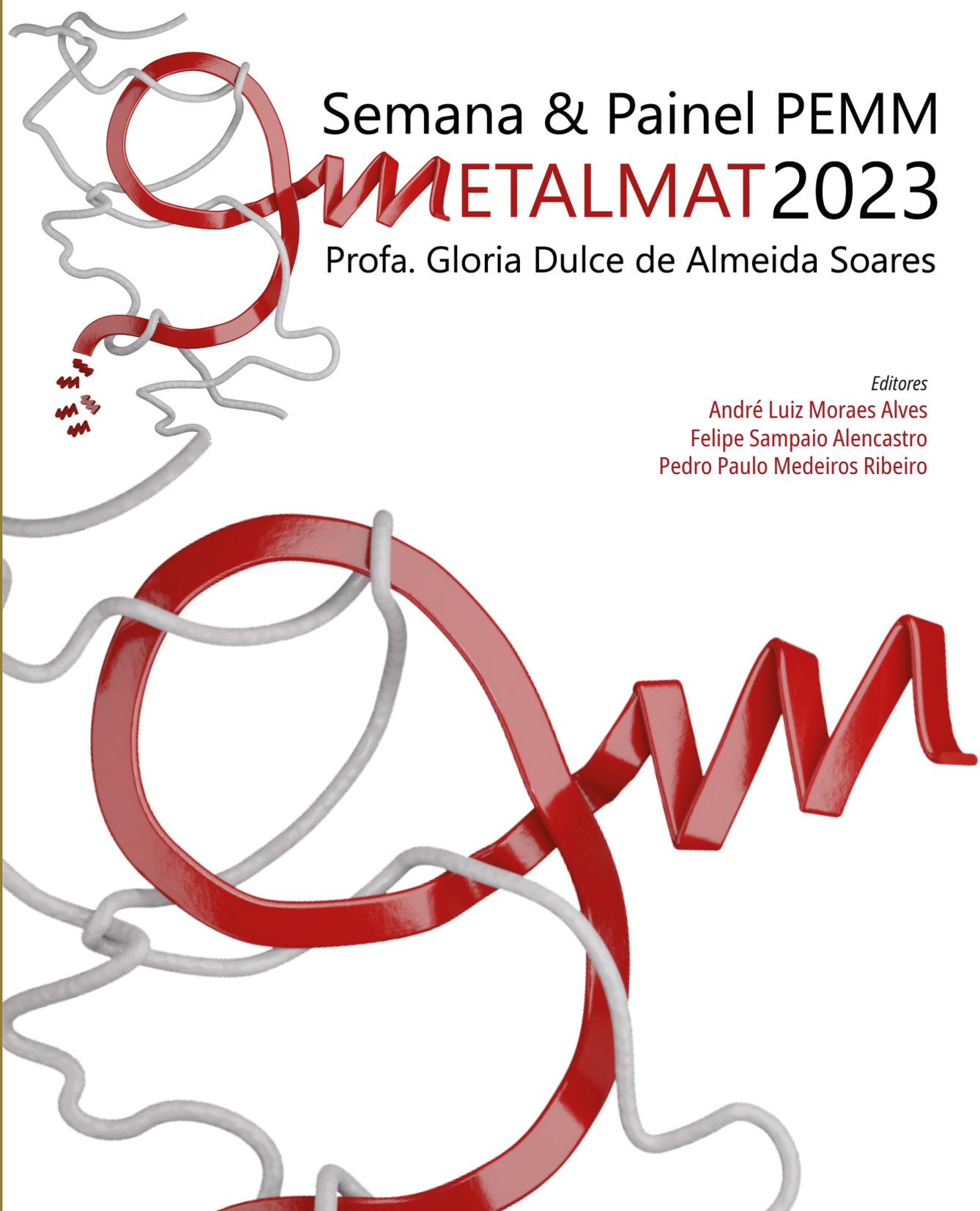


ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA / COPPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

The graphic features a complex arrangement of ribbons. A prominent red ribbon forms a large loop on the left side, with another red ribbon extending from it towards the right, where it forms a series of sharp, zigzag peaks. Interspersed with these are several grey ribbons that are more loosely and randomly tangled. The ribbons have a glossy, three-dimensional appearance.

Semana & Painel PEMM METALMAT2023

Profa. Gloria Dulce de Almeida Soares

Editores

André Luiz Moraes Alves
Felipe Sampaio Alencastro
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

ANAIS

**9ª Semana Metalmat e
Painel PEMM 2023**

Profª Gloria Dulce de Almeida Soares

Editores

André Luiz Moraes Alves
Felipe Sampaio Alencastro
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro

Rio de Janeiro, 2024
Editora E-papers

© 2024 Depto./Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ.
Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Poli/COPPE/UFRJ
Caixa Postal 68505, CEP 21941-972 Rio de Janeiro / RJ – Brasil
<http://www.metalmat.ufrj.br>
secretaria@metalmat.ufrj.br

ISBN 978-65-87065-77-9

Capa

Logo: Henrique Machado Alves, vencedor do concurso do logotipo da *IX Semana Metalmat e Painel PEMM 2023*.

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

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

S47

Semana METALMAT e Painel PEMM (9. : 2023 : Rio de Janeiro, RJ)
Anais [recurso eletrônico] : 9 semana Metalmat e Painel PEMM 2023 prof^a
Gloria Dulce de Almeida Soares / editor André Luiz Moraes Alves, Felipe Sampaio
Alencastro, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro. - 1. ed. - Rio de Janeiro : E-papers, 2024.
recurso digital ; 21297 MB

Formato: eletrônico
Modo de acesso: world wide web
ISBN 978-65-87065-77-9 (recurso eletrônico)

1. Engenharia de materiais - Brasil - Congressos. 2. Engenharia metalúrgica -
Brasil - Congressos. 3. Livros eletrônicos. I. Alves, André Luiz Moraes. II. Alencastro,
Felipe Sampaio. III. Ribeiro, Pedro Paulo Medeiros.

24-92348

CDD: 669
CDU: 669



Gabriela Faray Ferreira Lopes - Bibliotecária - CRB-7/6643

Organização

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

Comitê organizador

Anderson Pereira
André Luiz Moraes Alves
Brendon Maia Lopes
Bruna Malvar Castello Branco
Daniel Relva
Danielle Costal
Felipe Sampaio Alencastro
Henrique Machado Alves
Jean Izidoro da Silva
João Victor Lyra
Jonas Trajano
Kelen Barcelos
Laís dos Santos Gomes
Letícia Farias Gomes
Lucas Motta Nazareth Peleteiro
Luísa Canelas
Nathalia Oliveira
Paulo Henrique de Oliveira Gomes
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro
Sergio Luis González Assías
Túlio Moreira Campos

Patrocínio

Tecmetal
Steinert
Ternium
DNV
Vesuvius
Tenaris

Apoio

Escola Politécnica
COPPE
UFRJ

Dedicamos estes anais à professora
Gloria Dulce de Almeida Soares

Agradecimentos

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

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

11 Biomateriais

- 12 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA LIGA DE TITÂNIO ?
METAESTÁVEL TI-23,6NB-5,1MO-6,7ZR PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA
- 14 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TI-NB-MO COM ADIÇÃO DE ZR PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS
- 16 ARCABOUÇOS COM ARQUITETURA BIOMIMÉTICA DE PLA/HIDROXIAPATITA
SUBSTITUÍDA COM ESTRÔNCIO PARA ENGENHARIA ÓSSEA
- 18 PRODUÇÃO DE FIBRAS DE PCL CARREADAS COM DOXICICLINA POR FIAÇÃO POR
SOPRO EM SOLUÇÃO PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA TECIDUAL
- 20 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MANTAS FIBROSAS DE PCL COM HIDROXIAPATITA
OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS)
- 22 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE CADEIA E NATUREZA DO NÃO SOLVENTE NA PRECIPITAÇÃO DO AMIDO
- 24 AVALIAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS DE HEXAMETILDISILOXANO(HMDSO) E HMDSO COMBINADO COM
CO₂ NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE VITAMINA D₃ (COLECALCIFEROL) EM FILMES DE AMIDO
- 26 FILAMENTOS DE PLA PARA ENGENHARIA TECIDUAL: REDUZINDO O TEMPO DE
DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DO USO DE AGENTE POROGÊNICO
- 28 MANTAS ELETROFIADAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/CARBOXIMETILCELULOSE
(PVA/CMC)/IBUPROFENO COMO CURATIVO PARA A PELE

31 Cerâmicas Avançadas

- 32 MICRO-CT PARA AVALIAÇÃO DA ADAPTAÇÃO INTERNA E MARGINAL DE RESTAURAÇÃO FRESADA DE DISSILICATO DE LÍTIO
- 34 UTILIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
PARA CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE ALUMIX COM REFORÇO DE TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO
- 36 ESTUDO DILATOMÉTRICO DE COMPÓSITO DE MATRIZ METÁLICA COM EXPANSÃO TÉRMICA
CONTROLADA BASEADO EM LIGA AL-SI COM PARTÍCULAS DE TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO

39 Corrosão

- 40 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INIBIDORES DE CORROSÃO VERDES PARA MEIO SALINO
SATURADO COM CO₂ POR TÉCNICAS GRAVIMÉTRICAS E ELETROQUÍMICAS
- 42 UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA NÃO INVASIVA DE QUEDA DE POTENCIAL (POTENTIAL DROP) NA DETECÇÃO DE TRINCAS
DO TIPO HIC (HYDROGEN INDUCED CRACKING) EM ARAMES DE AÇO CARBONO DE DUTOS FLEXÍVEIS
- 44 PROTEÇÃO CATÓDICA ATENUADA NO AÇO CARBONO ASTM A36 EM ÁGUA DO MAR ASTM D1141
- 46 INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS NA FORMULAÇÃO DE SHOP PRIMER RICO EM ZINCO NO
MECANISMO DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA E EM PROPRIEDADES DE SOLDA
- 48 ESTUDO DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE AÇO CARBONO DE ALTA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM ÁGUA DO MAR
– EFEITO DO HIDROGÊNIO EM COMPONENTES DE ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS
- 50 ESTUDO DA SUSCETIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DE AÇO UTILIZADO EM SISTEMAS DE PROTENSÃO

52 APLICAÇÃO DE METODOLOGIA COMBINADA BTD – PERMEAÇÃO PARA ANÁLISE DA SUSCETIBILIDADE À CSTS DE UM AÇO DE ESPECIFICAÇÃO API 5L X80 EM AMBIENTES PRESSURIZADO

54 AVALIAÇÃO DE DANOS POR FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM ARAMES DE ARMADURA DE DUTOS FLEXÍVEIS EM SISTEMAS ESTÁTICOS E SOB CARREGAMENTO AXIAL

57 **Materiais Compósitos**

58 FLUIDOS ELETRORREOLÓGICOS A BASE DE SÍLICA MODIFICADA COM ZWITTERION

60 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITO APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO EM FLUIDO DE INTERESSE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

62 RESISTÊNCIA RESIDUAL DE REPARO COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO SUBMETIDO A OSCILAÇÕES MECÂNICAS DURANTE A CURA

65 **Materiais Poliméricos**

66 EFEITO DE CARGAS HÍBRIDAS NA NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE COMPÓSITOS DE PDMS

68 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PARTÍCULAS DE GEL PRÉ-FORMADAS NA ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE ROCHA CARBONÁTICA

70 PREPARAÇÃO DE DENDRÍMEROS E APLICAÇÕES EM ÁREAS DISTINTAS

72 CARACTERIZAÇÃO DE PVDF COMERCIAL SUBMETIDO A MÚLTIPLOS CICLOS DE EXTRUSÃO

74 RECICLAGEM QUÍMICA DE MEMBRANAS MICROFIBROSAS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) (PHBV) POR HIDRÓLISE EM UM CONTEXTO DE ECONOMIA CIRCULAR

76 DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS POLIMÉRICAS COM ALTA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ATENUAÇÃO ELETROMAGNÉTICA POR SÍNTESE IN SITU DA POLIANILINA EM EVA

78 ANÁLISE DA POLIAMIDA 11 (PA11) DESCOMMISSIONADA E DA SUA VIABILIDADE PARA RECICLO OU REUSO

80 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVDF/ORMOSIL PARA REMOÇÃO DE CR (VI) EM MEIO AQUOSO

82 SÍNTESE “IN SITU” DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FIBRAS DE PHBV

85 **Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental**

86 MODELAGEM E SIMULAÇÃO EM TEMPO REAL DE PRENSA DE ROLOS NA INDÚSTRIA

88 EFEITO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS DEPÓSITOS DE COBALTO OBTIDOS POR ELETRORRECUPERAÇÃO

90 ELETRORRECUPERAÇÃO DO COBALTO: EFEITO DO MANGANÊS NA EFICIÊNCIA DE CORRENTE, CONSUMO ENERGÉTICO ESPECÍFICO E MICRODUREZA DOS DEPÓSITOS.

92 EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO DE FONTE MINERAL ALTERNATIVA VISANDO AO USO COMO FERTILIZANTE

94 SIMULAÇÃO DINÂMICA DE CIRCUITOS DE COMUNICAÇÃO UTILIZANDO O SOFTWARE DYSSOL

96 AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DA ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO SISTEMA EXTRATIVO ZNSO4/D2EHPA

98 CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DA FORMA DE PARTÍCULAS GROSSAS PARA SIMULAÇÕES DEM

100 SELEÇÃO DE UM EXTRATANTE E ACIDEZ INICIAL DO LICOR PARA A SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS USADOS NA FABRICAÇÃO DE ÍMÃS PERMANENTES

- 102 CARACTERIZAÇÃO SEMIQUANTITATIVA DOS PÓS ANÓDICO/CATÓDICO DE BATERIAS LÍTRIO-ÍON
- 104 INFLUÊNCIA DO PH DO ELETRÓLITO EM PROPRIEDADES DO COBALTO OBTIDO POR ELETRORRECUPERAÇÃO
- 106 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NAS PROPRIEDADES DO COBALTO METÁLICO OBTIDO POR ELETRORRECUPERAÇÃO
- 108 SIMULAÇÃO DA DEGRADAÇÃO SUPERFICIAL EM BRIQUETES DE BIOCARBONO
- 110 PREVISÃO DA DEGRADAÇÃO MECÂNICA DE BRIQUETES DE BIOCARBONO EM CALHA INDUSTRIAL
- 112 ANÁLISE DA DISSIPACÃO DE ENERGIA EM COLISÕES NO AMBIENTE DE SIMULAÇÕES DEM
- 114 ESTUDO DA SULFATAÇÃO SELETIVA DE NÍQUEL E COBALTO NO MINÉRIO LATERÍTICO
- 116 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA MOAGEM INDUSTRIAL DE COQUE BREEZE PARA SINTERIZAÇÃO
- 119 Métodos Matemáticos**
- 120 DESENVOLVIMENTO DE MODELO DE APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA A CLASSIFICAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA
- 123 Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural**
- 124 CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS NO AÇO 2,25CR-1MO APÓS EXPOSIÇÃO PROLONGADA EM ELEVADAS TEMPERATURAS
- 127 Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física**
- 128 MINIATURIZED SAMPLES CREEP TEST AS A NON DESTRUCTIVE SOLUTION
- 130 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA TI-23,6NB-5,1MO-6,7ZR COM BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS
- 132 CARACTERIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS HP DE BAIXO TEOR DE CARBONO E ENDURECIDOS POR SOLUÇÃO SÓLIDA
- 134 ADAPTAÇÃO DA TÉCNICA DO DUPLO CLIP-GAGE MEDIANTE CORRELAÇÃO DE IMAGEM DIGITAL (CID) PARA MEDIÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE AÇOS USADOS NAS INDÚSTRIAS DO PETRÓLEO E GÁS
- 136 EFEITO DA ADIÇÃO DE Y NAS PROPRIEDADES EM FLUÊNCIA DA LIGA DE NÍQUEL 718
- 138 SIMULAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA FEC VIA CAMPO DE FASE (PHASE-FIELD)
- 140 SIMULAÇÃO DO CRESCIMENTO DE GRÃO DE UM AÇO ELÉTRICO COM ALTO MANGANÊS VIA CAMPO DE FASE (PHASE-FIELD)
- 143 Soldagem e Ensaios Não-Destrutivos**
- 144 ANÁLISE DE SINAIS ULTRASSÔNICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE COMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO
- 146 VALIDAÇÃO DE SISTEMA ELETRÔNICO DE INSPEÇÃO DE CORRENTES PARASITAS PARA A DETECÇÃO DE TRINCAS DE FLUÊNCIA EM TUBO DE AÇO AUSTENÍTICO HP
- 148 MÉTODO DE REFERÊNCIA PARA AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DAS TÉCNICAS EMAT E ULTRASSOM EM AÇO CARBONO
- 150 UTILIZAÇÃO DE LASER PARA RECONSTRUÇÃO DE GÊMEOS DIGITAIS E DETECÇÃO DE DEFEITOS EM PAREDES INTERNAS DE TUBULAÇÕES
- 152 COMPARAÇÃO DA EXPANSÃO DE DIÂMETRO COM O ESTADO DE ENVELHECIMENTO DE UM TUBO DE AÇO AUSTENÍTICO HP DE FORNO DE REFORMA A VAPOR
- 154 FERRAMENTA ROTATIVA DE CORRENTES PARASITAS PARA INSPEÇÃO DE DUTOS

