *Superalloys 718, 625, 706 and Varius Derivatives*, E.A. Loria (org.), TMS-AIME, Warrendale, PA (1994), p. 947-56.
- [3] L. S. Araujo, *Processamento e Caracterização de Superliga de Niquel 718 para Aplicações Nucleares*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2012).
- [4] J. P. Holman, *Heat Transfer*, McGraw Hill Higher Education, 10ª Edição, Nova Iorque, EUA (2010).
- [5] Z. Miao et al., *Trans. Nonferrous Met. Soc. of China*, **21**, 1009 (2011).

## Correlação entre o Fator de Taylor com as Propriedades Mecânicas de Materiais Policristalinos com Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas

Arthur Ribeiro Figueiredo<sup>1\*</sup>, Leonardo Sales Araújo<sup>2</sup>, Adriana da Cunha Rocha<sup>1</sup>

\*[arthurribeiro@Indc.metalmat.ufrj.br](mailto:arthurribeiro@Indc.metalmat.ufrj.br), bolsista de doutorado da CAPES

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

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

### Resumo

A orientação preferencial dos grãos influencia de forma efetiva diversas propriedades dos materiais, dentre elas as propriedades mecânicas. Com isso foram abordados conceitos relativos à influência de um fator, denominado fator de Taylor, em propriedades como limite de escoamento, ductilidade e tenacidade através da exposição de trabalhos baseados em materiais com estrutura cristalina cúbica de faces centradas. Foi possível observar que este fator gera interações que podem melhorar ou degradar propriedades.

**Palavras-chave:** Orientação preferencial, fator de Taylor, deformação plástica.

### Introdução

A avaliação das propriedades mecânicas se trata de uma das caracterizações de maior importância em materiais metálicos. Para a avaliação destas propriedades é, geralmente, considerado como fator preponderante o tamanho de grão do material que, segundo a relação de Hall-Petch [1], materiais com menor tamanho médio dos grãos apresentam maior valor de limite de escoamento do material. Contudo, como demonstrado por Bunge [2], a avaliação da orientação preferencial dos grãos é de grande importância, pois tem efeito considerável nas propriedades mecânicas dos materiais. A avaliação da influência de componentes cristalográficas individuais no comportamento mecânico dos materiais torna-se uma tarefa árdua, uma vez que em materiais policristalinos a textura se distribui ao longo de diversas componentes. Contudo, é possível correlacionar a orientação preferencial dos grãos com o comportamento do material através de um parâmetro denominado Fator de Taylor (M).

O presente trabalho tem como objetivo a realização de uma revisão crítica sobre a influência do Fator de Taylor nas propriedades mecânicas, como limite de escoamento, ductilidade e tenacidade, de materiais com estrutura cúbica de faces centradas (CFC).

### Textura

Previamente, à revisão de alguns trabalhos que tratam sobre a influência do fator de Taylor nas propriedades mecânicas, é importante estabelecer alguns princípios básicos sobre a orientação dos grãos ou simplesmente textura. A textura se trata da

distribuição estatística de grãos que apresenta certa orientação preferencial. E essa orientação pode ser realizada pelos índices de Miller através de planos e direções cristalográficas  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$  em relação a parâmetros da amostra. Tomando como exemplo uma chapa laminada estes parâmetros podem ser a direção de laminação (DL), direção transversal (DT) a laminação ou ainda uma direção normal (DN) a laminação [3]. As orientações preferenciais podem ainda ser classificadas em uma mesma categoria, denominada fibra. A Tabela 1 trás algumas componentes cristalográficas de interesse para materiais com estrutura cristalina cúbica de faces centradas.

Alguns trabalhos apresentam a relação das componentes cristalográficas com o fator de Taylor, em outras palavras estabelecem relações entre a orientação dos grãos com a facilidade com a qual a deformação plástica ocorre. Algumas orientações como Cubo e cubo rodado são atribuídos baixos valores de M, com isso indica que esta componente tem uma fácil disponibilidade do sistema de deslizamento  $\{111\}\langle 110 \rangle$  de materiais CFC para a ocorrência de deformação plástica [4]. Por outro lado, a componente Goss rodado apresenta elevada resistência a deformação plástica [5].

**Tabela 1** - Componentes cristalográficas de interesse para materiais CFC.

Componente	Índices de Miller	Fibra
Goss (G)	{110}<100>	α/β
Latão (B)	{110}<112>	α/τ
G/B	{110}<115>	α
A	{110}<111>	α
Goss Rodado	{110}<110>	α
Cobre (Cu)	{112}<111>	β,τ
S	{123}<634>	β
Cubo (C)	{001}<100>	/
Cubo Rodado	{001}<110>	/
E	{111}<110>	γ
F	{111}<112>	γ
Fibra-α	<110> paralelo a DN	
Fibra-β	<110> rotacionado 60° da DL	
Fibra-γ	<111> paralelo a ND	
Fibra-τ	<111> paralelo a ND	

**Deformação Plástica dos Metais**

Nos primórdios sobre os estudos da deformação plástica dos metais policristalinos diversos modelos surgiram na tentativa de explicar a ocorrência destes fenômeno, contudo, devem-se destacar os modelos idealizados por Sachs [6] e Taylor [7]. O modelo de Sachs assumia que, ao aplicar uma tensão sobre um material policristalino os grãos iriam deformar plasticamente independente dos grãos vizinhos e a deformação se daria apenas sobre o sistema de deslizamento que apresentasse a maior tensão cisalhante crítica resolvida. Contudo, uma grande limitação está presente neste modelo, uma vez que atualmente sabe-se que pode ocorrer deslizamento simultâneo em mais de um sistema [8]. Além disso, sabe-se que os grãos exercem influência na deformação plástica dos seus circunvizinhos. Então, o modelo proposto por Taylor foi desenvolvido para resolver algumas dessas limitações. Este modelo pode ser dividido em duas vertentes, uma onde a deformação de um grão é totalmente influenciada pelos grãos vizinhos, denominada o modelo de restrição total. Por outro lado, existe também o modelo de restrição relaxada, que propõe que a deformação plástica não é completamente dependente da vizinhança.

Contudo, apesar dos avanços com estes modelos, ainda consideravam que a deformação plástica dos metais era idêntica para todos os grãos. Com isso,

indica que a deformação plástica ocorre de forma uniforme ao longo de todo o material. Porém, sabe-se que, microscopicamente, a deformação de grãos individuais é dependente da orientação preferencial em relação a tensão aplicada, além dos fatores previamente discutidos. Com isso surge a importância da avaliação do fator de Taylor (M) na deformação plástica. O valor de M pode ser obtido de acordo com a equação 1 [4].

$$M = \sum_s \frac{d\gamma^{(s)}}{d\epsilon_{ij}} \tag{1}$$

Onde  $d\gamma^{(s)}$  é o incremento na tensão cisalhante necessária para a atuação de um sistema de deslizamento em um grão e  $d\epsilon_{ij}$  é o incremento em deformação plástica causada por uma tensão externa. Vale salientar que  $d\gamma^{(s)}$  e  $d\epsilon_{ij}$  são atribuídos para cada grão, de forma que é possível definir o fator de Taylor para cada grão, individualmente. Desta forma, o fator de Taylor é função da orientação da rede e da tensão imposta e considera que a deformação plástica do material ocorre basicamente pelo deslizamento das discordâncias [9].

Outro fato importante reside na variação que o fator de Taylor pode apresentar em um material. Materiais fortemente texturizados tem valores entre 2,1 e 2,5, por outro lado, materiais com elevada fração de grãos não orientados, o fator de Taylor está entre 2 e 5. A partir da equação 1, é possível notar que, quanto maior o valor de  $d\epsilon_{ij}$  para uma tensão aplicada, menor será o fator de Taylor, com isso, grãos com fator de Taylor localizados entre 2 e 3 são considerados mais suscetíveis a deformação. Grãos com fator de Taylor entre 3 e 4 apresentam certa resistência a deformação, por fim, grãos com M entre 4 e 5 são considerados grãos que apresentam elevada resistência a deformação plástica [10].

Para exemplificar a influência do Fator de Taylor na deformação plástica vale destacar o trabalho realizado por Kalland e Huang [11] em cobre puro. Neste trabalho, os autores observaram que a quantidade de deformação plástica presente em grãos com elevado M apresenta pouca deformação plástica, os autores ainda afirmam que tais grãos atuariam de forma semelhante a partículas de segunda fase. Onde grãos vizinhos a estes grãos apresentariam elevado encruamento.

Tal incompatibilidade de deformação entre grãos vizinhos pode acarretar em prejuízos, sobretudo, para a ductilidade do material. O trabalho realizado por Tayon *et al.* [12] em uma liga Al-Li demonstrou que, quando grãos circunvizinhos apresentam

elevado gradiente de densidade de discordâncias, existe a tendência para a geração de trincas intergranulares. Geralmente, ao ocorrer o acúmulo de discordâncias nos contornos de grão é gerada uma fonte homogênea de geração de discordâncias no grão vizinho a interface onde as discordâncias estão se empilhando [8]. Contudo, caso este grão apresente valor de  $M$  elevado, tal geração de discordâncias não ocorre, portanto, gerando a formação de trincas intergranulares.

Por fim, apesar de haverem poucos trabalhos na literatura que apresentem uma correlação efetiva do fator de Taylor com o crescimento de uma trinca para materiais CFC. Como sabe-se ao ocorrer o crescimento de uma trinca, é criado na ponta da mesma um campo triaxial de tensões e este campo promove a geração de discordâncias na ponta da trinca [13]. De acordo com Hoagland, Daw e Hirth [14], ao ocorrer a emissão de discordâncias na ponta da trinca a intensidade da tensão nesta localização é reduzida por um fator de dois. Com isso, é possível que ao obter uma distribuição de grãos com baixo fator de Taylor, como os grãos com orientação cubo, haja uma maior tenacidade do material, uma vez que estes grãos tem maior facilidade em se deformar plasticamente e com isso reduzem a força motriz para o crescimento de trincas.

### Conclusões

A partir do exposto é possível observar que o entendimento sobre a orientação dos grãos e sua relação com a facilidade com a qual ocorre sua deformação plástica em função de uma tensão aplicada apresenta forte relação com o seu comportamento mecânico. Portanto, apesar de haverem poucos trabalhos publicados nesta temática, o fator de Taylor pode ser uma ferramenta muito interessante na avaliação de micromecanismos de deformação ou tenacificação de materiais. Como demonstrado ao longo do trabalho, de acordo com seu fator de Taylor os grãos podem atuar de forma a elevar o limite de escoamento sem a utilização de parâmetros microestruturais extrínsecos, como partículas de segunda fase. Por outro lado, grandes diferenças em capacidade de deformações em grãos circunvizinhos podem induzir a formação de trincas no material o que acarreta prejuízos em termos de ductilidade. Por fim, o fator de Taylor dos grãos pode atuar de forma a melhorar a tenacidade dos materiais, para este fim é ideal que o material apresente uma população relativamente alta de grãos com baixo

fator de Taylor, com o objetivo de retardar o crescimento de trincas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pelo financiamento da pesquisa.

### Referências

- [1] D. A. Porter et al., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, third Edit., CRC Press, Boca Raton - FL (2009).
- [2] H. J. Bunge, *Int. Mater. Rev.*, **32**, 265 (1987).
- [3] S. Suwas e R. K. Ray, *Crystallographic Texture of Materials*, 1 ed., Springer-Verlag, London (2014).
- [4] S. Biroscas et al., *Acta Mater.*, **74**, 110 (2014).
- [5] A. Sarkar et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **767**, 138402 (2019).
- [6] G. Sachs, in *Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten: Sonderheft IX: Arbeiten aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung und dem Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1929), p. 94–97.
- [7] G. Taylor, *J Inst Met*, **62**, 307 (1938).
- [8] D. Hull e D. J. Bacon, *Introduction Dislocations*, 5th ed., Elsevier Ltd., Amsterdam (2011).
- [9] S. Shin et al., *J. Microsc.*, **230**, 414 (2008).
- [10] C. H. Cáceres e P. Lukáč, *Philos. Mag.*, **88**, 977 (2008).
- [11] J. S. Kallend e Y. C. Huang, *Met. Sci.*, **18**, 381 (1984).
- [12] W. Tayon et al., *Exp. Mech.*, **50**, 135 (2010).
- [13] E. E. Gdoutos, in *Problems of Fracture Mechanics and Fatigue: A Solution Guide*, E. E. Gdoutos et al. (orgs.), Springer Netherlands, Dordrecht (2003), p. 95–97.
- [14] R. G. Hoagland et al., *J. Mater. Res.*, **6**, 2565 (1991).

## Efeito do Estado de Evolução Microestrutural no comportamento em fluência de aços inoxidáveis resistentes ao calor HP-Nb Microligados ao Ti

Fábio dos Santos Queiroz<sup>1\*</sup>, Laudemiro Nogueira Júnior<sup>2</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>1</sup>

\*fabiosq@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CAPES

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

<sup>2</sup> Petróleo Brasileiro SA (PETROBRAS), Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Os fornos de reforma a vapor produzem hidrogênio em larga escala a partir do gás natural no interior das colunas compostas de tubos de aço inoxidável resistentes ao calor. Esses tubos de reforma são fabricados atualmente em aços da família HP40, 25% de Cr; 35 % de Ni; 0,4% de C, e modificados ao nióbio e em alguns casos microligado ao titânio. O objetivo do presente trabalho é relacionar o comportamento em fluência com o estado de evolução microestrutural (EEM) em tubos de reforma HPNb-Ti. Para isso foram ensaiados materiais em dois EEM distintos, I e V, através de ensaios acelerados de fluência. Os resultados mostraram uma redução sistemática proporcional da resistência à fluência para o EEM V.

**Palavras-chave:** tubo de reforma, HPNb-Ti, envelhecimento, fluência.

### Introdução

Os fornos de reforma a vapor produzem hidrogênio a partir do gás natural que responde por 48% da produção do que é utilizado principalmente no processo de produção de amônia para fertilizantes e no refino de petróleo. As reações de reforma são fortemente endotérmicas e ocorre no interior dos tubos internos aos fornos. Esses tubos de reforma, que são necessariamente fabricados em materiais resistentes à altas temperaturas. Atualmente são utilizados aços da família HP40, 25% de Cr; 35 % de Ni; 0,4% de C, e modificados ao nióbio e em alguns casos também microligados ao titânio ou outros elementos, segundo tecnologia proprietária dos respectivos fabricantes. Em serviço, a temperatura de parede do tubo varia ao longo da altura da coluna e assim causando um envelhecimento não uniforme. Nessa configuração pode apresentar até seis estados de evolução microestruturais distintas [1,2]. Além disso, devido a pressão interna no tubo, a temperatura e o tempo de exposição esse tudo está sujeito ao fenômeno de fluência que é mais pronunciado em maiores temperaturas. O objetivo do presente trabalho é relacionar o comportamento em fluência com o estado de evolução microestrutural de um tubo de reforma a vapor fabricado em material HPNb-Ti.

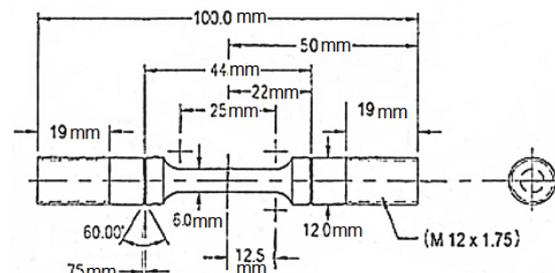
### Materiais e métodos

Foram utilizadas amostras em duas diferentes alturas de um mesmo tubo de reforma que operou por 90.000 horas cuja composição química está apresentada na Tabela 1. O forno é do tipo *top fired*, ou seja, com os queimadores posicionados no teto

do forno. As amostras foram analisadas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução. O equipamento utilizado foi o FEI FEG Versa 3D Dual Beam com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para fazer mapeamento dos elementos presentes com análise química semiquantitativa. Para os ensaios de fluência, foram fabricados corpos de prova conforme o desenho apresentado na Figura 1. Os ensaios de fluência foram realizados nas máquinas ATS modelo 2320-MS, Figura 2. A temperatura de ensaio foi de 950°C e a modalidade dos testes foi de carga constante de acordo com a ASTM E-139. Foram utilizados extensômetros para geração de curvas de fluência.

**Tabela 1** – Composição química do tubo de reforma a vapor. (% em peso).

Ni	Cr	C	Nb	Si	Ti
35,0	25,5	0,54	1,13	1,60	0,083



**Figura 1** – Ilustração do corpo de prova para ensaio de fluência e suas dimensões. Adaptado de norma ASTM E8/E8M – 16a e ASTM E139 – 11.

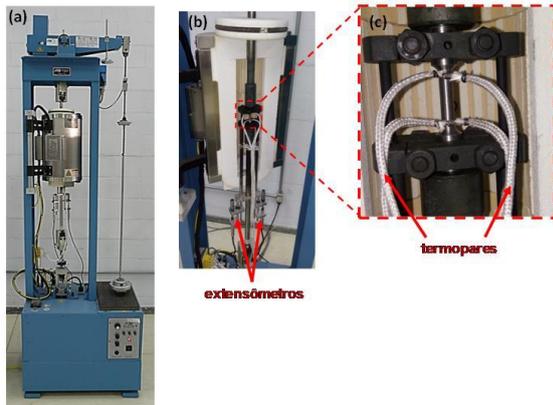


Figura 2 – Máquina de fluência ATS modelo 2320-MS do Laboratório de Fluência do PEMM-COPPE da UFRJ, (a), e aparelhamento de corpo de prova com dois extensômetros, (b), e dois termopares, (c).

**Resultados e discussão**

A Figura 3 apresenta a análise por MO das duas diferentes condições de envelhecimento ensaiadas em fluência. A condição inicial representada pela Figura 3a apresenta somente carbeto primário numa matriz limpa. Já na condição envelhecida no estado V, Figura 3b, ocorre a precipitação e o coalescimento do precipitado secundário e também o espessamento dos precipitados primários

A Tabela 2 e a Figura 4 apresentam os resultados de fluência das amostras envelhecidas em serviço e na condição de estado de evolução microestrutural I e V e a curva Larson-Miller com os resultados plotados. Nota-se que o envelhecimento reduz de forma sistemática a resistência a fluência da liga. Essa redução está principalmente relacionada ao coalescimento dos precipitados secundários de carbeto de cromo.

Tabela 2 – Resultados de fluência para os estados de evolução microestrutural I e V realizados à 950°C.

EEM	Tempo de Ruptura [h]	Parâmetro Larson-Miller	Tensão [MPa]
I	409,00	25,92	45
	241,05	25,64	45
	681,44	26,19	38
	1792,10	26,71	33
	2942,39	26,97	28
V	226,55	25,61	32
	714,59	26,22	26
	1657,00	26,66	23
	2916,55	26,96	21
	8835,12	27,55	18

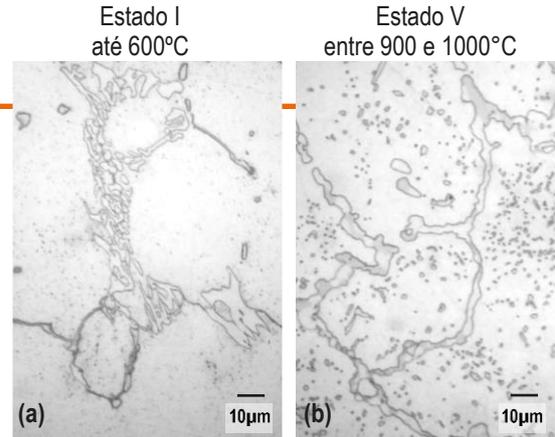


Figura 3 – Resultados prévios de MO em amostras ensaiadas.

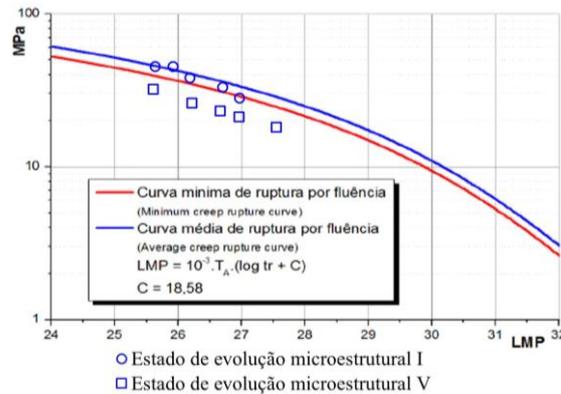


Figura 4 – Curva Larson-Miller com os resultados de fluência em amostras envelhecidas em serviço, nos estados de evolução microestrutural I e V.

**Conclusões**

A resistência a fluência é dependente do estado de evolução microestrutural (envelhecimento) do material que por sua vez está diretamente relacionado com o coalescimento dos precipitados de carbeto de cromo.

**Agradecimentos**

Agradeço a PETROBRAS pela disponibilização de amostras.

**Referências**

[1] N.A. Ferreira et al., in *Materials Performance, Maintenance and Plant Life Assessment*, I. Le May et al. (orgs.), CIM, Montreal (1994), p.181-91.  
 [2] F.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*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2017).

**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Soldagem e Ensaios Não Destrutivos**

## Detecção de Corrosão Sob Isolamento Através do Ensaio Não Destrutivo por Termografia

Bárbara Romão Ferreira<sup>1\*</sup>, Marcella Grosso<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório 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 desta revisão crítica é mostrar o potencial da técnica de ensaio não destrutiva por termografia para análise e mapeamento de CSI em comparação às técnicas que estão sendo comumente utilizadas para este fim.

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

### Introdução

A corrosão é um processo decorrente da ação de um meio sobre determinado material em certas condições operacionais através da ação química ou eletroquímica, podendo estar associada a esforços mecânicos e à variação de temperatura. Este problema gera elevados custos para as indústrias [1].

A fim de prevenir e minimizar os gastos gerados pela corrosão, algumas estratégias têm sido usadas, como normas e práticas de gerenciamento para ampliação de ganhos decorrentes da redução da corrosão, treinamento de profissionais, avanço de métodos de avaliação de desempenho e previsão de vida, além do avanço da tecnologia de corrosão por meio de pesquisas, evolução e implementação de novas técnicas [2].

A corrosão sob isolamento ou CSI (do inglês *corrosion under insulation*, 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. Esse dano pode ocorrer em meios isolados decorrentes de infiltração ou umidade que ficam retidas entre o metal e o material isolante. Os locais mais comuns para o surgimento da corrosão sob isolamento são as linhas de gás combustível isoladas (com *stream tracing* fora de operação), as linhas sob concreto (*fireproof*), as linhas isoladas sem aquecimento ou com trechos mortos e os drenos ou revestimentos de sistemas de tubulações [3,4].

Com o propósito de avaliar a integridade desses equipamentos e componentes, os métodos não destrutivos são amplamente solicitados para a identificação da CSI. Entre eles, a técnica de ensaio não destrutiva por termografia apresenta vantagens quando comparada a métodos como inspeção in situ (em serviço), uma vez que ela não necessita de contato físico, oferece rapidez na inspeção e não apresenta riscos prejudiciais à saúde do inspetor.

### Revisão

Apesar de os problemas ocasionados pela corrosão sob isolamento serem reconhecidos pelas indústrias química e petroquímica há mais de 35 anos, só foi nesses últimos anos que essas indústrias começaram a estudar maneiras de minimizar e prevenir tais danos. Segundo a World Corrosion Organization (WCO), os gastos mundiais com a corrosão no ano de 2012 superaram a marca de 2,2 trilhões de dólares, o que representou 3% do PIB mundial naquele ano. Além disso, ainda segundo a WCO, especialistas concluíram que 20 a 25 por cento desses gastos poderiam ser evitados se medidas de prevenção e manutenção fossem adotadas pelas empresas.

Nos dias atuais, alguns estudos e testes vêm sendo realizados para o controle e a detecção mais rápida deste problema, utilizando técnicas de ensaio não destrutivas (NDT), uma vez que, para a realização das análises, não é necessária a paralisação de serviço, ou seja, em sua maioria, as análises são realizadas in situ (em serviço).

Uma das técnicas de ensaio não destrutivas que possuem um desenvolvimento/estudo mais consolidado para inspeção de componentes metálicos revestidos é o ensaio de corrente parasita pulsada, mais conhecida como PEC. O princípio dessa técnica baseia-se na lei de indução de Faraday, segundo a qual o campo magnético, gerado por uma bobina alimentada por uma corrente elétrica alternada, induz, na peça onde o ensaio será realizado, correntes elétricas, também conhecidas como correntes parasitas. Essas correntes elétricas, por sua vez, afetam a impedância da bobina que as gerou. Dessa forma, quaisquer variações no fluxo das correntes geradas na peça ensaiada provocarão variações de impedância na bobina, o que representará um sinal de descontinuidade presente nesse material. A PEC se diferencia da técnica convencional por ser uma técnica de multifrequência, ou seja, usa repetitivos pulsos de onda quadrada de curta duração em vez de uma onda senoidal de frequência única [5].

Segundo o artigo "Pulsed eddy current testing of inner wall flaws in pipe under insulation", publicado em 2015 pela revista *Procedia Engineering* [6], a tecnologia de teste de corrente parasita pulsada (PECT) pode realizar a detecção de falhas das paredes interna e externa sem remover o isolamento e não pode ser afetada pela temperatura do meio que flui no tubo, sendo essas suas grandes vantagens. O objetivo desse artigo foi estudar um método de teste de corrosão localizada da parede sob isolamento e criar um sistema PECT que realiza a detecção de falhas artificiais da parede interna sob isolamento. Os resultados obtidos após os testes foram positivos para a detecção de corrosão nas paredes internas dos tubos sob isolamento.

Outro artigo que utiliza a técnica de correntes parasitas pulsadas (PEC) para inspeção de componentes metálicos revestidos é o "Estudo da corrosão em aço carbono usando a técnica de correntes parasitas pulsadas", apresentado no Congresso Nacional de Ensaios não Destrutivos e Inspeções em 2014 (ConaEnd&lev 2014) [7]. Nesse trabalho, foram descritos o arranjo experimental utilizado e o sensor montado em laboratório. Os resultados obtidos são animadores, uma vez que a sonda criada foi capaz de detectar os furos introduzidos no corpo de provas.

A partir desses artigos citados, é possível concluir que o PEC vem apresentando resultados favoráveis para detecção de CSI, atingindo profundidades maiores do que as demais técnicas. Em

contrapartida, o processo apresenta algumas desvantagens, como: traz riscos à saúde do operador, pois ele precisa ter um contato físico maior, já que não consegue avaliar o tubo a grandes distâncias; é aplicável apenas em materiais condutores; o sucesso do procedimento de inspeção depende diretamente da habilidade do inspetor em suprir os efeitos das variáveis que não são de interesse; nos materiais revestidos, é comum a aplicação de uma proteção metálica, o que pode afetar a leitura da sonda.

Outra técnica que vem ganhando destaque, principalmente para a análise de estruturas de aço, é a termografia, a qual se mostra cada vez mais eficaz e satisfatória. Segundo o artigo "Infrared thermography of steel structure by FFT", publicado em 2019 pela *Materials Today: Proceedings* [8], a termografia é um método de campo completo, pois é uma técnica rápida, confiável e de baixo custo quando comparada com as demais técnicas. O objetivo desse artigo foi analisar as garrafas de aço comumente utilizadas por mergulhadores, antes e durante o uso, uma vez que são propensas à ferrugem. Além disso, as garrafas de mergulho apresentam geometria complexa e a superfície interna é inacessível. Em vista disso, a técnica de termografia por modo de transmissão e reflexão foi selecionada, pois apresenta alto potencial para atender a essas limitações. Os resultados foram animadores e os autores concluíram que a inspeção durante o serviço é possível com a técnica de termografia por modo de transmissão, mas não é possível por modo de reflexão devido à influência significativa da camada protetora de superfície ou tinta, que não deve ser esmerilhada durante as inspeções regulares. O método proposto nesse artigo também pode ser utilizado para detecção de danos em materiais metálicos.

Os tubos sob isolamento apresentam características similares à garrafa do mergulhador, como o mesmo tipo de material e a geometria complexa. Em vista disso, o estudo propõe analisar a corrosão sob isolamento utilizando a técnica de termografia, uma vez que, como mencionado anteriormente, essa técnica já foi utilizada para um material que apresenta características similares.

## Conclusões

Diante da grande importância do controle e do mapeamento de CSI nas indústrias, tanto em termos econômicos quanto na prevenção de acidentes e danos, este trabalho visa à exploração da técnica de

termografia para a análise e o mapeamento de corrosão sob isolamento, uma vez que essa técnica apresenta algumas vantagens significativas quando comparada à PEC e a outras técnicas.

Em vista disso, pode-se concluir que a técnica de termografia apresenta um potencial para inspeções periódicas ou contínuas de equipamentos, promovendo a integridade e a segurança dos sistemas industriais.

### Agradecimentos

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

### Referências

- [1] V. Gentil, *Corrosão*, 6 ed., TCL (2011).
- [2] H. C. M. Jambo e S. Fófano, *Corrosão - Fundamentos, monitoração e controle*, Revisada., Ciência Moderna LTDA (2008).
- [3] S. Winnik, *Corrosion under-insulation (CUI) guidelines*, 2 ed., (2015).
- [4] R. Baptista et al., UNISANTA - Science and Technology **1** (1), 25 (2012).
- [5] NDT Resource Center. [https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Other Methods/IRT/IR\\_index.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Other Methods/IRT/IR_index.htm). (Acessado: 20 set. 2020).
- [6] S. Lai et al., *Procedia Eng.*, **130**, 1658 (2015).
- [7] I. C. Silva et al., in XXXII CONAEND&IEV2014, ABENDI, São Paulo (2014), p.690-697.
- [8] P. Bagavac et al., *Mater. Today Proc.*, **12**, 298 (2019).

## Avaliação do Fenômeno de Sensitização em Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304 Através do Ensaio Não Destrutivo de Correntes Parasitas

Mauro Zampieri Louzada<sup>1,2\*</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

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

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Os aços inoxidáveis AISI 304 são fortemente empregados na indústria devido ao seu ótimo custo-benefício, exibindo participação significativa nas indústrias petroquímica, naval, alimentícia, entre outras. Apesar de apresentarem excelente resistência a ambientes altamente corrosivos, estes não estão isentos da ocorrência do processo de oxidação. Quando submetido a elevadas temperaturas e longos períodos de exposição, tem-se a ocorrência da sensitização de sua estrutura, favorecendo a atuação do mecanismo de corrosão intergranular. Diversas técnicas são empregadas para o estudo da sensitização, atuando desde seu reconhecimento até sua quantificação. Este trabalho tem como objetivo o estudo da aplicabilidade do ensaio não destrutivo de correntes parasitas para detecção da sensitização na estrutura de um aço inoxidável AISI 304.

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

### Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas metálicas altamente empregadas na indústria, destacando-se nas aplicações relacionadas à exposição a ambientes altamente corrosivos. A ampla variedade de propriedades mecânicas destas ligas, em conjunto com sua elevada resistência à corrosão, são as características responsáveis pela sua grande relevância no mercado mundial.

Dentro deste contexto, pode-se ressaltar o uso do aço inoxidável austenítico AISI 304, cuja composição química garante elevada resistência à oxidação, boa resistência à corrosão intergranular, excelente ductilidade e soldabilidade, além de seu baixo custo e elevada disponibilidade no mercado [1]. Este aço faz parte da família cromo-níquel, apresentando estrutura classificada como 18-8, ou seja, em sua composição estão presentes teores correspondentes à 18% de cromo e 8% de níquel em massa [2], sendo muito empregado na indústria petrolífera, alimentícia, têxtil, entre outras.

Quando os aços inoxidáveis são submetidos a elevadas faixas de temperatura e longos períodos de exposição, são observadas alterações em sua microestrutura relacionadas à redução do teor de cromo nas regiões próximas aos contornos de grão, favorecendo a ocorrência do mecanismo de corrosão intergranular. Este fenômeno é conhecido como sensitização [3].

O estudo desta ocorrência é um fator crítico a ser levado em consideração na indústria, visto que as

alterações microestruturais promovidas comprometem a vida útil do componente examinado, sendo capaz de gerar falhas catastróficas. Como alternativa para prevenir a sensitização, são produzidos aços cujo teor de carbono é reduzido, visando promover o retardamento da dinâmica de precipitação de carbeto. Um exemplo é observado para o caso do aço inoxidável AISI 304, onde temos a sua variante, o aço AISI 304L, cujo teor de carbono é reduzido de 0,08% para 0,03% [4].

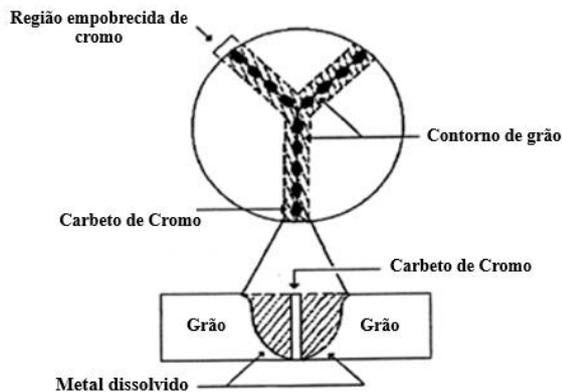
Atualmente, o uso da norma ASTM A262-15 e da técnica eletroquímica de reativação potencinética (EPR) destacam-se no diagnóstico da sensitização, mesmo apresentando suas limitações para realização do ensaio. Com o grande avanço tecnológico e o aumento da necessidade de automatização de processos na indústria 4.0, o uso de técnicas não destrutivas para inspeção da sensitização torna-se uma ótima alternativa de adequação às novas demandas industriais.

Visando sobrepujar algumas das barreiras presentes nas técnicas já empregadas, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da aplicabilidade do ensaio não destrutivo de correntes parasitas para inspeção da sensitização da estrutura de aços inoxidáveis AISI 304.

### Revisão

A sensitização é caracterizada pelo empobrecimento de cromo, elemento responsável pela formação da camada de passivação, nas regiões próximas aos

contornos de grão devido à precipitação de carbeto de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ), conforme representado na Figura 1. A baixa concentração de cromo nestas áreas, em adição à exposição a ambientes altamente corrosivos, favorece a ocorrência do mecanismo de corrosão intergranular.

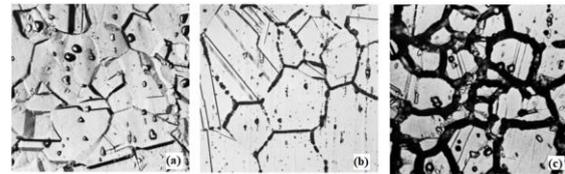


**Figura 1** – Representação da sensização da junta soldada de um aço inoxidável austenítico (Adaptado de [5])

A formação destas zonas sensibilizadas é dependente de variáveis como tempo, temperatura e composição do aço, a qual pode ocorrer durante a realização de tratamentos térmicos, no decorrer de etapas de aquecimento e resfriamento lento, em processos de soldagem e qualquer outra operação relacionada à elevadas temperaturas, variando na faixa de 370°C a 815°C [5].

Uma das primeiras metodologias utilizadas para avaliação da sensização é baseada na norma ASTM A262-15. Nestas, são propostas diversas práticas para atender as especificidades dos aços inoxidáveis. Para o caso do aço inoxidável austenítico AISI 304, utiliza-se a Prática A [6].

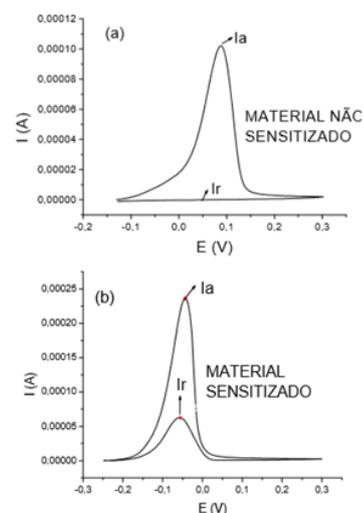
Nesta prática, uma amostra de superfície de 1 cm<sup>2</sup>, preparada metalograficamente, é submetida a um ataque eletroquímico em ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O), de concentração 10% em peso, empregando-se uma corrente de 1 A/cm<sup>2</sup> durante o intervalo de 1,5 min. O resultado desta análise é obtido através da avaliação da microscopia da superfície atacada, conforme exemplificado na Figura 2, sendo a microestrutura obtida classificadas em três tipos: “Step”, “Dual” e “Ditch”, estruturas não sensibilizadas, parcialmente e totalmente sensibilizadas, respectivamente [6].



**Figura 2** – Representação da sensização nas microestruturas da junta soldada de um aço inoxidável austenítico: (a) “Step” (500x); (b) “Dual” (250x); (c) “Ditch” (500x) (Adaptado de [6]).

O uso da norma ASTM A262-15 não permite a quantificação do grau de sensização (*Degree Of Sensitization* – DOS) da estrutura estudada. Visando sobrepujar esta limitação, realizou-se um estudo comparativo de métodos utilizados para medição do DOS de aços inoxidáveis, introduzindo uma nova técnica, conhecida como *Eletrochemical Potentiodynamic Reactivation* (EPR) [7].

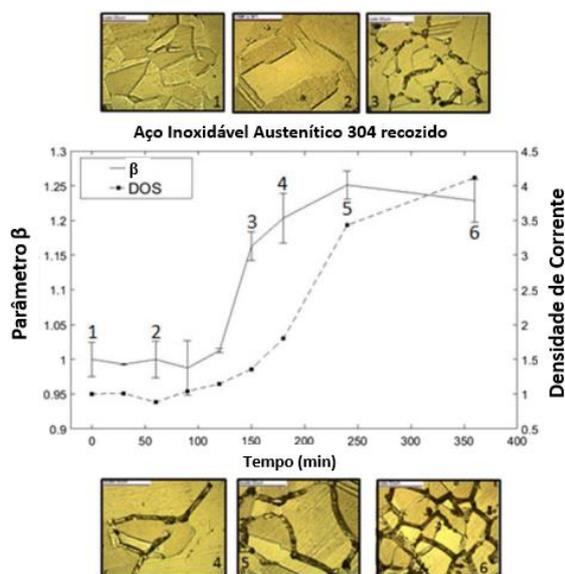
Seu funcionamento é baseado na polarização do corpo de prova para avaliação de suas taxas de corrosão. Segundo a norma ASTM G108-94, para o caso de aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304 e 304L, é realizada a aplicação de uma solução 0,5 Molar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M NH<sub>4</sub>SCN como eletrólito para aplicação da corrente. Como resultado, obtém-se uma curva de polarização anódica (curva potenciocinética), permitindo a avaliação da sensização através da variação do pico máximo de corrente necessária para promover a passivação e ativação do material [8], conforme indicado na Figura 3.



**Figura 3** – Cusvas típicas da Técnica EPR, realizada em duplo ciclo, para um material (a) não sensibilizado e (b) sensibilizado [9].

Uma das desvantagens desta metodologia está relacionada à inspeção pontual, dificultando a inspeção de superfícies de elevada área.

Visando aprimorar cada vez mais a avaliação e quantificação da sensitização *in situ*, diversos pesquisadores estudam a aplicação de ensaios não destrutivos para inspeção de estruturas industriais. Um exemplo de estudo recente foi realizado por [10], que consistiu na avaliação da sensibilidade do ensaio não destrutivo de ultrassom para avaliação da sensitização da estrutura de aços AISI 304 e 304L, utilizando do parâmetro de espalhamento de Rayleigh ( $\beta$ ). Este estudo apresentou resultados satisfatórios quanto a sensibilidade do ensaio para identificação e quantificação da sensitização da estrutura dos aços, conforme pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4** – Gráfico (adaptado) do parâmetro  $\beta$  e do grau de sensitização (DOS) para diferentes tempos de tratamento térmico à 675°C do aço AISI 304, acompanhado de suas respectivas microscopias [10].

Através de estudos realizados por SHAIK (2006), a técnica de correntes parasitas também demonstrou boa contribuição para avaliação da sensitização. Neste trabalho, avaliou-se a resposta do ensaio de correntes parasitas em amostras sensitizadas do aço inoxidável AISI 316, antes e após sua exposição à solução utilizada no teste de Strauss. Os resultados obtidos foram comparados aos observados pela prática E da ASTM A262-15 e a técnica EPR, demonstrando que o ensaio de correntes parasitas provou ser um bom parâmetro para o monitoramento do grau de sensitização da estrutura do aço AISI 316 [11].

## Conclusões

Tendo em vista as limitações do uso da norma ASTM A262 e da técnica EPR para inspeção *In Situ* de estruturas sensitizadas, torna-se necessária a busca por novas metodologias que, além de superar as barreiras apresentadas pelas técnicas conhecidas, permitam a adequação da técnica à automatização de processos e aos avanços da indústria 4.0.

O ensaio não destrutivo de correntes parasitas surge como uma alternativa promissora, visto que é um ensaio bastante utilizado pelas indústrias, apto para inspeção de grandes áreas.

Visando contribuir com este avanço, este trabalho irá realizar inspeções em amostras de aço inoxidável AISI 304, avaliando as respostas obtidas para diferentes tipos de sensores comerciais disponíveis e os fabricados em laboratório, alterando os parâmetros do ensaio como a corrente/tensão aplicada, a frequência, a profundidade de penetração, entre outros, conforme necessário.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRJ pela estrutura fornecida, ao CNPq pelo apoio e a todos os técnicos e colegas do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos e corrosão (LND/COPPE/UFRJ) que auxiliaram durante o desenvolvimento da pesquisa.

## Referências

- [1] H. M. Carbó, *Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações*, Belo Horizonte (2008).
- [2] G. Krauss, *Steels: Processing, Structure and Performance*, 2 ed., ASM International, Ohio (2015).
- [3] V. Gentil, *Corrosão*, 3 ed., LTC, Rio de Janeiro (1996).
- [4] V. Chiaverini, *Aços e ferros fundidos*, 6 ed., ABM, São Paulo (1998).
- [5] A. L. da C. Silva e P. R. Mei, *Aços e Ligas Especiais*, 2 ed., Eletrometal S.A. Metais Especiais, São Paulo (1998).
- [6] A. A262-15, ASTM Int., **01**, 1 (2015).
- [7] W. L. Clarke et al., *Intergranular Corros. Stainl. Alloy.*, **1**, 99 (1978).
- [8] A. G108-94(2015), ASTM Int., **1**, 1 (2015).
- [9] L. F. G. Herculano, *Desenvolvimento de uma Metodologia de Ensaio Eletroquímico Não Destrutivo Para Avaliação da Sensitização nos Aços Inoxidáveis Austeníticos*, Universidade Federal do Ceará (2004).
- [10] C. Doerr et al., *NDT&E Int.*, **88**, 17 (2017).
- [11] H. Shaikh et al., *Corros. Sci.*, **48**, 1462 (2006).

## Caracterização Magnética de Tubos de Aço HP Utilizados em Fornos de Reforma a Vapor

Ana Beatriz Dantas Fonseca<sup>1,2\*</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

### Resumo

A liga de aço HP é muito utilizada em tubos de fornos de reforma a vapor, que são responsáveis pela produção de hidrogênio na indústria petroquímica. Esses tubos ficam expostos a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo e, portanto, sofrem um processo de envelhecimento em serviço. Além disso, como o perfil de temperatura no forno não é homogêneo, um mesmo tubo apresenta regiões com diferentes estados de envelhecimento e tais alterações podem ser relacionadas a variações na sua reposta magnética. Desse modo, o presente estudo tem por objetivo expor o que a literatura retrata sobre o uso de técnicas magnéticas para caracterizar o fenômeno de envelhecimento nesses aços.

**Palavras-chave:** caracterização magnética, envelhecimento, aço HP, evolução microestrutural.

### Introdução

Os fornos de reforma a vapor são responsáveis pela produção de hidrogênio na indústria petroquímica e consistem em uma série de tubos, dentro dos quais ocorre a reação de reforma a vapor, que converte hidrocarbonetos em hidrogênio. Durante seu funcionamento, tais tubos ficam sujeitos a pressão de serviço em elevadas temperaturas o que torna necessário que na sua fabricação sejam utilizados materiais que resistam a tão severas condições. Para atingir esse objetivo, geralmente são utilizados aços austeníticos com altos teores de carbono (0,38-0,45% em peso), cromo e níquel, como os aços inoxidáveis resistentes ao calor da classe HP ou, ainda, ligas de composição química modificada do HP.

Durante a operação dos fornos, o aço sofre alterações microestruturais, provocadas pela exposição a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo. Desse modo, o tubo sofre um processo de envelhecimento em serviço, o qual não é uniforme por toda sua extensão devido ao gradiente de temperatura existente no interior dos fornos. Assim, um mesmo tubo apresenta estados de evolução microestrutural diferentes, que, segundo critério estabelecido por Queiroz [1], foram classificados em seis. E estes, por sua vez, podem ser associados a variações na sua resposta magnética. Desse modo, o presente estudo tem por objetivo expor o que a literatura apresenta em relação ao uso de técnicas magnéticas para caracterização da evolução microestrutural desses aços.

### Revisão

Como dito acima, durante a operação dos fornos de reforma, os tubos sofrem alterações microestruturais e essa mudança pode estar associada a mudanças nas propriedades magnéticas do material. Sendo assim, alguns estudos buscaram caracterizar a resposta magnética desses aços usando diferentes abordagens.

Pereira *et al.* [2] desenvolveram um susceptômetro magnético de varredura capaz de medir a susceptibilidade magnética de amostras em escala milimétrica e aplicaram essa técnica em aços do tipo HP em diferentes estados de evolução microestrutural. Assim, foi possível constatar que a susceptibilidade magnética do centro de parede das amostras diminuiu conforme o aumento do estado de evolução microestrutural e, além disso, nas amostras com estados mais avançados foi observado a presença de duas regiões com comportamentos distintos: uma camada ferromagnética localizada na parede externa do tubo e o centro de parede paramagnético.

No que diz respeito a caracterização magnética da parede externa desses tubos, destacam-se dois artigos, discutidos a seguir.

Silveira *et al.* [3] detectaram que a parede externa é composta por duas regiões distintas: uma camada de óxidos, mais próxima a parede externa do tubo, e uma região adjacente que apresenta depleção na concentração de cromo, denominada região transformada. Neste estudo foi avaliada principalmente a camada de óxidos presente na superfície externa, caracterizando-a microestrutural e magneticamente. Observou-se que a extensão do óxido é composta por uma série de camadas de

múltiplos óxidos e que a resposta magnética observada na parede externa é decorrente tanto da região transformada, na qual foi evidenciada a presença de domínios magnéticos, quanto da camada de óxido mais externa, a qual consiste de  $\text{FeO}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Além disso, notou-se que a espessura da região transformada e da camada de óxidos tende a aumentar nas regiões que o tubo foi exposto a temperaturas mais elevadas. Assim, foi possível inferir que a resposta magnética da parede externa também aumenta com a temperatura.

Enquanto isso, Arenas *et al.* [4] realizaram uma caracterização magnética mais detalhada da parede externa utilizando três técnicas distintas para tal (correntes parasitas, susceptômetro magnético de varredura e microscopia de força magnética), dando destaque tanto a camada de óxidos quanto a camada que sofreu depleção de cromo. Nos testes de correntes parasitas, mostrou-se que a amostra com estado de evolução microestrutural mais avançado exibiu comportamento ferromagnético, enquanto a amostra com estado intermediário apresentou duas regiões diferentes, sendo uma ferromagnética e a outra não ferromagnética. Tal heterogeneidade foi explicada pela ocorrência da descamação da camada de óxido nessa região. Sendo assim, para averiguar sua influência no sinal magnético, esta camada foi removida e, então, pôde-se notar que a resposta ferromagnética na presença da camada de óxido passou a ser não ferromagnética em sua ausência. Além do mais, com a remoção do óxido, verificou-se também uma pequena variação de sinal entre as amostras, o que sugere que as variações microestruturais que ocorrem no centro de parede levam a mudanças nas propriedades eletromagnéticas, ainda que a principal influência seja da superfície externa. O susceptômetro foi utilizado para medir a magnetização remanescente das amostras e tais resultados corroboraram o comportamento observado nos ensaios de correntes parasitas, visto que ambas as amostras apresentaram campo magnético remanescente na parede externa, porém a amostra com maior estado de evolução microestrutural apresentou maior intensidade. Contudo, a mudança entre a parede externa (campo magnético intenso) e o centro de parede (campo magnético nulo) não é abrupta, existe uma região de transição entre elas que apresenta resposta magnética, porém mais fraca. Então, foi realizado um mapa magnético da região que apresenta depleção na concentração de cromo através de Microscopia de Força Magnética, de maneira a

estimar com maior precisão a espessura que apresenta resposta ferromagnética. Assim, concluiu-se que a região com depleção na concentração de cromo não apresenta resposta ferromagnética em toda sua extensão e sua intensidade diminui à medida que se aproxima do centro de parede, indicando que a matriz sofreu uma depleção na concentração de cromo mais intensa próxima ao óxido e, por isso, a resposta magnética foi mais intensa nessa região.

Para a caracterização magnética do centro de parede dos tubos, Arenas *et al.* [5] ampliaram o estudo analisando aços do tipo HP provenientes de fornos de reforma a vapor com diferentes composições químicas e estados de evolução microestrutural através do uso conjunto de Microscopia de Força Magnética (MFM) e Microscopia de Força Kelvin (KPFM). A utilização combinada das duas técnicas permitiu averiguar que o contraste observado nas imagens de MFM se deve a uma resposta, de fato, magnética. Foi constatado então que, apesar das diferenças na composição química causarem diferentes alterações microestruturais, não foi observado variação em relação ao sinal magnético no centro de parede do material para um mesmo estado de evolução microestrutural. Deste modo, apenas o estado I apresenta resposta magnética nos contornos dos carbetos.

Os tubos de reforma são os componentes mais caros do forno de reforma, então é de extrema importância que se controle adequadamente a substituição desses tubos, visto que realizar essa operação tardia ou precocemente acarreta em uma significativa perda econômica. O critério para retirada dos tubos era baseado no tempo de operação para o qual ele foi projetado, no entanto, devido a possibilidade de falha prematura, apesar da manutenção adequada, ou de vida útil prolongada, passou a se adotar um critério baseado na condição do material. Assim, os ensaios não destrutivos apresentam papel fundamental nessa averiguação [6].

Então, com o objetivo de avaliar as condições em que os tubos se encontram, foram desenvolvidos diversos tipos de sensores de inspeção não destrutiva para avaliar diferentes tipos de dano no material. No entanto, para detectar envelhecimento somente um foi reportado na literatura até o momento.

No desenvolvimento de um sensor de correntes parasitas capaz de diferenciar os diferentes estados

de evolução microestrutural em tubos de aço HP, Arenas *et al.* [7] aplicaram uma saturação magnética para anular o efeito da parede externa. Mesmo aplicando campos de baixa intensidade, já foi possível observar alguma inibição do efeito da parede externa nos sinais de amplitude e fase. Ainda assim, para campos maiores esse efeito é mais acentuado, então foi estudado a aplicação de campos com diferentes intensidades, visando encontrar um valor ótimo. Dessa forma, o sensor foi capaz de diferenciar cada estado de evolução microestrutural avaliado. Além disso, os dados de amplitude e fase foram utilizados como parâmetros para classificação desses estados via aprendizado de máquina pelo método de SVM (*Support Vector Machine*). Assim, através de um modelo de SVM adequadamente treinado, foi possível classificar os sinais obtidos correspondentes a cada estado de evolução microestrutural em tempo real.

### Conclusões

Assim, foi possível constatar que é possível relacionar propriedades e respostas magnéticas a cada estado de evolução microestrutural, inclusive para diferentes composições químicas dos tubos. Dessa maneira, o uso da técnica de correntes parasitas para detecção e classificação dos estados de evolução microestrutural se mostra muito promissora. Por isso, o objetivo dessa linha de pesquisa é aprimorar o sensor desenvolvido por Arenas, de maneira a elaborar um modelo de inspeção não destrutiva mais robusto que seja capaz de classificar cada estado de evolução microestrutural com elevada acurácia mesmo para composições químicas diferentes e que possa ser facilmente aplicado na indústria.

### Agradecimentos

A autora agradece a CAPES e a COPPETEC pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa.

### Referências

- [1] 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*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2017).
- [2] J. M. B. Pereira et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **442**, 311 (2017).
- [3] R. M. S. Da Silveira et al., *J. Mater. Res. Technol.*, **7**, 578 (2018).
- [4] M. P. Arenas et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **456**, 346 (2018).
- [5] M. P. Arenas et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **491**, 165578 (2019).
- [6] B. Shannon e C. Jaske, *2nd MENDT Proc.*, **9**, 1 (2004).
- [7] M. P. Arenas et al., *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, **127**, 98 (2018).

## Simulação da taxa de resfriamento e sua influência na zona termicamente afetada de grãos grosseiros de um tubo API 5L X70 soldada a arco elétrico com gás de proteção (GMAW)

Raffael de Araujo Santos<sup>1\*</sup>, João da Cruz Payão Filho<sup>1</sup>

\*Rsantos@poli.ufrj.br, bolsista de IC (Graduação) do LNTSold

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem – LNTSold -Centro de Tecnologia, Sala I-243a, Ilha do Fundão, cep: 21941-594, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Dada a grande demanda logística e econômica pelo aumento da produtividade em operações de instalação offshore, há uma busca constante pela redução do tempo de soldagem. O processo de soldagem a arco elétrico com gás de proteção (GMAW) foi simulado através de um software FEM (*Finite Element Methode*). Os ciclos térmicos foram reproduzidos em corpos de prova através do simulador termomecânico Gleeble. Foi realizada a caracterização da microestrutura através de microscopia ótica e ensaio de dureza. Na pesquisa foi observado que taxas de resfriamento maiores apresentam maior valor de dureza por conta do menor tempo para difusão do carbono [1,2]. Enquanto a taxa de resfriamento menor, apresenta uma microestrutura ferrítica, com menor valor de dureza devido ao tempo suficiente para difusão do carbono durante o resfriamento de acordo com [2-4].

**Palavras-chave:** zona termicamente afetada de grãos grosseiros, Gleeble, Taxa de Resfriamento, API 5L X70.

### Introdução

A utilização de certos parâmetros de soldagem que visem aumentar produtividade (e.g., utilizar uma maior temperatura de interpasse, maior corrente, maior número de cabeçotes) podem influenciar diretamente nas microestruturas e dureza da zona termicamente afetada de grãos grosseiros (ZTAGG), devido à diminuição da taxa de resfriamento [3].

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar a influência de duas taxas de resfriamento na ZTAGG simulada de um tubo de aço API 5L X70 soldado arco elétrico com gás de proteção (GMAW).

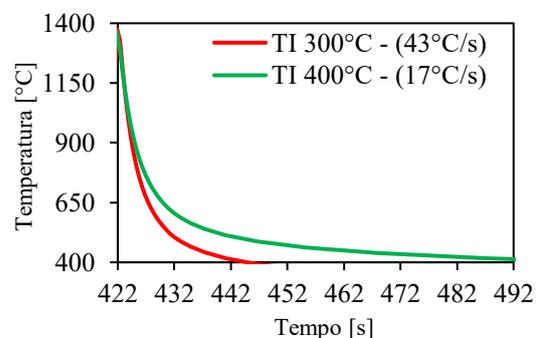
### Materiais e métodos

Para este estudo foi utilizado como material de base um tubo de aço API 5L X70, temperado e revenido, produzido a partir do processo Mannesman. A composição química do tubo está disponível na Tabela 1.

**Tabela 1** - Composição química em % (peso) do aço X70.

C	0,0187	Ti	0,011
Si	0,254	Nb	0,0405
S	0,0017	V	0,0293
P	0,0101	Cu	0,475
Mn	1,397	Al	0,028
Ni	0,148		
Cr	0,02325		

A partir de um software de simulação de soldagem (Sysweld®, FEM) foi realizado a simulação do processo de soldagem com diferentes temperaturas interpasse (300 e 400 °C). Em cada simulação, foi retirado um ciclo térmico representativo da ZTAGG Figura 1. Estes ciclos térmicos foram reproduzidos em um simulador termomecânico Gleeble nos corpos de prova do metal de base. Após a reprodução destes ciclos térmicos, foi realizada microscopia ótica e ensaio mecânico de microdureza Vickers 1kgf (de acordo com ASTM E92). A partir dos ciclos térmicos simulados, foram calculadas as taxas de resfriamento médias 43 e 17 °C/s para as temperaturas de interpasse 300 e 400°C respectivamente.



**Figura 1** – Ciclos térmicos de resfriamento extraídos da ZTA RGG para as temperaturas de interpasse (TI) 300 e 400°C.

## Resultados e discussão

As Figuras 3 e 4 mostram as microestruturas formadas para a taxa de resfriamento 43 e 17 °C/s respectivamente (microestruturas reveladas com Nital 2%).

Observa-se que a ferrita é a fase predominante e pode-se obter uma pequena fração de bainita na Taxa 43°C/s. A dureza Vickers é apresentada na Figura 2. Observa-se que a Taxa 43°C/s apresenta maiores valores de dureza com uma média de 230 HV em relação a Taxa 17°C/s e média de dureza 195 HV.

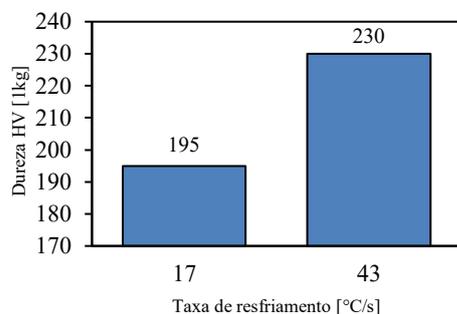


Figura 2 – Dureza HV da taxa 43 °C/s e taxa 17°C/s.

Analisando as microestruturas da Taxa 43 °C/s e da Taxa 17 °C/s nota-se que elas possuem a fase ferrítica com precipitação de carbeto. A Taxa 43 °C/s, com resfriamento mais acelerado tende a ter uma rede cristalina com uma maior distorção já que não houve tempo de difusão, comparado a taxa 17 °C/s, além de se observar uma microestrutura característica de ferrita-bainita o que explica o maior valor de dureza. A Taxa 17°C/s, por apresentar maior tempo para difusão do carbono é característica de uma matriz ferrítica, mesmo que com precipitação de carbono, é uma matriz mais poligonal e conseqüentemente como menor valor de dureza.

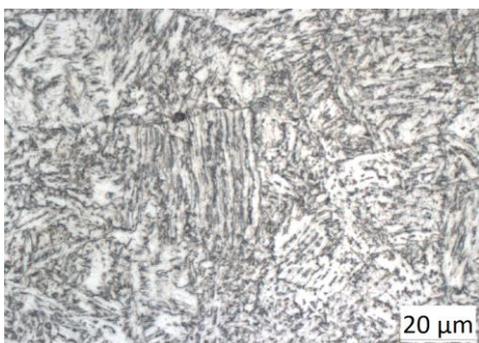


Figura 3 – Microscopia ótica da condição de 43°C/s (aumento de 1000x).

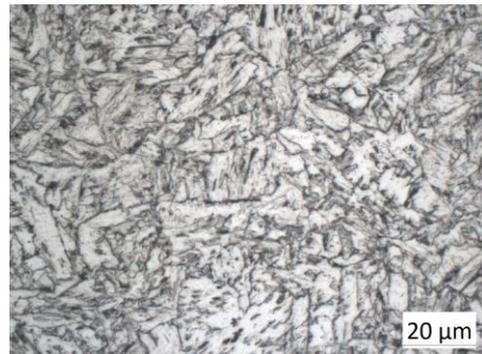


Figura 4 – Microscopia ótica da condição de 17°C/s (aumento de 1000x).

## Conclusões

Ao variar a taxa de resfriamento, observa-se uma resposta direta na formação e fração de fases da junta soldada que pode determinar as propriedades mecânicas do material e entender esse mecanismo é chave fundamental para a melhoria contínua do processo de soldagem. Os parâmetros de soldagem influenciam no ciclo térmico, e as diferentes taxas de resfriamento influenciam na região da ZTA. Na pesquisa foi observado que taxas de resfriamento maiores, consequência de uma menor temperatura, apresentam maior valor de dureza por conta do menor tempo para difusão do carbono. Enquanto a taxa de resfriamento menor, consequência de uma maior temperatura de soldagem, apresenta uma microestrutura mais ferrítica, com menor valor de dureza devido ao tempo suficiente para difusão do carbono durante o resfriamento.

## Agradecimentos

Agradeço a todos os colaboradores do LNTSOLD e juntamente ao professor orientador João da Cruz Payão Filho.

## Referências

- [1] S. M. Far, Mater. Manuf. Process., **26**, 1423 (2011).
- [2] H. Li et al., Rare Met., **33**, 493 (2014).
- [3] P. H. G. Dornelas et al., Int. J. Adv. Manuf. Technol., **108**, 2197 (2020).
- [4] T. M. Maciel e C. M. F. Lopes, in *Anais do 14 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS*, Ed. ABM, São Pedro, SP (2000), p.31901-12.

## Revisão crítica sobre a detecção de trincas de fluência em tubos de reforma a vapor empregando a técnica de correntes parasitas

Ana Carolina Pereira Soares Brandão<sup>1\*</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

Tubos de aço austenítico são empregados em fornos de reforma a vapor, estes operam sob um gradiente de temperatura que promove o envelhecimento térmico e danos por fluência de forma desigual através de seu comprimento. Estágios de evolução microestrutural mais avançados, relacionados a temperaturas maiores de serviço, são mais propensas a nuclear vazios e trincas de fluência, sendo este último o principal mecanismo que pode levar a falha de tubos em fornos de reforma a vapor. A técnica de correntes parasitas, na detecção de defeitos de materiais condutores, é conhecida e promissora, com isso, esta revisão crítica pretende avaliar sua aplicação em tubos de aço austenítico, na detecção de trincas de fluência, através do estudo da microestrutura do material e suas propriedades metalúrgicas e magnéticas.

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

### Introdução

Fornos de reforma a vapor são usados em larga escala na indústria petroquímica para produção de gás rico em hidrogênio. Reações endotérmicas ocorrem no interior de tubos de aço austenítico resistente ao calor, podendo elevar a temperatura na parede do tubo a mais de 1000°C, dependendo das condições de operação e características particulares do material [1].

A família dos aços HP, atualmente utilizados nesta aplicação, se caracteriza por uma matriz austenítica com a precipitação de carbeto de cromo em forma de dendritas. Devido à rápida difusão do cromo na matriz austenítica, a taxa de coalescimento dos carbeto de cromo interdendríticos é relativamente alta para esta condição de operação, passando por envelhecimento térmico e fluência. Portanto, para melhorar a resistência dos aços HP a altas temperaturas podem ser adicionados elementos de liga como nióbio e titânio [2].

O maior conhecimento dos fenômenos que alteram a microestrutura do aço HP e suas propriedades, importantes para sua funcionalidade, se torna necessário para prever o tempo de vida útil destes materiais. A utilização de ensaios não destrutivos na análise aprofundada da morfologia deste material é interessante para a inspeção em campo, com os tubos de aço ainda em serviço.

A técnica de correntes parasitas se baseia na variação do sinal de impedância da bobina de cobre que compõe o sensor. Para a análise de defeitos, o sensor precisa estar calibrado para que, analisando

um trecho do material sem defeitos, a alteração do sinal seja zero. Os tubos de aço HP, devido a evolução microestrutural, apresentam alterações em seu comportamento magnético que variam ao longo de seu comprimento [3], provocando a variação de impedância da bobina, sem que haja a presença de defeitos. Isto ocorre, pois, a resposta do material sob a influência das correntes parasitas será diferente dependendo da região do tubo, devido a evolução microestrutural gerada pelo gradiente de temperatura ao qual os tubos de fornos de reforma estão submetidos. Portanto, é um desafio a detecção de trincas de fluência pela técnica de correntes parasitas. Os sensores precisam ser desenvolvidos para amplificar o contraste do sinal dos defeitos e diminuir o contraste entre as respostas magnéticas da evolução microestrutural, sendo necessário entender melhor como o fenômeno do envelhecimento afeta os aços HP.

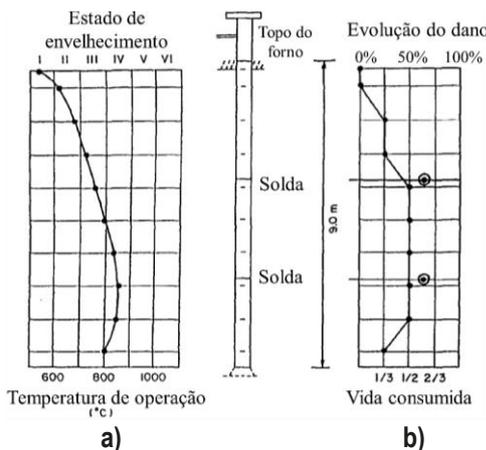
### Revisão

O envelhecimento microestrutural dos aços austeníticos HP é um fenômeno influenciado por tempo e temperatura, causando mudanças na estrutura e nas propriedades do material. As principais mudanças são as alterações na morfologia dos carbeto precipitados, que variam dependendo da adição de elementos de liga. A tradicional classificação dos estados de envelhecimento quanto a sua temperatura de operação, criada por Le May, leva em conta as mudanças microestruturais de aços austeníticos HK. A classificação varia do estado I ao VI com a influência de temperaturas desde abaixo de

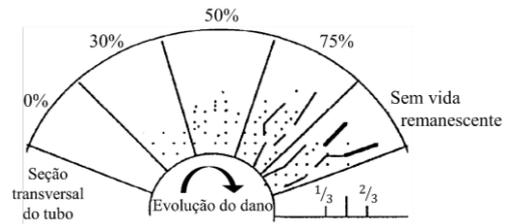
600 °C (estado I) até acima de 1000 °C (estado VI) [1].

Para um aço HK40, Le May fez a comparação entre o estado de envelhecimento e a evolução dos danos por fluência, apresentada na **Figura 1**. Ambas as curvas apresentadas (**a** e **b**) seguem comportamento semelhante ao longo do comprimento do tubo. A região do tubo que apresenta maiores danos de fluência (50% da evolução do dano, **Figura 1.b**) apresenta, em sua maioria, estado IV de envelhecimento (**Figura 1.a**) [1]. Os danos de fluência no aço HK, porém, são mais agressivos do que ocorreria para os aços HP modificados ao nióbio e/ou microligados ao titânio, que possuem resistência a fluência maiores [4].

O principal mecanismo que pode levar a falha do tubo em operação em fornos de reforma a vapor é a fluência, iniciando trincas que podem crescer até a superfície externa, causando vazamentos. A microestrutura dendrítica dos aços HP facilita este mecanismo, orientando o crescimento das trincas de forma radial a seção transversal do tubo e longitudinal ao seu comprimento. Os estágios graduais que descrevem o mecanismo de fluência são a nucleação de vazios isolados, seguida da coalescência de vazios orientados, o surgimento de microtrincas e enfim seu crescimento até macrotrincas, anunciando o fim da vida do material. A **Figura 2** ilustra o desenvolvimento dos danos inferidos por fluência na seção transversal do tubo em função da porcentagem de vida remanescente da estrutura [1].



**Figura 1** – a) Gráfico que relaciona a temperatura de operação e o estado de envelhecimento a posição do tubo após 45.800h em serviço e b) gráfico que relaciona a evolução de dano de fluência a posição no tubo. Imagem adaptada [1].



**Figura 2** - Esquema de vida remanescente e classificação de dano na parede do tubo de forno de reforma a vapor. Imagem adaptada [1].

Estudo recentes como o de Bahrami também analisaram a relação entre os danos por fluência e fatores microestruturais do envelhecimento térmico, em uma amostra de HP-Nb a 950°C por 90.000h, com uma trinca longitudinal com ramificações em uma região com diâmetro dilatado. A análise microestrutural mostrou a presença de carbeto coalescidos e grosseiros, tanto de cromo quanto de nióbio, e uma grande quantidade de vazios de fluência. Foi constatado que os contornos dos carbeto são locais preferenciais para a nucleação de vazios e, devido a sua estrutura dendrítica, foi favorecida a coalescência destes vazios em forma de microtrincas orientadas ao longo das dendritas. O coalescimento dos carbeto precipitados, consequência direta do envelhecimento, aumenta a nucleação de vazios de fluência [5].

A detecção de trincas superficiais e subsuperficiais pode ser feita por alguns métodos não destrutivos. Uma das grandes vantagens da técnica de correntes parasitas para a inspeção de tubos em serviço, é que esta é baseada no princípio de indução eletromagnética e não necessita de acoplantes. As variáveis do processo que influenciam nas medidas do ensaio são a distância entre a sonda e a amostra ensaiada, chamada de *lift-off*, a condutividade elétrica do material e a profundidade de penetração das correntes parasitas [6].

A maior concentração de correntes ocorre na região mais perto da sonda e decresce com a “distância” (espessura da peça). A profundidade de penetração padrão ( $\delta$ ) é definida como a profundidade em que a intensidade de correntes parasitas é reduzida a, aproximadamente, 37% do seu valor na superfície da peça e pode ser calculada pela equação (1):

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu}} \tag{1}$$

Sendo  $f$  a frequência de ensaio [Hz],  $\sigma$  a condutividade elétrica [S/m] e  $\mu$  a permeabilidade magnética [Tm/A]. Os fatores que influenciam a profundidade de penetração das correntes parasitas

são a frequência de ensaio e as propriedades eletromagnéticas do material, de forma inversamente proporcional [6].

Materiais com alta permeabilidade magnética, como os materiais ferromagnéticos, possuem baixa penetração da técnica de correntes parasitas, dependendo de baixas frequências para aumentar a profundidade de penetração. Entretanto, a densidade de correntes se relaciona com a variação do fluxo do campo magnético e também com a frequência de ensaio, onde é possível perceber que quanto maior a frequência do ensaio, maior é a densidade de correntes induzidas. Logo, ao aumentar a frequência para alcançar uma maior densidade de correntes induzidas e uma maior capacidade de detecção, a profundidade de penetração diminui, prejudicando a capacidade de dimensionamento do ensaio [6].

Para tubos de reforma a vapor, que são aços austeníticos, a nucleação de trincas de fluência ocorre a profundidade de 1/3 da espessura do tubo (**Figura 2**), sendo crucial a análise nesta região para que a resposta da presença ou não de trincas seja confiável [1]. A espessura dos tubos é de 10,5 a 16,5 mm, dependendo de sua composição química e fabricante [4].

Um trabalho de Arenas (2018) fez a caracterização magnética, da espessura da seção transversal de tubos de reforma, que identificou diferenças entre as propriedades magnéticas da camada de óxido externa e o centro de parede do tubo. O óxido de ferro, formado pela ação do ambiente do forno na parede externa do tubo, tem características ferromagnéticas, enquanto o centro de parede, a matriz austenítica do aço HP, possui propriedades paramagnéticas. Também, a espessura da camada externa aumenta com o estado de envelhecimento do tubo e é proporcional a intensidade da resposta magnética [7]. A amostra sem camada de óxido externa apresentou  $\delta = 5,5\text{mm}$ , enquanto a amostra com camada de óxido externa teve grande redução da profundidade de penetração,  $\delta=0,24\text{mm}$ . Assim, as correntes parasitas dificilmente penetrarão além da superfície do material oxidado, sendo necessária a saturação magnética parcial para neutralizar a presença do óxido ferromagnético. Para isso, é realizada a união de eletroímã, ou ímãs permanentes, a sonda de correntes parasitas [8].

Silva (2018) apresenta o uso da técnica de correntes parasitas com saturação magnética parcial, para a detecção de entalhes de 40 mm x 0,5 mm, de profundidades de 3mm a 10,5mm, feitos por

eletroerosão, em uma amostra de tubo de aço HP40Nb. Foi utilizada uma bobina *pancake* que identificou todos os 8 entalhes presentes, atendendo as exigências quanto a profundidade de formação das microtrincas de fluência em aços austeníticos HP [9].

## Conclusões

A técnica de correntes parasitas com saturação magnética parcial se mostra apta para a detecção de entalhes em aços austeníticos HP, atendendo a profundidade de penetração necessária. De acordo com os pontos abordados na revisão, o próximo passo seria viabilizar a produção de sondas que tenham resolução de detecção e dimensionamento necessárias para a detecção de trincas de fluência. Contudo, há uma indicação de que a detecção de trincas possa vir acompanhada da análise da evolução microestrutural do aço austenítico HP, devido a relevância da sua resposta magnética.

## Agradecimentos

Agradecimento especial a CAPES pelo financiamento a pesquisa.

## Referências

- [1] I. Le May et al., Int. J. Press. Vessel. Pip., **66**, 233 (1996).
- [2] L. H. De Almeida et al., Mater. Charact., **49**, 219 (2002).
- [3] M. P. Arenas, *Caracterização magnética da microestrutura de diferentes estados de envelhecimento de uma liga austenítica HP modificada ao Nb-Ti*, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).
- [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*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).
- [5] A. Bahrami e P. Taheri, Metals (Basel), **9**, 1 (2019).
- [6] NDT Education Resource Center, Introduction to Eddy Current Testing. [https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/EddyCurrents/cc\\_ec\\_index.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/EddyCurrents/cc_ec_index.htm). (Acessado: 30 set. 2020).
- [7] M. P. Arenas et al., J. Magn. Magn. Mater., **456**, 346 (2018).
- [8] M. P. Arenas et al., Meas. J. Int. Meas. Confed., **127**, 98 (2018).
- [9] L. K. e Silva, *Detecção de trincas em aço do grau HP por correntes parasitas*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2018).

## Detecção da ocorrência de surto de temperatura em tubos de aço HP utilizando a técnica de correntes parasitas e sistema classificador SVM

Iane de Araújo Soares<sup>1,2\*</sup>, Ana Carolina P. S. Brandão<sup>1,2</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>2</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1,2</sup>

\*iasoares@metalmat.ufrj.br

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

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

### Resumo

O surto de temperatura consiste no aumento de temperatura no tubo em curto espaço de tempo decorrente da restrição do fluxo de matéria prima que resfria os tubos de catalizador localizados na câmara de radiação. Detectar regiões de parede do tubo que sofreram alterações geradas após esse evento, pode garantir o monitoramento dos tubos que não falharam, evitando paradas não programadas e reduzindo custos. A finalidade deste trabalho é detectar a ocorrência de um surto usando a técnica de correntes parasitas em segmentos de tubos de reforma retirados de operação. A metodologia consistiu em uma sonda híbrida e um sistema de aquisição de dados com a ferramenta SVM para classificação dos sinais. A sonda com o modelo SVM foi capaz de classificar os estados de evolução microestrutural e distinguir a microestrutura decorrente do surto.

**Palavras-chave:** surto de temperatura, Correntes parasitas, sonda híbrida, SVM.

### Introdução

Nos fornos de reforma a vapor são utilizados tubos de aço inoxidável austenítico HP. Esse aço possui elevada resistência à corrosão e à fluência trabalhando em altas temperaturas. Nele ocorrem reações para produção de hidrogênio entre hidrocarbonetos e vapor d'água por meio de catalisadores, porém devido a descontroles operacionais inesperados, pode faltar ou reduzir o fluxo de matéria prima por um determinado tempo causando o surto de temperatura que por sua vez, pode provocar danos e até levar a falhas do material.

Durante o surto, a temperatura nos tubos fica acima da condição operacional de trabalho, entre 1000°C a 1250°C. Ao recuperar as condições normais de operação do forno, a parede do tubo se resfria, rapidamente e, a partir de uma solução sólida supersaturada em Nb formada na região interdendrítica durante o surto ocorre uma reprecipitação de NbC. Esse processo gera uma característica microestrutural única, devido a elevada força motriz envolvida pela supersaturação de Nb, com a formação de pequenas e finas partículas de NbC na região interdendrítica [1].

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o uso da técnica de correntes parasitas na identificação da microestrutura característica do surto para ser aplicada nos procedimentos de inspeção durante as paradas do forno. Foi utilizada uma sonda híbrida [2] que correlaciona a microestrutura com a resposta

magnética nos aços HP, visto que, amostras com surto de temperatura apresentam resposta magnética nos contornos dos carbetos [3].

### Materiais e métodos

Foram analisados três segmentos de dois tubos provenientes de fornos de reforma a vapor. O tubo 1 é de aço inoxidável austenítico HP com baixo nióbio e microligado ao titânio. Dele foram retirados 2 segmentos identificados como segmento A de estado de evolução microestrutural I, extraído a 500mm do teto e o segmento B que passou por surto de temperatura na região durante a operação, localizado a 2200mm do teto. A microestrutura característica do surto foi observada por MEV utilizando elétrons retroespalhados, **Figura 1**. Mostrando a presença de pequenas partículas de NbC reprecipitados (marcador microestrutural do surto). Do tubo 2 com alto nióbio e microligado ao titânio, foi retirado 1 segmento identificado como C removido a 4250 mm do teto do forno, e possui estado de evolução microestrutural V. A Figura 2 ilustra a posição de retirada das amostras descritas acima.