- 156** AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE E MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM ARAMES DE TRAÇÃO DE TUBULAÇÕES FLEXÍVEIS POR MEIO DAS TÉCNICAS DE EMISSÃO ACÚSTICA E ACOUSTO-ULTRASONICS
- 158** INTERFACE PARA VISUALIZAÇÃO DE INSPEÇÕES DE ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS
- 160** GIRUS – FERRAMENTA ROTATIVA DE ULTRASSOM PARA INSPEÇÃO DE ALTA RESOLUÇÃO EM TUBOS
- 162** CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE ENVELHECIMENTO DE TUBO DE AÇO AUSTENÍTICO HP POR MEIO DE ENSAIO DE CORRENTES PARASITAS, CLASSIFICAÇÃO POR APRENDIZADO DE MÁQUINA E RÉPLICAS METALGRÁFICAS
- 164** ANÁLISE COMPARATIVA DOS PARÂMETROS ULTRASSÔNICOS DE PEÇAS FABRICADAS POR MANUFATURA ADITIVA E POR FORJAMENTO
- 167** **Superfícies e Filmes Finos**
- 168** DEVELOPMENT OF NANOPARTICLE-MODIFIED NICKEL COATINGS BY ELECTRODEPOSITION
- 171** **Índice de autores**

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Biomateriais

Estudo do comportamento eletroquímico da liga de titânio β metaestável Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr para aplicação biomédica

Gabriel Gomes Carvalho^{1*}, Aline Raquel Vieira Nunes¹, Camila Dias dos Reis Barros², Jose Antonio da Cunha Ponciano Gomes², Luiz Henrique de Almeida¹

*gabriel.gomes.carvalho@poli.ufrj.br, bolsista de IC da FAPERJ

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

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

Resumo

Uma nova liga de Ti da classe β metaestável foi desenvolvida, em escala semi-industrial, de composição Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo analisar eletroquimicamente tal liga nas condições de homogeneizada a 1000 °C por 24h, laminada a frio com 50% e a 90% de redução, recozida por 1h a 950 °C, e envelhecida por 4h a 300, 400 e 500 °C. Para tal, serão realizados ensaios de potencial de circuito aberto (OCP), polarização anódica, impedância eletroquímica (EIS), Mott Schottky e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Assim, será avaliado o potencial da liga em substituir a principal liga comercial usada para implantes biomédicos, a liga de titânio $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V que, apesar de suas boas propriedades mecânicas, libera toxinas no organismo que podem gerar danos neurológicos aos pacientes.

Palavras-chave: liga de titânio, corrosão, biomateriais

Introdução

Pelo baixo módulo de elasticidade e boa resistência à corrosão, ligas de titânio beta baseadas no sistema Ti-Nb-Mo são comumente avaliadas para aplicações biomédicas, uma vez que são vistas como potenciais substitutas para a liga comercial Ti-6Al-4V, que pode causar neuropatias como o Alzheimer quando utilizadas em implantes [1]. Ademais, é possível realizar a adição de Zr ao sistema mencionado para promover melhoria da resistência mecânica e à corrosão, além de aumentar a biocompatibilidade com fluidos corpóreos [2].

Partindo disso, será feita uma avaliação eletroquímica da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr, em diferentes condições termomecânicas. Tal análise se mostra relevante pela importância da resistência à corrosão que biomateriais devem possuir, já que os mesmos ficam expostos a meios altamente degradantes nos fluidos corpóreos. Assim, espera-se que a liga proposta desenvolva o filme passivante de óxido com facilidade, devendo o mesmo ser altamente aderente à superfície do material.

Materiais e métodos

Os ensaios foram realizados em célula de parede dupla, sendo aquecida até 37 ± 1 °C, com tal temperatura mantida constante por um banho ultratermostático (Quimius). Ao longo da parede da célula, circula-se uma solução aquecida na proporção de 1:1 de água destilada e glicerol, a temperatura escolhida seguiu a recomendação dada

pela ISO 10993-15 [3], sendo usada também por Barros, C. D. R. [4-5], visando a aproximação da temperatura corpórea, o meio eletrolítico escolhido foi uma solução de 0.9% de NaCl, comum para simular fluidos corporais.

As medidas de OCP foram realizadas por 120h, as medidas de EIS foram realizadas no OCP com amplitude do sinal senoidal 10 mV e na faixa de frequência de 10 kHz até 1 mHz, a polarização anódica foi realizada a partir do potencial de corrosão até 1.2 V em relação ao OCP, com a velocidade de varredura de 0.001V/s, em acordo com [3], [4] e [5], as medidas foram feitas em triplicata para cada material em cada condição.

Na Figura 1 podem ser observadas as amostras utilizadas nos experimentos citados, bem como as células eletroquímicas montadas para o procedimento (Figura 2).

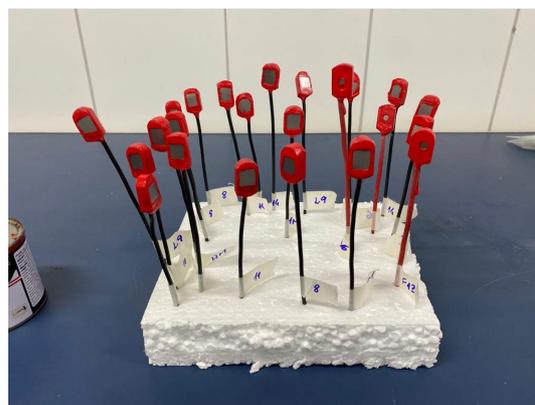


Figura 1 – Triplicatas para cada condição analisada



Figura 2 – Células eletroquímicas usadas nos ensaios

Segue na Tabela 1 as condições termomecânicas que estão sendo analisadas nos ensaios de corrosão.

Tabela 1 – Condições de análise da liga proposta

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Identificação
Homogeneizada	1000	24	HM
Laminada (50 %)	-	-	L5
Laminada (90 %)	-	-	L9
Recozida (90 %)	950	1	15
Laminada (90 %) e envelhecida	300	4	8
Laminada (90%) e envelhecida	400	4	11
Laminada (90%) e envelhecida	500	4	14

A caracterização superficial do filme passivo ainda será obtida por XPS, na qual será realizada imersão amplamente utilizada para determinação de composição química de superfícies e análise de filmes de óxidos [5].

Resultados e discussão

A partir dos ensaios realizados, foram obtidos dados que serão utilizados para montagem de gráficos que permitirão a análise do comportamento eletroquímico para cada condição da liga analisada. Na Figura 3, é mostrado um exemplo do comportamento esperado, obtido em [6], para uma curva de polarização anódica. No caso, foi analisada a liga de titânio Ti-6Al-4V com quatro microestruturas diferentes, variando a % vol da fase alfa primária de 0 até 90% (90 {C90}, 40 a 50 {C40}, 10 a 20 {C10} e 0 {C0}), para avaliar os efeitos de tais variações no comportamento em corrosão da liga.

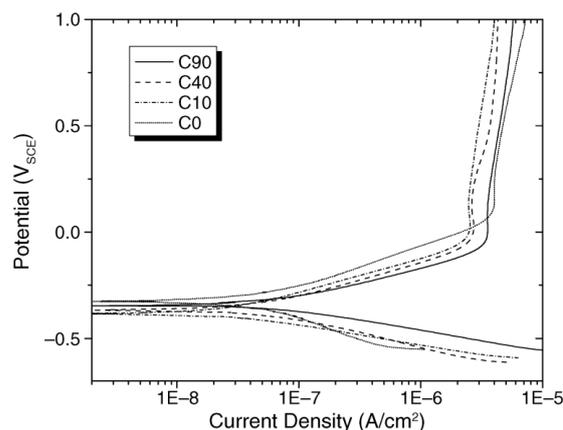


Figura 3 – Polarização anódica feita em Atapour et al [5]

Conclusões

Com o objetivo de analisar eletroquimicamente as diferentes condições de processamentos termomecânicos da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr, estão sendo realizados os ensaios explicitados, assim como os resultados obtidos ainda serão avaliados e comparados frente ao desempenho da liga comercial. Espera-se que a nova liga proposta apresente comportamentos semelhantes ou melhores, nas condições determinadas, para que se tenha bons indicativos de que a mesma possa representar uma boa alternativa à liga Ti-6Al-4V na fabricação de implantes ortopédicos.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Dsc. Aline Nunes e Dsc. Luiz Henrique de Almeida, pelo acompanhamento e suporte durante todo o projeto. Ao LabCorr, pelo apoio na realização dos experimentos. E à FAPERJ, pelo financiamento do estudo aqui realizado.

Referências

- [1] S. NAG, et al. Materials Science and Engineering:C.3, 357 (2005).
- [2] LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha (2003)
- [3] ISO 10993-15: ISO: International Organization of Standardization, 2009, "ISO 10993: Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods"
- [4] J.A.C. Ponciano & C.D.R. Barros, Electrochemical Techniques Applied to the Tribocorrosion Tests . Advantages and Limitations of Stationary and NonStationary Methods, chapter 7, 1 ed., CRC Press, Rio de Janeiro (2021)
- [5] C. D. R. Barros, Tribocorrosão em sistemas de implantes dentários, Tese de Doutorado. UFRJ, Rio de Janeiro (2020)
- [6] M. Atapour, et al. Corrosion: The Journal of Science & Engineering. 6, 66 (2010)

Produção e Caracterização de ligas de Ti-Nb-Mo com adição de Zr para implantes ortopédicos

Kelen dos Santos Barcelos^{1*}, Aline Raquel Vieira Nunes¹, Luiz Henrique de Almeida¹

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

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

Resumo

As ligas de Ti do tipo β metaestável da família Ti-Nb-Mo-Zr tem apresentado uma boa biocompatibilidade por não apresentarem elementos nocivos ao corpo humano, como a liga comercial Ti-6Al-4V, sendo uma boa alternativa para ser a substituta adequada da liga comercial. O presente trabalho visa produzir e caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas de seis ligas de titânio com diferentes adições de zircônio a fim de estudar o papel desse elemento nas propriedades dessas ligas. As seis ligas foram fundidas, tratadas termicamente para total homogeneização a uma temperatura de 1000°C por 24h, laminadas com grau de deformação de 90% e por fim cortadas e recozidas.

Palavras-chave: Titânio, caracterização, adição de Zr, biomaterial.

Introdução

A utilização de materiais biocompatíveis tem crescido ao longo dos anos devido ao aumento da longevidade da população e necessidade de materiais com maior vida útil, compatibilidade com o corpo humano e propriedades mecânicas adequadas para fins ortopédicos. Nesse cenário, as ligas de titânio tem sido amplamente empregadas devido sua alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade [1].

Estudos tem sido feitos atualmente a partir das novas ligas titânio do tipo β metastável [2], com o objetivo de substituir a liga do tipo $\alpha + \beta$ Ti-6Al-4V, que é mais utilizada no momento para implantes ortopédicos por satisfazer a maior parte dos requisitos [2], porém possui o problema de liberação de pequenas quantidades de Al e V, danosos ao organismo ao longo do tempo de sua utilização [3].

As ligas de titânio que tem sido estudadas são da família Ti-Nb-Mo-Zr, visando principalmente o estudo do papel no efeito das propriedades mecânicas da liga com a adição do Zr, estabilizador da fase β .

Materiais e métodos

O planejamento da composição química das ligas a serem estudadas resultou em 6 ligas experimentais com adição crescente de Zr, Ti-24Nb-4Mo-(0, 3 e 6)Zr e Ti-29Nb-2Mo-(0, 3 e 6)Zr. Foram utilizados elementos com alto grau de pureza, onde foram preparados e pesados para serem levados para fusão.

As ligas foram produzidas no laboratório de fusão da Escola de Engenharia de Lorena – USP, em um forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, conforme mostra a Figura 1, com atmosfera de argônio (99,995% de pureza), cadinho de cobre refrigerado a água e getter de titânio. Ao final de toda fusão, foram obtidas dois lingotes para cada composição, resultando em 12 lingotes ao total.

Após obter os lingotes a partir da fusão, foi feito o tratamento térmico para homogeneização. A etapa foi realizada em um forno da marca Carbolite CWF 1300 (COPPE/UFRJ) e consistiu em um pré-aquecimento do forno a uma taxa constante de 30°C por minuto até 800°C. Após o pré-aquecimento, a temperatura continuou a subir até 1000°C, a uma taxa de 10°C por minuto, após a estabilização, as amostras permaneceram nesta temperatura por 24h e posteriormente foram temperadas em água salina gelada.



Figura 1 – Forno de fusão a arco da EEL – USP utilizado na fusão dos lingotes



Figura 2 – Lingote da amostra (Ti-29Nb-2Mo-Zr) após a fusão.

Posteriormente ao tratamento térmico de homogeneização, as ligas foram laminadas a frio no laboratório de processamento termomecânico da UFRJ, com o grau de deformação escolhido de 90%, obtendo uma espessura de aproximadamente 1,1 mm. Após a laminação, as amostras foram cortadas a fins de caracteriza-las e encapsuladas sob vácuo em um tubo de quartzo para serem submetidas a um recozimento a uma temperatura de 950°C por 30 minutos seguido de um resfriamento rápido em água a temperatura ambiente.

Resultados e discussão

A produção dos lingotes obteve o resultado esperado e a composição de cada amostra pode ver observada na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Composição química das ligas a serem estudadas

Amostras	Liga (% peso)
1	Ti-29Nb-2Mo
2	Ti-29Nb-2Mo-3Zr
3	Ti-29Nb-2Mo-6Zr
4	Ti-24Nb-4Mo
5	Ti-24Nb-4Mo-3Zr
6	Ti-24Nb-4Mo-6Zr

A laminação a frio com grau de redução de 90% promete trazer para as ligas um menor módulo de elasticidade, com o valor mais próximo do osso humano, que será avaliado nas etapas de caracterização microestrutural e caracterização mecânica.

Estão em andamento, a análise em difração por raio-x (DRX) para identificação das fases formadas, por microscopia óptica (MO) para análise morfológica da microestrutura e a caracterização

mecânica para a obtenção do módulo de elasticidade e da dureza Vickers.

Conclusões

Foram fundidas 6 ligas de titânio β do sistema Ti-Nb-Mo-Zr com diferentes adições de Zr. As ligas foram tratadas termicamente, passaram por uma laminação a frio e um recozimento para se adequarem as propriedades mais próximas do osso humano. Prometendo ao final, um menor módulo de elasticidade que está sendo avaliado na caracterização.

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, Dsc. Aline Raquel Vieira Nunes e Dsc. Luiz Henrique de Almeida, pelo apoio e conhecimento compartilhado, a Escola de Engenharia de Lorena – USP e ao professor Carlos Angelo Nunes pelo apoio, e a CNPQ pelo custeio financeiro desse projeto.

Referências

- [1] H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Microstructures and mechanical properties of metastable B Ti-Nb-Sn alloys cold rolled and heat treated, *J. Alloys Compd.* 439 (2007) 146-155. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.267>.
- [2] M. Abdel-Hady Gepreel, M. Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 20 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.014>
- [3] S.B. Gabriel, L.H. De Almeida, C.A. Nunes, J. Dille, G.A. Soares, Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti-12Mo-13Nb alloy through microstructure changes, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 3319-3324. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.015>.

Arcabouços com arquitetura biomimética de PLA/Hidroxiapatita substituída com Estrôncio para Engenharia Óssea

Adones Almeida Rocha^{1*}, Gabriella Neto Chagas¹, Anna Carla Araújo², Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

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

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

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

Resumo

O emprego de arcabouços com arquitetura biomimética é importante para biocompatibilidade destes dispositivos e consequente regeneração do novo tecido. Foi utilizado um modelo digital desenvolvido pelos autores com estrutura semelhante à fração porosa do osso para ser impresso por *Fused Filament Fabrication* (FFF) a partir de filamentos de poli(ácido lático) e hidroxiapatita substituída com Estrôncio (PLA/HASr) nas proporções de 0, 5 e 10% (m/m). Os arcabouços foram submetidos a tratamento de superfície com NaOH 0,1M, a 45°C por 10 min. Arcabouços com HASr apresentaram picos típicos da HASr no DRX e aumento da estabilidade térmica. O tratamento de superfície retirou parcialmente o conteúdo de HASr na superfície das peças, criando microporos adequados à ancoragem celular.

Palavras-chave: Engenharia Tecidual, Biocompósitos, Impressão 3D, Hidroxiapatita.

Introdução

Pesquisas e produtos vêm sendo desenvolvidos para substituir enxertos tirados do próprio paciente para recuperação de uma lesão óssea. A Engenharia de Tecidos Ósseos (ETO) se propõe a aplicar arcabouços – estruturas que garantem suporte para crescimento de tecido lesionado – para melhores condições de regeneração [1].

O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster comumente aplicado para fabricação de arcabouços para ETO por ser um material biocompatível, biodegradável e com comportamento mecânico adequado. Mas, o PLA possui poucos pontos para adesão celular [2]. A adição de Hidroxiapatita substituída com Estrôncio (HASr) no PLA é reportada como de excelente melhora da osteocondutividade dos arcabouços [3].

Arcabouços com geometria semelhante a do osso trabecular, a parte porosa do osso, podem servir como potencial aumento de compatibilidade [4]. Neste trabalho, arcabouços com arquitetura inovadora foram produzidos a partir de filamentos compósitos de PLA/HASr, com o objetivo de serem usados para ETO.

Materiais e métodos

Para produção das peças foram utilizados: PLA 2003D (NatureWorks, EUA) e a HASr – esta última gentilmente cedida pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF-RJ). Os filamentos de PLA/HASr nas proporções de 0, 5 e 10% (m/m)

foram obtidos por duplo processamento utilizando uma extrusora monorosca (LAB16, AXPlásticos) acoplada a tanque de resfriamento e bobinador.

Para impressão das peças foi utilizada a impressora 3D Raise N2 (Raise3D) de *Fused Filament Fabrication* (FFF). Os arquivos digitais foram aqueles desenvolvidos pelos autores em trabalho anterior [4]. Utilizou-se o fatiador da Raise3D, IdeaMaker 1.1, com as condições de impressão de: temperatura de mesa de 50-60°C, temperatura de impressão de 190-220°C e velocidade de impressão de 5 mm/s. Depois de impressos, os arcabouços foram submetidos a agitação em uma solução 0,01 M de NaOH a 45°C durante 15 min, a fim de se retirar filamentos não projetados e modificar a topografia da superfície. Os arcabouços foram lavados com água destilada e secos a 37°C por 24h.

A morfologia das peças produzidas foi analisada por macrografias. Micrografias da superfície foram obtidas por MEV (Tescan, República Tcheca), a 10kV. As propriedades térmicas foram determinadas via análise termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas (TG/DTA) modelo DTG-60 (Shimadzu, Japão), de 25° a 500°C, sob atmosfera de argônio, com vazão de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Um ensaio de difração de Raios-X foi realizado com faixa de varredura de 2θ de 5° a 80° com velocidade de varredura de 2°/min (Shimadzu XDR-6000).

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as macrografias das peças produzidas. Pode ser observado uma boa reprodutibilidade do modelo digital e aumento da opacidade com o aumento do conteúdo de carga.

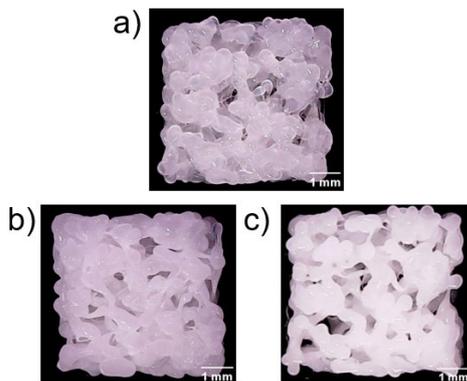


Figura 1 – Macrografias da vista superior dos arcabouços fabricados: a) PLA/HASr0, b) PLA/HASr5 e c) PLA/HASr10.

A Figura 2 revela as características microscópicas da superfície do material. Reporta-se que a substituição dos íons de Ca na hidroxiapatita por íons de Sr aumentam a solubilidade do material cerâmico [2,3]. O tratamento químico pode ter sido o responsável, portanto, pela saída da HASr da superfície dos arcabouços e a formação dos microporos observados na Figura 2b.

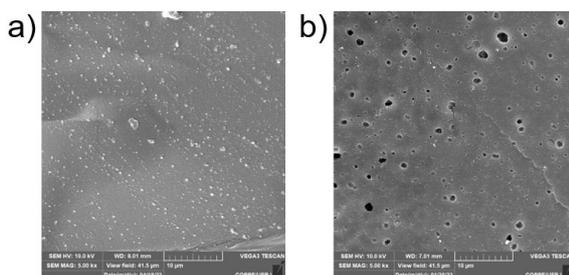


Figura 2 – Micrografias obtidas das superfícies de PLA/HASr10: a) antes do tratamento químico e b) após o tratamento químico.

A Figura 3 apresenta os gráficos obtidos pela análise térmica simultânea de TGA/DTA e o difratograma das peças impressas. Na Figura 3a é observado que a adição de HASr aumentou a temperatura de fusão das peças (detalhe na imagem, aumento de aproximadamente 5°C), o que pode salientar uma maior estabilidade térmica. O difratograma na Figura 3b revela picos

em $2\theta = 32.5^\circ$ e $2\theta = 40.5^\circ$ nas peças impressas que contém carga, que correspondem aos planos cristalinos (211) e (310) da HASr, respectivamente [3].

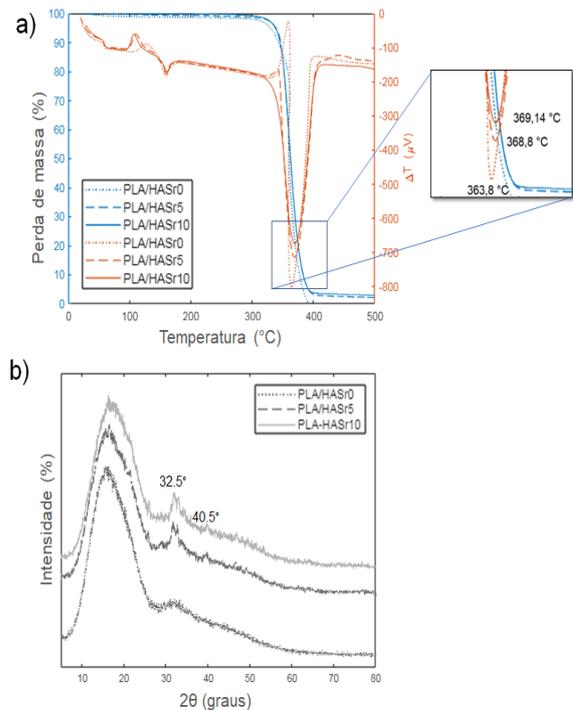


Figura 3 – Gráficos de análise térmica simultâneas de TGA/DTA (a) e DRX (b).

Conclusões

Os arcabouços de PLA/HASr produzidos no presente trabalho tem maior estabilidade térmica e potencial maior bioatividade que arcabouços de PLA sem HASr. Este material desenvolvido é promissor no tratamento de lesões ósseas, com uma rota alternativa de produção (extrusão monorotacional e FFF).

Agradecimentos

Os autores são gratos ao INT (Instituto Nacional de Tecnologia – RJ), IQ-UFRJ (Instituto de Química) e ao Laboratório de Microscopia do PEMM pelas análises realizadas. A CAPES e FAPERJ pelas bolsas cedidas.

Referências

- [1] M. N. Collins et al., Adv. Funct. Mater., **31**, 2010609 (2021).
- [2] N. Richbourg et al., Tissue Eng. Regen. Med., **13**(8), (2019).
- [3] M. Ge et al., Inter. J. Nanomedicine, **13**, (2018).
- [4] A. A. Rocha et al., in An. 7a Sem. Met. Painel PEMM 2021, A. L. M. Alves et al. (org.), E-papers (2021).

Produção de Fibras de PCL Carreadas com Doxíciclina por Fiação por Sopro em Solução para Aplicações em Engenharia Tecidual

Bruna Nunes Teixeira^{1*}, Rossana M.S.M.Thiré¹

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

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

Resumo

A técnica de fiação por sopro em solução (SBS) é utilizada para produzir matrizes de fibras submicro e nanométricas para aplicações na engenharia tecidual. A poli(caprolactona) (PCL) é biopolímero comumente empregado nesse processo devido à sua biocompatibilidade e propriedades mecânicas favoráveis. No entanto, a baixa bioatividade do PCL pode ser melhorada pela adição de biomoléculas, como a doxíciclina (DOX), que atua como agente antimicrobiano e estimula a osteogênese. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades de mantas de PCL produzidas com diferentes concentrações de DOX por meio da técnica de SBS, visando o desenvolvimento de dispositivos implantáveis promissores para a regeneração óssea. Os resultados obtidos são promissores e indicam que a DOX foi eficientemente incorporada e está sendo liberada no meio.

Palavras-chave: Policaprolactona, Fiação por sopro em solução, Doxíciclina

Introdução

Matrizes de fibras submicro ou nanométricas oferecem uma estrutura tridimensional única e altamente porosa, capaz de mimetizar a arquitetura e a organização da matriz extracelular (MEC) dos tecidos de mamíferos. Essas matrizes fornecem suporte mecânico, promovem a adesão e direcionam a migração, o crescimento e diferenciação celular [1]. A produção de fibras por fiação por sopro em solução (*Solution Blow Spinning* – SBS) é um processo versátil e eficiente amplamente utilizado na indústria e na pesquisa. Esse método é amplamente utilizado na produção de materiais fibrosos para diversas aplicações, incluindo engenharia tecidual, têxteis avançados, filtros, membranas e materiais de liberação controlada de fármacos. Uma solução polimérica é injetada através de um bico e, em seguida, submetida a um fluxo de ar de alta velocidade. Esse fluxo de ar estica e solidifica a solução, formando fibras contínuas com diâmetros variáveis [2]. Diversos materiais vem sendo empregados para a produção de mantas fibrilares por SBS.

O PCL é uma escolha atrativa na produção de fibras para aplicações em engenharia tecidual. É biocompatível, biodegradável e aprovado pela *Food and Drug Administration* – FDA para uso médico. Sua maleabilidade e propriedades mecânicas contribuem para a produção de fibras flexíveis e resistentes [3]. No entanto, sua baixa bioatividade faz com que seja necessário a adição de biomoléculas e outros ativos visando melhorar a interação célula-biomaterial.

A doxíciclina (DOX) é um antibiótico da classe das tetraciclina, que vem se mostrando interessante em

abordagens da engenharia tecidual óssea. Estudos *in vitro* e *in vivo* sugerem que a DOX pode estimular a diferenciação de osteoblastos, acelerando o processo de regeneração óssea [4,5]. A combinação da dupla ação da DOX com as propriedades do PCL tendem a criar um dispositivo implantável com propriedades promissoras para a regeneração óssea. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades de mantas de PCL produzidas com diferentes concentrações de DOX pela técnica de SBS

Materiais e métodos

O PCL (Sigma Aldrich) 12% (m/v) foi solubilizado em ácido acético glacial (Vetec Química Fina) sob agitação constante e aquecimento a 45°C. Em seguida, adicionou-se a 2, 4 e 8 µg/mL de doxíciclina hidróclorido (Sigma Aldrich) as soluções.

As soluções foram via bomba de injeção (BSV 700 Flex Pump Biosensor) com vazão de 6 mL/h e pressão do ar de 10 psi. As fibras foram coletadas em um sistema de caixa, com distância de 30 cm entre a placa e a ponta da agulha.

A morfologia das fibras foi avaliada por MEV (FEI – Versa 3D Dual Beam, 10 kV). As amostras foram previamente cobertas com ouro (120 s, 30 mA e 50 m Torr (Denton Vacuum Desk V, EUA)). O processamento das imagens foi realizado no software Size Meter 1.1 para quantificar o diâmetro das fibras. As fibras foram submetidas a análise de FTIR para avaliar a presença da DOX nas mantas. Um estudo prévio para avaliar a liberação da DOX a partir das mantas de PCL foi conduzido. Para tal, 200mg de manta foi imerso em 20mL de solução fisiológica estéril, pH 7,5.

Resultados e discussão

A incorporação da DOX não inviabilizou a fiação das soluções de PCL. As micrografias de MEV (Figura 1) indicaram que houve produção de uma estrutura mista de fibras e contas. A medida que a concentração de DOX aumentou, foi possível observar uma maior presença de contas ao longo das fibras[6]. No entanto, a adição de DOX não afeta significativamente o diâmetro das fibras de PCL (Tabela 1). A DOX pode ajudar no escoamento das cadeias poliméricas, funcionando como uma espécie de plastificante, reduzindo a viscosidade da solução e facilitando a formação das contas ao longo da estrutura. Alguns estudos apontam que a morfologia de fibras e contas é mais eficiente para a liberação de princípios ativos, uma vez que as contas tendem a funcionar como reservatório para a carga.