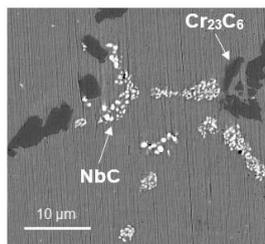
O ensaio foi realizado com o auxílio de um braço robótico, onde a sonda híbrida foi posicionada para a varredura, e o sinal obtido foi coletado por meio de um sistema de aquisição que contém uma placa eletrônica e a leitura feita pelo *software* MATLAB. A sonda é composta por bobinas, sensores de efeito Hall e yoke para magnetização externa. Esta sonda

é capaz de examinar o centro de parede do segmento (microestrutura), além de inspecionar a camada superficial.

O sistema de aquisição utiliza o algoritmo de aprendizado de máquina SVM (*Support Vector Machine*) para classificar os estados de evolução microestrutural dos aços HP. Para produzir o classificador é necessário treinar dados previamente conhecidos. Neste trabalho foi definido o classificador F1 com os estados I, III e V e medidas com a sonda híbrida no ar com percentual de confiança da sonda híbrida com alta acurácia.

### Resultados e discussão

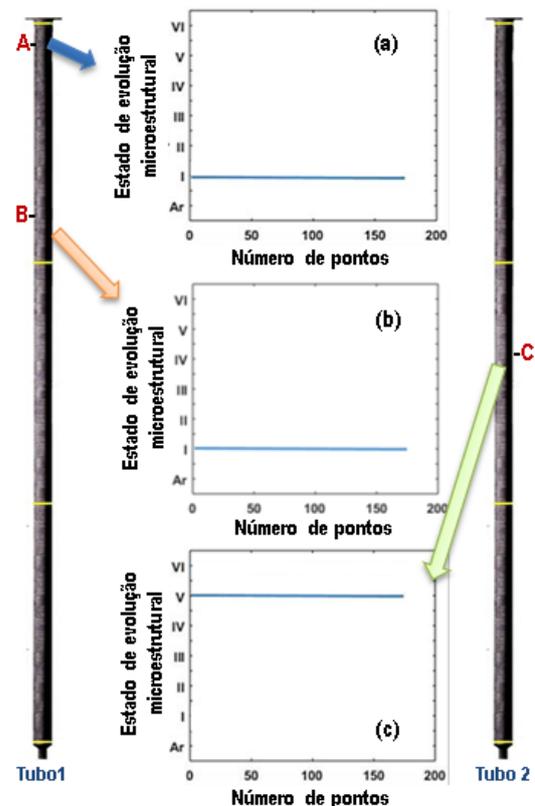
A certificação de sua ocorrência, através da presença de pequenas partículas de carbeto de nióbio reprecipitados (marcador microestrutural do surto), **Figura 1**.



**Figura 1** – Imagem de MEV do segmento B: presença do marcador microestrutural do surto de temperatura [3].

Após a realização dos ensaios foi possível obter um gráfico que mostra o estado de evolução microestrutural para cada um dos segmentos, conforme **Figura 2**.

Corroborando com os resultados de MEV, o segmento A foi classificado como estado I, **Figura 2(a)** e o segmento C obteve classificação de estado de evolução microestrutural V, **Figura 2(c)**. Contudo para o segmento B, a sonda híbrida apresentou classificação de estado I, **Figura 2(b)**. Na cota deste segmento não é esperado esse resultado em função do perfil de temperatura dos tubos dos fornos de reforma, onde é característico em estados mais avançados de evolução microestrutural. Trabalhos anteriores com a técnica de microscopia de força magnética (MFM) mostraram que amostras com surto de temperatura em operação possuem resposta magnética nos contornos do carbeto na análise do centro de parede semelhante a encontrada nas amostras com estado de evolução microestrutural I [3]. Ao correlacionar os resultados adquiridos, associado à interpretação do perfil de temperatura à validação da metodologia de inspeção.



**Figura 2** – Resultados com a sonda híbrida: (a) Segmento A, (b) Segmento B e (c) Segmento C.

### Conclusões

Os resultados obtidos pela sonda híbrida associada à interpretação do perfil de temperatura característico dos tubos dos fornos de reforma foram eficazes na detecção da microestrutura característica do surto de temperatura.

### Agradecimentos

À Petrobras pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

### Referências

- [1] M.L. Nascimento, *Efeito do surto de temperatura na microestrutura dos aços HP-modificados durante operação em fornos de reforma a vapor*, Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2016).
- [2] M.P. Arenas et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **446**, 239 (2018).
- [3] I.A. Soares et al., in *An. do Congr. Anu. da ABM*, Editora Blucher, São Paulo (2019), p. 1821-27.

## Inspeção da corrosão em chapas grossas com técnica eletromagnética não destrutiva

Vitor Manoel de Araujo Silva<sup>1\*</sup>, Cesar Giron Camerini<sup>1</sup>, Lucas Braga Campos<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

\*vmsilva@metalmat.ufrj.br, estudante de doutorado

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem Av. Pedro Calmon, s/n - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, 21941-596

### Resumo

A detecção da perda de espessura por corrosão na face interna de equipamentos, a partir do lado externo, representa grande desafio para técnicas eletromagnéticas convencionais, especialmente em espessuras maiores que 3 mm. Recentes inovações propõem a detecção através da distorção da permeabilidade magnética gerada próximo à superfície de inspeção, causada pela imposição de campo magnético constante. Trazendo inovação frente à maioria dos estudos, este trabalho propõe a análise deste mecanismo de detecção, via simulação computacional, em chapas de 12,7 mm com corrosão pelo lado interno. Os resultados mostram que, mesmo nesta espessura, é possível notar variação da permeabilidade na superfície oposta ao defeito, a profundidades de 0,5 mm. Tal resultado traz viabilidade para inspeção pelo lado externo com sondas de correntes parasitas.

**Palavras-chave:** correntes parasitas, campo magnético constante, ensaios não destrutivos.

### Introdução

A detecção de danos na face interna de chapas, a partir do lado oposto, representa significativo desafio para técnicas eletromagnéticas não destrutivas, seja pelo método de fuga de campo magnético (MFL) ou correntes parasitas convencional (*eddy current*). Recentemente, inovações vêm propondo soluções para este tipo de inspeção, como SLOFEC (1) e P-MFL (2). Tais técnicas consistem em associar o método de correntes parasitas a um campo magnético constante gerado por um ímã permanente ou eletroímã. Nestes casos, o principal mecanismo de detecção trata-se da distorção da permeabilidade magnética, já que seus efeitos podem se refletir para além da vizinhança do defeito, permitindo a detecção por sondas de correntes parasitas (3). A maior parte dos trabalhos tratam destes mecanismos em espessuras de aço ao redor de 6,3 mm (4, 5). Para chapas espessas, em torno de 12,7 mm, não se encontram trabalhos com detecção de defeitos na face interna, a partir da face oposta. O objetivo deste trabalho é quantificar as distorções de permeabilidade e investigar a viabilidade da detecção pelo lado oposto em tal espessura.

### Materiais e métodos

Os experimentos foram realizados por simulação computacional, no software Comsol Multiphysics, A Figura 1 traz os materiais e equipamentos simulados. O modelo desenvolvido consiste em uma chapa de aço SAE 1020 com 12,7 mm de espessura e defeito inserido na face oposta à da inspeção, com seus detalhes conforme Figura 2.

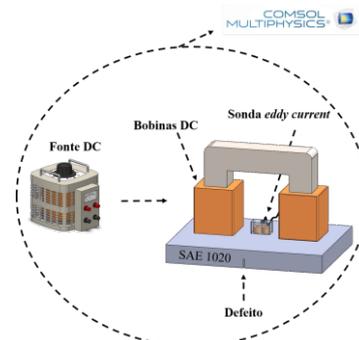


Figura 1 – Diagrama do arranjo simulado.

Além disso, foi modelado um eletroímã alimentado por corrente constante, para introdução do campo externo constante. Para obtenção de resultados da distorção da permeabilidade magnética, foram posicionadas diversas linhas acima do defeito, com diferentes profundidades ( $z$ ) na chapa, nomeadas Linhas de Interesse (L.I), como mostra a Figura 2.

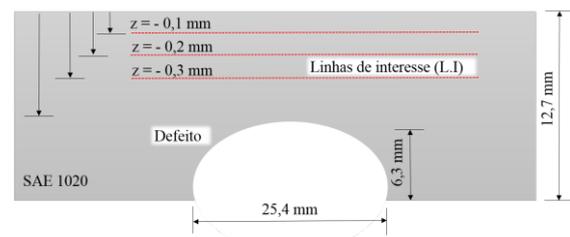
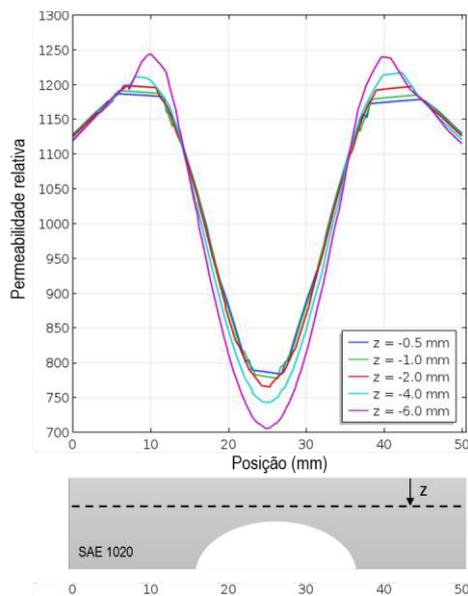


Figura 2 – Ilustração da seção transversal da chapa, do defeito e das linhas de interesse.

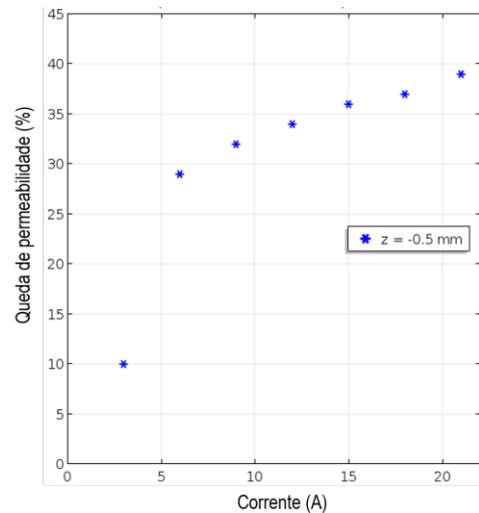
## Resultados e discussão

Na Figura 3, pode-se observar a permeabilidade magnética relativa em função da posição ao longo da linha de interesse. Cada linha do gráfico indica diferentes profundidades, vide legenda. Logo abaixo, nota-se, pela linha pontilhada, o exemplo de uma das profundidades ( $z$ ) na chapa. Observa-se que, nas posições distantes do defeito (0 e 50 mm), a permeabilidade relativa está em torno de 1100, que é o valor de permeabilidade do aço quando não há influência de campo magnético externo. Ao se aproximar do defeito, a permeabilidade sofre um ligeiro aumento e, logo em seguida, reduz de maneira significativa. Isto acontece seja para L.I profundas e próximas ao defeito ( $z = -6,0$  mm) ou para aquelas próximas à superfície ( $z = -0,5$  mm). Nesta última, a distorção da permeabilidade chega ao redor de 30%. Tal distorção é a que permite a localização de defeitos pela superfície oposta, quando da passagem de uma sonda sensível à permeabilidade, como é o caso das sondas de correntes parasitas (6).



**Figura 3** – Distorção da permeabilidade para diferentes profundidades.

Outro resultado a ser destacado é que a variação da permeabilidade é uma função do campo externo aplicado. Como o eletroímã é o que exerce este papel, é possível relacionar a queda de permeabilidade na região do defeito com a corrente elétrica imposta. Conforme observa-se na Figura 4, à medida que a corrente aumenta, a queda de permeabilidade em uma região superficial ( $z = -0,5$  mm) é mais intensa, e se estabiliza ao redor de 15 A, indicando ser esta uma faixa ótima para detecção de defeitos.



**Figura 4** – Variação da permeabilidade em função da corrente nas bobinas do eletroímã.

## Conclusões

A partir dos experimentos conduzidos, nota-se que a distorção da permeabilidade ocorre ao longo de toda a espessura remanescente onde o defeito se encontra, podendo atingir a superfície oposta. Para correntes de indução de 6A a queda na permeabilidade é de 30%, podendo atingir 40% para correntes mais intensas. Tais resultados abrem caminho para a construção de eletroímãs conforme o descrito neste trabalho, assim como sondas de correntes parasitas, que são, naturalmente, sensíveis à permeabilidade.

## Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPQ e Capes pelo financiamento da pesquisa.

## Referências

- [1] F. Foucher, *A Modelling Study of the SLOFEC Eddy Current System*, WCNDT (1995), p. 89.
- [2] Z. Deng et al., *Journal of Nondestructive Evaluation*, **7**, 36 (2017).
- [3] Y. Kang et al., *Sensors and Actuators A: Physical*, **247**, 24 (2018).
- [4] A. Sukhikh et al., *Atomic Energy*, **102**, 139 (2007).
- [5] S. Horai et al., *Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, **52**, 1231 (2016).
- [6] J. Hansen, *Insight*, **46**, 279 (2004).

## Modelagem de transdutores piezoelétricos para caracterização de amostras porosas por ensaio ultrassônico – Parte 2

Paulo Fernando Villafañe Garcia<sup>1\*</sup>, Priscila Duarte de Almeida<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>2</sup>

\*pfg@petrobras.com.br

<sup>1</sup>Laboratório de Mecânica de Rochas, CENPES-Petrobras, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

O objetivo maior deste trabalho é criar modelos otimizados de transdutores ultrassônicos de ondas longitudinais e cisalhantes para caracterização de propriedades acústicas de rochas. Nesta segunda parte do trabalho modelou-se, no mesmo simulador comercial do trabalho anterior, um sistema ultrassônico não otimizado, composto por um par de transdutores de ondas cisalhantes (emissor e receptor) e amostra cilíndrica de rocha arenítica, sistema este operando pelo método de transmissão. A resposta em frequência do modelo foi validado experimentalmente.

**Palavras-chave:** onda, poroelasticidade, elementos finitos, transdutor, ultrassom.

### Introdução

A teoria de propagação de ondas elásticas em meio sólido poroso isotrópico saturado com fluido foi criada por Maurice Anthony Biot em 1956 e divulgada em dois papers. No primeiro [1], ele desenvolve as equações governantes do movimento ondulatório a partir do acoplamento fluido-meio poroso e analisa a propagação de onda para baixas frequências. No segundo trabalho [2], ele analisa a propagação de onda em altas frequências assumindo que a força de fricção seja função da frequência de excitação.

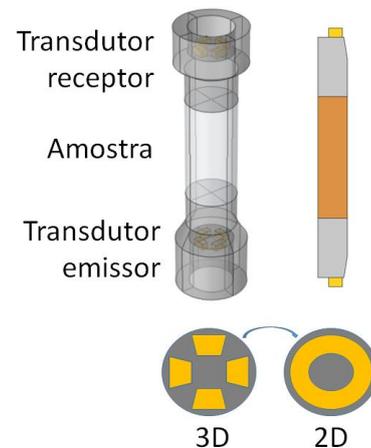
No entanto, as equações de Biot que regem os deslocamentos das partículas de um meio poroso, no domínio do tempo, demandam grande custo computacional. Ainda assim, alguns simuladores comerciais dão a opção de cálculos no domínio da frequência. Em particular, o simulador COMSOL dispõe da interface *Poroelastic Waves* onde é possível simular, por elementos finitos (FEM), a propagação de ondas elásticas em meio poroso utilizando a formulação de Biot a partir de uma entrada (sinal) impulsiva (tipo delta de Dirac). A resposta do sistema é dada no domínio da frequência.

Nesta segunda parte do trabalho, é apresentada uma comparação de amplitudes da resposta do modelo contendo transdutores de ondas cisalhantes (ondas-S) com o sinal experimental.

### Materiais e métodos

Utilizando o mesmo simulador do trabalho anterior [3], a primeira etapa da modelagem em FEM consistiu em modelar o transdutor real de ondas-S. Para isso, optou-se por simplificar o modelo 3D de

quatro piezoelétricos cruzados por um único anel piezoelétrico, reduzindo o modelo 3D para um modelo 2D axissimétrico, como ilustrado na Figura 1. Esta simplificação teve grande importância na redução do custo computacional das simulações.



**Figura 1** – Simplificação de modelo 3D para 2D axissimétrico (cima) com mudança no layout dos piezoelétricos (baixo).

As características da malha do modelo são as mesmas utilizadas no primeiro trabalho, ou seja, composta por elementos triangulares isoparamétricos quadráticos não-estruturados do tipo Serendipity, com tamanho característico máximo dos elementos  $L_h$  seguindo a relação [4]:

$$L_h = V_s / f_{max} / N \quad (1)$$

onde  $f_{max}$  é a frequência máxima de interesse (obtida experimentalmente),  $V_s$  é a velocidade de

propagação de onda-S e  $N$  é a quantidade de comprimentos de onda presentes em um elemento.

O sinal de entrada foi modelado por um pulso delta de Dirac  $\delta(t)$  que, no domínio da frequência, é simplesmente 1, visto que  $\mathcal{F}[\delta(t)] = 1$ .

A bancada experimental (vide Figura 2) continha o mesmo osciloscópio e gerador/receptor de pulso do trabalho anterior, no entanto foram utilizados transdutores embutidos em caps de prensa mecânica, com frequência de trabalho  $f_c = 200$  kHz.

O ensaio em laboratório foi realizado em amostra de arenito da formação Botucatu de dimensões 1,5"x3" e utilizado mel como acoplante nas faces dos transdutores.



Figura 2 – Bancada experimental (esquerda) e montagem com amostra de arenito (direita).

## Resultados e discussão

A primeira etapa da modelagem consistiu em analisar as respostas apenas do transdutor (conjunto piezoelétrico-cap) de modo que o espectro do deslocamento radial na face de contato do cap apresentasse frequência central a mais próxima possível de  $f_c$ . Isso foi possível realizando uma varredura de materiais piezoelétricos e tamanhos característicos de poros. A Tabela 1 apresenta os valores de  $\rho$ ,  $V_s$  e  $N$  assumidos em cada domínio do modelo completo.

Tabela 1 – Propriedades físicas e numéricas do modelo em FEM.

Domínio	Material	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$V_s$ [m/s]	$N$ (adim.)
Amostra	Arenito <sup>1</sup>	2720	2577	20
Cap	Aço <sup>2</sup>	7300	3545	20
Piezo.	AlN <sup>3</sup>	3300	-	Auto. <sup>4</sup>

<sup>1</sup>Formação Botucatu (prop. ensaios petrofísica e ultrassom)

<sup>2</sup>Aço inox 17-4 endurecido (prop. ensaio ultrassom)

<sup>3</sup>Nitreto de alumínio (biblioteca COMSOL)

<sup>4</sup>Malha automática do tipo *Extremely Fine* (COMSOL)

A Figura 3 mostra os espectros de amplitudes da função de transferência do sistema  $|TF|$

adimensionalizadas das respostas do modelo e do ensaio em laboratório. Observa-se boa representatividade do modelo, com frequência central clara e compatível com  $f_c$  do equipamento. No entanto, o espectro do modelo apresentou baixa largura de banda. Isto pode ser explicado pela ausência de amortecimento nos modelos dos piezoelétricos e dos caps.

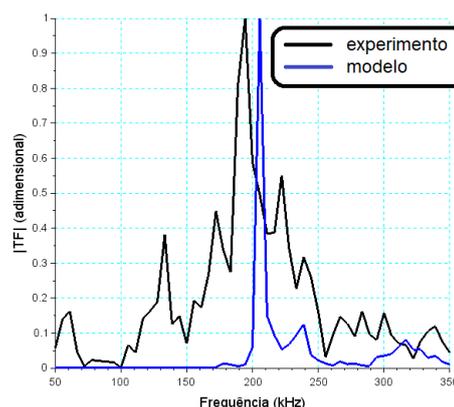


Figura 3 – Comparativo de espectros obtidos por simulação e experimentalmente com amostra de arenito.

## Conclusões

O modelo em FEM pôde ser validado experimentalmente no sentido de análise espectral, no entanto este possui grande margem para melhorias, como a inserção de amortecimentos nos domínios dos transdutores (piezoelétricos e caps). Vale lembrar que o modelo validado é uma simplificação do modelo original 3D, sendo necessária maior capacidade de processamento computacional para uma modelagem mais fina.

## Agradecimentos

O autor principal agradece a Petrobras e PEMM pelos recursos e oportunidade de pesquisa.

## Referências

- [1] M. A. Biot, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **28** (2), 168 (1956).
- [2] M. A. Biot, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **28** (2), 179 (1956).
- [3] P. F. V. Garcia 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. 98-99.
- [4] G. Cohen, S. Pernet, *Finite Element and Discontinuous Galerkin Methods for Transient Wave Equations*, Springer, Netherlands (2017).

## Otimização de parâmetro para aumento da sensibilidade de detecção com a técnica de correntes parasitas

Lucas Braga Campos<sup>1\*</sup>, Cesar Giron Camerini<sup>1</sup>, Vitor Manoel de Araujo Silva<sup>1</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

\*lucascampos@metalmat.ufrj.br

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Devido à possibilidade de surgimento de trincas de corrosão-fadiga na região das juntas soldadas de linhas de tubulação de aços cladeados, faz-se necessário um método de inspeção capaz de detectar tais defeitos. Uma sonda de correntes parasitas com configuração ortogonal operando em modo diferencial foi utilizada para avaliar a capacidade de detecção dos defeitos na região de raiz de juntas soldadas. Adicionalmente, foi desenvolvido um algoritmo para obtenção dos melhores parâmetros de operação do sensor. Em laboratório, realizou-se testes automatizados variando a velocidade de inspeção e o *lift-off*, simulando condições reais de operação para uma ferramenta. Os resultados obtidos demonstram a melhora na detecção após a otimização e a viabilidade de aplicação da técnica em uma ferramenta de inspeção.

**Palavras-chave:** otimização, correntes parasitas, trinca de fadiga, aços cladeados

### Introdução

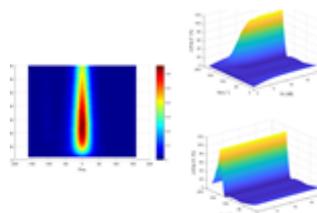
Dutos cladeados, por causa da sua configuração bimetalica, são utilizados na indústria *offshore* devido a sua combinação de resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade [1]. Estes estão submetidos a meio corrosivo e carregamentos cíclicos que podem provocar o surgimento de trincas de fadiga na região de junta soldada. [2-3]. Além disto, técnicas usuais utilizadas em PIG's instrumentados (*Pipeline Inspection Gauge*), como o MFL (*Magnetic Flux Leakage*), ultrassom e EMAT (*Electromagnetic Acoustic Transducer*) não são efetivos para a detecção de trinca de fadiga em juntas cladeadas [4-6]. Motivado pela dificuldade de detecção de tais defeitos, o trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um sistema de inspeção pela técnica de correntes parasitas através da otimização dos parâmetros de operação.

### Materiais e métodos

Foram fabricados corpos de provas de juntas soldadas utilizando chapas de material cladeado (aço carbono API 5L X65 + de Inconel 625) com entalhes de eletroerosão na raiz da solda, para simular os defeitos, com comprimento e abertura de 10,0 mm e 0,2 mm, respectivamente, e profundidades de 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm e 3,0 mm. Juntamente, foi projetada uma sonda de correntes parasitas formada por duas bobinas posicionadas ortogonalmente entre si operando em modo diferencial. A faixa de operação da sonda é entre 100 kHz e 600 kHz. O equipamento utilizado para

inspeção e aquisição de dados foi o Omniscan MX ECA da fabricante Olympus.

O equipamento utilizado permite a variação de cinco parâmetros de operação: frequência de excitação, voltagem de alimentação, ganho global, rotação do sinal e ganho vertical. Contudo não existe uma determinação exata destes, sendo os seus valores obtidos empiricamente através de recomendações feitas por normas. Destes parâmetros, o primeiro e os dois últimos representam maior dificuldade de determinação, visto que o ganho global representa apenas um *zoom* na imagem e a voltagem será a maior possível para maximizar a intensidade das correntes parasitas geradas. Sendo assim, foi desenvolvido um algoritmo para obtenção dos valores dos três parâmetros que maximizam a detecção. Este foi dividido primeiro na obtenção da melhor frequência e em seguida na combinação de rotação e ganho vertical que otimizassem a diferença entre o sinal da solda com defeito e da solda sem defeito. Os resultados gerados para análise são expressos em gráficos 2D e 3D, como esquematizado na Figura 1.



**Figura 1** – Ilustração dos resultados gerados para análise dos parâmetros de otimização

Um fato importante que deve ser mencionado é que a combinação de rotação e ganho vertical que

maximizam a detecção foram os mesmos para os defeitos de diferentes profundidades. Os valores dos parâmetros de operação obtidos empiricamente e pela otimização são apresentados na tabela 1.

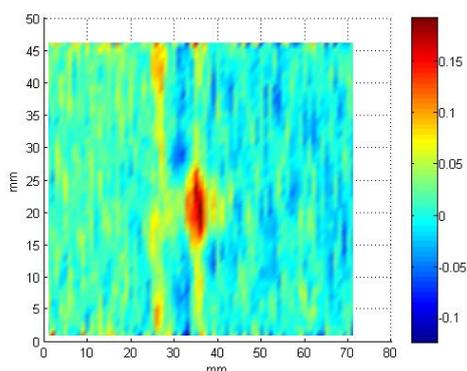
**Tabela 1** – Parâmetros de operação do sistema de correntes parasitas.

Método	Frequência [kHz]	Rotação [°]	G. Vertical [dB]
Empírico	400	313	15
Otimizado	230	155	14

### Resultados e discussão

Na Figura 2 pode ser observado o resultado da inspeção com os parâmetros obtidos empiricamente e na Figura 3 o resultado para a inspeção com os parâmetros otimizados. Analisando ambos os resultados, nota-se que o sinal do entalhe possui uma amplitude maior no segundo caso além de uma melhor relação sinal-ruído quando comparado com outras partes do corpo de prova.

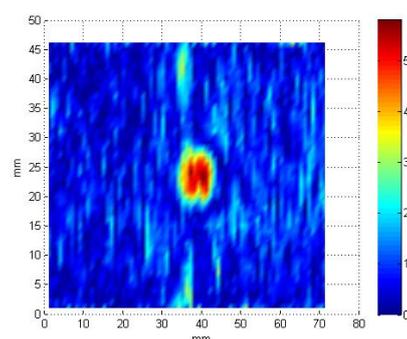
Em seguida, visando avaliar a capacidade de utilizar a técnica de correntes parasitas juntamente com o método de otimização em um equipamento tipo PIG para inspeção de dutos cladeados, foi realizada uma varredura com *lift-off* de 1,0mm e velocidade de 1,0m/s. O Resultado obtido é apresentado na Figura 4 onde é possível observar a detecção do defeito com comprimento igual ao real.



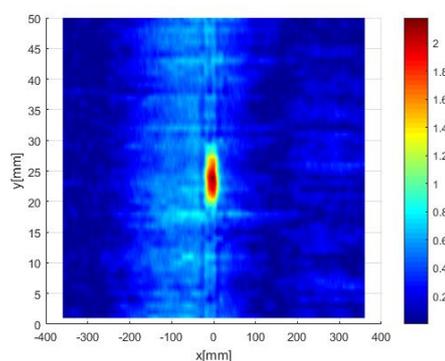
**Figura 2** – Mapa de inspeção com os parâmetros obtidos empiricamente.

### Conclusões

A partir da metodologia desenvolvida, foi possível obter de forma automatizada os parâmetros de operação da técnica de correntes parasitas.



**Figura 3** – Mapa de inspeção com os parâmetros otimizados.



**Figura 4** – Inspeção com velocidade de 1.0 m/s, *lift-off* de 1.0 mm e parâmetros otimizados

Juntamente, este resultado acarretou na melhora da detecção de defeitos na região de juntas soldadas de aços cladeados. Isto possibilita que esta combinação seja utilizada em ferramentas do tipo PIG, onde os mesmos trabalham em alta velocidade e com o sensor sem contato direto, para preservar sua integridade.

### Agradecimentos

Agradecimentos ao PEMM, LNDC, BUTTING e Petrobras pela cooperação no desenvolvimento do trabalho.

### Referências

- [1] Butting, Catálogo de tubos cladeados (2014). [https://www.butting.com/fileadmin/daten/redakteure/Download/PT/Prospekte\\_PT/BUTTING\\_Tubos\\_cladeados.pdf](https://www.butting.com/fileadmin/daten/redakteure/Download/PT/Prospekte_PT/BUTTING_Tubos_cladeados.pdf). (Acessado: 17 out. 2020).
- [2] L. Popoola et al., *Int. J. Ind. Chem.*, **4**, 35 (2013).
- [3] F. de Marco, *Propagação de trincas de fadiga em juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L grau X-65 para a utilização em risers rígidos*, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2002).
- [4] J. Cordell e H. Vanzant, *Pipeline Pigging Handbook*, 3 ed., Clarion Technical Publishers (2003).
- [5] Torsten Engström, *Ultrasonic Testing of INCONEL Alloy 600*, Dissertação de Mestrado. Royal Institute of technology, Estocolmo (2016)
- [6] N. Yusa et al., *Nucl. Eng. Des.*, **235**, 1469 (2005).



**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Superfícies e Filmes Finos**

## Estudo da redução da umidade do minério de ferro pela aplicação do tratamento por plasma de hexametildissiloxano

Maira Rievers Nogueira Alvares<sup>1,2\*</sup>, Felipe S. Alencastro<sup>1,2</sup>, Marisa B. de Mello Monte<sup>2</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

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

<sup>2</sup>*Laboratório de química de superfície, Coordenação de Processos Mineraiis – CETEM, 21941-908, Rio de Janeiro-RJ*

### Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo da redução da umidade do minério de ferro pelo tratamento por plasma de hexametildissiloxano (HMDSO). Experimentalmente, diferentes valores de potência foram testados assim como o tempo de exposição do plasma para o crescimento dos filmes hidrofóbicos na superfície das amostras. A hidrofobicidade do revestimento e as superfícies tratadas por plasma foram avaliadas por medidas de ângulo de contato e por microscopia de força atômica (AFM), respectivamente. Os tratamentos feitos com plasma de HMDSO apresentaram um comportamento hidrofóbico com ângulos de contato acima de 110°, confirmando essa técnica como potencialmente importante para tratamento da umidade do minério de ferro.

**Palavras-chave:** Minério de ferro, tratamento por plasma, diminuição da umidade, ângulo de contato, AFM.

### Introdução

O beneficiamento a úmido é um dos principais processos empregados pelas mineradoras para concentrar minério de ferro. A umidade presente no minério decorre desse beneficiamento e tende a aumentar muito além dos níveis de umidade natural do minério. Devido a isso, o concentrado possui uma umidade residual de, aproximadamente, 11% a 15% [1].

A Organização Marítima Internacional (IMO) estabeleceu o Limite de Umidade Transportável (TML) a fim de garantir a segurança nas operações. A umidade máxima estabelecida pela TML é de 10,45% [2]. O teor de umidade do minério de ferro é um parâmetro importante, tendo em vista que a umidade elevada torna o processo de comercialização dispendioso, pois caso o teor de umidade estiver acima do valor máximo permitido fica vedado o embarque, trazendo prejuízos. Uma técnica promissora para tratamento de superfícies com o intuito de deixar a superfície hidrofóbica sem alterar o volume do material é o tratamento por plasma.

O tratamento de superfícies com plasma de hexametildissiloxano (HMDSO) torna o material hidrofóbico por causa do revestimento com  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ , com teores elevados de metileno e de grupos metil, sendo esses radicais que conferem uma maior hidrofobicidade às superfícies dos minerais [3],[4]. Além disso, o HMDSO é relativamente barato, atóxico, inflamável, e está disponível comercialmente [5].

O objetivo desse trabalho consiste em investigar, a partir do recobrimento por plasma de HMDSO da superfície, a diminuição da umidade desses minérios de ferro, buscando uma solução para este problema.

### Materiais e métodos

Nesse trabalho foi utilizada uma amostra de minério de ferro proveniente do Quadrilátero Ferrífero-MG.

Alíquotas (<105  $\mu\text{m}$ ) foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). O tratamento de plasma foi realizado com plasma frio de HMDSO. As amostras foram tratadas em um reator de plasma capacitivo conectado a uma fonte de energia RF (13,56 MHz). As amostras foram limpas por pulverização catódica com plasma de argônio (pressão de 17 Pa, voltagem de auto polarização de -90 V, 30 minutos) antes do plasma HMDSO. O tratamento foi realizado a uma pressão de 17 Pa, combinando diferentes tensões de polarização (-90 e -60 V) e tempos de aplicação de plasma (20 e 30 minutos).

As técnicas de AFM (1M Plus, JPK Instruments) e de determinação de ângulo de contato (NRL A-100-00, Ramé-Hart) foram empregadas para avaliar o recobrimento e as modificações na superfície da hematita.

### Resultados e discussão

As análises químicas por FRX obtidas para o minério de ferro apresentam um teor de hematita de

94% e o teor da principal impureza (SiO<sub>2</sub>) foi de 3,8%. O teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontrado foi 0,26%.

As medidas de ângulo de contato (figura 1) revelaram um ângulo estático em 0° para as amostras não tratadas. Como a hematita é um mineral polar, esse comportamento era esperado. As amostras tratadas com HMDSO apresentaram um comportamento hidrofóbico. A observação da variação do ângulo de contato com o tempo de análise mostra que os valores diminuem ligeiramente com o tempo, atingindo uma condição estável após aproximadamente 600 s. Os resultados do ângulo de contato foram semelhantes para todas as amostras tratadas, indicando que 20 minutos de deposição é tempo suficiente para a formação de uma camada hidrofóbica na superfície.

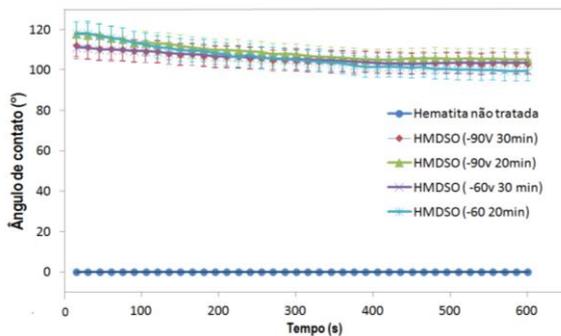


Figura 1 - Perfil do ângulo de contato do minério de ferro não tratado e do minério de ferro tratado com HMDSO.

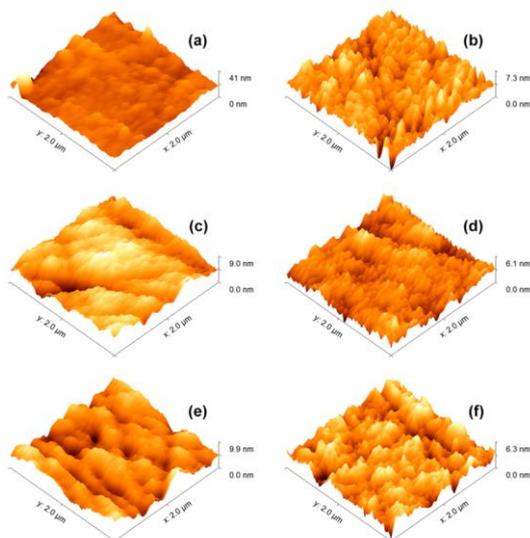


Figura 2 - Imagens de AFM (a) sem tratamento com plasma, (b) Limpeza com plasma de Argônio, (c) tratado por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min), (d) tratado por plasma de HMDSO (-60 V por 30 min), (e) tratado por plasma de HMDSO (-90 V por 20 min), e (f) tratado por plasma de HMDSO (-90 V por 30 min).

A rugosidade foi medida no AFM, a superfície antes do tratamento com plasma apresentou rugosidade de 5,9 nm. Depois do tratamento com plasma de argônio, a rugosidade diminuiu para 1,3 nm. Um fino revestimento granular foi depositado nas amostras durante o tratamento com plasma de HMDSO, para todas as condições testadas. Não houve variações estatisticamente significativas na rugosidade da superfície entre as amostras tratadas com HMDSO, a rugosidade média foi de 2,0 nm. Figura 2 mostra as imagens topográficas de AFM para a amostra não tratada, tratada com argônio e tratada com HMDSO.

**Conclusões**

Os resultados mostraram que o plasma de HMDSO depositado, formou um revestimento contínuo nas superfícies das amostras para todos os tempos de tratamento e tensões de polarização testadas.

Os resultados obtidos por ângulo de contato mostraram que todas as amostras tratadas com HMDSO apresentaram um comportamento hidrofóbico ( $\theta > 110^\circ$ ).

De forma geral, os resultados mostram que a técnica estudada tem potencial para ser utilizada em usinas concentradoras de minério de ferro como forma de diminuir a quantidade de umidade residual, a fim de tornar as condições de transporte mais seguras e reduzir custos de armazenamento e transporte.

**Agradecimentos**

Agradecemos ao CETEM pela infraestrutura e amostras e ao CNPq pelo apoio financeiro.

**Referências**

- [1] V. F. de Oliveira e M. C. Bagatini, J. Mater. Res. Technol., **8**, 578 (2019).
- [2] IMO: International Maritime Organization, International Maritime Solid Bulk Cargoes Code, (2016).
- [3] A. T. Carvalho et al., Biotecnol. Ciência e Desenvol., **28**, 22 (2002).
- [4] M. D. F. Albuquerque et al., Thin Solid Films, **564**, 73 (2014).
- [5] A. J. Choudhury et al., Vacuum, **84**, 1327 (2010).

## Caracterização química de marfim vegetal por meio de Imagens Raman e Análise de Componentes Principais

Yuri Ferreira da Silva<sup>1\*</sup>, Renata Nunes Oliveira<sup>2</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

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

<sup>2</sup>Laboratório de Sistemas Particulados, DEQ-UFRRJ, Km 7, BR 475, 23890-000, Seropédica, RJ

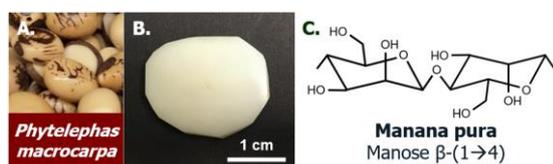
### Resumo

A consciência sobre os prejuízos ambientais provocados pelos polímeros sintéticos tem restaurado o interesse por alternativas naturais, tais como o endosperma das sementes de marfim vegetal. De acordo com análises baseadas em extrações químicas, este material é constituído principalmente por manana pura e celulose. No entanto, estes métodos podem ser agressivos, alterando o estado original dos constituintes. Neste contexto, amostras de marfim vegetal foram caracterizadas não destrutivamente por Imagens Raman e análise de componentes principais (PCA). Os espectros de Raman indicaram que, além de manana, celulose e extrativos; o endosperma apresenta xilana como constituinte. Além disso, a PCA permitiu distinguir entre o endosperma e uma cavidade, na qual são acumulados extrativos e cujas bordas apresentam maior concentração de hemiceluloses.