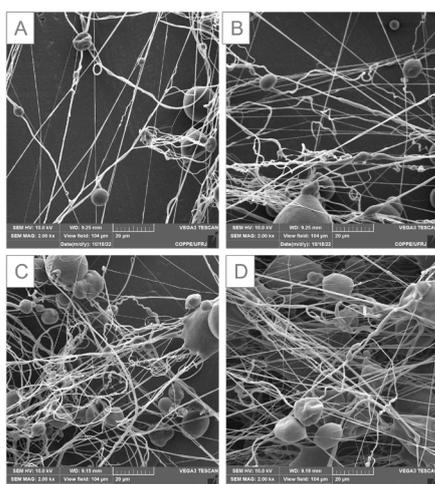


Figura 1 – Micrografias das fibras de PCL-DOX 0 (A), PCL – DOX 2 (B), PCL-DOX 4 (C) e PCL-DOX 8 (D)

Tabela 1 – Diâmetro médio das fibras de PCL-DOX

Amostra	Diâmetro das fibras (μm)
PCL-DOX 0	$0,63 \pm 0,21$
PCL-DOX 2	$0,62 \pm 0,31$
PCL-DOX 4	$0,55 \pm 0,18$
PCL-DOX 8	$0,64 \pm 0,32$

O espectro de FTIR indica que a DOX foi incorporada no PCL e que aparentemente não houve degradação da molécula do fármaco. Nas amostras com DOX há o surgimento de um pico em 3400 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento das ligações nitrogênio, presente na DOX. Também foi possível observar um aumento na intensidade do pico em 1760 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento das ligações C=O, para as amostras com DOX. Isso

ocorre devido a presença de mais grupamentos oxigenados causados pela incorporação da DOX.

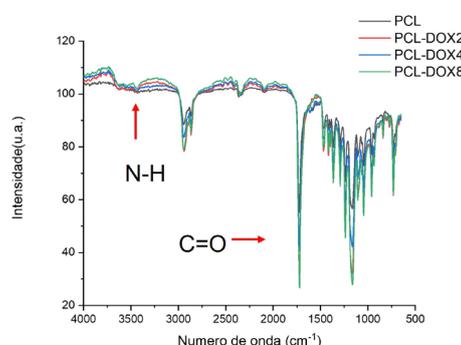


Figura 2 – Espectro de FTIR das mantas de PCL-DOX

Uma das características da DOX é sua oxidação na presença da luz. A solução de DOX passa de translúcida a um castanho escuro após pouco tempo de exposição. Numa análise preliminar, foi possível observar a saída da DOX a partir das mantas de PCL quando imersas em solução fisiológica. Após 2h de incubação, o sobrenadante começa a ficar levemente acastanhado, com a cor intensificando ao longo do tempo

Conclusões

Fibras de PCL e DOX foram produzidas de forma eficiente. O aumento da concentração de DOX estimula a formação de contas no sistema, porém não há alteração no diâmetro médio das fibras. Mais estudos estão sendo conduzidos de forma a melhor caracterizar as mantas produzidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e a Rede NanoSaúde pelo suporte financeiro

Referências

- [1] Wan X, Zhao Y, Li Z, Li L. Exploration, **2**, 1 (2022)
- [2] Carlos ALM, Mancipe JM, Dias M, Thiré R. J Appl Polym Sci., **139**, 18 (2022).
- [3] Anaya Mancipe JM, Boldrini Pereira LC, de Miranda Borchio PG, Dias ML, da Silva Moreira Thiré RM. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, **111** (2023).
- [4] Toledano-Osorio M, Manzano-Moreno FJ, Toledano M, et al. Jo9urnal of Dentistry, **109** (2021).
- [5] Haixiang Liang A, Stein S, Swami P, Fanjaniaina HA, Grande D, Grande DA. Medical Research Archives, **9**, 1 (2021).
- [6] de Figueiredo AC, Anaya-Mancipe JM, de Barros A, Santos-Oliveira R, Thiré RMSM. Molecules, **27**, 16 (2022)

Produção e caracterização de mantas fibrosas de PCL com hidroxiapatita obtidas por fiação por sopro em solução (SBS)

Paloma Ribeiro de Oliveira¹, Bruna Nunes Teixeira¹, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

*paloma23@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq

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

Resumo

Fibras possuem alta área superficial por unidade de massa, estrutura porosa, e mimetizam a estrutura fibrilar da matriz extracelular dos tecidos, sendo uma excelente abordagem nas técnicas de regeneração tecidual. Esse trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar mantas fibrosas de policaprolactona (PCL) e hidroxiapatita substituída com estrôncio (HASr) produzidas por fiação por sopro em solução (SBS). As imagens de microscopia eletrônica de varredura indicam que o aumento de concentração de HASr nas fibras teve pouco efeito na morfologia. Apesar disso, o ensaio de inchamento indicou que fibras contendo 10% de HASr tiveram menor capacidade de absorção de água em comparação com concentrações menores. Os resultados obtidos nesse estudo apontam que a técnica de SBS permite a produção eficiente de mantas fibrosas dopadas com HASr.

Palavras-chave: nanofibras, engenharia tecidual, fiação por sopro em solução.

Introdução

Avanços recentes em nanotecnologia permitiram que materiais e dispositivos fossem fabricados em nanoescala. As nanofibras feitas de vários materiais, como polímeros, carbono e semicondutores, têm sido usadas em muitas aplicações, como engenharia de tecidos, meios filtrantes, reforço em nanocompósitos e sistemas micro/nanoeletromecânicos [1].

O método de SBS se destaca entre as técnicas atuais disponíveis para produção de nanofibras por ser simples e econômico, além de ter alta produtividade [2]. É um processo de fabricação de fibras que requer duas correntes de fluido concêntricas paralelas: um polímero dissolvido em um solvente volátil e um gás pressurizado que flui ao redor da solução polimérica, criando fibras que são depositadas na direção do fluxo de gás [3].

O PCL é um poliéster amplamente utilizado na produção de fibras. É um polímero biocompatível e biodegradável, com ampla aplicação para dispositivos médicos. No entanto, sua baixa bioatividade torna necessária a adição de moléculas bioativas, visando melhorar a resposta célula/tecido-biomaterial. Uma das alternativas é a adição de hidroxiapatita (HA), um cerâmico cristalino com treliça hexagonal e alta similaridade com o componente mineral de dentes e ossos [4, 5]. A hidroxiapatita dopada com estrôncio é uma variação da hidroxiapatita onde o cálcio é substituído pelo íon estrôncio (Sr) levando a melhora nas propriedades mecânicas da HA, além

de aumentar o estímulo a atividade das células osteoblásticas e inibição dos osteoclastos [6].

Um dos maiores desafios na produção de compósitos a base de HA em geral é o limite de inserção da hidroxiapatita no sistema. A medida que a concentração do cerâmico vai aumentando (valores superiores a 10%), o processamento do material vai sendo dificultado e até mesmo inviabilizado [7]. Dito isto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de HASr na fiabilidade e morfologia das fibras de PCL produzidas por fiação por sopro.

Materiais e métodos

Soluções de PCL (Sigma Aldrich) 12% foram preparadas utilizando ácido acético glacial como solvente (Vetec Química Fina). As soluções foram mantidas sob aquecimento a 45°C e agitação até solubilização de PCL. Em seguida, adicionou-se a HASr (Labiomat – CBPF) nas concentrações 1%, 2,5%, 5%, 10% em peso para preparo de cada uma das soluções.

Para a produção das mantas, as soluções produzidas foram injetadas via bomba de injeção (BSV 700 Flex Pump Biosensori) com vazão de 6 mL/h e pressão do ar de 10 psi. As fibras foram coletadas em um sistema de caixa, com distância de 30 cm entre a placa e a ponta da agulha.

A morfologia das fibras foi avaliada por MEV (FEI – Versa 3D Dual Beam, 10 kV). As amostras foram previamente cobertas com ouro (120 s, 30 mA e 50 mTorr (Denton Vacuum Desk V, EUA). O

processamento das imagens foi realizado no software Size Meter 1.1 para quantificar o diâmetro das fibras. A avaliação da capacidade de inchamento das fibras foi realizada por imersão das mantas em solução salina pH 7,4 a 37°C por 14 dias.

Resultados e discussão

Conforme se verifica nas imagens, as fibras estão aleatoriamente orientadas e possuem superfície lisa com perfil de seção transversal variável (Figura 1). Foram observados alguns defeitos conhecidos como *beads*, que podem ser formados possivelmente devido à instabilidade do jato causada pela tensão superficial e/ou viscosidade da solução. A partir das micrografias, foram selecionadas aleatoriamente 100 fibras para medir a distribuição do diâmetro (Figura 2). Os resultados obtidos mostraram que as fibras de PCL e 10% de hidroxiapatita foram obtidas com diâmetro médio de $0,6129 \pm 0,3023 \mu\text{m}$ e $0,6129 \pm 0,3939 \mu\text{m}$ respectivamente.

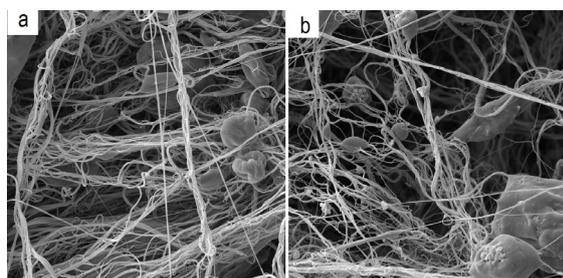


Figura 1 – Imagens de MEV da morfologia das nanofibras de PCL com aumento de 2000x (a) PCL puro (b) PCL com 10% de hidroxiapatita dopada com estrôncio.

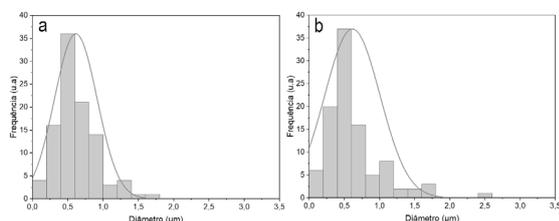


Figura 2 – Histogramas da distribuição do diâmetro das fibras (a) PCL puro (b) PCL com 10% de hidroxiapatita dopada com estrôncio.

Conforme observado na Figura 3, a adição de 10% de HASr altera significativamente a capacidade de inchamento das mantas fibrosas. Com 5% de HASr o inchamento foi de cerca de 200%, enquanto que com 10% o inchamento foi em torno de 20%. A amostra com 2,5% de HASr apresenta comportamento similar a de 10%, o que pode estar

relacionado a região da amostra utilizada durante o ensaio.

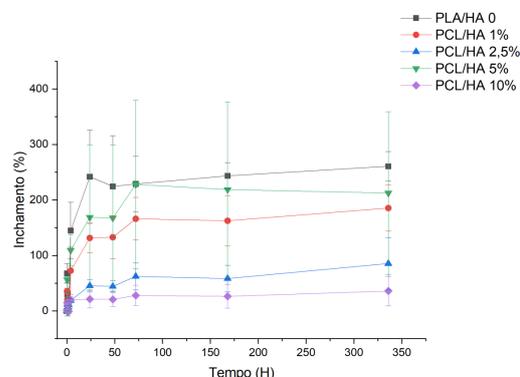


Figura 3 – Curva de inchamento das fibras de PCL/HASr em solução salina por 14 dias (336h).

Conclusões

A utilização da técnica de fiação por sopro em solução (SBS) permitiu a produção com êxito de fibras contínuas de PCL com HASr. Diante dos resultados, pode-se concluir que a adição de HASr não afetou significativamente a morfologia e o diâmetro das fibras quando comparadas às fibras de PCL puro. Devido a isso, concentrações maiores de HASr estão sendo adicionadas a solução de PCL, visando avaliar o limite de concentração viável para a fiação por sopro em solução. O ensaio de inchamento indicou que com a adição de HASr, ocorre uma perda na capacidade de absorção de água. O efeito será melhor avaliado com a adição de maiores concentrações de HASr

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências

- [1] E.P.S. Tan e C.T. Lim, *Compos. Sci. Technol.* **66**, 1102 (2006)
- [2] E. S. Medeiros et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **113**, 2322 (2009)
- [3] J. L. Daristotle et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 34951 (2016)
- [4] G. F. De Grado et al., *J. Tissue Eng.* **9**, 1 (2018)
- [5] H. Shi et al., *Crystals*. **11**, 149 (2021)
- [6] W. Wang e K. W. K. Yeung, *Bioact. Mater.* **2**, 224 (2017)
- [7] A. M. Pandele et al., *Materials*. **13**, 2 (2020)

Influência do tamanho de cadeia e natureza do não solvente na precipitação do amido

Maria Fernanda Villaça Coelho de Sá, Soraya Nassar Sakalem, Thaianá Vale Smilgevicus, Tiago dos Santos Mendonça, Renata Antoun Simão

mariavillaca@poli.ufrj.br, bolsista de IC do CNPq

*¹Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas, PEMM-COPPE-UFRJ, – CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
Centro de Tecnologia, bloco I, sala I-243D Cidade Universitária, Rio de Janeiro - Rio de Janeiro -Brasil*

Resumo

A sociedade, após anos de uso inadequado de recursos e má gestão de resíduos, vê-se diante de um grande problema ambiental. A projeção para os próximos anos mostra um cenário possivelmente irreversível com consequências significativamente prejudiciais à sociedade. Tópicos como mudanças climáticas e sustentabilidade são frequentes nas redes sociais e grandes canais de mídia, focando a busca da conscientização mundial e de solução para problemáticas ambientais. Para que possam ser minimizados estes riscos, é necessário o desenvolvimento de materiais e métodos de fácil aplicabilidade para o cotidiano da população.

Palavras-chave: amido, polímeros, biopolímeros, bioplásticos.

Introdução

O amido de milho é uma matéria prima de fonte renovável e barata e tem sido cogitado como uma alternativa viável para substituição de polímeros sintéticos em produtos de uso único^[1]. O amido é um polissacarídeo originário de plantas como o milho, batata e arroz, recursos que já são usados na indústria para outros fins, como a produção de bebidas, alimentos e combustíveis.

O grande desafio a ser vencido na produção de filmes de amido é diminuir sua hidrofília e melhorar as suas propriedades mecânicas^[1]. Um caminho para esta melhora dos filmes está em adicionar um não solvente após a gelatinização dos filmes, promovendo a sua nanoestruturação. Neste trabalho, dois tipos de álcool foram utilizados e o desempenho dos filmes comparado com o de filmes produzidos com glicerol.

Materiais e métodos

Os filmes a base de amido tiveram adicionados em sua composição diferentes álcoois, como o etanol e o isopropanol (Tabela 1), a fim de avaliar suas influências nas propriedades mecânicas, químicas e físicas do material final por meio dos ensaios de resistência à tração, ângulo de contato da gota de água com a superfície do filme (feitos depositando uma gota de água na superfície das amostras, e observando o ângulo de contato por 100 segundos), e

caracterização por meio da espectroscopia FTIR e pela microscopia de força atômica (AFM). Os filmes

foram produzidos por casting após gelatinização por 30 minutos com e sem glicerol. Ensaios preliminares indicaram que a adição de álcool na solução, gota a gota, melhora as propriedades mecânicas dos filmes. Esses resultados foram o ponto inicial para prosseguir com esse estudo e entender melhor o papel do de outros álcoois na produção dos filmes termoplásticos à base de amido de milho

Tabela 1 – Amostras utilizadas nesta pesquisa, todas feitas com 100ml de água ultrapura.

Nome da amostra	Amido (g)	Composto usado
Amido 7.5	7.5	-
Amido 5.3	5.3	-
Amido 3.75	3.75	-
AmidoGLI 7.5	7.5	30% Glicerol
AmidoGLI 5.3	5.3	30% Glicerol
AmidoGLI 3.75	3.75	30% Glicerol
AmidoETI 7.5	7.5	Álcool Etílico (50ml)
AmidoETI 5.3	5.3	Álcool Etílico (50ml)
AmidoETI 3.75	3.75	Álcool Etílico (50ml)
AmidoISO 7.5	7.5	Álcool Isopropílico (50ml)
AmidoISO 5.3	5.3	Álcool Isopropílico (50ml)
AmidoISO 3.75	3.75	Álcool Isopropílico (50ml)

Resultados e discussão

Foram feitas as análises FTIR com cada espécie de amostra, e observou-se um comportamento inverso na banda 3250 de absorvância para as amostras

com não solvente, sugerindo uma redução nos níveis de ligação O-H em comparação as amostras sem não solventes. Os ensaios de tração foram feitos com uma pequena seção de cada amostra e foram tracionadas até atingirem total fratura. Os resultados demonstraram deformação plástica nas amostras com glicerol adicionado, mas uma baixa resistência a tração, com a amostra mais resistente alcançando apenas 35 MPa de resistência. As amostras contendo os álcoois não demonstraram deformação plástica, por serem mais rígidas que as amostras com plastificante e, conseqüentemente, fraturando com mais facilidade, mas apresentaram uma resistência maior a tração, com a amostra mais resistente com álcool etílico alcançando quase 45MPa e a amostra mais resistente com álcool isopropílico alcançando 108MPa.

As amostras com não solventes apresentaram mais hidrofobicidade em comparação as amostras sem adição de não solvente, com as amostras com álcool etílico tendo pouca redução no ângulo e as amostras com álcool isopropílico possuindo o maior resultado dos ângulos de contato, demonstrando assim maior hidrofobicidade.

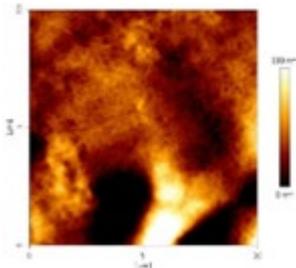


Figura 1 – AFM da amostra AmidoISO7.5, onde podemos observar “pontinhos” brancos na amostra. Estas são as nanoestruturas.

Por último, foi feita a Microscopia de Força Atômica (AFM) para cada amostra, e foram observadas nanoestruturas nas amostras com não solvente adicionado (Figura 1), sendo que a espécie de amostra com mais nanoestruturas foi a com álcool isopropílico adicionado, justamente a que apresentou mais hidrofobicidade e mais resistência a tração. Com isso, há relação entre a quantidade de nanoestruturas precipitadas e as suas propriedades mecânicas e químicas.

Conclusões

A adição de álcool isopropílico na síntese de filmes de amido demonstrou maior resistência à tração em

comparação aos outros filmes, assim como o aumento da hidrofobicidade (maiores valores de ângulo de contato) O tamanho da cadeia do não solvente nos filmes de amido indica que o filme seja mais propenso à quebra, antes de entrar em uma fase de deformação plástica Os não solventes (álcoois etílico e isopropílico) demonstraram comportamento semelhante, sendo que o isopropílico realçou ainda mais essas propriedades.

Pelos gráficos do FTIR pode-se concluir que o glicerol formou o amido mais elástico e já os álcoois isopropílico e etílico apesar de apresentar tensão maior, são responsáveis por um comportamento mais plástico nas cadeias. Pelas imagens de AFM observa se diferentes topografias das superfícies dos filmes

Agradecimentos

Meus agradecimentos ao CNPq pelo financiamento.

Referências

- [1] THIRÉ, R. M. S. M. Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Milho com Reduzida Sensibilidade à Água., Universidade Federal do Rio de Janeiro (2003).
- [2] Lima, I. C. S. Efeito das condições de síntese sobre a morfologia de nanopartículas de amido e sua aplicação como carreador de fármaco, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2018)
- [3] Zhang, Y., Rempel, C. & Liu, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics - A Review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 54, 1353-1370 (2014)

Avaliação dos recobrimentos de Hexametildisiloxano(HMDSO) e HMDSO combinado com CO₂ na liberação controlada de vitamina D3 (colecalfiferol) em filmes de amido

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

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

¹*Laboratório de Superfícies e filmes finos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ
Centro de Tecnologia, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco F, 2º andar*

Resumo

O amido é um polímero natural e tem sido utilizado como matéria-prima para diversas aplicações. O presente trabalho consistiu em desenvolver um adesivo transdérmico, de filme termoplástico de amido, para a liberação controlada de princípios ativos. Entretanto, este filme é muito suscetível à alterações climáticas, o que seria um desafio para sua utilização. Por isso, os filmes foram recobertos com plasma de HMDSO e HMDSO com CO₂, a fim de criar uma barreira hidrofóbica. O princípio ativo escolhido foi a vitamina D3, usualmente utilizada pela população, e os filmes tratados e não tratados (controle) foram submetidos a um ensaio de liberação. O recobrimento de HMDSO com CO₂ apresentou maior controle na liberação do fármaco.

Palavras-chave: Amido, HMDSO, Recobrimento.

Introdução

Polímeros naturais podem ser uma alternativa para a redução do impacto ambiental provocado pelos polímeros derivados do petróleo. O amido é um polissacarídeo proveniente de diversas fontes e tem sido utilizado como matéria-prima renovável que alia biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade. Diante disso, observou-se a oportunidade de desenvolver um adesivo transdérmico, de filme termoplástico de amido, para a liberação controlada de princípios ativos.

Porém, o amido é muito suscetível a alterações de umidade e temperatura, o que torna um desafio a adaptação de suas limitações à utilização.

Neste sentido, o estudo consistiu em realizar uma modificação superficial [1], utilizando plasma de Hexametildisiloxano (HMDSO) e HMDSO combinado com dióxido de carbono (CO₂), nos termoplásticos produzidos, a fim de criar uma barreira hidrofóbica.

A vitamina D3 foi utilizada como princípio ativo [3] mas se desconhecia a influência desta barreira na liberação do fármaco. Por isso, os filmes tratados foram submetidos a um ensaio comparativo de liberação.

Materiais e métodos

Os filmes termoplásticos foram produzidos utilizando 10,7 g de amido, 40% de glicerol e 10% de vitamina D3. Toda a solução foi colocada com 210 mL de água mili Q.

A vitamina D foi inicialmente sonicada com água,

dividida em 4 tubos de 10 mL, para adquirir maior homogeneidade, totalizando 250 mL de água na solução final.

A solução foi colocada no reator com agitação de 450 RPM. Após uma 1 hora de agitação, foi aquecida a 93 °C por mais 1 hora.

A solução final foi vertida em 3 placas de Petri grandes (Figura 1), com 70 mL deste gel em cada. Foram levadas à estufa, a 45 °C, por 24 horas. É importante garantir que este filme esteja integralmente seco para evitar contaminações.



Figura 1 - Solução final vertida na placa de Petri.

Após 24 horas secando, retiraram-se os filmes e dois deles foram direcionados para o tratamento.

Os recobrimentos foram obtidos por deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD), no reator do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos.

Inicialmente, fez-se a limpeza e ativação da superfície com o plasma de argônio, em seguida, as deposições com os gases desejados.

Os gases foram trabalhados sob os mesmos parâmetros. A pressão de base foi de 6×10^{-2} mbar e a de trabalho foi de $1,5 \times 10^{-1}$ mbar. Para ambos os gases foram utilizados o mesmo potencial de autopolarização, igual a -90. A diferença esteve apenas no tempo de tratamento. Foram 10 minutos

de argônio e o segundo gás, HMDSO ou HMDSO com CO₂, depositado por 40 minutos.

Os filmes tratados foram submetidos a um ensaio de liberação, em que o teor de ativo foi quantificado através da técnica de espectroscopia UV-Vis, equipamento disponível no laboratório [2].

Resultados e discussão

Inicialmente, obteve-se a curva de calibração do ensaio, esta consiste em um gráfico de absorbância por concentração. A espectroscopia apresenta um espectro de absorbância por comprimento de onda (Figura 2). Pode ser verificado que, na literatura, o comprimento de onda referente a vitamina D3 é de aproximadamente 250 nm.

A concentração foi feita com 8 mL de solvente, água e álcool, em 2 µL de vitamina D. Foi adicionado 2 mL de solvente para cada medição, adquirindo diferentes concentrações. O gráfico obtido apresenta absorbância em 250 nm para cada concentração medida (Figura 3).

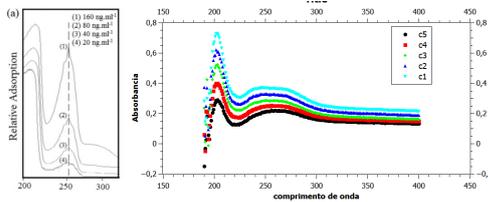


Figura 2 - Comprimento de onda da Vitamina D3 e UV-vis para diferentes concentrações.

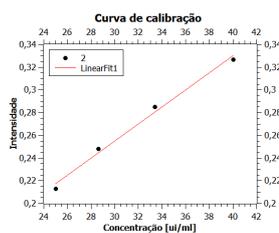


Figura 3 - Curva de calibração adquirida através das intensidades de absorbância para cada concentração.

O coeficiente angular da reta foi de 0,007 e o linear de -0,02. O R² igual a 0,98. Com isto, calculou-se a concentração liberada em cada tempo analisado (Figura 5).

O ensaio de liberação foi feito durante 1 hora (Figura 4) utilizando 2 µL de vitamina D em 8 mL de solvente.

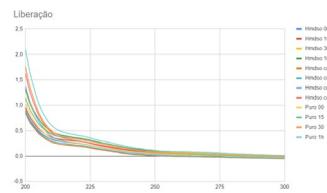


Figura 4 - Uv-vis dos filmes em diferentes tempos.

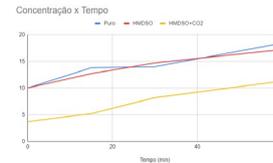


Figura 5 - Gráfico comparativo de concentração por tempo dos 3 filmes analisados.

Conclusões

Concluiu-se que o recobrimento de HMDSO com CO₂ apresentou maior eficácia no controle da liberação. Verificou-se que os resultados são compatíveis com o esperado, liberando apenas pequenas quantidades dentro de uma hora. Porém este ensaio precisa ser aprimorado. O próximo passo será acompanhar esta liberação durante dias e efetuar um novo ensaio em liberação transdérmica. Além de analisar outras propriedades do filme, como sua molhabilidade e propriedades mecânicas.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

[1] da Fonseca de Albuquerque, M. D., Bastos, D. C., Tãlu, Ş., Matos, R. S., Pires, M. A., Salerno, M., da Fonseca Filho, H. D., & Simão, R. A. (2022). Vapor Barrier Properties of Cold Plasma Treated Corn Starch Films. *Coatings*, 12(7).

[2] Lima, I. C. S. (2018). Efeito das condições de síntese sobre a morfologia de nanopartículas de amido e sua aplicação como carreador de fármaco. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[3] Queiroz, V. M., Kling, I. C. S., Eltom, A. E., Archanjo, B. S., Prado, M., & Simão, R. A. (2020). Corn starch films as a long-term drug delivery system for chlorhexidine gluconate. *Materials Science and Engineering C*, 112(March), 110852.

Filamentos porosos de PLA para engenharia tecidual: reduzindo o tempo de degradação através do uso de agente porogênico

Eduarda Barros Azevedo¹, Bruna Nunes Teixeira¹, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

*eduardabarros@poli.ufrj.br, bolsista PIBIT do CNPq/UFRJ

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

Resumo

O Poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster biodegradável e biocompatível, amplamente utilizado na engenharia tecidual. Como desvantagem, seu tempo de degradação é longo (cerca de 2 anos), mesmo *in vivo*. Portanto, faz-se necessário desenvolver estratégias que possam reduzir esse tempo de degradação. Diminuir o volume de polímero/aumentar o volume de vazios na estrutura pode ser uma alternativa simples e eficaz para acelerar a degradação. O objetivo deste estudo foi produzir e caracterizar filamentos de PLA com agente porogênico - Cloreto de Sódio (NaCl). Os filamentos foram produzidos de forma eficiente e com boa distribuição do agente porogênico pela matriz polimérica. Análises térmicas indicam redução significativa na temperatura de degradação das amostras lixiviadas. Mais estudos estão sendo conduzidos para avaliar se houve redução no tempo de degradação

Palavras-chave: Filamentos poliméricos, Estruturas Porosas, Engenharia Tecidual

Introdução

A engenharia tecidual (ET) é uma ferramenta da medicina regenerativa que combina conhecimentos das engenharias e das ciências biomédicas em busca de substitutos biológicos que possam manter, melhorar ou substituir completamente órgãos ou tecidos danificados. Uma das ferramentas da ET consiste no uso de arcabouços porosos tridimensionais, que tem por função guiar o crescimento do tecido alvo [1]. Os pré-requisitos de um arcabouço compreendem: não ser tóxico, ser biocompatível e biodegradável, ser poroso e possuir poros interconectados, além de apresentar propriedades mecânicas compatíveis com o tecido alvo. A morfologia óssea é composta do osso trabecular que cria um ambiente com uma porosidade de 50-90% e o osso cortical que tem uma estrutura sólida com uma porosidade de 3-12%. Portanto, criar uma estrutura com poros de tamanhos variados é necessário para mimetizar a matriz óssea. Os poros maiores (acima de 800 microns) favorecem o processo de vascularização e uma alta oxigenação enquanto poros menores (entre 100 e 250 microns) favorecem a osteogênese [2]. No entanto, existe um limite de porosidade e tamanho de poro definidos por restrições relacionadas às propriedades mecânicas do material. Um aumento nos espaços vazios resulta na redução de propriedades mecânicas. O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster bioativo, biodegradável e de baixo impacto ambiental, amplamente utilizado para a produção de arcabouços para a ET [3]. Esse biopolímero possui

boa estabilidade térmica, sendo facilmente processado de acordo com o formato desejado, principalmente se tecnologias de impressão 3D forem utilizadas. No entanto, o tempo de degradação médio desse polímero mesmo *In vivo* gira em torno de 2 anos, dificultando sua aplicação para guiar e substituir um tecido lesionado. Aumentar a área superficial dos arcabouços pode ajudar na redução significativa do tempo de degradação. Dito isto, o objetivo deste trabalho foi produzir filamentos de PLA/agente porogênico, que serão utilizados como matéria prima para a impressão 3D de arcabouços para a ET.

Materiais e métodos

O filamento de PLA com 30% de NaCl (tamanho de grão $\leq 53 \mu\text{m}$) foi produzido em extrusora monorosca equipada com três zonas de aquecimento (Z1=150°C, Z2=160°C, Z3=170°C) e em seguida foi imerso em água destilada por 72 horas para a saída do agente porogênico e criação de microporos na estrutura. Os filamentos passaram por caracterização pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Resultados e discussão

Macrografias do filamento produzido indicaram uma boa distribuição do NaCl na matriz de PLA, enquanto que a macrografia após a lixiviação indicou a saída eficiente do agente porogênico e a

formação de uma rede de poros na estrutura (Figura 1).

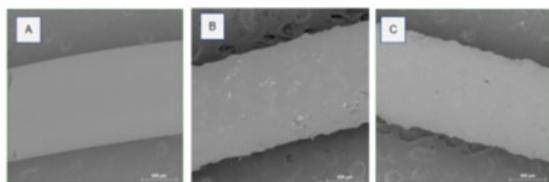


Figura 1 – Micrografias dos filamentos de PLA (A), PLA-NaCl (B) e PLA-NaCl pós lixiviação (C).