**Palavras-chave:** marfim vegetal, manana, xilana, imagens Raman, análise de componentes principais.

### Introdução

Anteriormente à Segunda Guerra Mundial e à expansão do consumo de polímeros sintéticos, o marfim vegetal era um recurso significativo em países sul-americanos tais como Equador, Colômbia e Brasil [1]. Este material (Figura 1), obtido do endosperma das sementes de palmeiras do gênero *Phytelephas*, era exportado como matéria-prima para a fabricação de botões. Contudo, os impactos econômicos da guerra afetaram negativamente suas exportações, as quais não foram reestabelecidas devido à popularização dos plásticos [1,2]. Atualmente, a consciência sobre os problemas ambientais causados pelos polímeros sintéticos tem recuperado o interesse por este material natural, investigado em virtude de suas notáveis propriedades mecânicas e apelo sustentável [3,4].



**Figura 1** – Marfim vegetal com remoção parcial da casca (a). Disco de marfim vegetal com superfície polida (b). Unidade repetitiva de manana pura (c).

De acordo com resultados de caracterização química por via úmida, o marfim vegetal é constituído essencialmente por manana pura, um polissacarídeo baseado em manose com baixo grau de substituição, associada com celulose em menor

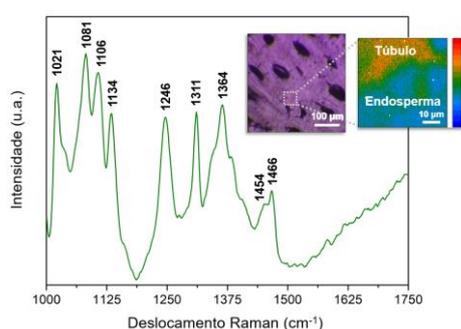
quantidade [5–7]. No entanto, estes métodos baseados em extrações químicas podem ser agressivos, resultando em informações alteradas sobre os constituintes do material no estado nativo [7]. Diante disso, neste trabalho, amostras de marfim vegetal foram caracterizadas por imagens químicas de espectroscopia Raman, de forma a identificar seus constituintes de forma não destrutiva e visualizar sua distribuição espacial. Além disso, os espectros foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA), que consiste em uma mudança de base a fim de descrever os dados em função de eixos não correlacionados denominados componentes principais (PCs). Estes eixos correspondem às direções de maior variância do conjunto de dados e sua análise permite evidenciar contribuições de constituintes isolados e distingui-las de sinais de fluorescência, frequentes na análise de amostras vegetais [8,9].

### Materiais e métodos

Discos de marfim vegetal com superfícies polidas foram analisados em um espectrômetro Raman Witec Alpha 300 usando um laser de 785 nm e uma lente objetiva de 10 x com abertura numérica de 0,30. Imagens químicas com matrizes de 100 por 100 pontos foram obtidas em uma região de 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ , com tempo de integração de 0,51 s. O pré-processamento e análise dos dados por PCA foram realizados por meio dos softwares *Witec Project 2.10* e *RStudio*, usando o pacote *hyperSpec* [10].

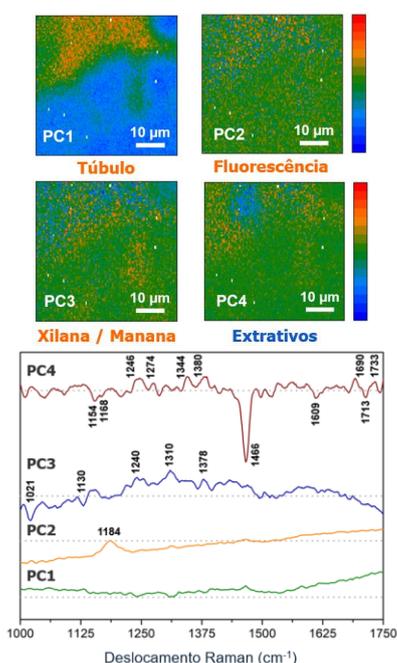
## Resultados e discussão

O espectro de Raman médio do marfim vegetal (Figura 2) apresentou picos correspondentes a hemiceluloses do tipo xilana (1021, 1081, 1106, 1134, 1246, 1311 e 1364  $\text{cm}^{-1}$ ), celulose (1454  $\text{cm}^{-1}$ ) e lipídeos (1466  $\text{cm}^{-1}$ ) [11–13]. Além disso, contribuições sobrepostas de unidades de  $\beta$ -manose (1081, 1106 e 1134  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\beta$ -glicose (1106  $\text{cm}^{-1}$ ) foram identificadas [14], indicando a associação entre manana, xilana e celulose no endosperma, além de extrativos de natureza lipídica.



**Figura 2** – Espectro Raman médio correspondente à região analisada. Inserções: imagem de microscopia óptica (esquerda) e Imagem Raman de intensidade média (direita).

Os resultados da PCA referentes às quatro primeiras componentes principais encontram-se na Figura 3.



**Figura 3** – Mapas de intensidade média de scores para as quatro primeiras componentes principais (acima). Loadings em função do deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) (inferior).

O endosperma das sementes apresenta uma estrutura micro porosa (Figura 2) [3], que também é evidenciada no mapa de scores da PC1, onde uma cavidade é destacada na cor laranja. Por sua vez, PC2 indicou o acúmulo de substâncias fluorescentes nestas cavidades, incluindo compostos aromáticos (1184  $\text{cm}^{-1}$ ) [15]. Além disso, PC3 evidenciou uma maior concentração de hemiceluloses na região de fronteira entre o endosperma e a cavidade, enquanto PC4 destacou um acúmulo de extrativos em seu interior, tais como substâncias lipídicas (1466  $\text{cm}^{-1}$ ), ceras (1154, 1168  $\text{cm}^{-1}$ ) e compostos polares (1690, 1733  $\text{cm}^{-1}$ ) [16,17].

## Conclusões

A caracterização química do marfim vegetal por espectroscopia Raman indicou a presença de xilana no endosperma em adição à manana, celulose e extrativos lipídicos. Além disso, os resultados de PCA dos espectros de Raman evidenciaram uma maior concentração de hemiceluloses nas bordas das cavidades do endosperma, enquanto depósitos de extrativos com comportamento fluorescente foram observados no interior destas estruturas.

## Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] A. S. Barfod, *Principes*, **33**, 181 (1989).
- [2] G. Brokamp et al., *Ann. Appl. Biol.*, **164**, 257 (2014).
- [3] W. Yang et al., *Sci. Rep.*, **5**, 1 (2015).
- [4] Y. Ferreira da Silva et al., *Plasma Process. Polym.*, **17**, 2000035 (2020).
- [5] T. E. Timell, *Can. J. Chem.*, **35**, 333 (1957).
- [6] L. R. S. Moreira e E. X. F. Filho, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **79**, 165 (2008).
- [7] H. D. Chanzy et al., *Planta*, **161**, 320 (1984).
- [8] B. Prats-Mateu et al., *Plant Methods*, **14**, 1 (2018).
- [9] A. Lähdetie et al., *Holzforschung*, **67**, 531 (2013).
- [10] C. Beleites e V. Sergo, *hyperSpec: a package to handle hyperspectral data sets in R* (2020). <https://github.com/cbeleites/hyperSpec>. (Acessado: 8 nov. 2020).
- [11] M. Kačuráková et al., *Food Hydrocoll.*, **13**, 35 (1999).
- [12] K. Schenzel e S. Fischer, *Cellulose*, **8**, 49 (2001).
- [13] K. Czamara et al., *J. Raman Spectrosc.*, **46**, 4 (2015).
- [14] P. H. Arboleda e G. R. Loppnow, *Anal. Chem.*, **72**, 2093 (2000).
- [15] K. L. Larsen e S. Barsberg, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8009 (2010).
- [16] C. Farber et al., *ACS Omega*, **4**, 3700 (2019).
- [17] B. P. Mateu et al., *Front. Chem.*, **4**, 1 (2016).

## Ultra-alta coercividade em filmes de Sm-Co

Tainara Coutinho de Carvalho<sup>1\*</sup>, Vitoria Maria Tupinamba Souza Barthem<sup>2</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

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

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

### Resumo

Filmes finos, com estequiometria  $\text{SmCo}_{(6\pm\delta)}$ , onde,  $\delta=1$ , foram depositados por *magnetron sputtering* em substrato de Si (1 0 0). A microestrutura e as propriedades magnéticas foram investigadas. O valor de coercividade,  $H_C$ , em torno de 4.5 T, é cerca de quatro vezes maior que os resultados apresentados previamente na literatura. A difração de raios X (DRX), a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), e a análise magnética apontam que as melhorias significativas nas propriedades magnéticas podem estar relacionadas a presença da fase metaestável  $\text{SmCo}_7$ . Adicionalmente, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) revela a presença de poros na camada de Sm-Co, que podem estar atuando como "*pinning*", impedindo a propagação de domínios reversos.

**Palavras-chave:** Ligas de Sm-Co, Ímãs permanentes,  $\text{SmCo}_7$

### Introdução

Nos últimos anos, o mercado de ímãs vem sendo impulsionado por um aumento da demanda da indústria, sobretudo, no setor automobilístico [1]. Neste setor, algumas aplicações exigem o uso de ímãs capazes de manter as propriedades magnéticas mesmo em temperaturas de trabalho mais elevadas. Nestes casos, os ímãs Sm-Co, com temperaturas de ordem superiores à 600°C, se mostram como uma importante alternativa a ser considerada.

Dentre as ligas de Sm-Co, o  $\text{SmCo}_7$  se apresenta como uma fase de composição e propriedades magnéticas intermediárias às fases  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_5$ . Com percentual atômico de Sm de 12.5%, o  $\text{SmCo}_7$ , possui campo de anisotropia ( $H_A$ ) em torno de 15 T [2], temperatura de Curie igual a 800°C [2] e coeficiente da coercividade térmica em torno de 0.11%/K [2].

Ainda que apresente importantes valores de propriedades magnéticas, o  $\text{SmCo}_7$  é uma liga metaestável. Normalmente, o  $\text{SmCo}_7$ , se decompõe em uma mistura de fase de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_5$ , levando a perdas consideráveis nos valores de propriedades magnéticas, sobretudo, no valor de coercividade.

Para evitar as perdas de propriedades decorrentes da decomposição, esforços tem sido realizado para estabilizar a fase de  $\text{SmCo}_7$ . A abordagem mais conhecida consiste na adição de elementos de liga como, por exemplo, Mo e Ta que desfavorecem a decomposição [3].

Tendo em vista o contexto discutido acima, o objetivo deste trabalho é depositar filmes com estequiometria nominal de  $\text{SmCo}_7$  em *buffer* de Ta, de modo que a fase  $\text{SmCo}_7$  seja estabilizada a partir do processo de difusão durante o tratamento térmico das camadas de Ta adjacentes.

### Materiais e métodos

Os filmes de Sm-Co foram depositados, por *magnetron sputtering*, em substrato de Si (1 0 0) com camada *buffer* de Ta. As espessuras das camadas *buffer* de Ta foram: 100 nm na Amostra A, 220 nm na Amostra B e 50 nm na Amostra C. Para prevenir a oxidação, foi adicionada uma camada *capping* de Ta (15 nm).

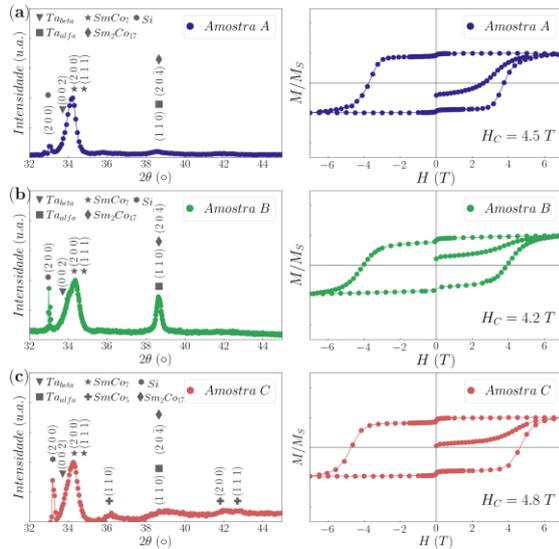
A obtenção da estequiometria desejada, no depósito dos filmes de Sm-Co (50 nm), foi realizado a partir de um processo de codeposição, mantendo a razão entre as taxas de depósitos de Sm e de Co em 1.9.

Os depósitos das camadas foram feitos à temperatura ambiente com pressão de base  $10^{-7}$  mTorr, pressão de trabalho de 5 mTorr e fluxo de argônio de 38 sccm. Os filmes foram, posteriormente, submetidos a tratamento térmico a 550°C, na Amostra C, e 600°C, nas Amostras A e B, por 30 min.

### Resultados e discussão

A análise de DRX da Amostra C sugere a presença das fases cristalinas  $\text{SmCo}_7$ ,  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Nas amostras A e B, os resultados de DRX indicam a presença das fases cristalinas de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_7$ .

A quadratura das curvas de histerese obtidas sugere que os filmes apresentam alta remanência e alta coercividade. Em concordância com as análises de DRX, as medidas de  $M \times H$  apontam para a presença da fase magneto dura  $\text{SmCo}_7$ , nas amostras A e B, e da mistura das fases magneto duras de  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{SmCo}_7$ , na amostra C, com valores de coercividade de 4.5 T na Amostra A, 4.2 T na Amostra B e 4.8 T na Amostra C.



**Figura 1** – DRX e  $M \times H$ , medido a temperatura ambiente e com  $H$  paralelo ao plano, na: (a) Amostra A; (b) Amostra B e (c) Amostra C.

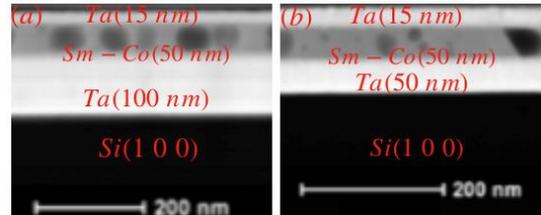
Os dados de EDS em conjunto com as demais análises, sugerem que na Amostra A a fase de  $\text{SmCo}_7$  é majoritária (~ 95%) e está associada a um pequeno percentual de fase  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (~5%). Na Amostra C os dados de EDS indicam a presença de uma mistura de fases contendo, aproximadamente, 50% de  $\text{SmCo}_7$ , 40% de  $\text{SmCo}_5$  e 10% de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

Nas imagens de STEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão com Varredura), da Figura 2, é possível verificar ainda a presença de poros nas camadas de Sm-Co. O surgimento de tais poros parece estar associado aos depósitos de Sm-Co em *buffer* de Ta com temperatura de tratamento térmico, igual ou superior, a 550°C.

De acordo com a literatura, nesta faixa de temperatura, a fase de  $\text{Ta}_\beta$  transforma-se em  $\text{Ta}_\alpha$  [4]. Em filmes finos, esta transformação de fases pode ocasionar um movimento de retração da camada de Ta [4].

Assim, neste trabalho, considera-se a hipótese de que a transformação do Ta atue, concomitantemente, no favorecimento da difusão de

Ta para a camada de Sm-Co, e na criação dos poros, a partir de um movimento de retração. Neste caso, os poros podem atuar na permanência do estado de magnetização, dificultando a propagação de domínios reversos e contribuindo assim para obtenção de altos valores de coercividade.



**Figura 2** – STEM das (a) Amostra A e (b) Amostra C.

**Conclusões**

As propriedades magnéticas obtidas superam em cerca de quatro vezes os valores relatados na literatura, para condições semelhantes de depósitos. Neste caso, os valores de coercividade obtidos podem chegar a 4.8 T.

A melhoria na coercividade parece estar relacionada a dois fatores. O primeiro deles é a formação da fase  $\text{SmCo}_7$ , com alto valor de campo de anisotropia que propicia a obtenção de altos valores de campos coercivos. O segundo fator, é o surgimento de poros que podem dificultar a propagação de domínios reversos. Assim, os poros, em concomitância com o surgimento da fase  $\text{SmCo}_7$ , contribuem positivamente para os valores de coercividade obtidos. Neste caso, trabalha-se com a hipótese de que os poros sejam consequência da transformação de fase que ocorre na camada *buffer* de Ta.

**Agradecimentos**

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

**Referências**

[1] J. M. D. Coey, Engineering, **6**, 119 (2020).  
 [2] Sam Shiqiang Liu, in *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, 1 ed., Springer, Boston, MA, (2006)  
 [3] C. C. HSIEH et al., Journal of Applied Physics. 107, 09A738 (2010).  
 [4] L. A. CLEVENGER et al., Journal of Applied Physics. **72**, 4918 (1992).

## Recobrimentos à base de HMDSO em tecidos e sua potencial aplicação na produção de máscaras de proteção em tempos de pandemia

Aline Vaz Pimentel<sup>1\*</sup>, Soraya Nassar Sakalem<sup>1</sup>, Renata Antoun Simão<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

Neste trabalho, amostras de tecido de origem natural foram tratadas com plasma de HMDSO e também de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>. Os tratamentos conferiram novas características às superfícies, apresentando potencial aplicação na produção de máscaras de proteção contra o novo coronavírus.

**Palavras-chave:** HMDSO, CO<sub>2</sub>, coronavírus, hidrofobicidade.

### Introdução

A crise mundial ocasionada pelo novo coronavírus levou toda a sociedade a viver em um novo normal, quando o uso de máscaras de proteção passou a integrar o cotidiano do brasileiro. As máscaras mais seguras utilizadas atualmente são descartáveis e não devem ser utilizadas por um longo período [1], devido à sua saturação, gerando um grande volume de lixo. Diante desse cenário, verificou-se a necessidade de desenvolver um material que possa ser utilizado na confecção de máscaras seguras contra o vírus. Para a população seria interessante que, além de atender os requisitos de qualidade e proteção estipuladas pelos órgãos regulatórios, as máscaras tenham um valor acessível e sejam reutilizáveis, minimizando, assim, os danos ao meio ambiente.

### Materiais e métodos

As amostras de tecidos de algodão foram separadas em 2 (dois) grupos, e cada grupo foi submetido a um tratamento diferente. Ambos foram inicialmente tratados com plasma de Argônio para limpeza e ativação da superfície. A segunda etapa do tratamento foi realizada no intuito de promover a modificação superficial dos tecidos [2]. Um grupo foi tratado somente com o plasma de HMDSO; enquanto que o outro foi tratado com HMDSO combinado com o CO<sub>2</sub>. Os parâmetros utilizados encontram-se na **Tabela 1**. Vale ressaltar que o reator utilizado no tratamento das amostras foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Superfícies (LES), PEMM – COPPE– UFRJ (**Figura 1**) e que a técnica de tratamento utilizada foi a deposição química em fase vapor assistida por plasma (PACVD).

**Tabela 1** – Parâmetros de tratamento.

Amostra: Algodão		
Primeiro gás precursor	Argônio	
Tempo de tratamento(minutos)	10	
Tensão de autopolarização (V)	-90	
Segundo gás precursor	HMDSO	HMDSO + CO <sub>2</sub>
Tempo de tratamento(minutos)	40	40
Tensão de autopolarização (V)	-90	-90

Após os tratamentos, imagens de AFM e MEV foram obtidas para avaliar a morfologia dos filmes depositados. Além disso, os tecidos foram avaliados quanto à hidrofobicidade através de um goniômetro.



**Figura 1** – Reator PACVD desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Superfícies,PEMM – COPPE-UFRJ

### Resultados e discussão

As amostras tratadas com plasma de HMDSO, bem como as amostras tratadas com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, apresentaram comportamento hidrofóbico, com ângulos de contato com a água superiores a 120°. A **Tabela 2** apresenta imagens da gota e os valores médios dos ângulos de contato

observados. Esses resultados indicam que houve modificação superficial.

Tabela 2 – Ângulos de contato com a água.

Amostra: Algodão	
HMDSO	HMDSO combinado com CO <sub>2</sub>
 123,66° ± 0,27	 139,94° ± 2,29

Os resultados do ângulo de contato indicaram que a presença de CO<sub>2</sub> no plasma originou um filme com maior grau de hidrofobicidade. Foi avaliada, inclusive, a evolução da gota durante um intervalo de tempo e verificou-se que não houve variação considerável, como indica a Figura 2. Ambos os filmes apresentaram estabilidade e homogeneidade.

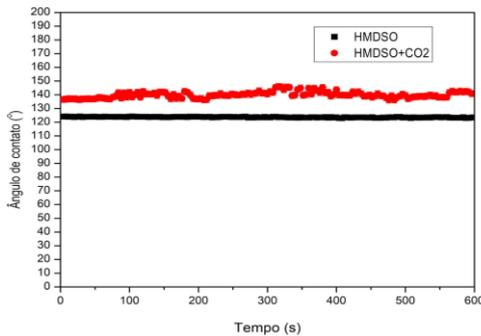


Figura 2 – Ângulo de contato com a água no decorrer de 10 minutos.

As imagens obtidas através do MEV (Figura 3) e da AFM (Figuras 4 e 5) indicaram que houve formação de grânulos, independentemente do gás precursor utilizado.

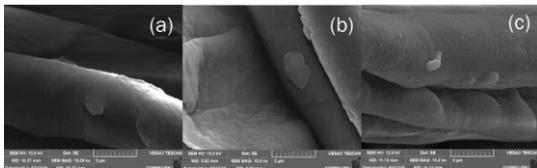


Figura 3 – Imagens de MEV com aumento de 10000X (a) sem tratamento (b) HMDSO (c) HMDSO+CO<sub>2</sub>.

As imagens de topografia sugeriram que ambos os filmes contêm partículas em torno de 200nm. As imagens de contraste de fase indicaram que o filme de HMDSO apresentou grânulos macios com pontos rígidos dispersos sobre eles. Já o filme de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentou um misto de partículas rígidas e macias.

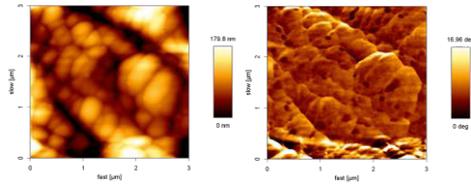


Figura 4 – Imagens de AFM do algodão tratado com HMDSO (Topografia à esquerda e contraste de fases à direita)

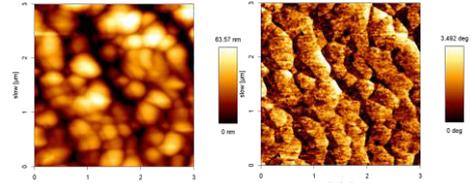


Figura 5 – Imagens de AFM do algodão tratado com HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (Topografia à esquerda e contraste de fases à direita).

Conclusões

Os filmes tornaram os tecidos hidrofóbicos, permitindo que eles atuem como uma barreira para as gotículas excretadas pelo organismo humano. Além disso, apresentaram-se homogêneos e estáveis. Essas características fazem com que ambos os recobrimentos possuam potencial aplicação na fabricação de máscaras de proteção contra o novo coronavírus. Contudo, o tratamento combinado com CO<sub>2</sub> demonstrou ser o melhor custo e benefício, uma vez que este recobrimento apresentou maior hidrofobicidade e a mistura de reagentes precursores barateia o custo do processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao núcleo de Microscopia da COPPE pelas imagens de MEV e ao PIBIC e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências

[1] ANVISA, Agência Nac. Vigilância Sanitária – Anvisa, 1 (2020).  
 [2] M. D. F. Albuquerque et al., Thin Solid Films, 564, 73 (2014).

## Análise da superfície de grafeno por meio de simulações de Microscopia de Força Atômica

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

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

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

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

### Resumo

Com o surgimento da Microscopia de Força Atômica (AFM) o estudo das propriedades tribológicas na escala atômica ganhou força, tanto por meio de experimentos, aproveitando a versatilidade apresentada pelo microscópio, como por meio de estudos teóricos, como é o caso do presente trabalho. Foram realizadas simulações do processo de varredura do microscópio no modo de força lateral, em uma superfície de grafeno, sob diferentes condições, fazendo uso do modelo de Tomlinson. Foi possível observar os dois modos de interação entre a ponta do microscópio e a amostra descritos na literatura: *stick-and-slip* e termolubricidade. Por fim, a energia potencial da superfície do grafeno foi calculada, por meio da igualdade de Jarzynski, estando em concordância com os valores teóricos esperados.

**Palavras-chave:** AFM, modelo de Tomlinson, termolubricidade, Jarzynski, grafeno.

### Introdução

O AFM foi um dos responsáveis por impulsionar as pesquisas na área de caracterização de superfícies na escala atômica, na década de 80. Ele opera medindo a força de interação entre a amostra e uma ponta atômica fina, podendo ser utilizado em uma variedade de sistemas, com diferentes modos de funcionamento. Esse trabalho abordará o modo de força lateral (*Friction Force Microscopy* - FFM), muito usado no estudo das propriedades tribológicas de diversas superfícies [1].

Com o crescente interesse no campo da nanotribologia, tornou-se necessário uma melhor compreensão dos fenômenos de atrito na escala atômica, partindo tanto de uma abordagem experimental [2] como teórica [3]. Entre os métodos utilizados, está o modelo de Tomlinson, que traduz o processo de varredura do FFM em um sistema massa-mola. Nos resultados apresentados, verificou-se a presença de um movimento descontínuo denominado "*stick-and-slip*", em que a ponta do microscópio salta entre posições de mínimo de energia. Em contraste a esse movimento, [4] descreveu o regime de termolubricidade, onde, em determinadas condições, é verificado que o atrito varia de forma linear com a velocidade de varredura.

Esse trabalho consiste em uma série de simulações computacionais usando o modelo de Tomlinson [5], em associação com a igualdade de Jarzynski (Eq.1), um resultado da mecânica estatística que associa a diferença de energia livre entre dois

estados  $\Delta F = Fb - Fa$  com a média dos trabalhos  $\langle W \rangle$  realizados para ir de um estado ao outro [6].

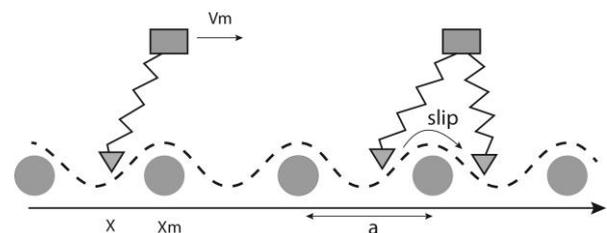
$$\frac{-\Delta F}{e^{K_B T}} = e^{\frac{-\langle W \rangle}{K_B T}} \quad (1)$$

### Metodologia

Primeiramente, parte-se de uma abordagem simplificada que faz uso do modelo de Tomlinson (Figura 1) para descrever a movimentação da ponta através da superfície, modelando-a como um elemento elástico que interage com a superfície por meio de um potencial periódico. Matematicamente, esse movimento pode ser expresso pela equação de Langevin (Eq.2).

$$m\ddot{x} = C(x_m - x) - \frac{dU(x)}{dx} - \gamma\dot{x} + \sqrt{2\gamma K_B T} \frac{1}{dt} \quad (2)$$

onde:  $C$  = constante de mola do AFM,  $x_m$  = posição do cantilever,  $x$  = posição da ponta,  $\gamma$  = constante de dissipação de energia,  $dt$  = passo temporal da simulação e  $U(x)$  é o potencial associado a superfície do grafeno [5], material estudado no presente trabalho.



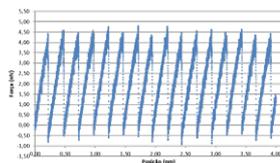
**Figura 1** – Descrição esquemática do modelo de Tomlinson e do movimento de "stick-and-slip"

Como descrito por [4], para que a igualdade de Jarzynski seja válida para o sistema em questão, é necessário que seja observada a presença do regime de termolubricidade. Para isso, foram realizados testes em diferentes faixas de temperatura (580 K - 220 K), velocidades de varredura ( $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  m/s) e com duas barreiras de potencial para o grafeno (0,5 eV e 0,05 eV).

Por fim, a igualdade de Jarzynski foi aplicada nos casos em que a termolubricidade foi verificada. Os valores de potencial encontrados com o uso da equação foram comparados com valores teóricos encontrados na literatura.

**Resultados e discussão**

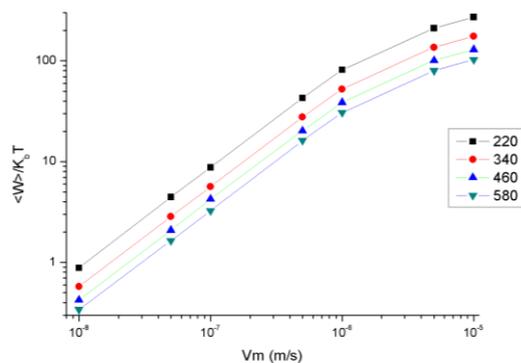
Os primeiros resultados mostraram a presença do movimento de stick-and-slip durante a varredura da superfície de grafeno (Figura 2).



**Figura 2** – Força de atrito ao longo de uma varredura de 4 nm, com T = 300 K e velocidade de varredura =  $10^{-8}$

As imagens obtidas na simulação foram comparadas com outros trabalhos presentes na literatura, mostrando-se de acordo com os resultados obtidos por outros autores, indicando a funcionalidade do modelo desenvolvido.

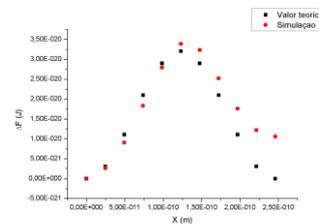
No que diz respeito ao regime de termolubricidade, este foi encontrado somente nas condições em que  $U_0 = 0,05$  eV. Para esse caso, a média dos trabalhos realizados, para cada combinação de parâmetros simulados, é mostrado na Figura 3.



**Figura 3** – Média do trabalho realizado em  $10^4$  testes, normalizado por  $K_B T$ , em várias faixas de temperatura e diferentes velocidades de varredura.

Conforme os critérios adotados por [4], podemos observar que para certas combinações de parâmetros (menores velocidades de varredura e maiores temperaturas) os valores de  $\langle W \rangle / K_B T$  apresentam comportamento linear em relação à velocidade de varredura. Nesses casos, concluiu-se que é possível a utilizar a equação de Jarzynski para a determinação do potencial da superfície

A figura 4 mostra, para uma distância entre dois mínimos adjacentes, os valores de energia potencial da superfície calculados por meio da igualdade de Jarzynski em comparação aos valores de referência para o grafeno.



**Figura 4** – Comparação entre a energia calculada pela igualdade de Jarzynski e o valor de referência

Percebe-se que os valores são compatíveis, indicando a viabilidade de utilizar a metodologia descrita para mapear o potencial de uma superfície a partir da força lateral medida pelo AFM.

**Conclusões**

Foi verificado que o modelo construído foi eficaz em representar a movimentação da ponta sobre a superfície de grafeno durante a varredura de AFM no modo de força lateral, mostrando resultados consistentes com os apresentados na literatura. Ademais, foi observada a ocorrência do movimento “stick-and-slip” e do regime de termolubricidade e foi mostrado que a igualdade de Jarzynski é válida para descrever o potencial de uma superfície no último caso. Esses resultados apontam para a possível utilização do modelo no mapeamento de superfícies em escala atômica usando o AFM.

**Agradecimentos**

A autora gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro.

**Referências**

- [1] F. Ptak et al, Sci. Rep. **9**, 10 (2019).
- [2] C. M. Almeida et al., Sci. Rep. **6**, 31569 (2016).
- [3] U. D. Schwarz et al., ACS Nano. **10**, 38 (2016).
- [4] F. Pellegrini et al., Phys. Rev. B **99**, 075428 (2019).
- [5] H. Holscher et al., Phys. Rev. B, **57**, 4 (1997).
- [6] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett., **78**: 2690 (1997).



**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Materiais Poliméricos**

## Síntese de materiais a partir do cardanol: perspectivas e desafios

Maximiliano de Freitas Martins<sup>1\*</sup>, Carla Michele Frota da Silva<sup>2</sup>, Thiago Muza Aversa<sup>3</sup>,  
Elizabeth Fernandes Lucas<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, Av. Horácio de Macedo, 2030, CT, Bloco F, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório Integrado de Macromoléculas e Colóides, LIMC-IMA-UFRJ, Rua Moniz Aragão, 360, Bloco 8G-CT2, 21941-594, Rio de Janeiro, RJ

<sup>3</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, campus Duque de Caxias, IFRJ-CDUC, Av. República do Paraguai, 120, 25050-100, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Um dos problemas enfrentados pela indústria do petróleo diz respeito à formação de sólidos ao longo das linhas de produção, tornando imperativo o emprego de aditivos químicos de modo a inibir a ocorrência deste fenômeno. Derivados alquilbenzênicos, como o cardanol, apresentam eficiência comprovada na estabilização de asfaltenos, entretanto, seu derivado, o policardanol obtido via poliadição, exibe um comportamento variado, atuando como inibidor de agregação ou como agente floculante de asfaltenos, exigindo estudos mais aprofundados acerca de sua estrutura e dos produtos de reação obtidos. A síntese de materiais a partir do cardanol envelhecido dificulta a obtenção de polímeros de estrutura linear necessários para a aplicação em solução, portanto, parte deste estudo requer sua purificação, apesar das dificuldades apresentadas pela técnica de destilação a pressão reduzida.

**Palavras-chave:** asfaltenos de petróleo, cardanol, deposição de sólidos asfálticos, inibidores de agregação, policardanol.

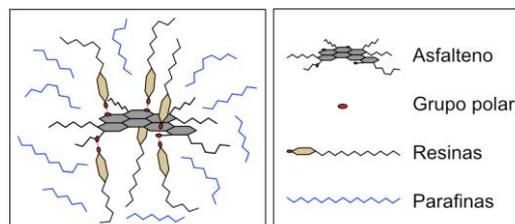
### Introdução

A deposição de sólidos asfálticos configura-se como um dos problemas mais graves enfrentados pela indústria do petróleo. Tal fenômeno compromete a maioria das etapas de extração do óleo, havendo ocorrências desde o reservatório até os processos avançados de refino [1,2]. Além disso, os asfaltenos são capazes de atuar como estabilizadores de emulsões do tipo água em óleo (A/O) desencadeando processos de corrosão, aumento de viscosidade e elevação nos custos de transporte e de separação de água do óleo [3,4], agravando ainda mais o problema. Atualmente uma das técnicas utilizadas para o controle dos depósitos trata do emprego de aditivos químicos (dispersantes e/ou inibidores químicos), apresentando-se como uma alternativa viável e de baixo custo [5,6], estimulando o interesse no desenvolvimento de novos materiais com maior eficiência e menos onerosos para a indústria.

### Revisão

Caracterizados como a fração mais pesada e polar do petróleo, os asfaltenos são constituídos de núcleos poliaromáticos contendo cadeias cíclicas e alifáticas laterais, exibindo também heteroátomos (O, N, S) e traços de alguns metais (Fe, N, V) em sua estrutura, sendo estas complexas, variadas e de

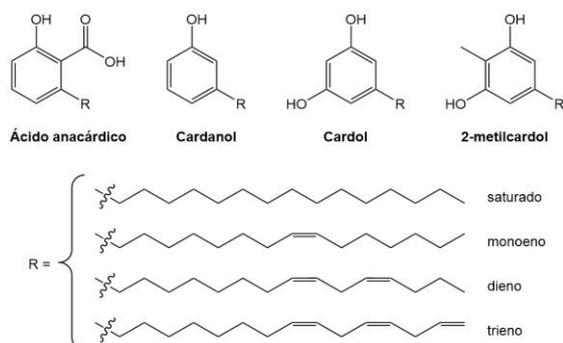
difícil determinação [5,7]. A característica dos asfaltenos (massa molar relativamente elevada, presença de grupos funcionais e variedade estrutural) contribui para sua desestabilização a partir de variações termodinâmicas (concentração de agentes precipitantes, pressão, temperatura) nas condições de poço, influenciando diretamente na formação dos agregados sólidos [1,8]. Uma das teorias admitida para o mecanismo de estabilização de asfaltenos descreve a atuação das resinas presentes no óleo (moléculas constituídas por aromáticos, heteroátomos polares e grupos parafínicos não polares), que adsorvem sua porção polar nas regiões periféricas dos asfaltenos enquanto as longas cadeias alifáticas interagem com o restante do óleo, criando um efeito estérico que previne a aglomeração das partículas asfálticas [2,7,9]. A Figura 1 exibe um esquema de estabilização de asfaltenos segundo a teoria descrita.



**Figura 1** – Esquema de estabilização de asfaltenos pelas resinas (elaborado pelo autor).

Dentre os aditivos químicos utilizados pela indústria no mecanismo de estabilização dos asfaltenos, estão os derivados alquilbenzênicos, como o ácido 4-*n*-dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e alquilfenóis como 4-*n*-nonilfenol e 4-*n*-dodecilfenol [5,10–12], compostos que apresentam comportamento semelhante ao das resinas, ou seja, exibem em sua estrutura (i) um grupo polar capaz de ser adsorvido na superfície do asfalto e (ii) um grupo alquila de cadeia longa que possibilita a interação com o restante do óleo [13]. Inserido nesta classe de substâncias está o cardanol, composto fenólico de origem natural e de ação comprovada na estabilização de asfaltenos [14,15].

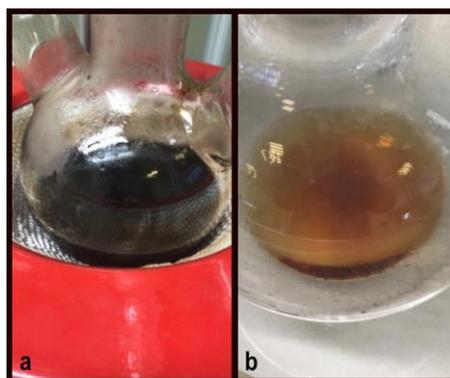
O cardanol é um óleo viscoso e inflamável obtido a partir do líquido da casca da castanha do caju (LCC), subproduto da exploração comercial da árvore do cajueiro. De acordo com a Figura 2, o LCC é constituído principalmente de compostos fenólicos contendo uma cadeia alifática meta-substituída apresentando extensão semelhante de átomos de carbono em sua estrutura e variados graus de saturação. Além do cardanol, estão contidos no óleo o ácido anacárdico, o cardol e o 2-metilcardol, ocorrendo variações percentuais em sua constituição, a depender da metodologia empregada para sua obtenção [14–16].