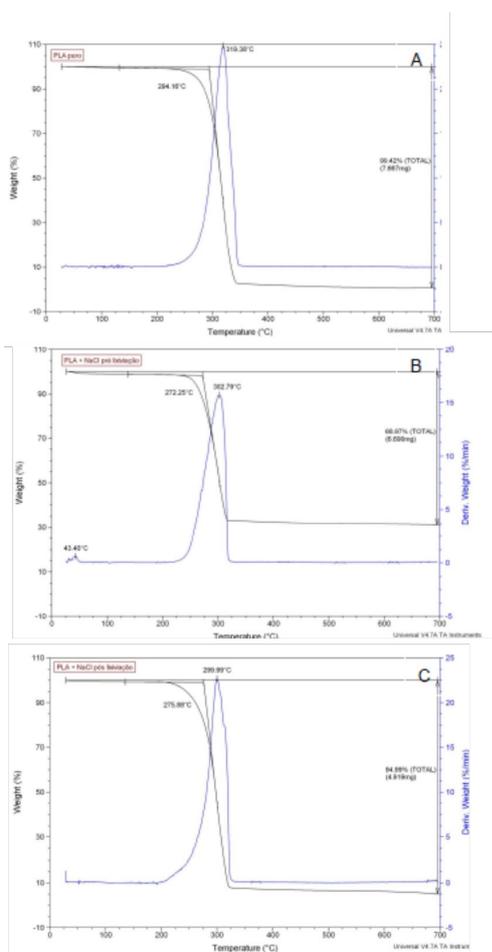


Figura 2 - Curva de TGA do PLA (A), PLA-NaCl Pré (B) e PLA-NaCl Pós (C)

Os resultados do EDS indicaram que, apesar de haver saída expressiva do NaCl disperso na matriz polimérica, as 72h utilizadas para a lixiviação não foram suficientes para remover completamente os cristais de sal presentes na estrutura. Esse resultado foi corroborado pela análise de TGA, que indicou a presença de uma massa residual de cerca de 10% nos filamentos após a lixiviação (Figura 2). Além disso, através da análise de TGA foi possível observar uma redução considerável na temperatura de degradação do filamento PLA-NaCl pré

lixiviação. Isso se dá devido a presença dos cristais de sal. Após a lixiviação, a temperatura de degradação do polímero se mantém menor em relação ao polímero puro, o que pode indicar que a presença de uma rede de poros no filamento levou a melhor distribuição do pelo volume da amostra. Essa redução na temperatura de degradação observada pela análise termogravimétrica pode ser um indicio de redução no tempo necessário para a degradação do filamento.

Conclusões

O filamento produzido nesse trabalho aparenta ser promissor para a produção de arcabouços tridimensionais com altíssima porosidade. Serão realizadas ensaios mecânicos e de degradação acelerada, visando entender se a porosidade pode, de fato, reduzir o tempo de degradação do filamento de PLA. Além disso, serão feitas a análise da condutividade da água residual da lixiviação, para acompanhar a saída do agente porogênico e determinar o tempo exato para a lixiviação total do sal. Outros agentes porogênicos serão avaliados, como por exemplo o amido de milho, de forma a obter a melhor combinação para a impressão final dos dispositivos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento científico e Tecnológico – CNPq e ao programa PIBIT/UFRJ.

Referências

- [1] Maia-Pinto MOC, Brochado ACB, Teixeira BN et al. *Polymers*, **13** (2021).
- [2] Karageorgiou V e Kaplan D. *Biomaterials*, **26** (2005).
- [3] Teixeira BN, Aprile P, Mendonça RH, Kelly DJ, Thiré RMSM. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, 107, 1 (2019).

Mantas eletrofiadas de Poli(Álcool Vinílico)/Carboximetilcelulose (PVA/CMC)/ibuprofeno como curativo para a pele

Vanessa Fernandes da Silva^{*}, Javier Mauricio Anaya Mancipe¹, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

**vanessa.silva@nano.ufrj.br, aluna de Introdução à Pesquisa em Nanotecnologia - Materiais*

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

Resumo

A eletrofição é um processo que envolve a produção de nanofibras através da aplicação de um campo elétrico em uma solução polimérica. Entre suas diversas aplicações, destaca-se a área de regeneração e cicatrização de feridas, amplamente explorada devido às suas vantagens em termos de suporte para as células e porosidade. O objetivo deste trabalho é produzir nanofibras a partir da blenda PVA/CMC, adicionando o anti-inflamatório Ibuprofeno, visando o tratamento de queimaduras. Os filmes nanoestruturados foram caracterizados por MEV, FT-IR e TGA. Mantas nanoestruturadas de PVA/CMC apresentaram potencial para serem utilizadas como veículo para carreamento de ibuprofeno em tratamentos de feridas cutâneas.

Palavras-chave: Eletrofição, curativo bioativo, queimadura, sistema de liberação controlada.

Introdução

Os curativos para queimaduras devem ter como principal objetivo a criação de um ambiente úmido, permitir a permeação de oxigênio, proteger contra infecções externas e não aderir à queimadura. Esses pontos são cruciais para a regeneração do tecido. Essas propriedades podem ser alcançadas por meio de mantas produzidas utilizando a técnica de eletrofição. Nessa técnica, micro ou nanofibras poliméricas são obtidas por meio da aplicação de uma diferença de potencial em uma solução polimérica, utilizando uma fonte de alta voltagem, controle de vazão da solução por uma bomba infusora e um coletor metálico que abriga as fibras. Dessa forma, as mantas resultantes são porosas devido ao processo de fabricação e, combinadas com as propriedades do polímero escolhido, promovem a regeneração do tecido[1].

A carboximetilcelulose sódica (CMC) é um derivado da celulose amplamente utilizado como agente anti-aderente em formulações de curativos. A CMC possui vantagens significativas na área de curativos, pois tem a capacidade de adsorver exsudato e promover o desbridamento do tecido necrótico. Além disso, a CMC possui propriedades físico-químicas favoráveis, sendo hidrofílica, atóxica e flexível. No entanto, as forças repulsivas presentes em sua estrutura molecular dificultam a formação de fibras estáveis por meio da eletrofição. Por outro lado, o Poli(Álcool Vinílico) (PVA) é um polímero sintético, hidrofílico, biocompatível, atóxico, amplamente estudado para eletrofição de biomateriais. Desta forma, o PVA pode ser utilizado como suporte para a fição da CMC.

Em geral, pacientes utilizam medicamentos anti-inflamatórios em conjunto com o curativo para amenizar os efeitos da queimadura. Tendo em vista o contexto, o objetivo deste trabalho consiste em produzir filmes nanoestruturados por eletrofição de blendas de PVA/CMC contendo o Ibuprofeno, um anti-inflamatório não esteróide, como curativo para queimaduras de pele, otimizando o tratamento, a cicatrização da ferida e a redução da dor do paciente.

Materiais e métodos

Poli(Álcool Vinílico) foi adquirido pela Vetec – Indústria Química ($M_n = 85,000$ a $124,000$ g/mol) e grau de hidrólise de 86,5 a 89,5%. A Carboximetilcelulose Sódica, adquirida pela Sigma – Aldrich $M_n \sim 250,000$ g/mol e grau de substituição: 0,7. Ibuprofeno foi adquirido em pó, de procedência: Express manipulação Farmácia (Bopah Farmácia de Manipulação), Rio de Janeiro, RJ. Na solução a ser fiada foi mantida a relação mássica de PVA: CMC 80:20 [2], inicialmente, foram preparadas duas soluções de PVA 8% (m/v) e CMC 2% (m/v) em água ultrapura. Devido à baixa solubilidade em água do ibuprofeno (Ibu), 10% (m/m), em relação à massa total da blenda, do fármaco foi solubilizado em Dimetilformamida (DMF) e adicionado à solução de PVA. Portanto, o PVA estava em um sistema 7:3 ($H_2O:DMF$). Em seguida, a solução de CMC a 2% (m/v) foi adicionada a solução de PVA/10%Ibu, obtendo uma solução final de PVA/CMC/10%Ibu

Para o processamento por eletrofição, foi utilizado o equipamento E06 da Nanofiberlabs. Os seguintes parâmetros de fição foram avaliados: voltagem (15

a 22kV), distância entre agulha e coletor rotativo (15 a 17cm), velocidade do coletor (20 rev/min), vazão (0,3 a 0,5 mL/h). As mantas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Resultados e discussão

Como PVA é um suporte para fiação da CMC, primeiro foram estudados parâmetros de eletrofiação para o PVA8%. Após isso, o estudo de parâmetros para PVA/CMC/10%Ibu foi realizado. A Figura 1 mostra a morfologia das melhores mantas obtidas. As fibras obtidas a partir da solução de PVA puro apresentaram morfologia mais uniforme em relação a blenda contendo Ibuprofeno, provavelmente devido à adição de DMF que não solubilizou completamente a CMC. Entretanto, as fibras de PVA8% apresentaram um diâmetro maior do que o das fibras de PVA/CMC/10%Ibu: (347 ± 41) nm e (178 ± 68) nm, respectivamente. As mantas da blenda apresentaram defeitos (contas) submicrométricas, entre 300 e 700 nm. As condições para fiar PVA foram 20kV; 0,5mL/h; 17cm e para PVA/CMC/10%Ibu foram 16kV; 0,4 mL/h; 15cm.

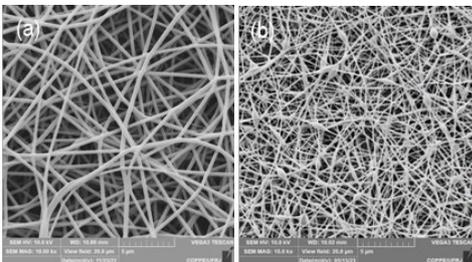


Figura 1 - MEV das nanofibras: (a) PVA8%; (b) PVA/CMC/10%Ibu

Espectros de FT-IR (Figura 2) avalia a inserção de Ibuprofeno na blenda PVA/CMC. A vibração característica do Ibuprofeno em número de onda igual a 2960 cm^{-1} pode ser observada na manta, indicando interação entre polímero e o fármaco. Além da sobreposição do pico em 1700 cm^{-1} , que corresponde a vibração da Carbonila (C=O).

A análise termogravimétrica (TGA) indicada na Figura 3 demonstra estabilidade térmica das nanofibras, como Ibuprofeno inicia sua degradação em 150°C , a blenda contendo fármaco não é mais estável que PVA puro. A temperatura de início de degradação (T_{on}) está em 266°C e a temperatura final de degradação próximo a 500°C com resíduo de 13,5%.

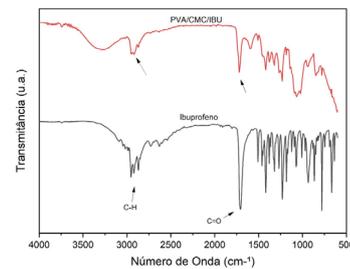


Figura 2 - FT-IR das blendas contendo ibuprofeno em comparação com o fármaco

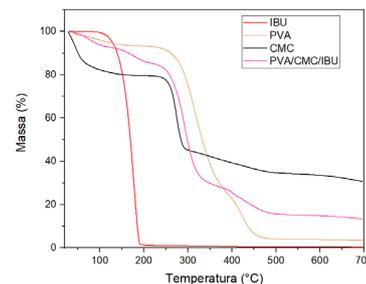


Figura 3 - Análise Termogravimétrica

Conclusões

A partir do processo de eletrofiação se obteve nanofibras contendo Ibuprofeno. Foi observada uma estrutura fibra-contas, com diâmetro das fibras na escala nanométrica. A presença de defeitos pode estar relacionada a baixa solubilidade da CMC em DMF, solvente usado para diluir o ibuprofeno. O TGA demonstrou que o sistema de fibras possui maior estabilidade maior em relação ao fármaco puro, uma vantagem como propriedade físico-química. Mantas nanoestruturadas de PVA/CMC apresentaram potencial para serem utilizadas como veículo para carregamento de ibuprofeno em tratamentos de feridas cutâneas.

Agradecimentos

Agradecimento ao Núcleo Multusuário de Microscopia do PEMM/COPPE/UFRJ e ao Laboratório de Catálise para Polimerização, Reciclagem e Polímeros Biodegradáveis do IMA/UFRJ por disponibilizar o equipamento de eletrofiação

Referências

- [1] S. P. Miguel et al., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **169**, 1, (2018)
- [2] Oliveira et al., Polymer Engineering and Science, **57**, 11, (2017)

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Cerâmicas Avançadas

Micro-CT para avaliação da adaptação interna e marginal de restauração fresada de dissilicato de lítio

Mariana Thiel^{1*}, Paula Paes², Paula Jardim¹

*marianathiel@metalmat.ufrj.br, aluna de mestrado do PEMM/UFRJ

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ

²Faculdade de Odontologia, UERJ

Resumo

Diferentes métodos de cimentação de restaurações dentárias podem influenciar na adaptação das restaurações. Um dente de estoque foi preparado, escaneado e através da malha virtual foi impresso para servir de amostra. A cimentação das restaurações de dissilicato de lítio fresadas foi realizada por meio do uso de um cimento resinoso autocondicionante. Após esse processo, a amostra foi microtomografada e as imagens foram segmentadas para mensuração da linha de cimentação e obtenção dos dados necessários para avaliar a adaptação interna e marginal das restaurações em cerâmica.

Palavras-chave: Adaptação interna, Cerâmicas odontológicas, Micro-CT.

Introdução

A adaptação entre a restauração e o dente é essencial, e os agentes cimentantes desempenham um papel importante nesse processo. A desadaptação das peças pode provocar a solubilização do cimento nas margens da restauração e permitir a microinfiltração de microorganismos¹.

A microtomografia computadorizada (micro-CT) é uma técnica promissora para avaliar a adaptação das restaurações^{2,3}. Esta técnica é não destrutiva, evitando a introdução de defeitos durante a preparação de amostras. Outra vantagem é obtenção de imagens tridimensionais que permitem a realização de medidas em diferentes direções da restauração. Além disso, é possível avaliar a homogeneidade do cimento e presença de bolhas. O presente trabalho tem como objetivo estudar, através da micro-CT, a influência do tipo de cimento na adaptação de restaurações dentárias de cerâmicas feldspáticas reforçadas com dissilicato de lítio, produzidas por fresagem. Serão apresentados os resultados de experimentos preliminares realizados para estabelecer a metodologia a ser empregada para preparação da amostra, análises de micro-CT, processamentos e medidas das imagens.

Materiais e métodos

Um dente de estoque foi preparado, escaneado para a projeção da coroa e em seguida fresado. Após a etapa de fresagem, seguindo a recomendação do fabricante, as cerâmicas foram levadas ao forno para o processo de cristalização, com temperatura de 850°C e tempo de 25 minutos. Posteriormente a

realização do tratamento de superfície, a cerâmica foi cimentada no dente com um cimento autoadesivo e assentada como pressão digital manual e o excesso de cimento removido com a ajuda de lupas de aumento. Cada face externa do conjunto modelo/prótese foi fotoativada por 20 segundos (Grand Valo; Ultradent), de acordo com as instruções do fabricante do cimento.

A amostra foi fixada em um suporte para realização da micro-CT, com as seguintes configurações: distância da fonte para a amostra de 30mm e do detector para a amostra de 142mm, lente macro (0,4x) e binning 2 (1024x1024 pixels), resultando num tamanho de voxel de 12 µm. A varredura foi realizada com uma voltagem da fonte de raios-X de 80 KV. A média de tempo de escaneamento foi de 4h e com 1.600 projeções cobrindo 360°.

Medidas bidimensionais e tridimensionais foram obtidas usando *softwares* de análise de imagem (Avizo; Image J) para avaliar a adaptação marginal e interna, assim como o volume de cimento ocupado em toda extensão da linha de cimentação. Ao todo, 10 cortes transversais microtomográficos foram preparados de forma que cada um cruza o centro da superfície oclusal da restauração de dissilicato de lítio, gerando ângulos de 18° entre as seções transversais vizinhas, Figura 1.

As discrepâncias das regiões marginais e internas (µm) foram medidas em 9 pontos de margem pré-selecionados das imagens transversais, Figura 2. No total, serão obtidas 90 medições por corpo de prova⁴.



Figura 1: Corte transversal.