**Figura 2** – Variação estrutural dos compostos presentes no LCC [19].

Devido às características mencionadas, o cardanol possibilita diferentes tipos de funcionalização em sua estrutura, incluindo reações de polimerização via mecanismo de adição e de condensação, geralmente resultando em materiais de baixa massa molar [14,20–22]. O LCC natural, obtido por métodos aplicados em ausência de temperatura (prensagem à frio ou extração por solventes) apresenta alto teor de ácidos anacárdicos. Já o emprego de tratamento térmico-mecânico das castanhas *in natura* (temperaturas em torno de 180 °C) provoca reações

de descarboxilação do ácido, convertendo-o quase completamente em cardanol, originando o chamado LCC técnico. O aquecimento também é responsável por desencadear reações de polimerização nas insaturações dos compostos, causando o envelhecimento do óleo [16,23,24]. O produto da destilação do LCC natural entrega o cardanol com altas taxas de conversão, sendo esta realizada em um sistema com pressão reduzida e temperaturas na faixa entre 210 °C e 280 °C. Ao término do processo separa-se um líquido amarelo (de aspecto variando do opaco ao translúcido) que tende a escurecer durante a armazenagem devido ao processo de envelhecimento [19]. Um segundo processo de destilação possibilita separar o cardanol das substâncias decorrentes de seu envelhecimento, restaurando seu aspecto natural [16,25]. A Figura 3 exibe o aspecto do cardanol envelhecido e após o processo de redestilação.



**Figura 3** – Aspecto do (a) cardanol envelhecido e do (b) cardanol após o processo de redestilação (elaborado pelo autor).

O desempenho apresentado pelo cardanol fomentou a utilização do policardanol em estudos envolvendo os asfaltenos. Nos últimos anos, diferentes trabalhos apresentaram resultados divergentes sobre a efetividade do aditivo, ora atuando como inibidor de agregação, ora como floculante de asfaltenos. Este comportamento foi justificado em decorrência de uma possível desordem estrutural e variação de massa molar dos materiais obtidos [17,21,26]. Todavia, nenhum dos estudos apresentou uma análise minuciosa referente às características estruturais dos materiais obtido e distribuição de tamanhos de cadeias.

Considerando a complexidade inerente à composição de substâncias de origem natural, o envelhecimento do óleo torna ainda mais complexa a tarefa de caracterização dos produtos de síntese do cardanol. Além disso, seu envelhecimento pode

dificultar de maneira expressiva o processo de obtenção de materiais poliméricos que apresentem estrutura linear ou ramificada a partir deste composto, característica necessária para sua aplicação em solução. Dependendo do tempo de armazenamento, a ocorrência de polimerização prévia nas insaturações das moléculas pode resultar na formação de polímeros reticulados durante o curso da síntese conforme demonstrado pela Figura 4.



**Figura 2** – Síntese do policardanol utilizando-se 2% em massa de iniciador a partir do (a) cardanol envelhecido e a partir do (b) cardanol redestilado.

Uma alternativa para contornar o problema seria a purificação do cardanol, contudo, o processo de destilação conduzido à pressão reduzida apresenta enorme dificuldade, sendo necessária a meticulosa vedação do sistema, e um controle preciso da pressão e da temperatura do sistema, exigindo diversas tentativas até se obter êxito no procedimento. Além do fato de que o aquecimento constante do óleo durante o procedimento provoca aceleração do processo de envelhecimento o que pode resultar na diminuição do rendimento de cardanol purificado.

### Conclusões

A literatura carece de estudos sobre a composição exata dos produtos de polimerização do cardanol, bem como da distribuição de massa molar e teor de material não reagido. O entendimento de tais parâmetros possibilitaria uma melhor compreensão acerca do comportamento dos materiais frente ao mecanismo de estabilização dos asfaltenos, no entanto, tal compreensão exige um extenso trabalho de caracterização dos materiais obtidos.

Apesar das dificuldades encontradas ao se trabalhar com produtos de origem natural e de baixa estabilidade química como o cardanol, os resultados

desejados podem ser alcançados mediante sua purificação através de um segundo processo de destilação do composto, permitindo maior controle durante a síntese do policardanol, além de viabilizar o trabalho de caracterização dos materiais obtidos.

### Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

### Referências

- [1] S. Alimohammadi et al., *Fuel*, **252**, 753 (2019).
- [2] J. C. Pereira et al., *Energy and Fuels*, **21**, 1317 (2007).
- [3] S. O. Honse et al., *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**, 2204 (2012).
- [4] F. X. Feitosa et al., *Fuel*, **245**, 21 (2019).
- [5] M. Alhreez e D. Wen, *Fuel*, **234**, 538 (2018).
- [6] K. Gharbi et al., *J. Pet. Sci. Eng.*, **158**, 351 (2017).
- [7] S. Afra et al., *Fuel*, **220**, 481 (2018).
- [8] P. C. S. Zorzenão et al., *J. Pet. Sci. Eng.*, **160**, 1 (2018).
- [9] C. P. P. Mazzeo et al., *Energy and Fuels*, **32**, 1087 (2018).
- [10] L. B. D. S. Balestrin et al., *Energy and Fuels*, **33**, 4748 (2019).
- [11] L. C. Rocha Junior et al., *J. Pet. Sci. Eng.*, **51**, 26 (2006).
- [12] E. F. Ghouloum et al., *J. Pet. Sci. Eng.*, **175**, 495 (2019).
- [13] H. Laux et al., *Fuel Process. Technol.*, **67**, 79 (2000).
- [14] L. F. B. Moreira et al., *Polímeros*, **8**, 46 (1998).
- [15] C. A. Guerrero-Martin et al., *Soc. Pet. Eng. - SPE Trinidad Tobago Sect. Energy Resour. Conf. 2018*, (2018).
- [16] V. S. Balachandran et al., *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 427 (2013).
- [17] T. Loureiro et al., *J. Polym. Environ.*, **26**, 555 (2017).
- [18] R. N. Patel et al., *Bioresour. Technol.*, **97**, 847 (2006).
- [19] C. Voirin et al., *Polym. Chem.*, **5**, 3142 (2014).
- [20] R. M. M. Dip et al., *Energy and Fuels*, **31**, 9275 (2017).
- [21] S. R. Ferreira et al., *Energy and Fuels*, **29**, 7213 (2015).
- [22] A. F. Lima et al., *Energy and Fuels*, **24**, 2369 (2010).
- [23] K. de P. Costa et al., *Fuel*, **235**, 1010 (2019).
- [24] S. E. Mazetto et al., *Quim. Nova*, **32**, 732 (2009).
- [25] G. Vasapollo et al., *Molecules*, **16**, 6871 (2011).
- [26] L. F. B. Moreira et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 29 (1999).

## Influência da Configuração de Envelhecimento Acelerado nas Previsões de Vida de uma Barreira de Pressão em Linhas Flexíveis

Josefa Nágila Cabral de Souza<sup>1\*</sup>, Marysilvia Ferreira da Costa<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

A barreira de pressão é uma das camadas que compõem as linhas flexíveis que interligam a produção marítima de petróleo. Sua função é evitar a migração dos fluidos transportados para camadas mais externas. Os processos de envelhecimento acelerado realizados em laboratório fornecem estimativas sobre a vida útil dos polímeros que compõem as barreiras. Entretanto, para que essas estimativas representem bem os processos ocorridos em campo, a configuração do ensaio deve ser semelhante à praticada na realidade. Neste trabalho, é proposta uma metodologia alternativa modificada para envelhecer amostras de PVDF expondo apenas uma de suas faces ao fluido de envelhecimento, em oposição à configuração onde as amostras são envelhecidas por imersão completa. Pretende-se avaliar as duas metodologias e caracterizar o gradiente de propriedades gerado na espessura.

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

### Introdução

O Brasil é pioneiro no desenvolvimento de tecnologia para exploração de petróleo *offshore*. Isso se deve a uma necessidade própria, já que maioria absoluta das reservas do país estão localizadas no mar, a elevadas profundidades. Para minimizar os riscos inerentes a essa atividade, o setor vive uma busca constante por aprimoramento tecnológico para garantir operações mais seguras, eficiência dos processos, e obtenção de produtos competitivos.

Diante desse cenário, os polímeros, devido à sua versatilidade, vêm ganhando espaço em aplicações estruturais no setor de O&G. Para garantir que o polímero selecionado desempenhará as funções designadas de forma adequada e pelo tempo projetado torna-se imprescindível que todos os seus aspectos sejam minuciosamente bem avaliados.

### Revisão

Linhas flexíveis são tubulações que interligam a produção submarina de petróleo, o poço no leito marinho à unidade de produção na superfície. A estrutura física de uma linha flexível é composta por várias camadas produzidas por materiais metálicos e poliméricos combinados para fornecer as propriedades necessárias à resistência aos esforços impostos pelo meio no qual atuará [1], Figura 1. Qualquer falha que porventura venha a ocorrer nessas linhas pode acarretar prejuízos financeiros e ambientais incalculáveis e irreparáveis.



Figura 1: Estrutura de uma linha flexível [2].

A barreira de pressão das linhas flexíveis é composta por uma camada polimérica e tem por função assegurar o confinamento dos fluidos e gases transportados, evitando que eles migrem para camadas mais externas, ela confere estanqueidade ao duto. Alguns poucos polímeros são empregados na fabricação dessa camada.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico fluorado e semicristalino. A combinação entre boas propriedades mecânicas – tenacidade, flexibilidade – e inércia química – resistência à maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos a temperatura ambiente –, assim como estabilidade térmica – temperatura de operação até 130°C – apresentadas por esse polímero [3] o tornam um excelente material para a composição da barreira de pressão nas linhas flexíveis.

Sua estrutura cristalina apresenta polimorfismo, sendo  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\alpha$  as três conformações mais bem documentadas na literatura. As duas primeiras

formam estruturas polares e por isso apresentam propriedades ferro-, piro- e piezoelétricas. Podem ser obtidas a partir da conformação  $\alpha$ , que é apolar, pelo estiramento mecânico sob temperatura elevada, presença de campo elétrico [3]. A conformação  $\alpha$ , por sua vez, é a estrutura de mais fácil obtenção, pois se forma a partir do resfriamento direto da massa fundida. Conseqüentemente é a de menor custo e é também a conformação mais termodinamicamente estável. Assim, essa conformação é a de maior interesse para a composição da barreira de pressão onde alta pressão, acima de 34,5 MPa, e altas temperaturas, em torno de 130°C, estão envolvidas [4].

O processo de degradação ou envelhecimento do PVDF no decorrer de sua aplicação, pode ocorrer por duas vias, química e física. Esses processos terão efeitos diversos sobre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, sobre o comportamento mecânico do polímero.

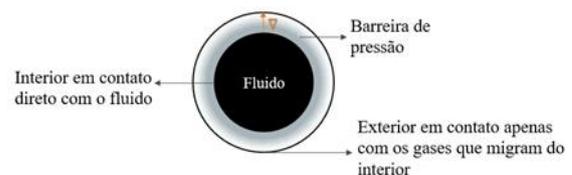
O envelhecimento químico envolve a quebra e rearranjo de ligações químicas primárias da cadeia polimérica principal. Pode acontecer devido a fatores químicos, térmicos e mecânicos, e ocorre ao longo do tempo de uso, até impossibilitar o material de exercer a função para o qual foi projetado. Como consequência, há mudanças na estrutura química, morfológica, e, em algumas situações, redução da massa molar e reticulação entre as cadeias. Essas mudanças geralmente implicam na alteração das propriedades físico-mecânicas do polímero [5].

O envelhecimento físico, por outro lado, não implica em quebra das moléculas. Ele está relacionado às mudanças conformacionais sofridas pelas cadeias que buscam atingir um estado termodinâmico mais estável. Esse processo pode levar a relaxações e transições entre conformações cristalinas [6,7]. Outro efeito gerado pelo envelhecimento físico é o de cristalização secundária, que provoca um aumento nas restrições conformacionais na região amorfa devido ao aumento da cristalinidade [8,9]. Essas mudanças afetam permeabilidade, módulo de elasticidade e provocam aumento na rigidez do polímero. O envelhecimento físico é o mais comum nas barreiras de pressão constituídas por PVDF, podendo interferir drasticamente no desempenho dessa camada.

Em busca de fornecer uma estimativa para o tempo de vida útil das linhas flexíveis muitos trabalhos que abordam o comportamento do PVDF utilizado como barreira de pressão envelhecido artificialmente vêm sendo sistematicamente desenvolvidos [10–12]. Por

ocorrer de forma mais rápida, o processo de envelhecimento acelerado acarreta economia de tempo quando comparado com a degradação natural e, de forma geral, os resultados obtidos possibilitam predições com grande acerto do comportamento e tempo de vida útil do material analisado sob um conjunto de variáveis bem definidas. Nos trabalhos citados uma diversidade de parâmetros foi empregada, tais como, o tipo de fluido de envelhecimento, temperatura, tempo de exposição, etc., mas a configuração de exposição empregada permaneceu a mesma, imersão completa das amostras, de modo que todas as suas superfícies ficassem em contato com o meio de envelhecimento.

Porém, em situações reais apenas uma das faces da barreira de pressão é submetida ao contato com o material transportado pelas linhas, Figura 2. Então não necessariamente a configuração dos ensaios realizados nos trabalhos citados consegue fornecer uma boa representação dos fenômenos que ocorrem nas condições reais.



**Figura 2:** Configuração de exposição real da barreira de pressão durante o transporte dos fluidos.

A exposição assimétrica da barreira de pressão em relação aos fluidos transportados foi investigada para o caso da poliamida 11 [13], e sugerida como um dos fatores que justificariam as situações onde o material não segue efetivamente o modelo de decaimento da CIV (viscosidade inerente corrigida) em função do tempo de exposição, critério estabelecido pela norma API 17TR2 e a atualmente empregado pelas indústrias para a previsão da vida útil das barreiras de PA11 [14]. Na comparação entre amostras que tiveram apenas uma de suas faces envelhecidas com amostras obtidas diretamente do uso no campo, segundo o autor, houveram muitas similaridades, o que indica que essa configuração de envelhecimento é representativa do fenômeno real e que os resultados da literatura podem ser muito conservadores em relação ao processo real para o caso da PA11.

Oliveira e colaboradores [11], embora tenham envelhecido suas amostras por meio de imersão completa, utilizaram a técnica de microindentação instrumentada para avaliar a existência de um gradiente de propriedades em função da espessura

das amostras de PVDF, e se ele poderia servir como um indicativo da degradação partindo da superfície do polímero. Os resultados dos testes indicaram que com o aumento do tempo de envelhecimento, para a mesma carga máxima aplicada, a profundidade atingida pela indentação foi maior, o que sugere a perda de rigidez do polímero. As propriedades mecânicas avaliadas pelo autor, módulo e dureza, também apresentaram diminuição em função da carga máxima e do tempo de envelhecimento. Ou seja, o maior tempo de permanência do polímero em contato com o fluido acentuou o gradiente de propriedades ao longo da espessura das amostras.

### Conclusões

Como o processo de penetração do fluido na amostra é difusional, é esperado que a superfície que está diretamente em contato com o fluido seja a mais afetada por ele, assim, com o aumento da profundidade avaliada, o efeito do envelhecimento deverá ser menor devido ao gradiente de penetração [11].

Tendo em vista as considerações feitas ao longo deste trabalho, a configuração de envelhecimento empregada pela grande maioria dos trabalhos que praticam envelhecimento acelerado, embora seja mais simples, mais rápida e amplamente difundida, não é fiel à configuração de uso real, pois em campo, apenas uma das faces da barreira de pressão entra em contato com os fluidos transportados, então a configuração dos ensaios realizados nos trabalhos citados pode não ser a que melhor representa os fenômenos que ocorrem em condições reais. Realizar ensaios expondo apenas uma das faces ao meio de envelhecimento pode trazer informações complementares relevantes.

Amostras envelhecidas por imersão completa apresentarão difusão por todas as suas superfícies, sofrendo de forma homogênea os efeitos do envelhecimento, diferente da exposição da barreira de pressão que passará pelo processo de difusão apenas na sua superfície interna levando-a a apresentar um gradiente de propriedades ao longo de sua espessura.

Estudos devem ser conduzidos em busca de comparar os resultados de amostras envelhecidas por imersão completa – configuração tradicional – e amostras com apenas uma das superfícies em contato com o meio de envelhecimento – semelhante a exposição da barreira em campo – na tentativa de identificar qual configuração descreve

mais precisa os fenômenos que ocorrem no processo natural.

### Agradecimentos

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

### Referências

- [1] Q. Bai et al., *Advances in Pipes and Pipelines: Flexible Pipes*, 1st ed., Scrivener Publishing, Hoboken (2017).
- [2] X. Li et al., *Mar. Struct. Des. Constr. Saf.*, **63**, 289 (2019).
- [3] S. Ebnesajjad, *Introduction to Fluoropolymers: Materials, Technology and Applications*, 1st ed., William Andrew Publishing, Chaddds Ford (2013).
- [4] API, *API 17TR1 - Evaluation Standard for Internal Pressure Sheath Polymers for High Temperature Flexible Pipes*, (2003).
- [5] S. V Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros*, 2a ed., Artliber Editora, São Paulo (2006).
- [6] R. Minguez et al., *Eur. J. Phys.*, **40**, 1 (2019).
- [7] G. M. Wallner et al., *Polym. Test.*, **27**, 392 (2008).
- [8] D. Yang et al., *J. Memb. Sci.*, **409–410**, 302 (2012).
- [9] M. Neidhöfer et al., *Polymer (Guildf.)*, **45**, 1679 (2004).
- [10] D. A. Laurentino et al., in *Proc. ASME 2014 33rd Int. Conf. Ocean. Offshore Arct. Eng. OMAE2014*, San Francisco (2014), p. 1–9.
- [11] G. L. de Oliveira et al., in *Proc. ASME 2015 34rd Int. Conf. Ocean. Offshore Arct. Eng. - OMAE 2015*, St. John's (2015), p. 1–4.
- [12] C. Taravel-Condât e T. Epsztein, in *Proc. ASME 2012 31rd Int. Conf. Ocean. Offshore Arct. Eng. - OMAE 2012*, Rio de Janeiro (2012), p. 1–9.
- [13] A. P. A. da C. P. Gomes, *Avaliação do Gradiente de Propriedades Mecânicas e Químicas de Poliamidas 11 Envelhecidas*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2020).
- [14] API, *API 17TR2 - The Ageing of PA11 in Flexible Pipes*, (2003).

## Avaliação de uma poliamida usada em tubos flexíveis envelhecida em água desoxigenada

Danyelle Rodrigues da Costa<sup>1\*</sup>, Leilane Cirilo<sup>1</sup>, Geovanio Oliveira<sup>1</sup>, Marysilvia Ferreira da Costa<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

Poliamidas são polímeros de alto desempenho e fácil processabilidade que apresenta excelentes propriedades térmicas e mecânicas como resistência à fadiga e à fluência. Neste trabalho, uma poliamida 12 utilizada na fabricação de barreiras de pressão de linhas flexíveis para exploração de petróleo, é estudada. O polímero foi submetido a um envelhecimento acelerado a 120°C em água desoxigenada e pH 8,7. As amostras foram recuperadas em tempos de envelhecimento distintos e analisadas térmica e mecanicamente ao longo de sua seção transversal a fim de investigar alterações devido aos efeitos de difusão.

**Palavras-chave:** Poliamida 12, envelhecimento, CIV, indentação instrumentada

### Introdução

A poliamida 12 (PA12) é tradicionalmente usada na fabricação de barreiras de pressão de linhas flexíveis que interligam os poços de petróleo *offshore* às unidades flutuantes. Alguns trabalhos indicam que a PA12, quando comparada a outros polímeros utilizados com a mesma finalidade, possui propriedades superiores, como maior resistência mecânica e menor permeabilidade ao gás [1,2]. Quando em contato com a água, a poliamida pode sofrer hidrólise que, por sua vez, pode levar a mudanças morfológicas que geram um aumento do grau de cristalinidade devido ao rearranjo de pequenos segmentos moleculares na matriz polimérica. Outros eventos podem promover mudanças estruturais nas poliamidas, como recozimento por aquecimento e perda de aditivos [3–5].

Neste trabalho a seção transversal de amostras de PA12 envelhecida em água foi avaliada por técnicas de análise térmica (TGA e DSC) e indentação instrumentada (IIT), verificando o efeito do envelhecimento na superfície externa e no núcleo do material.

### Materiais e métodos

Foram utilizadas fitas extrudadas de PA12, cortadas em amostras de 15 x 15 x 6 mm. O envelhecimento foi realizado em água desoxigenada com pH 8,7 e níveis de oxigênio <40 ppb a 120°C em atmosfera inerte. A recuperação dos corpos de prova foi realizada após 7, 18, 45 e 65 dias de envelhecimento. A viscosidade inerente corrigida (CIV) foi obtida em um viscosímetro Rheotek RPV-1.

As curvas DSC foram obtidas em um DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH), sob atmosfera de nitrogênio e cerca de 5 mg de amostra. Foram aplicados dois ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de -50 °C a 225°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas TGA foram obtidas em um TG 209 F3 Tarsus (Netzsch), com cerca de 10 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C. Na indentação instrumentada usou-se um micro-indentador MHT-Z-AE-0000 da CSM Instruments.

### Resultados e discussão

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar a quantidade de extraíveis nas regiões da borda e no núcleo da seção transversal da amostra. A Figura 1 mostra que a quantidade de extraíveis diminui com o tempo de envelhecimento. As amostras não envelhecidas de PA12 apresentaram 11% (wt.) de extraíveis, enquanto as envelhecidas por 65 dias apresentaram 3,8% (wt., núcleo) e 3,5% (wt., borda). A perda de aditivos, incluindo plastificantes, leva a um aumento da rigidez do material.

A Figura 2 mostra os valores CIV e o grau de cristalinidade em função do tempo de envelhecimento. Nota-se uma queda significativa do CIV assim que o primeiro tempo de envelhecimento é alcançado. A taxa de decaimento do CIV diminui com a progressão do tempo de envelhecimento. A amostra envelhecida por 65 dias apresenta uma diminuição de 46,3% no valor do CIV quando comparada ao material não envelhecido. Esta queda é atribuída à hidrólise, mecanismo típico de degradação de poliamidas que causa cisão das cadeias [3,6,7]. A diminuição do tamanho de cadeia,

associada à temperatura do envelhecimento, faz com que as cadeias possam se rearranjar, influenciando diretamente o grau de cristalinidade, resultando em um aumento desta propriedade com a progressão do tempo de envelhecimento. Além disso, o aumento da cristalinidade observado durante o envelhecimento do material altera as propriedades mecânicas como, o módulo de elasticidade instrumentado e a dureza, como pode ser observado na Figura 3.

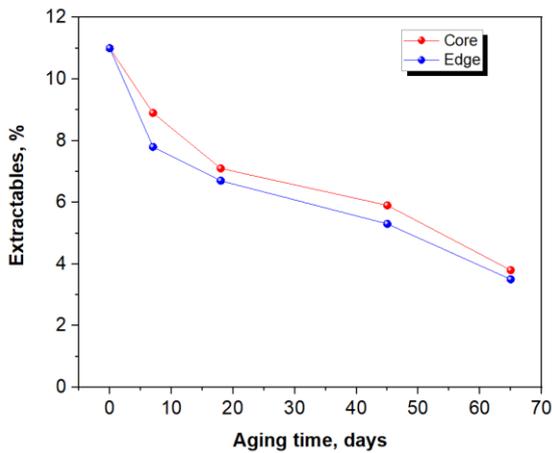


Figura 1 – Extraíveis obtidos por TGA.

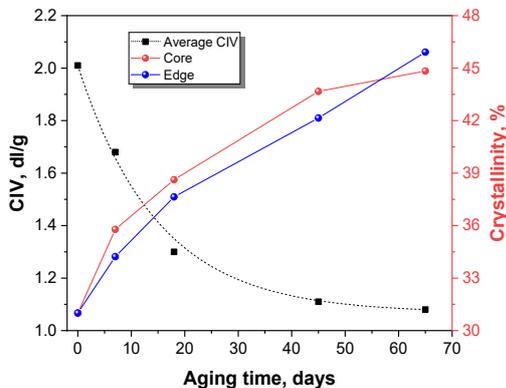


Figura 2 – Valores de CIV e grau de cristalinidade em função do tempo de envelhecimento.

Como esperado, tanto o módulo de elasticidade quanto a dureza aumentam com o tempo de envelhecimento devido ao aumento da cristalinidade e perda de plastificante durante o envelhecimento. Com isso, o material torna-se mais rígido e tem maior resistência à penetração do indentedor resultando na redução da profundidade máxima de indentação ( $h_{max}$ ).

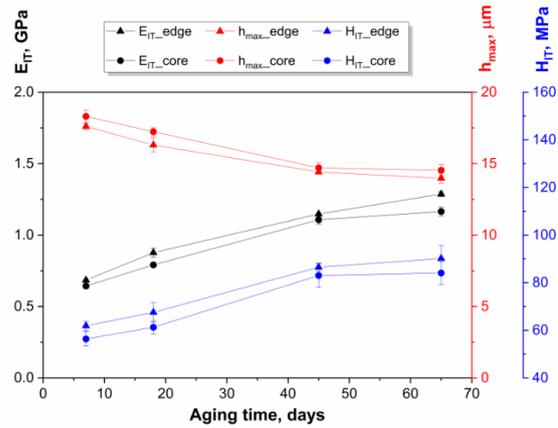


Figura 3 – Módulo de elasticidade instrumentado ( $E_{IT}$ ), dureza instrumentada ( $H_{IT}$ ) e profundidade máxima ( $h_{max}$ ) em função do tempo de envelhecimento.

**Conclusões**

A exposição da PA12 em água desoxigenada a 120°C reduziu a quantidade de extraíveis, cuja perda foi maior nas bordas que estiveram em contato direto com o fluido durante o teste. A exposição à água e temperatura favorece a ocorrência de hidrólise, em concordância com os valores CIV que diminuem com o tempo de envelhecimento. A redução do peso molecular devido à hidrólise favoreceu a mobilidade das cadeias, aumentando o empacotamento e refletindo em aumento progressivo das propriedades mecânicas do material, observado com a indentação instrumentada. O material não apresentou alteração significativa nas propriedades mecânicas comparando as camadas do núcleo e da borda, corroborando a diferença não expressiva de cristalinidade observada nessas regiões. Os parâmetros estudados neste trabalho podem ser utilizados para a avaliação da integridade dos tubos flexíveis expostos às condições de operação.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem à CAPES pelo auxílio à pesquisa.

**Referências**

- [1] S. Buchner et al., in *26th Int. Conf. OMAE*, ASMEDC, San Diego (2007), p. 711–18.
- [2] J. L. M. Hernández e J. R. M. D’Almeida, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 1778 (2017).
- [3] B. Jacques et al., *Polymer (Guildf.)*, **43**, 6439 (2002).
- [4] C. El-Mazry et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1049 (2012).
- [5] T. Mazan et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1 (2015).
- [6] M. I. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, 1 ed., Hanser Publications, New York (1996).
- [7] S. Maıza et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47628 (2019).

## Estudo Comparativo das Técnicas de DIC e Extensometria no Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

Ingrid Cristina Soares Pereira<sup>1\*</sup>, José Renato M. Souza<sup>2</sup>, Celio Albano da Costa Neto<sup>1</sup>

\*ingrid\_13@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da CAPES

<sup>1</sup>Laboratório de Processamento e Caracterização de materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Análise e Confiabilidade de Estruturas Offshore, PEC-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Este estudo foca em estabelecer a confiabilidade e a utilidade do DIC frente a técnicas de contato (ex. extensômetro) na mensuração da deformação e do módulo elástico do PVDF. Os resultados demonstraram a acurácia na mensuração da deformação e do módulo através da técnica de correlação de imagem digital (DIC), atestando que este é um método promissor para avaliar o comportamento mecânico de polímeros.

**Palavras-chave:** Correlação de Imagem Digital (DIC), Extensômetro, Polímero, PVDF.

### Introdução

Os polímeros apresentam um comportamento complexo devido às suas propriedades viscoelásticas sob carregamento, com isso as condições de ensaio (ex. temperatura e taxa de deformação) influenciam na resposta mecânica do material. A mensuração da deformação e do módulo elástico de polímeros de forma confiável durante ensaios mecânicos são importantes para propósitos de projeto e controle de qualidade [1].

Usualmente, a determinação da deformação e do módulo elástico em um ensaio de tração dá-se por técnicas tradicionais de contato (ex. extensometria), que fixam o dispositivo na amostra para medir a deformação. Entretanto, essas técnicas podem levar a resultados não confiáveis, pois são influenciados pela massa do dispositivo, impedância mecânica no ponto de contato e geometria da amostra. Particularmente, isto é importante para polímeros com sensibilidade a defeitos, como, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), pois podem sofrer algum dano na área que estão em contato com o dispositivo [2].

Como alternativa aos métodos tradicionais, a correlação de imagem digital (DIC) tem sido amplamente aplicada em ensaios mecânicos para mensurar a deformação de uma ampla variedade de materiais. Através de softwares de análise de DIC disponíveis no mercado (ex. eCorr and Ncorr), criam-se, via algoritmos de correlação, campos de deformação e deslocamento pela comparação das imagens antes e após a deformação [1] [3].

O presente estudo visa comparar e demonstrar a confiabilidade da técnica de DIC frente ao método de extensometria empregando o polímero PVDF. Além disso, nas análises de DIC 2D, os resultados foram

obtidos através de dois softwares: o Ncorr (software acessível) e eCorr (software comercial). Deste modo, avaliaram-se os resultados de deformação e de módulo elástico obtidos do PVDF.

### Materiais e métodos

Os espécimes foram usinados da seção longitudinal de tubos extrudados de um grade comercial de PVDF, os quais foram obtidos na forma de gravata com seção transversal retangular conforme a ISO 527-2 (Tipo 5A). Ensaio de tração uniaxial com DIC e extensômetro foram realizados separadamente. Em cada condição utilizaram-se 5 amostras, que foram tracionadas sob controle do travessão a uma taxa de 5 mm/min na INSTRON 5567, com carga de 10kN a 23°C. Deste modo, foram determinados o módulo elástico e a deformação para ambos os métodos.

#### a) Extensometria

Para os ensaios de extensometria, um extensômetro mecânico (25 mm) foi fixado nas amostras e retirado quando a deformação atingia 10%.

#### b) Correlação de imagem digital - DIC

A superfície branca das amostras foi pintada com spray preto para gerar pontos pretos aleatórios, criando um contraste com o fundo branco, Figura 1.(a). As amostras foram ensaiadas conforme o aparato experimental da Figura 1.(b). Subsequentemente, foram empregados dois softwares de análise de DIC, os quais são o Ncorr 1.2 (software livre) do Instituto da Georgia e eCorr v4.0 (software comercial) da universidade norueguesa de ciência e tecnologia (NTNU) [4] [5], a fim de poder comparar os dados obtidos por ambos os softwares.

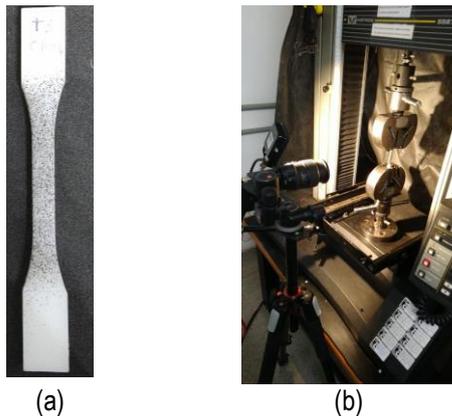


Figura 1 - (a) Amostra pintada e (b) Setup experimental DIC 2D.

**Resultados e discussão**

Testes de tração com DIC e extensômetro foram conduzidos para obter a curva tensão-deformação do PVDF, conforme mostrado na Figura 2, indicando que ambos softwares de DIC conseguiram manter a acurácia em mensurar a deformação até atingir o ponto de escoamento (38,7 MPa±0,33). Após escoamento com aparecimento do pescoço houve inconsistência entre os resultados, pois o extensômetro foi removido com 10% de deformação. Por outro lado, o DIC, por ser uma técnica de não contato, pode continuar a mensurar a deformação até iniciar a perda de contraste devido à significativa deformação.

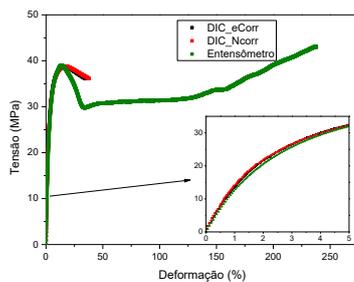


Figura 2 - Comparativo das curvas tensão-deformação do DIC\_eCorr, DIC\_Ncorr e Extensômetro.

Os módulos elásticos não demonstraram diferença significativa com desvio inferior a 5% (ANOVA p<0.05), Tabela 1, indicando que o extensômetro e ambos os softwares atestaram boa precisão.

Tabela 1 – Mensuração do módulo elástico.

Técnica	Mensuração	$a_i$ [mm]
Extensômetro	mecânica	1440,5 ± 30,5
DIC	eCorr	1395,4±30,8
	Ncorr	1381,42 ± 49,2

A Figura 3, empregando a deformação lagrangeana  $\epsilon_{xx}$ , demonstra que ambos os softwares apresentaram campos de deformação com valores similares com o aumento da tensão.

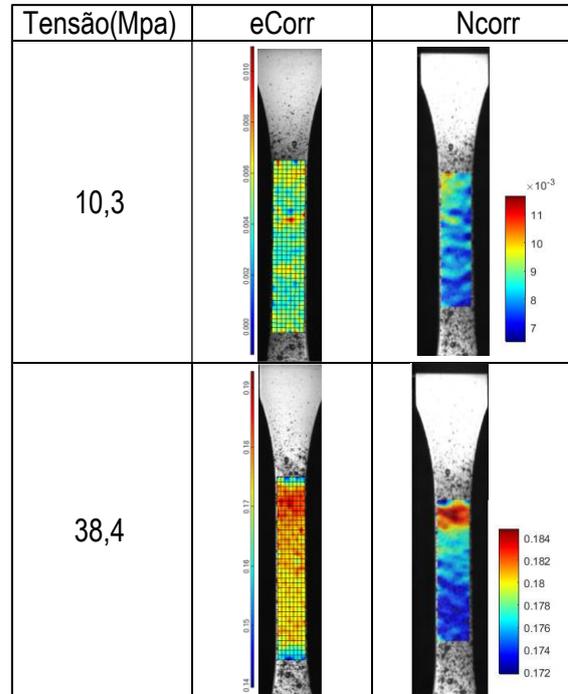


Figura 3 - Comparativo dos campos de deformação do eCorr e Ncorr.

**Conclusões**

O principal objetivo do trabalho foi alcançado ao comparar a técnica DIC com a técnica tradicional de extensometria, onde o DIC demonstrou boa acurácia para o cálculo do módulo elástico e da deformação comparado ao extensômetro até o ponto de escoamento. Ademais, os softwares Ncorr e eCorr expressaram valores próximos de módulo e deformação, embora possuam algoritmos de correlação diferentes.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem a Capes e ao Centro de Pesquisa do Petróleo Brasileiro (CENPES).

**Referências**

- [1] P. Bing, Meas. Sci. Technol., **29**, 1 (2018).
- [2] R. H. Pritchard et al., Soft Matter, **9**, 6037 (2013).
- [3] H. Schreier et al., *Image correlation for shape, motion and deformation measurements: Basic concepts, theory and applications*, 1 ed., Springer US, New York (2009).
- [4] J. Blaber et al., Exp. Mech., **55**, 1105 (2015).
- [5] V. Vilamosa et al., Strain, **50**, 223 (2014).

## Estudo de materiais poliméricos nanoestruturados como redutores de ponto de fluidez de sistemas-modelo parafínicos

Bruna Frugoli Alves<sup>1\*</sup>, Rita de Cassia Pessanha Nunes<sup>1</sup>, Elizabete Fernandes Lucas<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Aditivos Poliméricos Para Produção de Petróleo, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Para inibir a deposição de parafinas, um sério problema operacional enfrentado pela indústria do petróleo, o uso de nanocompósitos poliméricos como aditivos redutores do ponto de fluidez (PP) tem se revelado um método eficaz. Neste trabalho, foi avaliada a eficiência do nanocompósito polimérico de poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA)/Palygorskita como melhorador de fluxo e redutor de PP utilizando sistemas-modelo parafínicos. Os resultados mostraram que os nanocompósitos obtidos pelos métodos de produção por fusão foram capazes de reduzir o PP em sistemas contendo parafinas de elevados tamanhos de cadeia, superando a ação do polímero comercial EVA nessa mesma condição de atuação.

**Palavras-chave:** materiais poliméricos, nanocompósitos, deposição de parafinas, ponto de fluidez.

### Introdução

A precipitação de parafinas é um grande desafio para a produção e transporte de petróleo bruto por oleodutos. Quando o meio atinge temperaturas abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (WAT), as parafinas contidas no óleo começam a precipitar e formar cristais devido ao mecanismo de supersaturação [1]. Um método que tem se revelado eficiente para a solução dos problemas de deposição de parafina é a utilização de aditivos químicos, em especial os copolímeros de EVA e poliácrlatos de cadeia longa [2]. Esses materiais atuam modificando a estrutura dos cristais das parafinas, isto é, o tamanho e/ ou a forma dos cristais formados, e seus principais mecanismos de ação são: modificar a morfologia dos cristais e/ ou impedir sua aglomeração [3-5]. Diante da existência de diversos fatores operacionais e econômicos, verifica-se a necessidade de estabelecer uma melhor relação entre a composição do petróleo e a eficiência dos aditivos como redutores de ponto de fluidez. Portanto, esse trabalho tem por objetivo a avaliação da eficiência de nanocompósitos poliméricos na garantia de escoamento de sistemas-modelo contendo parafinas.