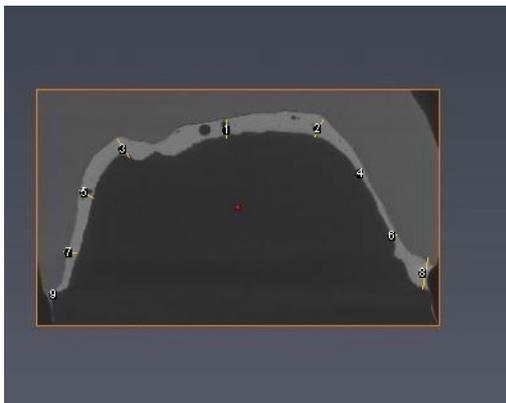


Figura 2 – Imagem de microtomografia (análise 2D): análise das discrepâncias marginais e interna, medidas em 9 pontos pré-selecionados.

Para avaliação do volume de cimento, o material avaliado pode ser selecionado e seu volume em mm^3 medido, Figura 3.

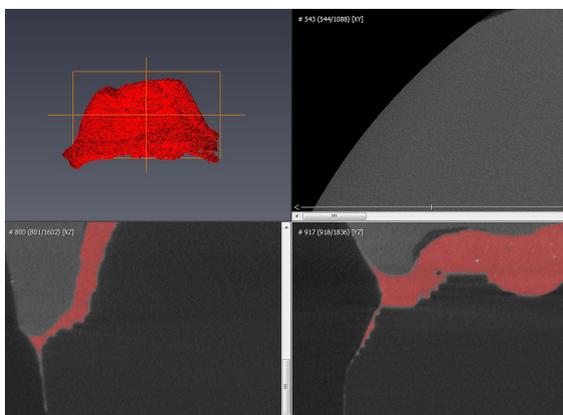


Figura 3: Região referente ao material de cimentação selecionado.

Resultados e discussão

O sucesso a longo prazo das restaurações dentárias depende das propriedades mecânicas e de união dos materiais restauradores. Conseqüentemente, a longevidade das restaurações está relacionada com a qualidade do ajuste marginal⁴.

Até o momento, aberturas marginais de até $100 \mu\text{m}$ são consideradas clinicamente aceitáveis pela literatura⁴. Ao realizar as medidas no software Image J, a menor distância encontrada foi de $92,333 \mu\text{m}$ enquanto a maior distância apresentou $125,676 \mu\text{m}$.

A análise microCT foi proposta para a avaliação da adaptação interna e marginal. Sua principal vantagem é fornecer uma visualização ininterrupta da interface dente-restauração de forma não destrutiva, com possibilidade adicional de reconstruções 3D. Para avaliação do volume de cimento, o material foi selecionado e medido em $16,20 \text{ mm}^3$.

Conclusões

A metodologia para a preparação de amostras, análises de microCT, processamento e medidas nas imagens foi estabelecida com sucesso. Os próximos passos envolvem o estudo do efeito do tipo de cimento na adaptação de restaurações dentárias de cerâmicas feldspáticas reforçadas com dissilicato de lítio. Para isso serão utilizados dois tipos de cimentação: resina pré-aquecida e cimento resinoso autocondicionante. Desta forma, as etapas subsequentes envolverão: caracterização das amostras através de FTIR, MEV e DSC, preparação de amostras de restauração com as diferentes cimentações, obtenção das imagens de microCT, processamento e medidas da adaptação.

Referências

- [1] Contrepois, M., et al., Marginal adaptation of ceramic crowns: a systematic review. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 110(6), 447-454.e10 (2013).
- [2] Piras, F. F., et al., Analysis of correlation between optical and microtomography measurements of cementation space in CAD-CAM ceramic crowns. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 124(1), 87.e1-87.e6 (2020).
- [3] KIM JH, et al., Fit of lithium disilicate crowns fabricated from conventional and digital impressions assessed with micro-CT. *J Prosthet Dent*. (2016).
- [4] Riccitiello, F., et al., In vitro Evaluation of the Marginal Fit and Internal Adaptation of Zirconia and Lithium Disilicate Single Crowns: Micro-CT Comparison Between Different Manufacturing Procedures. *Open Dent J*. (2018).

Utilização das técnicas de Microtomografia de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura para caracterização de compósitos de matriz de Alumix com reforço de Tungstato de Zircônio

Leticia Pinheiro Muniz de Carvalho^{1*}, Anderson de Farias Pereira¹, Miguel Araújo e Silva¹
Paula Mendes Jardim¹.

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

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

Resumo

Neste trabalho foi feito o processamento e análise de imagens de compósitos com matriz metálica (alumix 231) e reforço cerâmico (tungstato de zircônio) produzidas por duas técnicas distintas: microtomografia computadorizada de raios-X (microCT) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de somar seus resultados para obter uma medida mais precisa das propriedades do material. Foram realizadas medidas de densidade e distribuição de tamanho dos poros para duas amostras do compósito com frações diferentes do reforço cerâmico, uma formada por matriz de Alumix pura e a outra contendo 20% de reforço cerâmico. Os resultados foram depois comparados com os obtidos por meio do método de Arquimedes.

Palavras-chave: compósito com matriz metálica, densificação, microtomografia de raios-X, tratamento de imagens.

Introdução

É de grande interesse da indústria automobilística o desenvolvimento de componentes com menor densidade em relação aos produzidos a partir de aços e ferros fundidos. Pensando neste aspecto, o material selecionado para estudo foi a liga de Al-Si comercial (Alumix 231), mas para que seja adequado a servir às mesmas funcionalidades do material a ser substituído, ele deve ter suas outras propriedades mantidas, tais como o coeficiente de expansão térmica (CET) e a resistência à fadiga térmica e ao desgaste [1, 2].

O Alumix possui alto CET e procurando modificar essa propriedade foram produzidos compósitos do Alumix adicionados de diferentes frações de reforço cerâmico de tungstato de zircônio (ZrW_2O) que possui CET negativo.

Neste trabalho iremos caracterizar amostras dos compósitos, através de programas de tratamento de imagens, que foram obtidas por diferentes técnicas (microCT e MEV) para obter medidas de aspectos microestruturais tais como morfologia e distribuição de tamanhos de poros e distribuição de reforço na matriz dos materiais produzidos e verificar sua adequação ao uso final.

Materiais e métodos

As duas amostras utilizadas neste trabalho foram sinterizadas a partir dos pós de uma liga de Al-Si comercial (Alumix 231) e de tungstato de zircônio (ZrW_2O). Sendo a primeira composta de alumix puro (AZ00) e a segunda composta de uma matriz

de Alumix com 20% em volume de reforço do cerâmico (AZ20).

As imagens de tomografia foram obtidas usando o equipamento de microtomografia computadorizada Zeiss-Xradia 510 Versa. Para a amostra AZ00 foi usada uma fonte raios-X com 80kV e para a AZ20 uma com 140kV. Após a reconstrução com um método típico de retroprojeção filtrada, foram obtidos cortes com voxels de $13,8 \mu m^3$ (resolução de $2,4 \mu m/px$).

Estas imagens foram então analisadas no programa de tratamento de imagens Avizo. Para a amostra AZ00 foi feita a segmentação dos poros admitindo visualmente um limite na escala de cinza presente na imagem que separa a coloração relacionada ao poro (mais escuro), representado em azul na Figura 1, da matriz de Alumix (mais claro), a qual foi usada para medir a densificação da amostra calculando a densidade e o diâmetro dos poros através de funções do próprio programa.

Para a amostra AZ20 foi feito o mesmo procedimento, mas para a segmentação entre a matriz (mais escuro) e o reforço cerâmico (mais claro) para calcular a fração volumétrica do reforço e comparar com a teoria.

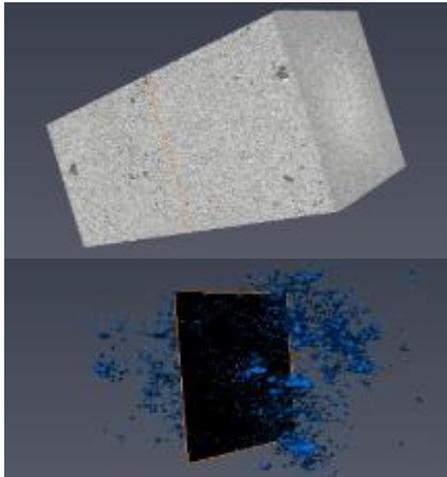


Figura 1 – Imagens de tomografia da amostra AZ00 antes e depois da segmentação no Avizo.

Além disso, foram calculadas as densidades de poros das duas amostras através do método de Arquimedes, que consiste em fazer medições de massa através de uma balança analítica para então usar as medidas na Equação 1:

$$\rho = \frac{Ma * \rho_{\text{liquido}}}{Ma - M_{\text{liq}}} \quad (1)$$

onde, ρ = densidade da amostra, M_a = massa medida da amostra, ρ_{liquido} = densidade da água e M_{liq} = massa aparente do volume de água deslocado quando a amostra é imersa no becker com água.

As densidades calculadas pela Equação 1 são então comparadas aos valores das densidades teóricas para obter a porcentagem volumétrica de poros em cada amostra.

Visando complementar os dados obtidos através da técnica de MicroCT, será realizada também a análise de imagens obtidas através de MEV com diferentes aumentos para caracterizar poros menores que estão além da resolução das imagens de tomografia. Para definir esse limite foi medido o tamanho mínimo de poros identificados pelo Avizo. Os resultados serão comparados com as medidas de densidade realizadas pelo método de Arquimedes.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos para a porcentagem de poros da amostra AZ00 utilizando o software Avizo para a análise das imagens de tomografia foi de 0,6% enquanto no experimento realizado pelo método de Arquimedes obtivemos o valor de 2,8%. A explicação inicial para essa diferença foi a de que a resolução das imagens não nos permite analisar os poros com dimensões menores que a resolução da técnica e

portanto acaba por se perder uma fração importante de poros pequenos. A medida de tamanhos de poro mostrou a existência de poros na faixa de 3 μm a 136 μm , com diâmetro médio de 6,5 μm . Com a adição dos resultados do MEV usaremos os resultados finais para compará-los novamente com as medidas experimentais realizadas através do método de Arquimedes.

Para a amostra com 20% de reforço em volume, as imagens da tomografia não permitiram identificar visualmente a faixa de cinza correspondente aos poros, entretanto, foi possível visualizar a distribuição do reforço cerâmico em 3D. Medidas da morfologia (razão de aspecto das regiões de matriz) estão em andamento.

Conclusões

A técnica de microCT permitiu a visualização e quantificação de aspectos microestruturais em 3D, como % de poros, distribuição de tamanho de poros e distribuição de reforço cerâmico na matriz, do compósito com matriz metálica de alumix 231 e reforço cerâmico de ZrW_2O .

Entretanto, a resolução do método não permitiu contabilizar todos os poros, levando a resultados que diferem das medidas de densidade obtidas através do método de Arquimedes. portanto o próximo será recorrer a uma técnica de maior resolução (MEV) para complementar os resultados e realizar nova comparação com as medidas de densidade.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq pelo auxílio financeiro. Ao Núcleo Multiusuário de Microscopia da COPPE pelo suporte técnico e ao MicDigi/PUC-Rio pela realização das imagens de Micro-CT.

Referências

- [1] SIEMENS. The engineering challenge of developing lighter, fuel-efficient automobiles.
- [2] US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE). Lightweight and Propulsion Materials.

Estudo Dilatométrico de Compósito de Matriz Metálica com expansão térmica controlada baseado em liga Al-Si com partículas de Tungstato de Zircônio

Anderson de Farias Pereira^{1,2*}, Paula Mendes Jardim¹

*afpereira@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado (CNPq)

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

²Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO), INT, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho visa à produção de compósito de baixo coeficiente de expansão térmica (CET) baseado em uma liga de Al-Si hipereutética comercial (Alumix-231) com partículas de tungstato de zircônio (ALX-ZWO). Compósitos com 10, 20 e 30%vol. foram produzidos via rota de metalurgia do pó a partir da mistura dos componentes em moinho de bolas vibratório, compactação do corpo-verde e sinterização sob atmosfera de nitrogênio em 560°C/90min. A análise de dilatométrica indicou que a adição de ZrW_2O_8 promoveu redução efetiva no CET dos compósitos (de até cerca de 30% em relação à liga pura).

Palavras-chave: expansão térmica, compósito de matriz metálica, tungstato de zircônio, dilatométrica.

Introdução

A utilização de materiais de engenharia associados a compostos com coeficiente de expansão térmica (CET) próximo a zero ou negativo tem se revelado uma estratégia promissora para reduzir ou ajustar o CET dos materiais de forma personalizada para aplicações específicas. Essa abordagem é especialmente interessante na fabricação de compósitos à base de alumínio e suas ligas, principalmente em aplicações que exigem alta precisão dimensional e redução de peso, como em componentes utilizados nas indústrias automotiva e aeroespacial. Um exemplo de composto deste tipo é o tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), cerâmico que apresenta propriedade de expansão térmica negativa de alta magnitude e em um intervalo amplo de temperatura (conforme indicado para seus diferentes polimorfos na Tabela 1).

Tabela 1 – Coeficiente de expansão térmica dos polimorfos de tungstato de zircônio.

Material	Temperatura (°C)	α ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)
α - ZrW_2O_8 (cúbica)	-272,5°C a 157°C	-8,7 [1]
β - ZrW_2O_8 (cúbica)	157°C a 777°C	-5 [1]
γ ZrW_2O_8 * (ortorr.)	< 120-130°C	-1 [2]

* fase metaestável formada em alta pressão (200-300MPa).

Neste contexto, propõe-se a produção de um compósito de baixo coeficiente de expansão térmica (CET) baseado em uma liga comercial de Al-Si hipereutética (Alumix-231) com a adição de tungstato de zircônio (ZrW_2O_8). Para isso utilizamos a rota da metalurgia do pó. Trabalhos anteriores já apresentaram caracterização da microestrutura da

liga [3] e deste sistema compósito. O presente trabalho visa avaliar a propriedade de expansão térmica destes materiais a partir da técnica de dilatométrica.

Materiais e métodos

Os insumos utilizados para a produção dos compósitos foram a liga comercial Alumix-231 (Al-15Si-2.5Cu-0.5Mg), de fabricação da *Ecka Granules* – Matriz – e partículas de ZrW_2O_8 comercial com pureza de 99,7% (*Alfa Aesar*) – material de reforço. A preparação dos compósitos consistiu na etapa de mistura dos pós constituintes nas proporções de 0, 10, 20 e 30%vol de ZrW_2O_8 em moinho de bolas vibratório por 20 minutos (AZ00BM, AZ10BM, AZ20BM e AZ30BM, respectivamente), seguida de compactação a 600MPa em prensa hidráulica uniaxial para a obtenção dos corpos-verde. Posteriormente, as pastilhas de corpo-verde foram sinterizadas em 560°C/90min em forno tubular com fluxo de N_2 , baseado em procedimento estabelecido previamente para esta liga [3,4].

Os pós do tungstato de zircônio como recebido e da mistura com 30%vol. (antes e após moagem) foram analisados por difração de raios-X (DRX) para verificar a existência da fase metaestável ZrW_2O_8 - γ .

Para a realização do ensaio de dilatométrica, foram produzidos corpos de prova no formato de blocos retangulares a partir das pastilhas sinterizadas (4x4x8mm) – com o auxílio de um disco de corte diamantado em equipamento ISOMET. A análise de dilatométrica foi realizada entre 25°C-450°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, ao ar, utilizando dilatômetro Netzsch Dil 402C Pushrod. A calibração

do equipamento foi feita com padrão de alumina de comprimento de 8mm nas condições da análise.

Resultados e discussão

A análise de DRX do pó de tungstato de zircônio comercial indicou composição majoritária da fase ZrW_2O_8 - α com pequeno teor de ZrW_2O_8 - γ . O mesmo foi observado para a mistura de Alumix+30%vol. de ZrW_2O_8 , indicando que as condições de moagem utilizadas não foram suficientes para induzir formação significativa da fase metaestável γ .