### Materiais e métodos

A amostra do argilomineral cedida, previamente beneficiada, foi organofilizada com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para permitir a compatibilização do argilomineral com o polímero hidrofóbico utilizado [6]. Os nanocompósitos poliméricos foram produzidos a partir do método de produção por fusão com a utilização de um

misturador interno. Para este trabalho, foram utilizados os seguintes sistemas: a) 95% EVA10 – 5% Palygorskita (NP 95/5) e b) 90 % EVA10 – 10% Palygorskita (NP 90/10). A amostra de EVA10 corresponde ao poli (etileno-co-acetato de vilila) com teor de acetato de vinila de 10 % em mol. Os sistemas-modelo foram preparados utilizando-se parafinas com pontos de fusão iguais a 44 – 46 °C, 53 – 57 °C e 56 – 58°C, denominadas de P01, P02 e P03, respectivamente. Para o preparo do sistema-modelo branco, a parafina foi solubilizada em tolueno a 45°C por 1h30, e para o preparo do aditivo, o material polimérico foi solubilizado em tolueno a 45°C por 1h30. Para o preparo do sistema-modelo aditivado, a parafina foi solubilizada em tolueno por 30 min a 45°C e, posteriormente, 500 ppm do aditivo foram adicionados ao sistema, que permaneceu sob agitação e aquecimento por mais 1h a 45°C. Os testes para avaliar o desempenho dos materiais foram: reologia, microcalorimetria diferencial de varredura ( $\mu$ DSC), microscopia óptica (MO) e análise de ponto de fluidez (PP). Inicialmente, para os testes reológicos, foi realizada uma análise de viscosidade por taxa a fim de estabelecer a melhor taxa a ser utilizada para a determinação das curvas de viscosidade em função da temperatura, com variação de 40 °C a -20 °C, utilizando-se o reômetro Haake Mars II com a geometria cone-placa. Na microcalorimetria diferencial de varredura, o undecano foi utilizado como referência e a amostra foi submetida às seguintes condições: i) aquecimento até 80 °C a 1 °C/ min; ii) isoterma por 10 minutos; iii) resfriamento até -20 °C a 0,8 °C/ min; iv) isoterma por 15 minutos; v) aquecimento até a temperatura ambiente a 1 °C/ min. As análises de

MO foram realizadas em campo escuro para maior definição dos resultados, conforme as seguintes condições: i) aquecimento até 35 °C a uma taxa de 4 °C/min; ii) isoterma a 35 °C por 2 minutos a fim de garantir a solubilização de todos os cristais da amostra; iii) resfriamento até 0 °C a uma taxa de 0,8 °C/min; iv) isoterma a 0 °C por 2 minutos. O ensaio de ponto de fluidez foi baseado na norma ASTM D97 (ASTM D97-2012).

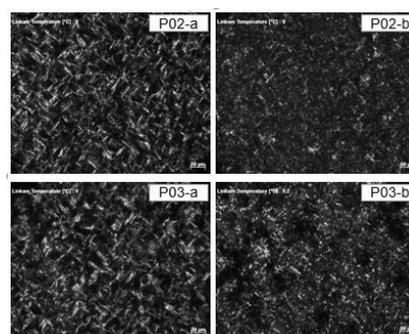
### Resultados e discussão

Nos ensaios de  $\mu$ DSC, para os sistemas contendo as parafinas P01 e P02, foi verificada uma diminuição significativa da WAT quando utilizados, respectivamente, os aditivos NP 95/5 e NP 90/10. Não foi verificada redução da WAT para os sistemas contendo P03, e a diferença entre os valores dos sistemas puro e aditivados estão dentro do erro da análise de 1,2 °C. Por análises reológicas, foi definido que a melhor taxa para os testes de viscosidade em função da temperatura foi de 200 s<sup>-1</sup>, e esse dado é fundamental para a precisão da análise na determinação da WAT por reologia e sua comparação com os resultados obtidos por  $\mu$ DSC.

A Tabela 1 resume os valores de WAT obtidos por  $\mu$ DSC e PP encontrados para todos os sistemas-modelo estudados. Através da análise de MO é possível verificar que os aditivos à base de nanocompósitos modificam a estrutura dos cristais da parafina P02, reduzindo significativamente o tamanho dos cristais. Na parafina P03, além de reduzir o tamanho dos cristais, os nanocompósitos poliméricos formam aglomerados e mostram a existência de espaços vazios na matriz.

**Tabela 1** – Temperatura inicial de aparecimento de cristais (WAT) e ponto de fluidez (PP) dos sistemas-modelo puro e aditivados com EVA10 e nanocompósitos poliméricos (NP).

	Aditivo (%m/v)	P01	P02	P03
	-	4,17	16,75	21,47
WAT ( $\pm 1,2^\circ\text{C}$ )	EVA10	3,90	14,85	20,57
	NP 95/5	0,52	15,67	20,45
	NP 90/10	4,334	13,53	20,65
	-3	-3	9	21
PP ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	EVA10	$\leq -24$	$\leq -24$	21
	NP 95/5	$\leq -24$	$\leq -24$	0
	NP90/10	$\leq -24$	$\leq -24$	9



**Figura 1** – Micrografias dos sistemas-modelo contendo: P02 e P03 puras (a) e aditivadas com NP 95/5 (b) a 0 °C.

Desse modo, a redução de tamanho dos cristais, associada à presença de espaços vazios na matriz, pode ser a responsável pela melhor eficiência do nanocompósito polimérico quando comparado ao EVA10 na parafina P03, que apresenta maior tamanho de cadeia.

### Conclusões

Foi verificado que a Palygorskita atuou modificando o polímero de EVA10 pois o nanocompósito apresentou maior eficiência do que o polímero puro no sistema com a parafina P03, com maior tamanho de cadeia. O nanocompósito reduziu o PP dos sistemas avaliados, independentemente do tamanho das cadeias de parafinas utilizadas no preparo dos sistemas-modelo, melhorando a garantia de escoamento. Os valores obtidos através do  $\mu$ DSC revelaram a redução da WAT por microcalorimetria na presença dos nanocompósitos poliméricos NP 95/5 e NP 90/10 nos sistemas-modelo contendo as parafina com pontos de fusão de 44-46 °C e 53-57°C, respectivamente, e pode-se associar esse desempenho à influência da estrutura do material nanocompósito no mecanismo de cristalização das parafinas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (307193/2016-0), FAPERJ (E-26/202.877/2017), ANP e Petrobras pela infraestrutura disponível para a realização do trabalho.

### Referências

- [1] G. B. Tarantino et al., *Brazilian J. Chem. Eng.*, **33**, 1063 (2016).
- [2] C. He et al., *Fuel*, **167**, 40 (2016).
- [3] K. S. Wang et al., *Pet. Sci. Technol.*, **21**, 359 (2003).
- [4] H. Huang et al., *Fuel*, **221**, 257 (2018).
- [5] L. M. S. L. Oliveira et al., *Fuel Process. Technol.*, **149**, 268 (2016).
- [6] E. L. F. Vianna et al., *J. Mater. Educ.*, **41**, 41 (2019).

## Influência de aditivos poliméricos sobre o ponto de fluidez e morfologia de sistemas modelo de parafinas em petróleo

Letícia Steckel<sup>1\*</sup>, Rita de Cássia Pessanha Nunes<sup>2</sup>, Paulo Cristiano da Rocha<sup>2</sup>,  
Antônio Carlos da Silva Ramos<sup>3</sup>, Elizabete Fernandes Lucas<sup>1,2</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-594, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo, IMA-UFRJ, 21941-594, Rio de Janeiro, RJ

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias, 96010440, Pelotas, RS

### Resumo

Os depósitos parafínicos nas tubulações durante a produção, transporte e refino do petróleo devem ser inibidos, já que podem causar problemas como a redução da produção ou até mesmo o bloqueio do escoamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar as estruturas de aditivos poliméricos à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) que possam atuar na modificação dos cristais de parafina, evitando sua deposição. Para isto, foi utilizado um sistema modelo de parafina 53-57 a 5 %p/v em tolueno e ensaios de ponto de fluidez e microscopia óptica. Os resultados mostraram que todas as amostras reduziram o ponto de fluidez em comparação à parafina pura, sendo a mais efetiva a amostra comercial não modificada. A redução de ponto de fluidez está associada à modificação da morfologia dos cristais, cujo mecanismo de redução de tamanho dos cristais mostrou-se mais eficiente.

**Palavras-chave:** parafinas, aditivos poliméricos, ponto de fluidez

### Introdução

Um dos desafios da indústria petrolífera é a garantia de escoamento, isto é, assegurar que compostos presentes no óleo não solidifiquem na tubulação e impeçam o fluxo do petróleo [1]. A parafina de alta massa molar é um dos depósitos orgânicos mais comuns, pois sua solubilidade decresce com a temperatura e afeta o petróleo cru [2,3]. O uso de métodos preventivos, como aditivos poliméricos, surge como uma maneira de evitar a deposição de parafinas em tubulações [4]. Alguns aditivos comerciais como o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) tem apresentado bons resultados como redutor do ponto de fluidez para alguns tipos de petróleo [5,6]. Entretanto, ainda existem petróleos para os quais não foram encontrados aditivos eficientes e a avaliação de novas moléculas em sistemas modelo é de grande interesse industrial.

### Materiais e métodos

Neste trabalho foram utilizados sistemas modelo com 5% de parafina 53-57 °C em tolueno para que seja possível analisar o efeito de 500 ppm de aditivo EVA10 comercial e modificado por reações de hidrólise e posterior esterificação na redução do ponto de fluidez e na alteração das características morfológicas da parafina. A hidrólise e a esterificação do EVA10 foram modificações químicas feitas em solução. A hidrólise teve como

reagentes tolueno, metanol, hidróxido de sódio, ácido clorídrico e etanol, enquanto a esterificação utilizou cloretos ácidos com cadeias hidrocarbônicas pendentes C6 e C18, tolueno, piridina e etanol. Realizaram-se análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H-NMR), ponto de fluidez (PF) e microscopia óptica (MO) em sistemas modelo de parafina. A análise de NMR foi realizada através do Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian, modelo MR-400 (400 MHz) e a microscopia foi feita no microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axio Imager A2m, com câmera AxioCam MRc5 e software AxioVision Rel 4.8. Através da caracterização por NMR foi possível determinar a composição molar de todas as amostras. A amostra de polímeros precursora foi o EVA10 comercial e, a partir desta amostra, foram realizadas cinco reações de hidrólise em diferentes graus, 2,5, 3,6, 5,5, 7,1 e 10%. Dentre as amostras hidrolisadas, uma delas foi também esterificada com cadeias C6 e C18, buscando avaliar a influência do tamanho da cadeia pendente. Para o PF, que determina a menor temperatura na qual o óleo é capaz de fluir sob a ação da gravidade, foi utilizada a norma ASTM D97:2012 [7].

### Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de ponto de fluidez para as amostras.

Tabela 1 – Ponto de fluidez

Aditivo polimérico	PF (°C)
Sem aditivo	9 ± 0
EVA10(10%VAc) (comercial)	≤ -24 ± 0
EVA10(7,5%VAc/2,5%OH)	0 ± 0
EVA10(6,4%VAc/3,6%OH)	-4,5 ± 1,5
EVA10(4,5%VAc/5,5%OH)	-18 ± 0
EVA10(2,9%VAc/7,1%OH)	-12 ± 0
EVA10(10%OH)	-4,5 ± 1,5
EVA10(6,4%VAc/0,6%OH/3,0%C6)	4,5 ± 1,5
EVA10(6,4%VAc/0,3%OH/3,3%C18)	3 ± 0

Os resultados de ponto de fluidez mostram que, para o sistema estudado, o melhor resultado foi alcançado pela amostra de EVA não modificada. Em relação às amostras somente hidrolisadas, observa-se um teor ótimo de grau de hidrólise para alcançar o melhor resultado de PF, neste caso, em torno de 5,5 mol%. Para as amostras hidrolisadas e esterificadas, ambas as amostras com teor de VAc de 6,4% apresentaram PF semelhante, sugerindo que o tamanho da cadeia pendente não influencia no resultado.



Figura 1 – Estrutura dos cristais de parafina a 0 °C em sistema modelo (a) sem aditivo, (b) com EVA10(10%VAc) e (c) com EVA10(4.5%VAc/5.5%OH).

Através da MO foi observado que o sistema modelo de parafina apresenta cristais típicos de parafinas do tipo agulha com tamanhos na ordem de 50  $\mu\text{m}$  (Figura 1a). Para os sistemas aditivados com as diferentes estruturas de polímero é possível confirmar a modificação dos cristais. Nota-se que o EVA10(10%VAc) (Figura 1b) foi o que proporcionou a formação de cristais de menor tamanho, o que pode ser relacionado à sua elevada capacidade de reduzir o ponto de fluidez desse sistema modelo. Curioso notar a morfologia dos cristais de parafinas na presença do aditivo EVA10(4,5%VAc/5,5%OH) (Figura 1c): apesar de provocar uma redução de tamanho nos cristais muito discreta, estes aglomeram-se de forma diferenciada, com diversas zonas sem conter cristais, podendo sugerir que este tipo de estrutura age com um mecanismo diferenciado do EVA10(10%VAc), o qual, para o sistema em estudo, mostrou menos eficiência do que o mecanismo de redução de tamanho dos cristais.

### Conclusões

A amostra de poli (etileno-co-acetato de vinila) não modificada (comercial) apresenta os melhores desempenhos na redução do ponto de fluidez para o sistema modelo de parafina 53-57 a 5 %p/v em tolueno. Em relação às amostras hidrolisadas, observamos a existência de um teor ótimo de unidades de acetato de vinila hidrolisadas, em torno de 5,5 mol%. A morfologia do sistema de cera contendo apenas a amostra hidrolisada exibe uma aparência totalmente diferente daquela contendo os demais aditivos analisados neste estudo, sugerindo um mecanismo de ação diferente e menos eficiente que o de redução de tamanho dos cristais de parafinas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (307193/2016-0), CAPES, FAPERJ (E-26/202.877/2017), ANP e Petrobras pelo suporte financeiro.

### Referências

- [1] H. P. Soni et al., Fuel Process. Technol. **91**, 997 (2010).
- [2] L. Z. Hao et al., J. Sci. Technol. **27**, 499 (2019).
- [3] L. C. Vieira et al., J. Appl. Polym. Sci. **126**, 143 (2012)
- [4] W. Jin et al., J. Dispers. Sci. Technol. **35**, 1434 (2014).
- [5] F. Yang et al., Fuel. **207**, 204 (2017).
- [6] N. Li et al., J. Dispers. Sci. Technol. **39**, 1165 (2018).
- [7] American Society for Testing and Materials. ASTM D97 (2012).

## Larvicidas naturais nanoestruturados para o controle do vetor da malária: Uma breve revisão

Jéssica Montenegro Santana da Silva<sup>1\*</sup>, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré<sup>1</sup>, Edgar Aparecido Sanches<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Biopolímeros e de Bioengenharia-BIOPOLI, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Polímeros Nanoestruturados-NANOPOL, Av. General Rodrigo Octavio Jordão Ramos, 69067-005 Manaus, AM

### Resumo

A busca pelo controle de larvas do mosquito *Anopheles* spp, vetor da Malária, torna-se necessário, pois impede que os mosquitos causadores de sérios problemas de saúde pública cheguem à fase adulta. O desenvolvimento de produtos naturais e de base nanotecnológica tem despertado o interesse de pesquisadores a fim de obter um produto sustentável que seja eficaz e que tenha ação prolongada. Neste trabalho, foi avaliada a potencialidade para o desenvolvimento de um larvicida natural à base de um óleo essencial encapsulado em nanofibras como substituto aos inseticidas químicos utilizados tradicionalmente para o combate do mosquito transmissor da malária.

**Palavras-chave:** Larvicida, Óleo Essencial, Liberação Controlada, *Blow-spinning*.

### Introdução

De acordo com a OMS (Organização Mundial da Saúde), a malária é indiscutivelmente a doença transmitida por mosquitos mais séria do mundo e nenhuma vacina eficaz foi desenvolvida para uso humano [1]. Uma alternativa para o controle do vetor nos seus diferentes estágios tem sido o uso de óleos essenciais. No entanto, devido à elevada instabilidade dos óleos essenciais, a técnica de encapsulamento entra como meio de preservar o princípio ativo em matrizes poliméricas biodegradáveis, garantindo que todas as suas propriedades larvicidas sejam mantidas até o momento em que ele seja liberado além de prolongar o tempo de atividade [2,3]. O uso da poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) torna-se estratégico neste sistema por ser um material atóxico e biodegradável [4]. Por outro lado, as técnicas de eletrofiação e *Blow-Spinning* têm sido usadas para produzir nano e microfibras de polímeros sintéticos, para uso em muitas aplicações, como para a liberação controlada de fármacos [5]. Assim, o objetivo deste trabalho foi elaborar uma breve revisão da literatura, a fim de avaliar a potencialidade para o desenvolvimento de um produto larvicida natural de base nanotecnológica, baixa toxicidade e de ação prolongada, reduzindo ao máximo os custos relacionados ao controle vetorial.

### Revisão

Recentemente, a OMS alertou que, apesar da pandemia da COVID-19 ter atingido diversos países sem exceção, levando a uma necessidade

urgente de encontrar meios para combater esta nova doença, não se pode negligenciar outras doenças também letais, assim como a malária, que afetam todo o mundo [1]. Percebe-se que a OMS se preocupa com a saúde mundial, deixando claro que os governos devem continuar buscando meios de prevenção contra malária e outras doenças negligenciadas. É recomendado, portanto, sustentar esforços no tratamento da malária em sinergia com a resposta à pandemia da COVID-19, bem como nas principais medidas de prevenção como inseticidas naturais baseados na nanotecnologia que são o foco principal deste trabalho sendo esta uma das estratégias importantes para redução da malária.

O óleo essencial das espécies do gênero *Piper* vem sendo muito estudado por apresentar propriedades biológicas como inseticidas, larvicidas, fungicidas, etc [6]. Foi estudado que existem diversas espécies do gênero *Piper* espalhadas em todo o território brasileiro, distribuídos em regiões tropicais e subtropicais que estão associadas ao combate/controle de diversas doenças, sendo estes biodegradáveis e de baixa ou nenhuma toxicidade. O que nos leva a pensar que as propriedades obtidas por essas plantas são de grande interesse para a comunidade científica, principalmente quando se deseja desenvolver produtos que sejam menos nocivos ao homem e ao meio ambiente, diminuindo os efeitos negativos ocasionados pela aplicação desequilibrada de inseticidas químicos, ocasionando insetos mais resistentes, além de serem poluentes e tóxicos.

No entanto, devido à elevada instabilidade dos óleos essenciais frente à fotodegradação e volatilidade, uma das alternativas para preservar suas propriedades ativas até o momento de sua exposição ao meio se dá através de técnicas de nanoencapsulamento [7]. O nanoencapsulamento entra nesta pesquisa como uma importante ferramenta tecnológica para promover o aumento da estabilidade de diferentes substâncias químicas, permitindo que sua liberação ocorra em taxas controladas e moduladas, de acordo com necessidades específicas. Do ponto de vista tecnológico, esta área vem se tornando um novo degrau do conhecimento, com amplos impactos científicos, tecnológicos e econômicos, principalmente quando se trata de aplicações a produtos naturais.

Polímeros biodegradáveis naturais ou sintéticos, como alguns poliésteres alifáticos, sofrem degradação por meio de processos naturais, sendo reaproveitados no ambiente através dos ciclos da natureza. Por isso, podem ser empregados na produção de biodefensivos [8].

Um dos polímeros que vêm sendo bastante estudado como matriz para sistemas de liberação controlada é a poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) por ser um poliéster biocompatível, biodegradável em meio biológico e de custo relativamente baixo [9]. Estudos a respeito da degradação do PCL em diversos meios, como solo, lagos e rios, confirmaram a capacidade de biodegradação deste polímero em ambiente aquático e apontaram que a sua degradação está diretamente ligada à quantidade de microrganismos presentes no meio. Desta forma, pode-se concluir que o PCL é um bom candidato para o encapsulamento e liberação controlada dos compostos ativos de biodefensivos, já que o produto será utilizado em meio aquoso.

Muitas metodologias de preparação de nanopartículas poliméricas são reportadas na literatura com o objetivo de encapsular/compartimentalizar conteúdos sólidos, líquidos e gasosos no interior de uma membrana (material de parede). Porém, para o preparo de nanopartículas com a finalidade de carrear ativos naturais, a técnica de nanoprecipitação é a mais utilizada [10]. A vantagem de tal método é a formação espontânea, simples, eficiente e reproduzível de pequenas partículas que exibem uma alta capacidade de carga do princípio ativo, além de ser aplicável a muitos polímeros. Silva e colaboradores [11] desenvolveram uma formulação contendo o

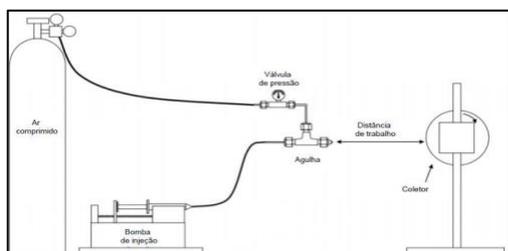
óleo essencial de *L. Alba* encapsulado em nanopartículas produzidas a base de PCL para agirem como larvicidas frente ao *A. aegypti* e observaram que através da técnica de nanoprecipitação, a eficiência de encapsulamento da formulação atingiu 70% de eficiência registrada após 50 dias de análise, mostrando elevada atividade da formulação frente às larvas, uma vez que sua liberação ocorreu de forma progressiva e controlada.

A técnica de eletrofiação ou *Eletrospinning* (ES) é muito utilizada para a produção de nano e microfibras em vários padrões com diâmetros variando de 10 nm a vários microns a partir de uma ampla variedade de polímeros naturais e sintéticos. As nanofibras produzidas podem ser utilizadas em diversas aplicações, assim como para dispositivos eletrônicos, filtragem seletiva, regeneração tecidual, sistemas de liberação controlada, entre outros [12]. Porém, algumas desvantagens estão associadas a esta técnica, em especial a dificuldade de aumento de escala, a necessidade do uso de solventes com constantes dielétricas específicas e o uso de altas voltagens que podem tornar o processo perigoso. A fim de superar tais desafios, Oprea e colaboradores [13] apresentaram novas estratégias, incluindo multijatos de várias agulhas, método que vêm sendo adotada por pesquisadores a fim de aumentar a taxa de produção das nanofibras com o intuito de que essa técnica seja comercialmente mais viável.

A técnica conhecida como fiação por sopro em solução ou *Solution Blow-Spinning* (SBS) foi inicialmente reportada por Medeiros et al [14] como uma alternativa de menor custo e mais ecológica técnica de eletrofiação para a produção de fibras poliméricas. Neste caso, as forças elétricas utilizadas na eletrofiação foram substituídas por forças aerodinâmicas usando apenas um gás. A vantagem do SBS em relação à ES está relacionada ao fato de não utilizar altas voltagens, ter a possibilidade de usar uma extensão maior de solventes, ter alta produção de nanofibras, além de ser econômico, o que torna o processo bem mais vantajoso [15].

O sistema de SBS consiste em dois tubos concêntricos, com um tubo interno conectado a uma bomba de seringa que controla a taxa de fluxo da solução polimérica, e um tubo externo conectado a uma fonte de gás (geralmente ar comprimido) que aplica alta pressão para acelerar a solução do polímero. O fluxo de gás transmite

forças de cisalhamento e quando essas forças superam a tensão superficial da solução, o jato da solução é acelerado até o coletor [14]. Nesse trajeto ocorre a rápida evaporação do solvente formando fibras poliméricas que se depositam umas sobre as outras no coletor (Figura 1).



**Figura 1** – Representação esquemática da fiação por SBS.

Souza e Colaboradores [16] realizaram uma pesquisa encapsulando linalol, um monoterpene conhecido por suas propriedades terapêuticas em nanofibras de PLA, usando o processo de eletrofiação e fiação por sopro em solução, a fim de fazer uma comparação de ambas as técnicas e investigar a taxa de liberação controlada do linalol nas nanofibras, a fim de desenvolver um produto para aplicações potenciais inseticidas e larvicidas. Através desta pesquisa pode concluir que ambas as técnicas se mostraram úteis e eficientes para a fabricação das nanofibras encapsuladas com o óleo de linalol, apresentando diâmetro médio e desvio padrão bem próximos, assim como sua morfologia. Embora pesquisas relatem que a técnica de fiação por sopro em solução seja mais vantajosa em relação à eletrofiação, não se pode excluir tal técnica, sendo ela importante para o uso de diversas aplicações.

Assim, como a técnica por SBS é usada para depositar nanofibras a baixo custo para uma variedade de aplicações, é esperado que através dessa técnica nanofibras poliméricas com o óleo essencial encapsulado possam atuar como sistemas de liberação controlada do ativo natural em fase aquosa, para auxiliar no controle das larvas do vetor da malária.

## Conclusões

A ausência de larvicidas naturais e de base nanotecnológica aponta fortemente para a oportunidade de desenvolvimento de produtos inovadores que contemplem esta função. Através da revisão bibliográfica realizada, foi possível confirmar a potencialidade para o desenvolvimento de um larvicida à base de um óleo essencial

encapsulado em nanofibras de PCL. O diferencial deste produto se dá na utilização de recursos naturais da região da Amazônia e ao mesmo tempo no emprego de métodos eficientes e de baixo custo, representando uma alternativa viável, eficaz e atóxica ao meio ambiente e à saúde humana.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## Referências

- [1] World Health Organization, OPAS destaca importância de se manter queda de casos de malária no Brasil (2020). "https://www.paho.org/bra/index. (Acessado: 5 out. 2020).
- [2] J. M. Souza et al., Brazilian Journal of Pharmacognosy, **6**, 159 (2014).
- [3] A. R. Bilia et al., Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, **6**, 1 (2014).
- [4] M. Diyanat e H. Saeidian., Environmental Chemistry Letters, **17**, 1881 (2019).
- [5] J. E. Oliveira et al., Advances in Materials Science and Engineering, **1**, 14 (2013).
- [6] C. P. Xiang et al., Journal of Agricultural and Food Chemistry, **18**, 3702 (2017).
- [7] F. O. M. S. Abreu et al., Carbohydrate Polymers, **4**, 1277 (2012).
- [8] J. M. Souza et al., Brazilian Journal of Pharmacognosy, **6**, 691 (2014).
- [9] R. Grillo et al., Journal of Hazardous Materials, **1**, 1 (2012b).
- [10] M. Rivas et al., International Journal of Pharmaceutics, **1**, 66 (2017).
- [11] J. M. S. Silva et al., European Academic Research, **12**, 6237 (2020).
- [12] T. Nuge et al., World Journal of Engineering, **1**, 12 (2020).
- [13] A. E. Oprea et al., in *Electro-spun nanofibers for tissue engineering applications*, 1 ed., Elsevier, United States (2019), p. 77-95.
- [14] F. T. Silva et al., International Journal of Biological Macromolecules, **1**, 107 (2018).
- [15] E. S. Medeiros et al., Journal of Applied Polymer Science, **4**, 2322 (2009).
- [16] M. A. Souza et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **8**, 5628 (2015).

## Avaliação das propriedades em fluência do Fluoreto de Polivinilideno (PVDF).

Guilherme Alves Berto<sup>1\*</sup>, Rafael Luis Freitas<sup>1</sup>, Celio Albano da Costa Neto<sup>1</sup>

\*gui-alves-berto@poli.ufrj.br

<sup>1</sup>Laboratório de Processamento e Caracterização de materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, RJ

### Resumo

Esse trabalho trata da análise das propriedades de fluência de um *grade* comercial de fluoreto de polivinilideno (PVDF), um material usado como barreira interna de pressão em risers. Objetivando adquirir informações iniciais a respeito das propriedades de tração e informações do comportamento em fluência do PVDF, testes de tração uniaxial e testes de fluência foram executados a 23°C e 130°C.

**Palavras-chave:** Fluência, Polímero, PVDF.

### Introdução

O Fluoreto de polivinilideno (PVDF) é aplicado em barreiras internas de pressão de risers por manter boas propriedades mecânicas a altas temperaturas, até 130°C, assim como possuir forte resistência química. No entanto, esse material as vezes apresenta falha prematura por razões ainda são obscuras, mas uma dessas razões pode ser que o material sofre fluência para dentro das reentrâncias da carcaça metálica gerando regiões de concentração de tensão [1]. Outro defeito que pode ser causado pela fluência é o descolamento da barreira interna de pressão [1]. O conhecimento a respeito do comportamento de fluência e previsão de falha em fluência do PVDF é limitado, mesmo que o fenômeno de fluência possa ser uma importante razão para a falha da barreira interna de pressão. Por conta disso, este estudo foi conduzido para analisar as propriedades em fluência de um *grade* industrial de PVDF em temperaturas distintas (23°C e 130°C), e sob diferentes tensões de carregamento (25%, 50% e 75% do limite de escoamento).

### Materiais e métodos

Os testes foram realizados em uma máquina eletromecânica universal de testes (Instron 5567) em duas temperaturas diferentes: 130°C e 23°C. As amostras de teste usadas foram de seção retangular formato trapezoidal, tipo 5A pela norma ISO 527-2. Esses corpos de prova foram obtidos da usinagem de tubos extrudados de PVDF na direção de extrusão. No caso dos corpos de prova ensaiados a 130°C, eles foram condicionados nessa temperatura por 30 minutos, com o intuito de homogeneizar sua temperatura e aliviar possíveis tensões antes do início do ensaio.

### a) Testes de tração

Cinco corpos de prova foram usados para cada condição. A deformação nos corpos de prova foi medida com o auxílio de um extensômetro eletromecânico. Todos os ensaios de tração foram realizados a uma velocidade de travessão de 50 mm/min.

### b) Testes de fluência em tração

Depois de testes de tração preliminares, testes de fluência em tração foram iniciados sob tensões correspondentes a 75%, 50%, e 25% da tensão de escoamento (43 MPa à 23°C e 9,8 MPa à 130°C) na temperatura correspondente. Para cada um desses níveis de tensões, três corpos de prova foram utilizados, medindo-se a deformação inicial com um extensômetro eletromecânico, que foi removido 30 minutos após o início do teste, sem que o teste fosse parado. A duração desses testes foi de 24 horas, 48 horas e 72 horas sob 75%, 50% e 25% do limite de escoamento respectivamente.

### Resultados e discussão

#### a) Testes de tração

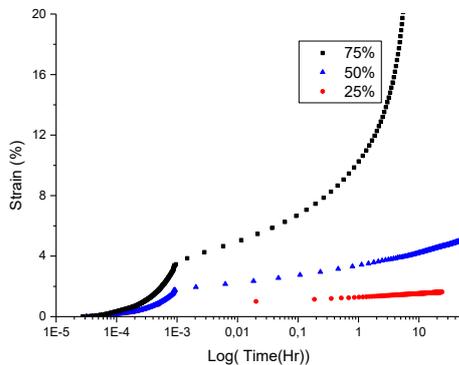
Ao analisar essas curvas de tração obtidas, foi possível notar que o fenômeno de empescoamento ocorreu a 23°C depois de uma deformação de 12,5%, enquanto ocorreu após 24,5% a 130°C. As informações adquiridas desses testes podem ser resumidas na Tabela 1, que mostra o módulo elástico, a tensão de escoamento e a deformação no escoamento obtidos para os testes nas duas condições. Os valores de tensão de escoamento terão importância para determinar as condições de ensaio em fluência, já que as tensões usadas serão uma fração do limite de escoamento na temperatura de teste.

**Tabela 1** – Propriedades mecânicas adquiridas dos testes de tração.

	Módulo elástico	Tensão de escoamento	Deformação até o escoamento
23°C	1774 MPa	43 MPa	12,6 %
130°C	255 MPa	9,8 MPa	24,6 %

**b) Testes de fluência em tração**

Durante os ensaios de fluência, o fenômeno de empescoamento somente foi observado na temperatura de 23°C usando uma carga igual a 75% do limite de escoamento. Esse fenômeno foi observado depois de 22,5% de deformação e levou ao terceiro estágio de fluência. Note que a duração desse teste foi menor do que a prevista (24 horas) já que o fraturamento do material ocorreu antes desse tempo. As curvas típicas obtidas a 23°C podem ser vistas nas Figuras 1 e as taxas de fluência secundária desses testes foram resumidas na Tabela 2. A taxa de fluência secundária será importante em estudos futuros relacionados a previsão de falha em fluência.



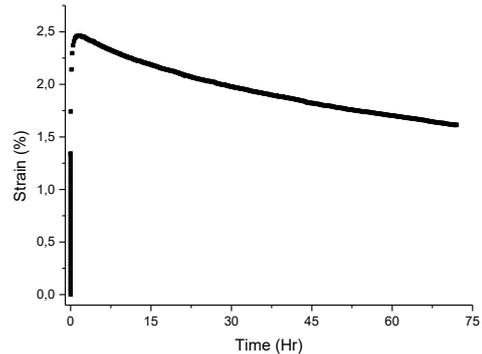
**Figura 1** – Curvas de deformação por log de tempo obtidas de ensaios a 23°C e diferentes tensões.

**Tabela 2** – Taxas de fluência secundárias obtidas de ensaios de fluência a 23°C.

Tensão (%)	Taxa de fluência secundária (%/s)	Desvio padrão (%)
25	2,00E-06	2,19
50	4,43E-06	4,51
75	5,22E-04	9,8

Com relação aos testes de fluência a 130°C, os testes realizados com carga de 75% da tensão de escoamento exibiram uma taxa de fluência secundária igual a 1,36e-4%/s. No entanto, um comportamento não esperado foi observado durante os testes feitos com carga de 25% da tensão de escoamento (ver Figura 2). Nessa última condição,

ao invés da curva deformação x tempo apresentar um comportamento estritamente crescente, a deformação reduz a partir de uma deformação aproximada de 2,5%. Depois de uma verificação da conformidade dos ensaios, ficou claro que a força atuante no corpo de prova era trativa constante durante os ensaios, mas o corpo de prova contraia, fazendo com que a distância entre as garras da máquina fosse reduzida.



**Figura 2** – Curvas de deformação por log de tempo obtidas de ensaios a 23°C e diferentes tensões.

**Conclusões**

Foi observado um comportamento inesperado do PVDF a 130°C e carregado com uma tensão igual a 25% da tensão de escoamento. Para que esse fenômeno seja explicado, será necessária mais experimentação, mas acredita-se que o fenômeno possa estar relacionado a relaxação de cadeia que havia sido estirada durante o processo de extrusão. Uma forma de se verificar se as cadeias estavam de fato muito estiradas é fazendo um alívio de tensões a 130°C em um corpo de prova por um tempo maior do que 10 horas [2,3], verificar se houve mudanças em suas dimensões e, posteriormente, realizar um ensaio de fluência neste corpo de prova conforme o procedimento descrito no presente trabalho. Ensaios de fluência serão realizados em novas condições, com o objetivo de entender mais a respeito dos mecanismos de deformação em fluência do PVDF e propor novos modelos de previsão de falha em fluência.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem a Capes e ao Centro de Pesquisa do Petróleo Brasileiro (CENPES).

**Referências**

[1] API 17J, 1 (2010).  
 [2] S. Hellinckx e J. C. Bauwens, Colloid Polym. Sci., **273**, 219 (1995).  
 [3] S. Castagnet et al., Mater. Sci. Eng. A, **276**, 152 (2000).

**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Materiais Compósitos**

## Cálculo das constantes elásticas de compósito unidirecional de fibra de carbono pela técnica de ultrassom por transparência

Daniel Scandiuizzi Valença de Castro<sup>1\*</sup>, César Giron Camerini<sup>1</sup>, Hector Guillermo Kotik<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

\**daniel-castro@poli.ufrj.br*, bolsista de mestrado do CNPq e FAPERJ.

<sup>1</sup>Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, Av. Pedro Calmon, s/n, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup>Laboratório de Materiais Compósitos, PEMM-COPPE-UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos 149, I-222, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

Este trabalho apresenta o ensaio de ultrassom como uma alternativa para a possibilidade de estimar diversas constantes elásticas de um material compósito em um único teste. Para tal, é proposta uma sequência metodológica baseada na obtenção e interpretação de informações sobre os ângulos críticos e as velocidades sônicas das ondas transmitidas no material, sob diversos ângulos de incidência do feixe sônico. O tratamento dos dados inclui ajuste não-linear, segundo modelo físico, para os dados referentes à velocidades transversais. As constantes calculadas aproximam-se dos valores previstos teoricamente, seguindo uma lógica de grandeza.

**Palavras-chave:** Materiais compósitos, Ensaio de Ultrassom, Constantes elásticas.

### Introdução

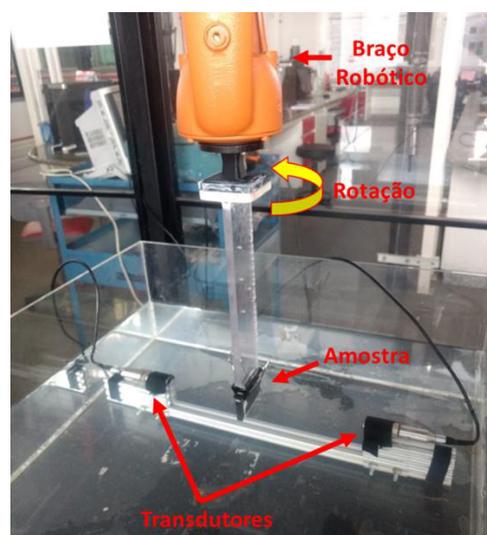
A determinação de forma eficiente e confiável das constantes elásticas emerge como um fator primordial para a confecção de projetos seguros e otimizados de estruturas de compósitos de fibra de carbono. Tradicionalmente, estas medições são realizadas por ensaios mecânicos normatizados, sendo destrutivos e dispendiosos. Neste contexto, dada a relação íntima entre os parâmetros ultrassônicos e as propriedades elásticas do material, o ensaio de ultrassom desponta como uma alternativa atrativa, conduzindo a uma quantificação das constantes de engenharia do material anisotrópico sem que seja preciso o sacrifício de amostras do material avaliado.

Dada a importância tecnológica deste tipo de análise, este trabalho visa propor uma sequência metodológica que permita estimar o conjunto de constantes elásticas de um tipo de laminado de larga aplicação industrial.

### Materiais e métodos

Foi realizado ensaio ultrassônico pelo método de transparência em imersão, modificando gradualmente o ângulo de incidência do feixe sônico no material. Esta mudança se deu pela rotação da amostra em torno dos dois eixos dos planos dos laminados, sendo o eixo X considerado o eixo das fibras. O passo angular utilizado no ensaio foi de 3°, exceto para faixas onde se espera o ângulo crítico, para as quais o passo foi de 1°. A figura 1 ilustra a montagem do ensaio. A frequência utilizada foi de 2,25 MHz. A amostra utilizada é uma placa quadrada (36 cm<sup>2</sup>),

sendo um laminado do tipo CFRP unidirecional com 24 camadas.



**Figura 1** - Aparato utilizado para teste de incidência sônica multiangular.

Os valores das velocidades sônicas são calculados de acordo com a equação (1).

$$V^{-1} = \sqrt{\frac{1}{V_0^2} - \frac{2\Delta t \cos \theta_i}{hV_0} + \frac{\Delta t^2}{h^2}} \quad (1)$$

onde:  $\Delta t$  = diferença temporal entre os sinais com e sem a amostra,  $V_0$  = velocidade do som na água e  $h$  = espessura do material.

A diferença temporal dos sinais é calculada utilizando como referência o máximos da parte positiva dos envelopes dos sinais. Já os ângulos críticos são considerados aqueles a partir do qual há mudança no patamar de velocidades devido a mudança do regime principal de propagação (aquele que possui maior energia associada).

Para o caso de rotação em torno do eixo X não espera-se variação dos valores de velocidade com a mudança angular [1], sendo possível calcular as constantes  $C_{22}$  e  $C_{44}$  pelas velocidades médias longitudinal e transversais observadas de acordo com as equações (2) e (3). Enquanto isso, a constante  $C_{23}$  pode ser calculada através da equação (4).

$$C_{22} = \rho V_{Long}^2 \quad (2)$$

$$C_{44} = \rho V_{Transv}^2 \quad (3)$$

$$C_{23} = C_{22} - 2C_{44} \quad (4)$$

Para as outras constantes elásticas, determinadas com rotação do eixo Y, primeiramente determina-se o valor da constante  $C_{11}$  através do primeiro ângulo crítico observado e da Lei de Snell. Posteriormente, os valores de outras 3 constantes ( $C_{13}$ ,  $C_{55}$  e  $C_{33}$ ) foram estimados de acordo com ajuste não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt, dos valores de velocidade transversal de acordo com o modelo físico-matemático imposto pela equação de Christoffel [2], representada na equação (5).

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} - \rho v^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho v^2 & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

onde:  $\Gamma_{ij}$  depende das constantes elásticas e da direção de propagação sônica [2]. Os resultados experimentais são comparados com valores das constantes que são obtidos previamente por modelos teóricos onde são utilizadas informações fornecidas pelo fabricante e também dados obtidos de caracterização do material.

### Resultados e discussão

As primeiras constantes elásticas ( $C_{11}$  e  $C_{22}$ ), calculadas baseadas na estimativa do primeiro ângulo crítico, estando representadas na Tabela 1. Os valores encontrados estão na região daqueles previstos teoricamente, porém com possível diferença considerável devido ao alto passo angular ( $1^\circ$ ) e a alta sensibilidade do valor da constante em relação ao valor do ângulo.

Tabela 1 - Valores de  $C_{11}$  e  $C_{22}$ .

$C_{11}$		$C_{22}$	
Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
148,97	136,08	12,85	14,16

Já os valores calculados de  $C_{22}$ ,  $C_{44}$  e  $C_{23}$  calculados pelas equações (2), (3) e (4), estão expostos na Tabela 2. E na Tabela 3 são demonstrados os resultados das constantes  $C_{13}$ ,  $C_{55}$  e  $C_{33}$ , calculadas por ajuste não-linear. Novamente, para todas as constantes os valores observados estão bastante condizentes com aqueles previstos teoricamente, seguindo uma ordem lógica de grandeza entre as constantes. Algumas diferenças podem ocorrer devido a limitações do modelo teórico e desvios das propriedades de referência. A diferença no valor de  $C_{22}$  calculada por ambos os métodos utilizados se deve a possível falta de acurácia no cálculo do ângulo crítico devido ao passo angular e também a própria metodologia de consideração deste ângulo.

Tabela 2 - Valores de  $C_{22}$ ,  $C_{44}$  e  $C_{23}$ .

$C_{22}$		$C_{44}$		$C_{23}$	
Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
12,85	12,77	2,98	3,07	6,11	6,63

Tabela 3 - Valores de  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{55}$ .

$C_{13}$		$C_{33}$		$C_{55}$	
Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
5,38	4,26	12,85	11,46	5,35	5,00

### Conclusões

A metodologia se mostra plausível e eficaz para o cálculo das constantes elásticas de laminados CFRP unidirecionais. Para aumentar a acurácia dos valores das constantes calculados pelos ângulos críticos, um menor valor de passo angular deve ser utilizado.

### Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] C. A. Meza et al., DYNA, **86**, 208 (2019).
- [2] S. Pant et al., Mater. Perform. Charact., **5**, 1 (2016).

## Influência da geometria do aderente no reparo compósito

Natália Rodrigues R. dos Santos<sup>1\*</sup>, Valber Azevedo Perrut<sup>2</sup>, Eduardo Martins Sampaio<sup>3</sup>,  
Ney Robson Ferreira Rohem<sup>3</sup>, Marysilvia Ferreira da Costa<sup>1</sup>

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

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

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

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

### Resumo

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito da geometria do aderente na resistência mecânica de um reparo compósito em estrutura metálica com 50% de perda de espessura. Juntas adesivas de aço-compósito foram confeccionadas com duas geometrias de aderentes distintos: com seção retangular (FAR) e com adoçamento nas extremidades (FAA). Ambas as amostras foram submetidas a ensaios de flexão em conjunto com a técnica correlação de imagens - DIC. Observou-se que a geometria com seção retangular apresentou menor resistência à flexão que a junta confeccionada com adoçamento, sendo este processo confirmado pelos campos de deformação obtidos através da técnica de DIC.

**Palavras-chave:** reparo compósito, aderente, ensaio de flexão, DIC.

### Introdução

A geometria do aderente possui grande influência na resistência mecânica de uma junta adesiva. A seleção adequada desse parâmetro é de suma importância para produzir um reparo durável, eficaz e seguro, garantindo a redução de tensões que possam ocasionar a redução da resistência do reparo. Uma tecnologia emergente que permite auxiliar a investigação desses efeitos é a técnica de correlação de imagens (DIC), um método óptico que permite calcular o deslocamento ou deformação de um objeto [1-3]. Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho é investigar a resistência de dois tipos de geometrias do aderente em juntas de sobreposição unilateral submetidas à carga de flexão em conjunto com a técnica de DIC.

### Materiais e métodos

Os reparos compósitos constituídos por fibras de carbono (tecido biaxial  $\pm 45^\circ$ ) e resina epóxi foram laminados manualmente na orientação a  $0/90^\circ$  sobre a superfície de chapas de aço A36 contendo defeito central simulando 50% de perda de espessura, conforme procedimentos descritos na Recomendação Prática RP C-301 da DNV GL. Dois tipos de geometria de aderente foram confeccionados: seção retangular (FAR) e com adoçamento (FAA). Os corpos-de-prova foram investigados usando a técnica 2-D DIC sob ensaio de flexão a três pontos. Em cada condição de ensaio utilizaram 3 corpos de prova, os quais foram flexionados sob controle do travessão a uma

velocidade constante de 2 mm/min em uma INSTRON 5567, com carga de 30kN a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e UR  $25 \pm 2\%$ .

O software eCorr v4.0 Digital Image Correlation (SIMLab, NTNU, Noruega) foi usado para capturar o campo de deformação a 5 Hz e para o pós-processamento dos resultados. A distância do corpo de prova para o sistema de aquisição de imagens foi de 90 cm.

### Resultados e discussão

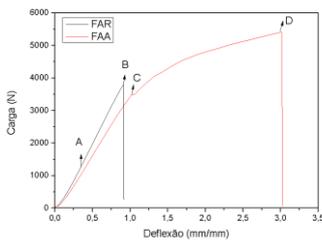
Os resultados obtidos no ponto de ruptura após o ensaio de flexão estão dispostos na **Tabela 1**.

**Tabela 1** – Média e desvio padrão do conjunto de amostras no ponto de ruptura.

Amostras	Deflexão (mm/mm)	Carga (N)
FAR	0,89 ( $\pm 0,08$ )	3770,0 ( $\pm 286,1$ )
FAA	2,40 ( $\pm 0,53$ )	5508,7 ( $\pm 306,5$ )

A partir da curva representativa de carga deslocamento disposta na **Figura 1**, observa-se que a amostra FAA apresentou carga de ruptura e deflexão mais altas em comparação com a amostra FAR. De um modo geral, as amostras de FAA suportaram em média 32% a mais de carga em relação às amostras FAR (**Tabela 1**). Esse comportamento pode ter sido causado pelas tensões de arrancamento (*peel stress*) e as tensões

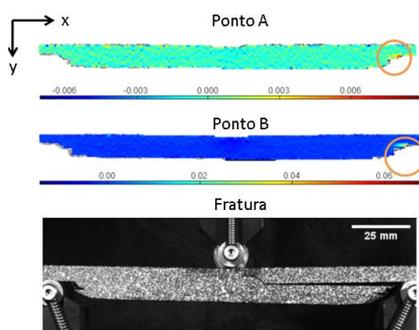
interfaciais desenvolvidos, principalmente nas extremidades da linha adesiva, conforme relatados na literatura [4-6] em juntas de sobreposição lateral submetidas a cargas de tração. O adoçamento permite que a transferência de carga concentrada nas extremidades da junta seja distribuída de maneira mais uniforme ao longo comprimento de sobreposição, fazendo com o que material possa apresentar maior grau de deformação e suportar cargas maiores.



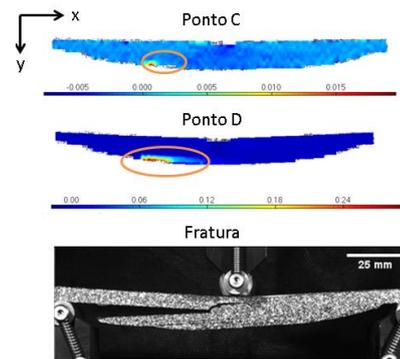
**Figura 1** – Curvas representativas das amostras com formato do aderente com adoçamento (FAA) e formato retangular (FAR). As letras indicam onde foram obtidas as imagens de DIC mostradas nas Figuras 2 e 3.

O campo de deformação infinitesimal  $\epsilon_{yy}$  foi obtido conforme os pontos descritos na **Figura 1**. A **Figura 2** representa a amostra FAR e a **Figura 3** representa a amostra FAA.

Os campos de deformação indicam que, ao contrário do que se observou nas amostras com adoçamento (FAA), em que o processo de fratura teve início à carga mais elevadas por delaminação do compósito, o processo de fratura das amostras com formato retangular teve início na extremidade da junta adesiva, localizado especificadamente na linha adesiva. Esta evidência corrobora a premissa de que este formato de aderente possui menor resistência que o formato com adoçamento através do desenvolvimento de tensões de arrancamento na extremidade.



**Figura 2** – Campos de deformação infinitesimal ( $\epsilon_{yy}$ ) nos pontos A (1247,7 N), ponto B (3472,7N) e a imagem da fratura.



**Figura 3** – Campos de deformação infinitesimal ( $\epsilon_{yy}$ ) nos pontos C (3494,3N), ponto D (5413,5N) e a imagem da fratura.

**Conclusões**

A partir dos resultados experimentais, verificou-se que o formato do aderente possui importância significativa na resistência da junta adesiva. As amostras com formato do aderente com adoçamento se mostraram mais resistentes, sendo capazes de resistir cerca de 32% (em média) a mais que as amostras com formato do aderente de seção retangular. A baixa resistência das juntas de FAR foi confirmada através dos campos de deformação infinitesimal na direção  $yy$  por DIC, em que se observou o desenvolvimento de concentradores de tensão na extremidade da linha adesiva, que propiciou a ocorrência de fratura frágil ao longo da linha adesiva.

O DIC nesse sentido é uma ferramenta óptica promissora para mapear as deformações do corpo de prova e investigar o processo de falha, sendo um recurso gráfico para investigação e obtenção de dados.

**Agradecimentos**

A FAPERJ, CAPES, Petrobrás, aos colaboradores do LPCM e do Laboratório de Adesão e Aderência da UERJ, campus Nova Friburgo.

**Referências**

[1] A. M. F. M. Ventura, *Cie. & Tec. dos Mat*, **21**, 10 (2009)  
 [2] A.P. Vassilopoulos., *Fatigue and Fracture of Adhesively-bonded Composite Joints*, 1 ed., Woodhead Publishing, Oxford (2015)  
 [3] J. Zhao, Y. Sang, F. Duan, *Eng. Rep.*, **2**, 38 (2019).  
 [4] A.M. Amaro et al., *The. and App. Frac. Mech.*, **96**, 231 (2018).  
 [5] A. Çalik, *Eng. Rew.*, **36**, 29 (2016).  
 [6] L. F.M. da Silva et al., *Int. of Jour. Adh. and Adh.*, **29**, 621 (2009)

## Estudo da resposta no compósito ARALL 3 sobre altas taxas de deformação

Dylan Guimarães da Silva<sup>1\*</sup>, Hector Guillermo Kotik<sup>1</sup>

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

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

### Resumo

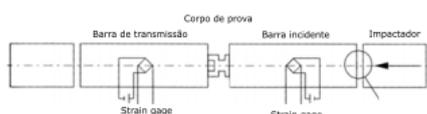
O ensaio de barra de Hopkinson se propõe a ser um ensaio dinâmico onde são atingidas altas taxa de deformação ( $10^2$ - $10^4$  s<sup>-1</sup>). Os registros das medições de *strain gages* colados nas barras em função do tempo permitem a obtenção de uma curva tensão vs deformação do material. Acredita-se que as condições impostas por esse equipamento se relacionam com as de um impacto balístico. Esse trabalho visa obter a pressão ideal para a realização desse ensaio no ARALL 3 no sentido da espessura do material. Foram avaliados os registros das barras empregando pressões de 6, 10 e 16 psi. Os testes realizados demonstraram que esse material é frágil para ser estudado dessa forma e requer pressões de trabalho baixas.

**Palavras-chave:** ARALL 3, barra de Hopkinson, FML.

### Introdução

**Aramid Reinforced ALuminum Laminate (ARALL)** foi o primeiro tipo de laminado fibra-metal a ser desenvolvido. Esse material é conhecido pelas boas propriedades mecânicas, como resistência à fadiga [1].

A barra de Hopkinson, também conhecida como barra de Kolsky, é um ensaio dinâmico que permite testar corpos de prova sobre altas taxas de deformação ( $10^2$ - $10^4$  s<sup>-1</sup>), obtendo registro tensão vs deformação do material [2,3]. O tipo mais comum de equipamento é a barra dividida de Hopkinson, que permite ensaios em compressão. A figura 1 esquematiza os elementos que compõem essa barra.

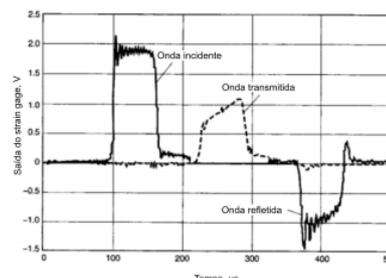


**Figura 1** – Esquemática de barra dividida de Hopkinson e seus elementos. Adaptado de [4].

O equipamento é composto por um impactador, uma barra incidente, uma barra transmissora e dois *strain gages* (SG), cada um posicionado no centro de uma das barras. O impactador é impulsionado por gás comprimido, e após a impulsão, entra em contato com a barra incidente. A onda elástica propagada pela barra atinge o corpo de prova que é comprimido entre as duas barras. Essa onda, ao atingir a superfície de contato entre a barra incidente e o corpo de prova, tem parte dela refletida como um pulso de tração e o restante é transmitido através da amostra como uma onda de compressão. [2]

A amplitude de tensões é medida pelo par de SG é gerado um registro tensão elétrica em função do

tempo como o da figura 2. As ondas incidente e transmissora, captadas pelos SG, são caracterizadas por serem sinais de compressão. A onda refletida é tida como um sinal de tração. [2,5]



**Figura 2** – Exemplo de um registro característico obtido de um teste de barra de Hopkinson. Adaptado de [3].

A barra de Hopkinson se baseia na hipótese simplificada de que a onda mecânica que passa pelo sistema é unidirecional. Tal hipótese impõe uma série restrições na construção do equipamento, na geometria dos corpos de prova, e nas condições de ensaio [2]. Desde a concepção da sua ideia, Hopkinson pensava nesse equipamento como uma forma de recriar as condições de impacto balístico [6]. Estudos posteriores como o de Davies e de Kolsky demonstram a importância de conhecer sobre esses registros [7,8].

Este trabalho tem como objetivo estudar os registros resultantes da barra dividida de Hopkinson a partir de diferentes pressões de impulsão do impactador para conseguir as melhores condições para a execução de ensaios no ARALL 3.

### Materiais e métodos

O material empregado foi um ARALL 3 4/3 adquirido da *Structural Laminates Company*. O empilhamento

corresponde a 4 camadas alumínio e 3 de *prepreg* de aramida/epóxi [9]. Os corpos de prova foram usinados através de corte em jato d'água em amostras com 8mm de diâmetro. Oito corpos de prova foram ensaiados em uma barra de Hopkinson produzida pela REL, Inc. As barras incidentes e transmissores são compostas de alumínio 7075-T6 e possuem 1,83m de comprimento e 9,5mm de diâmetro. Foram feitos ensaios com pressões de trabalho de 16, 10 e 6 Psi (110, 69 e 41 kPa). Além disso, foi utilizado um impactador com massa aproximada de 46,4 g.

### Resultados e discussão

A Figura 3 mostra o sinal obtido na amostra ensaiada com 16 Psi, onde foi obtida uma velocidade do impactador de 25,5 m/s. O sinal demonstrado na onda refletida, indicada pela seta, ilustra o efeito do rompimento prematuro do corpo de prova. Segundo a bibliografia, essa falha prematura pode ser evitada mudando a pressão de trabalho ou usando um impactador com a massa menor, visando reduzir a intensidade da onda passante no sistema [2].

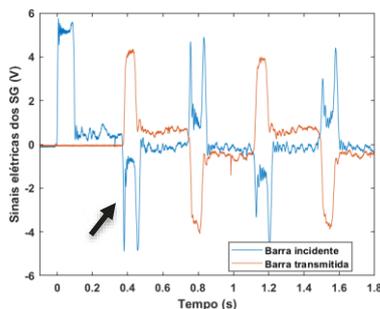


Figura 3 – Registro tensão (V) vs tempo (s) a 16 Psi.

A Figura 4 demonstra o sinal obtido para a amostra ensaiada em 10 Psi, que resultou em uma velocidade do impactador de 17,58 m/s.

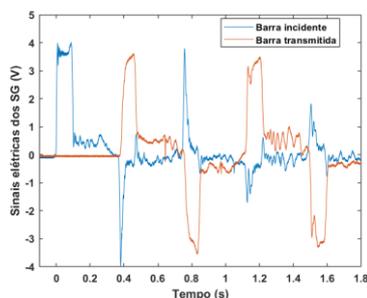


Figura 4 – Registro tensão (V) vs tempo (s) a 10 Psi.

O ensaio não resultou no rompimento do corpo de prova. Porém, o sinal obtido na onda refletida ainda demonstra sinais de fratura no corpo de prova. Isso poderia ser explicado através da matriz termorrígida

do ARALL 3, que o torna muito sensível a onda mecânica que o cruza.

A Figura 5 mostra o sinal obtido no ensaio feito com 6 Psi, que gerou uma velocidade do impactador de 13,35 m/s. Os resultados obtidos no terceiro ensaio são semelhantes ao do segundo. Mesmo com a adoção da pressão mínima, a onda refletida ainda demonstra sinais de fratura do corpo de prova. Nesse caso, deve-se levar em consideração a utilização de *pulse shapers* (material dúctil utilizado para aumentar o tempo de chegada da onda incidente, modelando o sinal adquirido do SG para uma onda quadrática) [2,3].

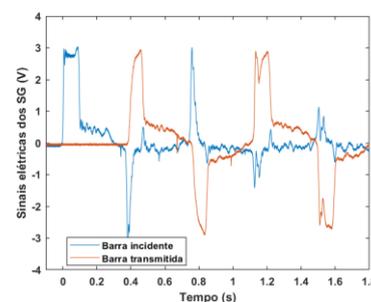


Figura 5– Registro tensão (V) vs tempo (s) a 10 6 Psi.

### Conclusões

A redução da pressão de trabalho resultou no não rompimento do corpo de prova, na mesma medida em que em que proporcionou uma melhora na qualidade do sinal obtido. Com o objetivo de melhorar os resultados dos próximos ensaios, é imprescindível empregar a pressão mínima de trabalho para posteriormente comparar as taxas de deformação reproduzidas no corpo de prova com as taxas de deformação de um ensaio balístico.

### Agradecimentos

Agradecemos a CNPq e ao Laboratório de Materiais do CTEx/ pelo apoio na realização dos ensaios.

### Referências

- [1] L. B. Vogelesang e A. Vlot, **103**, 3 (2000).
- [2] B. A. Gama et al., *Appl. Mech. Rev.*, **57**, 223 (2004).
- [3] G. T. Rusty e G. III, *Mech. Test. Eval.*, **8**, 462 (2018).
- [4] B. A. Gama e J. W. G. Jr, **86**, 356 (2008).
- [5] H. Khoramshad et al., *Compos. Struct.*, **201**, 561 (2018).
- [6] B. Hopkinson, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, **213**, 437 (1914).
- [7] R. M. Davies, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **240**, 375 (1948).
- [8] H. Kolsky, *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, **62**, 676 (1949).
- [9] S. U. Khan et al., *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 396 (2009).

## Avaliação da metodologia *Short-Beam Shear* para fadiga interlaminar em GLARE: estudo das superfícies de falha

Douglas Gama Caetano<sup>1\*</sup>, Hector Guillermo Kotik<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Compósitos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ

### Resumo

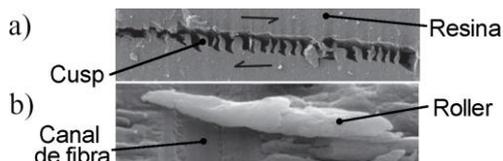
Este trabalho apresenta um estudo sobre superfícies de falhas por delaminação em laminados fibra-metal (GLARE) submetido à fadiga por cisalhamento interlaminar usando a metodologia *Short Beam Shear*. Corpos de prova com fibras orientadas nas direções longitudinais e transversais foram submetidos a fadiga com condições de carregamento  $R = 0,1, 0,3$  e  $0,5$ . As superfícies das delaminações foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura. Foram observadas estruturas características de falha por fadiga em modo II, indicando que a metodologia *Short-Beam Shear* é representativa para avaliação de fadiga por cisalhamento interlaminar.

**Palavras-chave:** Fadiga interlaminar, laminados fibra metal, GLARE, *Short-Beam Shear*.

### Introdução

Os laminados fibra-metal são materiais compósitos que consistem em chapas finas de material metálico coladas com camadas de material compósito reforçado com fibras em uma estrutura sanduíche. Esses materiais tem como principal característica uma excelente resistência a fadiga [1].

As delaminações possuem um papel importante na resistência à fadiga desses materiais [1] e são um dos mecanismos mais influentes nas falhas de compósitos laminados [2]. A morfologia encontrada em falhas por delaminações difere dependendo do modo de carregamento (Modo I ou II), porém é semelhante quanto ao tipo (estático ou fadiga) para um mesmo modo. A superfície de falha por modo II em regime quase-estático é caracterizada pela presença de *shear cusps* (Figura 1-a) e pela fratura na interface fibra-matriz, com um lado da falha contendo as fibras “limpas” e o outro os canais deixados pelas fibras. A superfície em fadiga em Modo II apresenta *cusps* com aspecto desgastado, detritos devido ao atrito entre as faces da delaminação e a presença de *rollers* (Figura 1-b) [3].

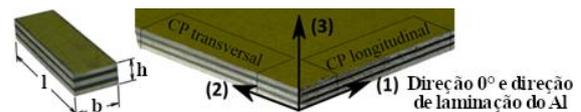


**Figura 1** – a) *Shear cusps* em resina epóxi; b) *Roller* em uma superfície de falha por fadiga. Adaptado de [3]

### Materiais e métodos

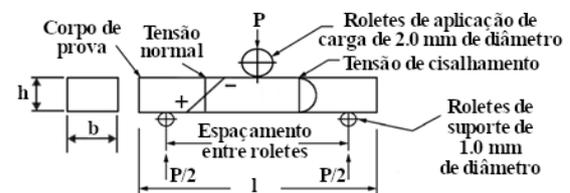
Foram utilizados corpos de prova *short-beam* de GLARE 1-3/2-0.3, cortados nas dimensões nominais

$8,76 \times 2,92 \times 1,46$  mm ( $l \times b \times h$ ) (fora da norma), nas direções longitudinal e transversal, conforme indicado na Figura 2.



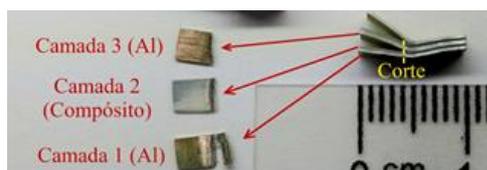
**Figura 2** – Direção e nomenclatura dos corpos de prova. Adaptado de [4].

Foram realizados ensaios de fadiga com amplitude constante utilizando a metodologia *Short Beam-Shear* (Figura 3) adaptada para fadiga [4] a partir da norma para testes quase-estáticos ASTM D2344 [5]. Foi utilizada uma máquina *Instron ElectroPuls E3000* com célula de carga de 5kN. As relações entre tensões mínima e máxima ( $R$ ) foram de  $0,1, 0,3$  e  $0,5$  e a amplitude de carregamento ( $\tau_a$ ) foi escolhida de modo que as amostras apresentassem vida em fadiga semelhante.



**Figura 3** – Representação esquemática da metodologia SBS adaptada por [4].

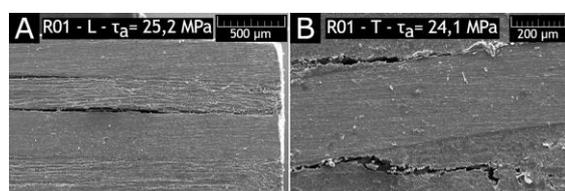
Após os ensaios, as amostras foram cortadas e as superfícies de falha foram expostas, conforme indicado na Figura 4. As amostras foram então metalizadas e analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Figura 4** – Esquema de preparação das amostras para fractografia.

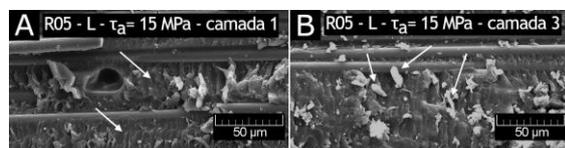
## Resultados e discussão

Comparando superfície de falha dos corpos de prova longitudinais e transversais (Figura 5) foi possível ver que as amostras longitudinais apresentaram dano interlaminar, enquanto as transversais apresentaram dano inter e intralaminar.



**Figura 5** – Mecanismos de dano de corpos de prova (A) longitudinais e (B) transversais.

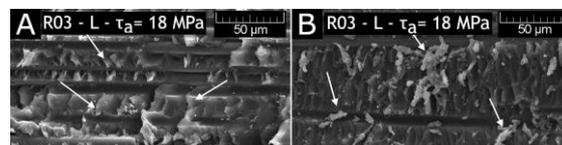
Comparando as superfícies das camadas 1 e 3 em uma mesma condição de carregamento (Figura 6), foram observadas diferentes morfologias. Na camada 1 foram encontrados *cusps* desgastados e na camada 3 alguns *rollers*, além da maior presença de detritos. Isso sugere que na camada 3 há uma maior magnitude das tensões cisalhantes e que na camada 1 há presença de modo misto (Modo I/II) de carregamento [3]. A presença de modo misto pode ser explicada devido ao estado de tensões previsto pela teoria clássica de vigas (veja Figura 3) [6].



**Figura 6** – Mecanismos de dano na (A) camada 1 e (B) camada 3 de dois corpos de prova com  $R=0,5$ . As setas indicam a presença de: (A) *cusps* desgastados; e (B) *rollers*.

Comparando duas regiões de uma mesma camada foi possível indicar duas regiões com distintos mecanismos de dano (Figura 7). Existe uma região com morfologias mais conservadas, apresentando *cusps* e uma região mais desgastada, apresentando *rollers*. Essas regiões caracterizam danos por carregamento quase-estático (A) e por fadiga (B)

presentes em compósitos que falharam por fadiga [3]. O dano por fadiga leva à diminuição da resistência residual até que a carga aplicada no ciclo leva a falha final quase-estática.



**Figura 7** – Mecanismos de dano em duas regiões de uma mesma camada de um corpo de prova com  $R=0,3$ . As setas indicam a presença de (A) *cusps* e (B) *rollers*.

## Conclusões

As superfícies de falha apresentaram morfologias características de dano por fadiga em modo II. A comparação entre as diferentes orientações das fibras mostrou que o dano em corpos de provas longitudinais foi interlaminar, enquanto nos corpos de prova transversais há também a presença de dano intralaminar. As amostras apresentaram uma região com morfologias características de dano por fadiga e outra por carregamento quase-estático, causada pela falha final. A comparação entre as morfologias presentes em diferentes camadas mostrou uma maior presença de detritos e de morfologias características de modo II na camada central do corpo de prova, indicando que essa região apresenta uma maior magnitude das tensões cisalhantes.

## Agradecimentos

Agradecimentos ao professor Juan Perez Ipiña do CONICET/COPPE e ao Núcleo Multusuário 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] S. Sridharan, *Delamination behaviour of composites*, 1 ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2008).
- [3] E. S. Greenhalgh, *Failure analysis and fractography of polymer composites*, 1 ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2009).
- [4] H. G. Kotik e J. E. Perez Ipiña, *Int. J. Fatigue*, **95**, 236 (2017).
- [5] 16 ASTM D2344 / D2344M, ASTM Int., (2016).
- [6] S. Timoshenko e J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 3 ed., McGraw-Hill, New York (1970).



**ANAIS 6ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2020**

# **Métodos Matemáticos**

## Classificação dos estados de evolução microestrutural de aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor com diferentes composições químicas utilizando inteligência artificial

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques<sup>1\*</sup>, Clara Johanna Pacheco<sup>1</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>2</sup>, Gabriela Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

\**pedro-monforte@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq.*

<sup>1</sup>*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>2</sup>*Laboratório de Propriedades Mecânicas, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

### Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor da classe HP são comumente aplicados em condições operacionais severas, sofrendo um processo de envelhecimento que, nos estados mais avançados, pode levar a falha do material. Trabalhos anteriores propuseram métodos de inspeção e classificação não destrutiva dos estados de evolução microestrutural de tubos de fornos de reforma desse material que tiveram sucesso com composições químicas específicas. No presente trabalho, apresenta-se uma nova metodologia de classificação de dados da inspeção de tubos com composições químicas diferentes utilizando técnicas de inteligência artificial e estatística aplicada. Os resultados do treinamento de um modelo único para tubos com duas composições químicas diferentes mostraram que foi possível atingir uma acurácia de classificação acima de 90%.

**Palavras-chave:** Aços Inoxidáveis Resistentes ao Calor, Ensaios Não Destrutivos, Inteligência Artificial.

### Introdução

Aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor da classe HP são comumente usados em aplicações com condições de tensão e temperatura severas como, por exemplo, tubos de fornos de reforma a vapor [1]. Esses materiais sofrem um processo de envelhecimento em serviço que reduz a vida útil dos tubos. Por essa razão, é fundamental desenvolver técnicas de identificação dos estados de evolução microestrutural classificados em seis níveis [2].

Trabalhos anteriores realizados no LNDC/UFRJ desenvolveram metodologias de classificação baseados no ensaio de correntes parasitas com uma sonda híbrida, aplicando algoritmos de aprendizado de máquina para classificar os dados associados aos estados de evolução de tubos com uma mesma composição química. Todavia, essas metodologias não se mostraram acuradas quando se tentava classificar dados de diferentes composições químicas. Nesse trabalho, é proposta uma nova metodologia para gerar modelos de classificação dos mesmos estados de evolução para tubos com diferentes composições químicas, uma etapa crucial para a generalização do método de inspeção.

Para isso, foi treinado um modelo único com dados provenientes de amostras de duas composições químicas distintas. Esse modelo teve seu desempenho de classificação comparado com o de modelos individuais para as duas composições distintas.

### Materiais e métodos

Nesse estudo, foram utilizados dados obtidos pela inspeção de dois grupos de amostras de tubos de aço inoxidáveis austeníticos com duas composições químicas diferentes, presentes na Tabela 1. Cada amostra apresenta um estado diferente de evolução microestrutural, identificados por metalografia ótica, do estado I ao V. Os dados correspondentes a resposta da sonda ao ar foram considerados como um estado 0. Os resultados coletados em cada ponto nos tubos medido durante a inspeção são divididos em seis variáveis experimentais: a amplitude, a fase e o *offset* de cada um dos dois sensores presentes na sonda híbrida utilizada.

**Tabela 1** – Composição química dos elementos mais relevantes dos dois grupos de amostras inspecionados, em frações mássicas percentuais.

%	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Ti
A	35,0	25,5	0,54	1,13	1,60	1,30	0,08
B	34,2	25,8	0,46	1,18	1,94	1,24	0,01

Foi realizado um conjunto de análises estatísticas para preparar os dados para o algoritmo de classificação. Essas técnicas são divididas em etapas de: amostragem aleatória, balanceamento de classes (“*under-sampling*”), além de avaliação de variáveis (testes de normalidade, correlação, sobreposição e filtragem).

Com a aplicação dessas técnicas, os dados medidos foram reduzidos para um conjunto balanceado de 1000 pontos para cada estado de evolução microestrutural de cada uma das duas composições, mais os pontos correspondente ao ar.

Com os dados preparados, sua classificação foi realizada por um algoritmo de máquina de vetores de suporte utilizando um núcleo quadrático, o qual mostrou melhor desempenho entre outros em avaliações anteriores [3]. Para isso, três modelos foram treinados: o modelo MA, que foi treinado apenas com os dados do grupo de amostras A, o modelo MB, que foi treinado com os dados do grupo B, e o MAB que foi treinado com todos os dados.

Após os treinamentos, realiza-se uma etapa de validação. Ela consiste no cálculo dos coeficientes F1 (equação 1), uma métrica muito utilizada para avaliar o acerto de classificadores em relação a cada classe do problema. Essa análise é feita para determinar os estados de evolução microestrutural em que os modelos cometem maiores erros na classificação dos dados de cada grupo individualmente.

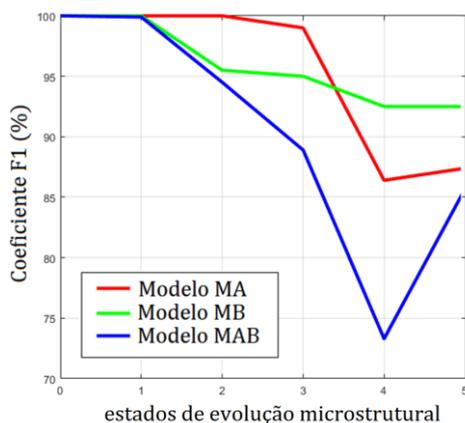
$$F1 = \frac{VP}{VP + \frac{FP+FN}{2}} \quad (1)$$

onde: *VP* = pontos classificados como verdadeiro positivo, *FP* = pontos classificados como falsos positivos, *FN* = pontos falsos negativos.

Em seguida, é realizada uma etapa de teste, na qual compara-se a acurácia de cada modelo, dessa vez na classificação do conjunto total de dados.

## Resultados e discussão

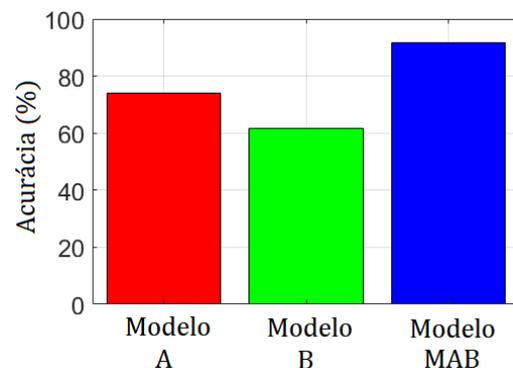
Na Figura 1, pode-se observar os coeficientes F1 de cada modelo para cada estado de evolução microestrutural.



**Figura 1** – Coeficientes F1 de cada modelo por classe na classificação dos dados de cada grupo.

Os cálculos mostram que os erros dos três modelos são baixos para os primeiros estados, e se concentram nos estados finais. Esse resultado é esperado, uma vez que as propriedades físicas e, em especial, magnéticas dos últimos estágios são menos distinguíveis. Além disso, observa-se que, para o modelo único, apenas o coeficiente F1 para o estado IV teve valor abaixo de 85%.

Na Figura 2, pode-se observar as acurácias de cada modelo dessa vez na classificação do conjunto total de dados. O gráfico mostra que na classificação de todos os dados o modelo MAB obtém um desempenho melhor, sendo o único que obtém uma acurácia acima de 80%, atingindo 91.8% de acertos.



**Figura 2** – Acurácia na classificação de todos os dados.

## Conclusões

Foi demonstrado que o desenvolvimento de um modelo de classificação único com um elevado desempenho na classificação de dados de duas composições químicas diferentes foi possível a partir do uso de técnicas de inteligência artificial integradas a métodos de estatística aplicada.

## Agradecimentos

Agradecimentos à Petrobras pelo apoio financeiro e fornecimento das amostras. Ao CNPq, à CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] M. P. Arenas et al., *Measurement*, **127**, 98 (2018).
- [2] F. 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*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2017).
- [3] P. E. M. B. Marques et al. in *Anais do XXII Encontro Nacional de Modelagem Computacional*, Editora FADEPE, Juiz de Fora (2019), p. 177-79.

## Predição da dureza de ligas de alta entropia da família Fe-Ni-Cr-Co-Al-Cu-Mo-Ti-Mn-V usando aprendizado de máquina

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques<sup>1\*</sup>, Douglas da Silva Fortunato<sup>1</sup>, Hendrick Villela Carrijo<sup>1</sup>, Mateus Carneiro Porto<sup>1</sup>, Adriana da Cunha Rocha<sup>1</sup>

\*pedro-monforte@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq.

<sup>1</sup>Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

### Resumo

As ligas de alta entropia (HEA) são materiais avançados definidos por uma elevada entropia configuracional com excelentes propriedades mecânicas. Para estudar o efeito de diferentes misturas de elementos nessas propriedades, diversos métodos computacionais vêm sendo explorados nos últimos anos. Neste trabalho, é proposto um modelo de regressão por aprendizado de máquina capaz de prever a dureza de HEA que contenham os elementos Fe-Ni-Cr-Co-Al-Cu-Mo-Ti-Mn-V a partir de sua composição química. Para isso, o modelo foi treinado utilizando a regressão por processo gaussiano (GPR), a partir de um banco de dados da literatura, tendo seu desempenho avaliado e depois comparado com valores de outros estudos da área.

**Palavras-chave:** Ligas de alta entropia, inteligência artificial, aprendizado de máquina.

### Introdução

As ligas de alta entropia (HEA) são materiais de engenharia definidos por uma elevada entropia configuracional com excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão, usinabilidade entre outras [1]. Esse conjunto interessante de propriedades é devido a uma série de efeitos devidos a sua configuração atômica como: difusão lenta, distorção severa de rede e efeito coquetel [1]. Como ferramenta de previsão de propriedades para o estudo de HEA já convencionais e design de novas ligas, diversos métodos computacionais vêm sendo aplicados nos últimos anos. Entre eles, o aprendizado de máquina tem papel de destaque [2].

Neste trabalho, é proposto um modelo de regressão por aprendizado de máquina capaz de prever a dureza de HEA que contenham os elementos Fe-Ni-Cr-Co-Al-Cu-Mo-Ti-Mn-V a partir apenas de sua composição química. Para isso, o modelo foi treinado utilizando o algoritmo de regressão por processo gaussiano (GPR), a partir de um banco de dados da literatura [3], tendo seu desempenho validado com a técnica de validação cruzada e depois comparado com valores de outras referências.

### Materiais e métodos

Os dados utilizados no treinamento do modelo de aprendizado de máquina desenvolvido por esse trabalho foram selecionados do banco [3], tendo sido escolhidas apenas as composições da família de ligas Fe-Ni-Cr-Co-Al-Cu. Também foram incluídas ligas com a presença de Mo, Ti, Mn e V, elementos

secundários comuns nessa classe bem consolidada de ligas. Os dados selecionados, portanto, são compostos por doze variáveis para cada composição sendo eles: %Fe, %Ni, %Co, %Cr, %Al, %Cu, %Mo, %Ti, %Mn, %V, fases presentes (PH) e a dureza Vickers experimental da liga (HV). A variável PH é uma variável discreta. Dessas doze, definiu-se HV como a variável a ser predita, e as outras onze como variáveis preditoras. Não foi realizada nenhuma restrição quanto ao processamento das ligas na seleção dos dados.

Com os dados prontos, foi realizado o treinamento do modelo de regressão utilizando o software MATLAB®. O algoritmo GPR usado foi selecionado a partir de estudos que mostraram seu elevado desempenho para problemas de ciência dos materiais [4]. A função de núcleo escolhida para esse algoritmo foi a *Mattern 3/2* isotrópica com base linear, selecionada a partir de testes comparativos realizados para determinar a função com melhor desempenho para esses dados. Além disso, os hiperparâmetros do modelo foram definidos a partir de um módulo de seleção automática do software. Com essas definições, o modelo foi treinado com todas as variáveis preditoras.

Após o primeiro treinamento, seu desempenho foi validado utilizando o método de validação cruzada com  $k=10$ , que é um valor convencional. Esse método foi usado para calcular as seguintes métricas numéricas responsáveis por avaliar esse desempenho: o  $R^2$  (coeficiente de determinação), o RMSE (raiz da média do erro quadrático), e o MAE (erro absoluto médio), que são métricas convencionais para esse tipo de análise [5].

Após o primeiro treinamento, o modelo foi retreinado mais dez vezes, retirando em cada treinamento uma das variáveis preditoras, para determinar se alguma delas está reduzindo o desempenho do algoritmo.

Com a avaliação de preditores terminada, foi realizada uma extração de *outliers* estatísticos da distribuição de durezas preditas pelo modelo com melhor desempenho. Foram definidos como *outliers* 5% do número de composições com maiores resíduos. Após a extração, o desempenho do modelo definitivo foi calculado.

### Resultados e discussão

A avaliação de variáveis preditoras realizada mostrou que apenas a variável PH quando eliminada levou a uma redução do erro do modelo, apesar de ser esperado que essa variável, que representa as fases presentes nas ligas, tivesse uma alta correlação com a dureza das ligas. Uma possível explicação para esse fato é que ligas com composições muito diferentes possam apresentar as mesmas fases (ou vice-versa) dependendo do seu processo de produção, algo que não é levado em conta no modelo deste trabalho por ele levar em conta apenas as frações elementares.

Na Tabela 1, podem ser observados os resultados das métricas de desempenho para todos os modelos treinados. Observa-se uma redução considerável do RMSE e do MAE e aumento do  $R^2$  com a eliminação da variável PH e dos *outliers*.

**Tabela 1** – Desempenho dos modelos treinados

Modelos	$R^2$	RMSE [HV]	MAE [HV]
Primeiro treinamento	0.76	97.4	69.1
Removendo PH	0.78	92.2	57.7
Removendo outliers	0.90	62.3	42.8

Esses indicadores mostram que, apesar do modelo final não apresentar nenhuma variável associada à microestrutura das ligas, seu erro de regressão foi baixo em relação a dispersão de durezas possíveis para essas ligas. Esse é um resultado interessante, pois ele indica que esse tipo de variável não foi imprescindível para se ter uma elevada capacidade de predição da dureza. Esse pode ser um indicio que, estatisticamente, isto é, para um grande número de composições, o efeito da microestrutura na dureza desse tipo de liga pode ser reduzido.

Todavia, essa afirmação depende de estudos mais aprofundados.

Na Tabela 2, pode ser vista uma comparação entre as métricas de desempenho do trabalho atual com outros dois trabalhos da literatura que desenvolveram modelos semelhantes de predição para a dureza de HEA da mesma classe de elementos. Observa-se que, apesar do modelo deste trabalho ter um maior número de elementos incluídos entre as composições químicas consideradas, o que aumenta sua complexidade, seu desempenho foi bem próximo dos outros.

**Tabela 2** – Comparação com outros trabalhos

Trabalho	$R^2$	RMSE [HV]	MAE [HV]	Número de elementos
[6]	0.94	-	36	8
[7]	-	56.3	-	6
Trabalho atual	0.90	62.3	42.8	10

Em trabalhos futuros, esse modelo será utilizado como apoio no projeto de ligas para prever composições com potencial de apresentar altas durezas, além de ajudar a analisar o efeito estatístico da contribuição de cada elemento na variação da dureza desses materiais.

### Conclusões

O modelo desenvolvido no trabalho para predição da dureza das HEA apresentou desempenho de regressão comparável com referências da bibliografia que desenvolveram o mesmo tipo de modelo, mesmo tendo o maior número de elementos considerados entre elas.

### Referências

- [1] M. H. Tsai, *Entropy*, **15**, 5338 (2013).
- [2] J. W. Yeh, *JOM*, **65**, 1759 (2013).
- [3] S. Gorsse et al., *Data Br.*, **21**, 2664 (2018).
- [4] E. Bélisle et al., *Comput. Mater. Sci.*, **98**, 170 (2015).
- [5] S. Manikandan, *J. Pharmacol. Pharmacother.*, **2**, 140 (2011).
- [6] Y. Chang et al., *JOM*, **71**, 3433 (2019).
- [7] C. Wen et al., *Acta Mater.*, **170**, 109 (2019).

## Desenvolvimento de código computacional via Método dos Elemento Discretos aplicado à quebra de partículas granulares

Bernardo Honigbaum<sup>1\*</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>1</sup>

\*bernardoh@poli.ufrj.br, bolsista de IC da FAPERJ

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

### Resumo

O método dos elementos discretos (DEM) tem provado ser uma poderosa ferramenta para simular sistemas envolvendo materiais granulares. A compreensão dos fundamentos envolvendo a quebra de partículas de minério é indispensável para o desenvolvimento de novas técnicas que permitam aumentar a eficiência do processo de cominuição. Um modelo de quebra útil em simulações de DEM deve estar respaldado por submodelos capazes de descrever numericamente os mecanismos, dispensando a realização de testes de calibração complexos. O presente trabalho, em desenvolvimento, trata da implementação computacional de um código DEM em Matlab, chamado LTMDDEM, visando simular a quebra de partículas minerais no ambiente DEM.

**Palavras-chave:** DEM, quebra, partícula, simulação.

### Introdução

O Método dos Elementos Discretos (DEM - Discrete Element Method) é uma ferramenta numérica proposta por Cundall e Strack [1], baseada na Segunda Lei de Newton e em modelos de força de contato, que permitem determinar as interações e os deslocamentos entre elementos independentes. O modelo tem aplicações em diversas áreas, como farmacêutica, alimentícia, geotecnia e, também, na indústria de processamento mineral, que é o foco dessa implementação [2]. Dentre as vantagens do método, está a capacidade de descrever fluxos granulares de pequenas a grandes partículas. As desvantagens estão atreladas ao alto custo computacional, restringindo o número de partículas ou o tempo de análise, dado o elevado número de interações entre elementos. Embora os códigos computacionais comerciais, como EDEM e Rocky, apresentem diversos recursos que permitem customização das aplicações, o desenvolvimento de novos submodelos ainda é limitado pela disponibilidade do suporte das empresas responsáveis pela ferramenta.

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um código de DEM que permita avaliar o uso de submodelos mecanicistas, como modelos de quebra, dano e aglomeração de partículas. Neste caso, é importante que o código computacional desenvolvido seja capaz de rastrear as energias dissipadas nas colisões entre os elementos granulares. Para tornar o programa mais eficiente, um método de detecção de contatos otimizado é necessário, como por exemplo o método de peneiramento. Como metas do projeto, são previstas as implementações de geometrias com movimento

(como tambores e moinhos rotativos), modelos de crescimento de partículas (aglomeração) e, por fim, o modelo de quebra de Tavares [3].

### Materiais e métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o *software* MATLAB R2018a [4]. Os arquivos de saída do programa são no formato de valores separados por vírgula (csv, na sigla em inglês), que permitem que o pós-processamento possa ser feito com o *software* Paraview [5].

A equação fundamental para o desenvolvimento do projeto é a 2ª Lei de Newton, que é uma equação diferencial de ordem 2. As forças de contato em um corpo podem ser expressas em componentes normal e tangencial à colisão, como mostra a Equação (1):

$$\mathbf{F} = F_n \mathbf{n} + F_t \mathbf{t} \quad (1)$$

onde:  $\mathbf{F}$  = força,  $F_n$  = componente normal da força e  $F_t$  = componente tangencial da força.

A força de contato normal é, normalmente, expressa em duas parcelas, uma elástica e outra de amortecimento. Existem diversos modelos para representar a componente normal, como o mola-amortecedor linear, Hertz (não-linear) e o modelo de histerese linear. A força de contato tangencial pode ser modelada pelas equações de Coulomb ou Mindlin, por exemplo.

Neste estudo, foram implementados os modelos de força de contato de Hertz e de Coulomb para as componentes normal e tangencial, respectivamente.

Para avaliação do código, foram realizados dois estudos de caso, nos quais considerou-se dois tipos

de materiais: esferas de aço e pelotas verdes de minério de ferro. Os parâmetros utilizados são os consolidados por Silva [6].

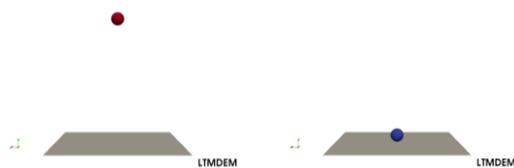
Caso 01 - O primeiro estudo de caso consiste em submeter uma única pelota verde, com diâmetro igual a 10,60 mm e massa 1,96 g, à queda livre de 1,00 m de altura sobre uma superfície de aço.

Caso 02 - Simulação do movimento da carga moedora de um moinho de bolas de 0,30 m de profundidade e 0,30 m de diâmetro, instalado no LTM [7]. O moinho opera a 56,5 rpm (70%Nc). O grau de enchimento equivale a 30% do volume, e corresponde a uma massa total de 29,8 kg, representada por 467 esferas de aço com 25 mm de diâmetro.

**Resultados e discussão**

O código DEM desenvolvido neste trabalho, doravante LTMDEM, permite que as colisões ocorridas na simulação sejam registradas. Assim, é possível determinar quais elementos colidiram entre si ou com as fronteiras do sistema, a sobreposição existente entre eles, os instantes inicial e final do contato e a energia envolvida.

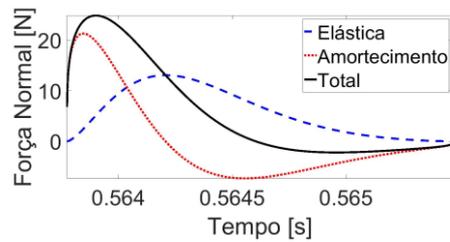
A Figura 1 mostra a simulação no início da queda e imediatamente antes da colisão com a superfície de aço, representada pelo plano cinza.



**Figura 1** - Simulação da queda livre de pelota verde de uma altura de 1,00 m. À esquerda, instante inicial e à direita, momento do choque com o plano horizontal.

A evolução da força normal exercida sobre a pelota durante a colisão e suas parcelas elástica e de amortecimento são mostradas na Figura 2.

A Figura 3 mostra uma comparação da simulação do moinho piloto feita utilizando o código LTMDEM e o software comercial EDEM [8]. Vale ressaltar que o modelo de contato usado na simulação realizada no EDEM (*Hertz-Mindlin no-slip*) é uma versão mais completa do modelo implementado no LTMDEM (*Hertz-Coulomb*). Os moinhos estão com rotação no sentido anti-horário e as partículas estão coloridas conforme suas velocidades.



**Figura 2** - Evolução da força normal sobre uma partícula. Em azul, a parcela elástica; em vermelho, a parcela de amortecimento e, em preto, a soma das duas.



**Figura 3** - Simulação de moinho piloto. À esquerda, o código LTMDEM e, à direita, o software comercial EDEM.

Percebe-se uma pequena diferença no perfil de movimentação da carga, que está relacionada com o modelo de força de contato adotado em cada simulação: *Coulomb* (LTMDEM) e *Mindlin* (EDEM). A potência do moinho, após a estabilização do sistema, é 70 W [7], enquanto a calculada pelo LTMDEM é 57 W (81%) e no EDEM, 86 W (123%).

**Conclusões**

O código LTMDEM encontra-se em um estágio avançado de desenvolvimento. O Caso 01 apresentou resultados compatíveis com os de referência, tendo em vista somente o comportamento normal da colisão. Já a simulação do Caso 02 mostrou discrepâncias, quando comparada aos resultados obtidos com o software EDEM, demonstrando a necessidade de implementação de um modelo aprimorado para o cálculo das forças de contato.

**Agradecimentos**

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ - Processo: E-29/202.853.2019).

**Referências**

[1] P. A. Cundall et al., *geotechnique*, **29**, 47 (1979).  
 [2] N. S. Weerasekara et al., *P. Tech.*, **248**, 3 (2013).  
 [3] L. M. Tavares et al., *Int. J. Min. Proc.*, **54**, 1 (1998).  
 [4] MATLAB, The MathWorks Inc., **R2018a** (2018).  
 [5] J. Ahrens et al., *The visual. handbook*, **717**, (2005).  
 [6] B. B. e Silva et al., *P. Tech.*, **332**, 359 (2018).  
 [7] V. A. Rodriguez et al., *Min. Eng.*, **127**, 48 (2018).  
 [8] EDEM, Altair Engineering Inc., **2018** (2018).

## Calibração de parâmetros DEM para minério de ferro a partir de ensaios de ângulo de repouso

Henrique Peixoto de Souza Almeida<sup>1\*</sup>, Rodrigo Magalhães de Carvalho<sup>1</sup>

\*henrique@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado da COPPETEC

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

### Resumo

O Método dos Elementos Discretos (DEM) é uma técnica de simulação recente que ganhou popularidade rapidamente, entretanto, ainda não existe um padrão de equipamentos ou de metodologia para realização de ensaios de calibração, o que representa uma barreira para o uso da técnica de forma mais extensiva no ambiente industrial. Este trabalho trata do desenvolvimento de um equipamento para realização de ensaios de forma padronizada e de uma metodologia de calibração de parâmetros para simulação do manuseio de sistemas particulados usando o DEM. A metodologia foi aplicada a minérios de ferro em dois teores de umidade. Os parâmetros de contato foram determinados e serão futuramente aplicados em simulações de chutes de transferência.

**Palavras-chave:** Método dos Elementos Discretos, Calibração de Parâmetros, Ângulo de Repouso, Minério de Ferro.

### Introdução

O método dos elementos discretos (DEM) é uma técnica numérica para simulação de sistemas granulares proposta por Cundall e Strack em 1979 [1]. Atualmente, o método logrou sucesso em projetos aplicados à diversas áreas da indústria [2], o que mostra a capacidade dessa ferramenta em prever o comportamento de sistemas granulares.

Uma etapa decisiva para o sucesso do DEM é a obtenção dos parâmetros de contato. De acordo com [2], existem duas maneiras de se obter tais parâmetros: pela medição direta dos parâmetros de contato ou por calibração. A calibração consiste em determinar parâmetros que gerem resultados de simulação semelhantes aos de ensaios com partículas reais. A qualidade dos resultados obtidos nos ensaios têm impacto direto na qualidade da calibração. Diversos autores propuseram métodos para obtenção de parâmetros de contato via calibração, porém ainda não existe um consenso de qual é o método mais apropriado [2].

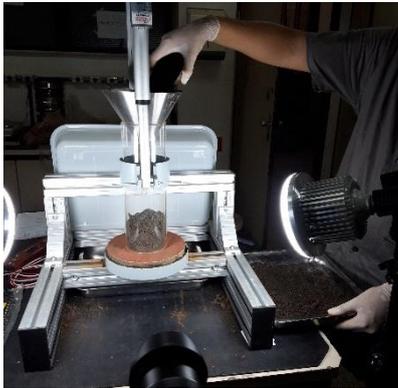
Considerando a necessidade da descrição acurada do comportamento de granéis, o dispositivo de ângulo de repouso (DRE) foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) em conjunto com outros dispositivos e ensaios, abordados em outro trabalho. É proposta uma nova metodologia de calibração de parâmetros de contato aplicada a ensaios com o DRE

com amostras de minério de ferro utilizando um dispositivo de ensaio especialmente projetado e construído para este trabalho. Os resultados da calibração serão usados em um trabalho futuro para simulação de chutes de transferência.

### Metodologia

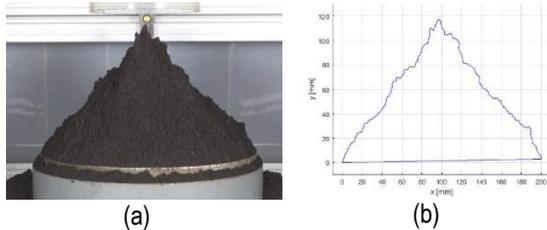
Os ensaios com DRE, Fig. 1, fornecem o ângulo de repouso estático de uma amostra. O ensaio é realizado com a elevação controlada de um tubo preenchido pela amostra que se espalha sobre uma superfície gerando uma pilha cônica, a partir da qual o ângulo de repouso é medido. O equipamento permite o uso de superfícies de diferentes materiais (revestimentos de chute, correias transportadoras etc.) para testar a interação da amostra com tais materiais. Um atuador linear e uma guia garantem o movimento vertical do tubo à 20mm/s. Com isso os ensaios são realizados em condições semelhantes, minimizando fontes de variação nos resultados.

Ensaio foram realizados com três amostras de minério de ferro, a saber *sinter feed*, *pellet feed* e *sinter feed* de Carajás. Cada minério foi testado com umidade relativa de 6.5% e 9.0%. Os ensaios foram realizados sobre um disco de ferro fundido branco, cortado de uma placa de desgaste.



**Figura 1** – DRE sendo preenchido com *pellet feed* a 6.5% de umidade. O disco vermelho é de aço eletrodepositado com uma camada de revestimento.

As pilhas resultantes em cada ensaio foram digitalizadas e comparadas às pilhas formadas em simulações DEM realizadas no EDEM®. A Fig. 2 mostra uma foto da pilha formada em um ensaio e a sua digitalização.



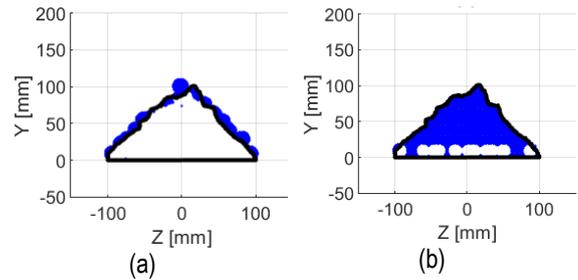
**Figura 2** – (a) Pilha de *pellet feed* a 6.5% de umidade sobre disco de ferro fundido branco e (b) sua digitalização.

O total de 36864 simulações foram rodadas para fazer a varredura dos oito parâmetros viáveis: coeficientes de restituição, atrito estático e rolamento e energia específica de coesão, em seus respectivos níveis. O pós-processamento foi realizado utilizando Matlab®. A região *A* da pilha digitalizada do ensaio, Fig 2b, foi comparada com a região *B* da pilha da simulação pelo grau de semelhança  $s(A, B)$ , definido na Eq.1.  $\langle A, B \rangle$  é definido como a área da interseção entre as regiões *A* e *B*, colorida em branco na Fig 3.

$$s(A, B) = \frac{\langle A, B \rangle}{\sqrt{\langle A, A \rangle \langle B, B \rangle}} \quad (1)$$

**Resultados**

Para cada um dos oito parâmetros foi escolhido o nível que maximiza o grau de semelhança, gerando a escolha de parâmetros ótimo. A Fig 3 mostra a comparação da pilha do ensaio com as pilhas de duas simulações.



**Figura 3** – Comparação do contorno da pilha da Fig 2 com a pilha da simulação (a) ótima e (b) não ótima. A área azul representa a diferença entre o experimento e a simulação.

**Conclusões**

Ensaio com o DRE forneceram resultados reproduzíveis sem interferência do operador. A metodologia proposta permitiu encontrar, para cada combinação de tipo de amostra e superfície, uma combinação de parâmetros ótimos. Por fim, a calibração por grau de semelhança será aplicada para novos conjuntos de ensaios gerados com três novos dispositivos de ensaios, as mesmas seis amostras de minério de ferro e superfícies de contato, de modo a permitir a determinação de um conjunto de parâmetro que descreva de forma global o comportamento do mesmo material granular em diferentes sistemas relacionado ao transporte de grânéis.

**Agradecimentos**

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado e à Vale S.A. pelo apoio à pesquisa.

**Referências**

[1] P. A. Cundall, *Géotechnique*, **29**, 47 (1979).  
 [2] M. Marigo e E. H. Stitt, *KONA Powder Part. J.*, **32**, 236 (2015).

## Modelagem de trincas induzidas por choques térmicos em materiais cerâmicos

Luiz Felipe Faria Ricardo<sup>1\*</sup>, Dominique Leguillon<sup>2</sup>, Guillaume Parry<sup>3</sup>, Aurelien Doitrand<sup>4</sup>, Dílson S. Santos<sup>1</sup>

\**luiz.ricardo97@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC,*

*1Laboratório de Propriedades Mecânicas, PEMM-COPPE UFRJ, Caixa Postal 68505, 21941-599, Rio de Janeiro - RJ*

*2Universit\_e Grenoble-Alpes - CNRS UMR 5266, SIMaP, F-38000 Grenoble, France*

*3Institut Jean le Rond d'Alembert, Sorbonne Universits, CNRS, UMR 7190, Paris, France*

*4Universit Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, F-69621 Villeurbanne Cedex, France*

### Resumo

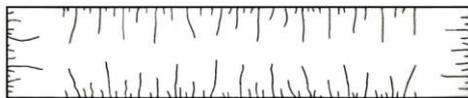
A predição de trincas superficiais em materiais cerâmicos devido ao choque térmico é realizada de maneira numérica, utilizando critério acoplado ou um modelo de zona coesiva. Durante um choque térmico, uma rede de trincas curtas com espaçamento mínimo entre si são nucleadas e propagam simultaneamente até que uma pare e a outra continue a propagar. A implementação numérica consiste em um conjunto periódico de trincas modeladas por um volume de elemento representativo. Isso permite a nucleação e propagação simultânea e o momento de desdobramento pode ser mesurado. O estudo do tempo de desdobramento permite determinar com precisão um tamanho ótimo de espaçamento entre as trincas, que decresce com uma maior amplitude do choque térmico. Os resultados estão de acordo com dados experimentais.

**Palavras-chave:** Têmpera, choque térmico, critério acoplado, zona coesiva, método dos elementos finitos

### Introdução

Cerâmicos industriais são conhecidos por sua inerente fragilidade e falta de ductilidade que os tornam especialmente suscetíveis a falhas causadas por choques térmicos. Devido a isso, o entendimento dos mecanismos de falha associados a esse evento se faz especialmente importante.

Diferentes autores conduziram experimentos em barras de cerâmica ( $Al_2O_3$ ) para verificar esse fenômeno [1,2]. Esses experimentos [1,2] serão utilizados para validar os modelos numéricos propostos, visto que os dados experimentais tem boa correlação com o modelo numérico.



**Figura 1** – Um lado da espécimen após um choque térmico de 400K [1].

As trincas são restringidas a crescerem simultaneamente separadas por uma determinada distância entre si até um momento de instabilidade que resulta em vários períodos sucessivos de desdobramento [3–5]. Essa estratégia é aplicada tanto no modelo com critério acoplado como com o MEF (método dos elementos finitos).

### Crítério Acoplado (CA)

Ao invés de considerar um problema extenso e complexo. A simplificação através de um modelo com volume de elemento representativo (VER) se torna mais viável e igualmente eficiente, partindo da hipótese razoável de que a solução do problema é periódica.

O critério acoplado requer o cumprimento simultâneo de duas condições:

$$\sigma > \sigma_c \quad e \quad G_{inc} > G_c \quad (1)$$

Onde:  $\sigma$  é a tensão normal ao plano da trinca,  $\sigma_c$  é a resistência à tensão do material,  $G_{inc}$  é a taxa de liberação de energia incremental e  $G_c$  é a taxa de liberação de energia crítica.

### Modelo de zonas coesivas (MZC)

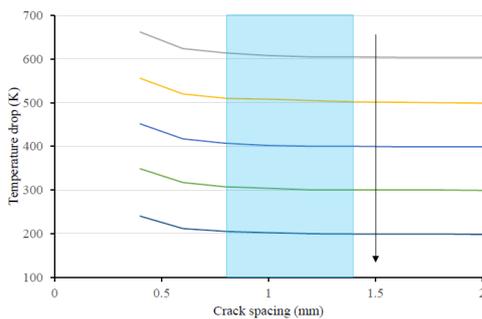
De maneira análoga, assumindo periodicidade do problema local, definimos um VER.

O modelo coesivo relaciona a tensão coesiva  $T_n$  e a abertura  $\delta_n$  da zona de processos inelásticos. Quando a tensão  $\sigma$  atinge uma tensão crítica  $\sigma_c$  (assumida aqui como o limite de resistência do material) a separação das superfícies começa a ocorrer enquanto a tensão passa a diminuir até  $\delta_n$  se igualar a uma abertura crítica  $\delta_c$ , nesse instante uma trinca é nucleada.

A área abaixo da curva  $T_n \times \delta_n$  representa o trabalho necessário para a separação de duas superfícies, i.e.  $G_c$  para um material elástico e sem dissipações.

**Resultados e discussão**

Observamos na figura 2 os resultados do choque térmico em função da distância entre as trincas, utilizando o CA. Ressalta-se que a dificuldade de determinar um platô não se deve à erros numéricos ou imprecisões numéricas, mas sim ao método por si só. Os dados numéricos também sugerem que as trincas não nucleiam para  $\Delta T_0 < 120$  K.

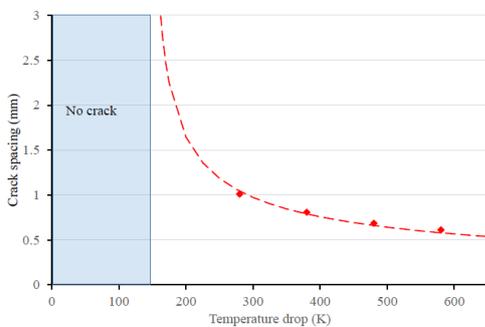


**Figura 2** – Choque térmico imposto  $\Delta T_0$  nucleando trincas em  $t=1.6, 2.2, 3.3, 5.8, 14.8$  ms (segundo a flecha) em função do espaçamento entre as trincas [6].

A partir dos dados obtidos com o MZC foi possível extrapolar uma condição crítica para o crescimento das trincas para cada valor de  $\Delta T_0$ . Esses valores foram ajustados pela seguinte curva, onde  $\Delta T_{min}$  obtido foi de 146 K:

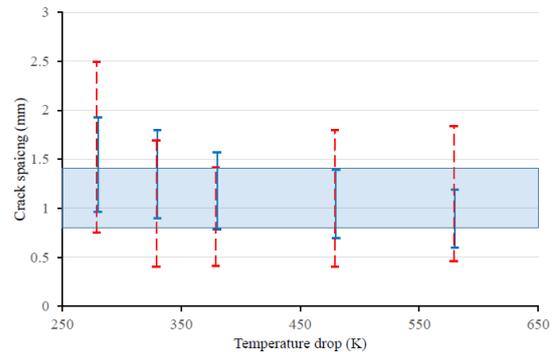
$$d_{opt}(\Delta T_0) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\Delta T_0}{\Delta T_{min}} - 1}} \quad (2)$$

Onde  $d_{opt}$  é o espaçamento crítico entre as trincas para um dado  $\Delta T_0$ .  $\Delta T_{min}$  é o menor choque térmico para o qual existe qualquer trinca no material.



**Figura 3** – Espaçamento entre as trincas para um dado choque térmico [6].

A partir dos resultados obtidos para ambos os métodos (MZC e CA) compara-se com os resultados experimentais [1]:



**Figura 4** – Espaçamento entre as trincas para um dado choque térmico utilizando MZC e CA. O retângulo azul representa os limites superiores e inferiores obtidos pelo CA, as linhas tracejadas azuis representam os limites superiores e inferiores obtidos pelo MZC e as linhas tracejadas em vermelho representam os resultados experimentais [1] com seus limites superiores e inferiores [6].

**Conclusões**

O objetivo do trabalho foi comparar se ambos os métodos numéricos estavam de acordo com os resultados experimentais e estabelecer um valor máximo para a intensidade do choque térmico que não nucleie trincas no material. Ao final, conclui-se que ambos os métodos estão de acordo com os dados experimentais e puderam prever o valor de  $\Delta T_{min}$ .

**Agradecimentos**

Os autores agradecem à CAPES e ao SIMAP que cedeu suas instalações durante a pesquisa.

**Referências**

[1] C. P. Jiang et al., Acta Mater., **60**, 4540 (2012).  
 [2] Y. Shao et al., J. Am. Ceram. Soc., **93**, 3006 (2010).  
 [3] H.-A. Bahr et al., J. Mech. Phys. Solids, **58**, 1411 (2010).  
 [4] D. R. Jenkins, Phys. Rev. E, **71**, 56117 (2005).  
 [5] D. R. Jenkins, Int. J. Solids Struct., **46**, 1078 (2009).  
 [6] L. F. F. Ricardo et al., J. Eur. Ceram. Soc., **40** (4), 1513 (2020).



## ÍNDICE DE AUTORES

- Achilles Junqueira Bourdot Dutra, 54, 59, 65, 67, 73  
Adriana da Cunha Rocha, 95, 125, 198  
Agnes Chacor de Figueiredo, 14  
Alan Anderson de Arruda Tino, 75  
Alessandra Vieira Guimarães, 108  
Alexandre Silva Guimarães, 57, 65, 69  
Aline Raquel Vieira Nunes, 16  
Aline Raybolt dos Santos, 23  
Aline Tavares da Silva Barreto, 27, 36  
Aline Vaz Pimentel, 160  
Ana Beatriz Dantas Fonseca, 136  
Ana Carolina Pereira Soares Brandão, 141, 144  
Anderson de Farias Pereira, 34  
Antônio Carlos da Silva Ramos, 178  
Ariane Jesus Sousa-Batista, 12  
Arne Dugstad, 42  
Arthur Ribeiro Figueiredo, 95, 125  
Aurelien Doitrand, 204  
Avneer Philippe Costa Cintra, 81  
Bárbara Romão Ferreira, 130  
Beatriz Rodrigues Canabarro, 30, 34  
Bernardo Honigbaum, 200  
Brena Karolyne Nunes da Rocha, 85  
Bruna Frugoli Alves, 176  
Bruna Luiza Ferreira de Brito, 32  
Bruna Nunes Teixeira, 23, 25  
Bruno Pinheiro da Silva, 77  
Carla Michele Frota da Silva, 166  
Carolina Barbosa de Andrade, 23  
Caroline Rodrigues dos Santos Brigido, 59  
Cayo Vinicius Da Silva Lima, 100, 105  
Celio Albano da Costa Neto, 174, 183  
Cesar Giron Camerini, 146, 150, 186  
Clara Johanna Pacheco, 100, 105, 133, 136, 141, 144, 196  
Daniel Scandiuzzi Valença de Castro, 186  
Danielle Costal de Castro, 54  
Danyelle Rodrigues da Costa, 172  
Dílson Silva dos Santos, 204  
Dominique Leguillon, 204  
Douglas da Silva Fortunato, 198  
Douglas Gama Caetano, 192  
Dylan Guimarães da Silva, 190  
Edgar Aparecido Sanches, 180  
Eduardo Martins Sampaio, 188  
Elaine Felix da Silva, 44  
Elizabeth Fernandes Lucas, 166, 176, 178  
Emanuel Seixas Campos, 40, 50  
Emerson Reikdal Da Cunha, 77  
Fabiano Augusto Costa Mafra Passos, 67  
Fábio dos Santos Queiroz, 110, 127  
Fabiola Oliveira da Cunha, 71  
Fabricio Santos, 48  
Felipe S. Alencastro, 154  
Flavia da Cruz Gallo, 117  
Flavio de Almeida Lemos, 59  
Gabriel Pantoja Barrios, 61  
Gabriela Ribeiro Pereira, 100, 105, 130, 133, 136, 141, 144, 146, 148, 150, 186, 196  
Gaute Svenningsen, 42  
Geovanio Oliveira, 172  
Gil Roberto Vieira Pinheiro, 40  
Gilvandro Bueno, 63  
Guilherme Alves Berto, 183  
Guilherme Pereira de Oliveira, 79  
Guillaume Parry, 204  
Hector Guillermo Kotik, 112, 114, 186, 190, 192  
Hendrick Villela Carrijo, 198  
Henrique Peixoto de Souza Almeida, 202  
Horacio Andrés Petit, 81  
Iane de Araújo Soares, 144  
Ingrid Cristina Soares Pereira, 174  
Iranildes Daniel dos Santos, 59, 73  
Isabela da Rocha Silva, 27, 36  
Javier Mauricio Anaya Mancipe, 14, 21  
Jéssica Montenegro Santana da Silva, 180  
João da Cruz Payão Filho, 139  
José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, 40, 42, 46, 50  
José Maurício Aldighieri Grigorovski Júnior, 119  
José Renato M. Souza, 174  
Josefa Nágila Cabral de Souza, 169

Juan Elías Perez Ipiña, 112, 114  
 Júlia Mont'Alverne Martins, 65, 69  
 Julio da Silva Wysard, 44  
 Larissa Chiesa Mendonça de Souza, 73  
 Laudemiro Nogueira Júnior, 127  
 Leilane Cirilo, 172  
 Leonardo Sales Araújo, 16, 90, 92, 95, 108, 117, 122, 125  
 Letícia Steckel, 178  
 Lucas Braga Campos, 146, 150  
 Lucas Gomes Rabello, 18  
 Lucas Henrique Monteiro Paodjuenas, 32  
 Luís Marcelo Marques Tavares, 61, 63, 75, 81, 83, 85  
 Luiz Felipe Faria Ricardo, 204  
 Luiz Henrique de Almeida, 16, 108, 110, 117, 127, 144, 196  
 Luiz Maurício Barreto de Azevedo, 90  
 Maira Rievr's Nogueira Alvares, 154  
 Marcella Grosso, 130  
 Marcelle de Fátima da Silva, 57  
 Marcelo Borges Mansur, 57, 65, 69  
 Marcos Lopes Dias, 14, 21  
 Mariana Anastácia de Oliveira Schwarc, 46  
 Mario Luiz Cruz Nascimento, 110  
 Marisa B. M. Monte, 154  
 Marysilvia Ferreira da Costa, 169, 172, 188  
 Mateus Carneiro Porto, 198  
 Matheus Campolina Mendes, 92  
 Maurício Bezerra de Souza Jr., 83  
 Mauro Zampieri Louzada, 133  
 Maximiliano de Freitas Martins, 166  
 Merlin Cristina Elaine Bandeira, 44, 48  
 Natália Rodrigues Rojas dos Santos, 188  
 Ney Robson Ferreira Rohem, 188  
 Oscar Aurélio Mendoza Reales, 32  
 Oscar Rosa Mattos, 44, 48  
 Paula Mendes Jardim, 27, 30, 32, 34, 36  
 Paulo Cristiano da Rocha, 178  
 Paulo Fernando Villafañe Garcia, 148  
 Paulo Ferreira, 30  
 Paulo Sergio da Silva Carvalho, 34  
 Pedro Enrique Monforte Brandão Marques, 196, 198  
 Pedro Henrique Chaves de Souza Araújo, 71  
 Pedro Netto da Silva, 42  
 Pedro Paulo Medeiros Ribeiro, 73  
 Priscila Duarte de Almeida, 148  
 Rafael Cony Taboadella Gomes, 112  
 Rafael Figueiredo Garcia, 122  
 Rafael Luis Freitas, 183  
 Rafaella Martins Ribeiro, 92, 98, 102, 108, 110, 119, 122  
 Raffael de Araujo Santos, 139  
 Raquel Duarte de Almeida, 32  
 Renan Cardoso Calmon, 87  
 Renata Antoun Simão, 12, 154, 156, 158, 160, 162  
 Renata Nunes Oliveira, 156  
 Renata Santos Seixas, 27, 36  
 Rita de Cássia Pessanha Nunes, 176, 178  
 Rodrigo Barbosa Capaz, 162  
 Rodrigo Magalhães de Carvalho, 77, 79, 83, 87, 200, 202  
 Rogaciano Moreira, 48  
 Rosa Maria Sales da Silveira, 108  
 Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, 14, 18, 21, 23, 25, 27, 180  
 Sebastian Velasco, 30  
 Sergio Cordero Calvimontes, 102  
 Sergio Luis Gonzalez Assias, 114  
 Sinara Borborema, 16  
 Soraya Nassar Sakalem, 160  
 Tainara Coutinho de Carvalho, 158  
 Tatiane Seixas Campos, 50  
 Thainá Dalfior Salvador, 71  
 Thales Santiago Medeiros Gama, 83  
 Thiago Bevilacqua Gutierrez, 48  
 Thiago Muza Aversa, 166  
 Thiago Tôrres Matta Neves, 100, 105  
 Túlio Moreira Campos, 63  
 Valber Azevedo Perrut, 188  
 Vanessa de Moura Queiroz, 12  
 Victor Alfonso Rodriguez, 61  
 Vitor Manoel de Araujo Silva, 146, 150  
 Vitoria Maria Tupinamba Souza Barthem, 158  
 Wesley Pereira de Miranda, 98  
 Yasmin Watanabe de Moura, 162  
 Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer, 92  
 Yuri Ferreira da Silva, 156

**ANAIS**

**6ª SEMANA METALMAT E**

**PAINEL PEMM 2020**

**Prof. Walter A. Mannheimer**

**Apoio**

Tenaris

Ternium Brasil

Bruker

Ambev

ESSS - Engineering Simulation and  
Scientific Software

DFELX

IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás

FAPERJ