A curva de dilatométrica (Figura 1) indicou a presença de uma transição de fase entre 150°C e 190°C, especialmente visível para as amostras contendo 20 e 30%vol. de ZrW_2O_8 , que pode ser observado pelo aumento brusco de volume neste intervalo de temperatura. Essa transição é compatível com a transformação entre as fases α e β do ZrW_2O_8 apontada na Tabela 1. Para a liga pura (AZ00BM) não foi observada nenhuma transição similar.

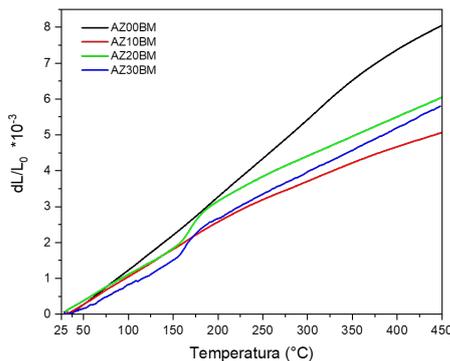


Figura 1 – Curvas de Dilatometria para as amostras de Alumix puro e de compósitos com 10, 20 e 30%vol. de ZrW_2O_8 .

A partir desta curva foi possível calcular o CET dos materiais, conforme indicado na Tabela 2 para os intervalos de 50-150°C, 200-350°C e 350-400°C. Os valores obtidos indicaram uma efetiva redução do CET das amostras na medida que o teor de ZrW_2O_8 foi aumentado. Observou-se, também, uma redução do CET para os compósitos após o intervalo onde ocorre a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Esta redução é esperada em razão do menor CET da fase β em relação à fase α . É possível identificar uma redução no CET a partir de 350°C para todas as amostras (sendo mais proeminente para a liga pura – sugerindo ser um fenômeno relacionado à matriz). A causa desta redução ainda não está esclarecida. A comparação entre os CETs medidos no intervalo de 50-150°C com os valores teóricos estimados pela regra das misturas (considerando o valor de CET para a liga Alumix-231 [5] e a fase ZrW_2O_8 - α)

apresentou boa correspondência para a maioria das composições (<10% de discrepância), à exceção da amostra AZ30BM. A composição de 30%vol. de reforço apresentou aspecto frágil mesmo após a sinterização, pelo que se sugere que a diferença mais alta observada entre o CET medido e o valor teórico correspondente pode estar relacionada com a presença de defeitos e a maior susceptibilidade para a propagação de trincas durante o ensaio.

Tabela 2 – Coeficiente de expansão térmica obtido a partir do ensaio de dilatométrica em diferentes intervalos de temperatura e comparados com o valor teórico estimado pela regra das misturas.

Amostra	Coeficiente de Expansão Térmica ($\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$)				$\Delta\%$ *
	50-150°C	200-350°C	350-450°C	Teórico	
AZ00BM	19,4	21,8	15,2	18,5 [1]	4,6%
AZ10BM	15,3	10,7	8,4	15,8	-3%
AZ20BM	14,2	11,8	10,8	13,0	9,0%
AZ30BM	13,2	12,6	12,5	10,3	28,4%

*Diferença relativa entre o CET teórico (regra da mistura) e o CET experimental calculado entre 50-150°C.

Conclusões

Os resultados de dilatométrica indicaram que a adição de ZrW_2O_8 à liga Alumix-231 foi eficaz em reduzir seu CET. A transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ foi perceptível a partir de 20%vol. de reforço, e os valores de CET obtidos foram condizentes (a uma diferença < 10%) com os valores teóricos estimados para estes compósitos. Apesar da presença de fase gama (de menor CET que as demais) indicada por DRX, esta não se mostrou suficiente para explicar os desvios observados (que apresentaram níveis semelhantes também para a liga pura).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro durante o doutorado e ao prof Bojan Marinkovic, Fabian Martinez e Luciano Rodrigues do Depto de Eng. Química e de Materiais da PUC-Rio pela assistência com a sinterização das amostras e ensaios de dilatométrica.

Referências

- [1] T. A. Mary et al., Science (80-.), **272**, 90 (1996).
- [2] C. Lind, Materials (Basel), **5**, 1125 (2012).
- [3] A. F. Pereira et al., in *An. da 5ª Sem. Met. e Painel PEMM 2019*, R. M. Carvalho et al. (orgs.), E-papers, Rio de Janeiro (2020), p. 72–73.
- [4] D. W. Heard et al., J. Mater. Process. Technol., **209**, 5902 (2009).
- [5] V. Oddone et al., J. Mater. Sci., **53**, 10910 (2018).

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Corrosão

Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão verdes para meio salino saturado com CO₂ por técnicas gravimétricas e eletroquímicas

Raony Werner de Paula Carvalho^{1*}, Luana Barros Furtado¹, Janaina Cardozo da Rocha¹, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes¹

*raonywerner@poli.ufrj.br, bolsista de IC da FAPERJ

¹Laboratório de Corrosão, COPPE-UFRJ, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O objetivo deste trabalho é analisar a eficiência do extrato da casca de Laranja Pêra como inibidor verde para o aço carbono em meio salino saturado com CO₂. Serão obtidos extratos aquosos a partir de resíduos de casca de laranja da indústria de suco de frutas. Foi feita uma matriz de experimentos variando temperatura, tempo de extração e razão soluto/solvente com a finalidade de obter a condição de maior teor de fenólicos. A maior concentração de fenólicos obtidos foi de 4,42 g de ácido gálico/100 g na condição de 65°C, 6 horas e 0,050 g/ml. A pesquisa será realizada com diferentes concentrações de inibidor empregando como material de análise o aço carbono. No ensaio gravimétrico com uma concentração de 1000 ppm foi obtida uma taxa de corrosão média de 0,209 mm/ano e uma eficiência de 58,47%. Dessa forma, o extrato de laranja pera pode ser utilizado como inibidor para o aço carbono em meio salino saturado com CO₂. No entanto, devido a complexidade do meio salino, esse efeito inibidor pode ser melhorado com o uso de intensificadores.

Palavras-chave: corrosão, CO₂, inibidor verde.

Introdução

Um inibidor de corrosão é uma substância química utilizada para proteger materiais metálicos contra os efeitos da corrosão. Inibidores convencionais possuem efeitos tóxicos ao meio ambiente, de modo que pesquisas têm sido voltadas para inibidores eco amigáveis [1], os quais podem ser obtidos a partir de biomassas residuais, sendo uma forma de agregação de valor a tais resíduos. Diante disso será utilizado como inibidor de corrosão o extrato aquoso da casca de laranja pera por ter uma quantidade relevante de compostos fenólicos, sendo um potencial inibidor de corrosão. Além disso, esse resíduo já foi estudado no nosso grupo de pesquisa em meio ácido mostrando alta eficiência de inibição [2].

Materiais e métodos

Extração: Essa etapa, que pode ser vista na Figura 1, teve como objetivo extrair o produto que será utilizado como inibidor [3-4] ao longo da pesquisa. As cascas de laranja foram lavadas e deixadas pra secar em temperatura ambiente e local arejado por 3 dias. Em seguida foram levadas para o laboratório e cominuídas com o uso de um processador. Após isso foi realizada a extração utilizando agitador mecânico, banho termostático e célula de parede dupla. Por fim, o produto foi liofilizado.



Figura 1 – Etapas de extração.

Análise de Teor de Fenólicos: Para determinação do teor de fenólicos, foi construída curva de calibração com ácido gálico (50-700 mg/L). Em seguida, foi feita a análise de 0,4 mL do extrato, 2 mL da solução de Folin-Ciocalteu (10%), sob agitação por 2 minutos. Após, foram adicionados 1,6 mL da solução de carbonato de sódio (7,5%). A solução final foi deixada em repouso por 30 minutos, seguido de leitura de absorvância em espectrofotômetro UV-Vis em 765 nm. A partir da equação da reta que correlaciona Absorvância e Concentração, foi possível obter a concentração de fenólicos em g de ácido gálico/100 g de amostra.

Ensaio Gravimétrico: O teste de perda de massa [5-6], apresentado na Figura 2, foi realizado após o processo de extração para avaliar o desempenho do extrato como inibidor. Foram usados 3 corpos de prova de aço carbono, banho termostático e célula de parede dupla. O ensaio foi realizado em 72 horas.

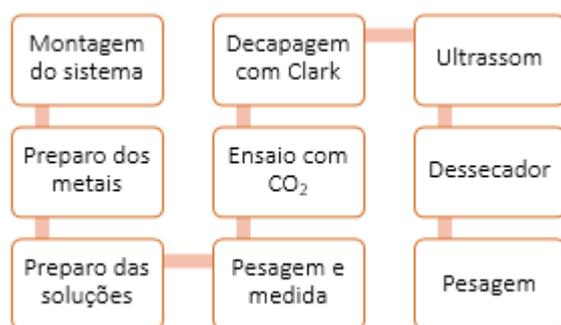


Figura 2 – Etapas do ensaio gravimétrico.

Resultados e discussão

Para a extração do inibidor, foi elaborada uma matriz de planejamento com diferentes valores de temperatura (25°C, 45°C e 65°C), tempos de extração (1 hora, 3,5 horas e 6 horas) e relação soluto/solvente (0,050 g/ml, 0,075 g/ml e 0,100 g/ml), conforme Tabela 1. Observou-se condição ótima de extração a partir do teste de teor de fenólicos em 65°C, 6 horas e 0,050 g/ml.

Tabela 1 – Matriz de planejamento.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão soluto/solvente (g/ml)	Teor de fenólicos, g de ácido gálico/100 g de amostra.
1	65	6	0,100	2,94
2	25	6	0,100	2,38
3	65	1	0,100	2,55
4	25	1	0,100	1,99
5	65	6	0,050	4,42
6	25	6	0,050	2,96
7	65	1	0,050	3,19
8	25	1	0,050	2,74
9	45	3,5	0,075	2,12
10	45	3,5	0,075	1,97
11	45	3,5	0,075	1,90

Com a condição ótima de extração definida a partir do teor de fenólicos [7-8], foi realizado o ensaio de perda de massa em diferentes concentrações de inibidor (200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm e 1000 ppm). Foi obtido como resultado para o ensaio em branco uma taxa de corrosão média de 0,445 mm/ano. Já para o ensaio com uma concentração de 1000 ppm foi obtida uma taxa de corrosão média de

0,209 mm/ano e uma eficiência de 58,47%. Importante mencionar que o meio salino é uma matriz mais complexa e que, dessa forma, será necessário intensificar a atuação do inibidor com o uso de coadjuvantes como tensoativos nas próximas etapas da pesquisa.

Conclusões

A linha de pesquisa ainda está em andamento, mas foi possível avaliar que, a partir da condição ótima de extração obtida pelo teor de fenólicos, o extrato de laranja pera como inibidor para o aço carbono teve uma eficiência, para o meio salino saturado com CO₂, que pode ser melhorada com o uso de intensificadores.

Agradecimentos

Bolsa de iniciação científica ofertada pela FAPERJ.

Referências

- [1] A. Pal, C. Das, J. Mol. Str., **1251**, (2021).
- [2] Rocha, JC et al, Cor Sci., **52** (2010).
- [3] P. Du, S. Deng, X. Li, JMRET, **19**, (2022).
- [4] M. Pourfath et al., J. Mol. Liq., **346**, (2021).
- [5] M.A. Deyab, Q. Mohsen, L. Guo, J. Mol. Liq., **361**, (2022).
- [6] Y. Vasseghian et al., Chemosphere, **291**, (2022).
- [7] H. Tian et al., J. Mol. Liq., **362**, (2022).
- [8] J. W. Soedarsono et al., J. Indian Chem Soc, **99**, (2022).

Utilização da técnica não invasiva de queda de potencial (*potential drop*) na detecção de trincas do tipo HIC (*hydrogen induced cracking*) em arames de aço carbono de dutos flexíveis

Williams Canuto *¹, Gabriel Ribeiro², Thieplo Bertola², Emanuel Seixas¹, GIL R. V. Pinheiro², Jorge Amaral², José A. C. P. Gomes¹

*williamscanuto@metalmat.ufrj.br, graduação.

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

²Departamento de Engenharia Eletrônica e Telecomunicações - DETEL- UERJ, CEP 20550-013 Rio de Janeiro – RJ

Resumo

A depender das condições do espaço anular alguns defeitos podem ser induzidos nos arames de aço carbono presentes na estrutura de um *riser* flexível. Um desses possíveis defeitos é o trincamento do tipo HIC (*hydrogen induced cracking*), que provavelmente está correlacionado com os teores de H₂S, que possivelmente possam estar no anular. Portanto, torna-se necessário utilizar técnicas não invasivas para garantia de integridade e prevenção de falhas. No presente trabalho foi estudada a técnica DCPD (*direct current potential drop*) para detecção desses defeitos. A viabilidade dessa técnica foi averiguada de duas formas: na primeira utilizou-se modelagem por elementos finitos (FEM) na segunda foram realizados testes experimentais em arames de aço carbono que foram expostos em meio com Tiosulfato de Sódio. As respostas encontradas apontam a possibilidade de detectar trincas do tipo HIC nesses arames utilizando o DCPD.

Palavras-chave: Espaço anular, Técnicas não invasivas, HIC, DCPD, FEM.

Introdução

A região denominada espaço anular de dutos flexíveis é constituída por espaços vazios e arames de aço carbono, que estão helicoidalmente dispostos e envoltos por camadas de polímeros. A consequência dessa configuração é uma baixa razão entre o volume livre (V) e a superfície exposta de aço carbono (S). Durante a operação esse volume tende a ser preenchido por água condensada e gases (CO₂, H₂S e CH₄) oriundos da permeação através das camadas internas de polímeros [1,2]. A combinação desses gases com a presença de um eletrólito torna esse ambiente corrosivo para os arames. O H₂S neste espaço, em sua totalidade, ou ao menos uma parte dele, é consumido por íons ferrosos (Fe²⁺), produzindo, assim, o sulfeto de ferro (FeS) [3]. Neste caso, o ambiente do anular provavelmente não seria propício para a geração de trincas induzidas pelo hidrogênio. Porém, quando há teores detectáveis de H₂S, há uma forte tendência da formação de trincas tais, como o HIC [4]. Portanto, é necessário implementar uma metodologia que auxilie nos processos de monitoramento, detecção e mensuração desses possíveis defeitos. Por isso, este estudo utilizou a técnica de *potential drop* na inspeção de defeitos internos induzidos nesses arames por consequência do processo corrosivo.

Materiais e métodos

Foram induzidas trincas do tipo HIC em 3 amostras de arame de tração (~0,7 %C) (C = 60 mm x L = 14 mm t = 6 mm) que ficaram imersas em uma solução de Tiosulfato de Sódio (Na₂S₃O₃), com concentração de 10⁻³M, por 21 dias. Os íons de Tiosulfato de sódio (S₂O₃²⁻) em meio aquoso reagem e formam H₂S na superfície do material [5]. Uma das consequências do processo corrosivo com H₂S é a geração de hidrogênio atômico que permeando para a matriz metálica pode induzir trincas sem tensão aplicada (HIC) [4]. Durante o teste o pH e o teor de H₂S foram monitorados. Como técnica não destrutiva foi utilizado o teste DCPD (experimental e simulado) com a aplicação de uma corrente direta de 5A em arames com e sem trincas de HIC. O DCPD busca avaliar as alterações dos valores de densidade de corrente (J), ocasionados pela presença de defeitos e que podem ser obtidos de acordo com a Equação 1.

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

onde: σ = condutividade elétrica do material [6].

Resultados e discussão

A imagem da Figura 1 mostra os valores de pH e H₂S durante os ensaios de indução das trincas. O primeiro fato observado é o aumento do pH e da concentração de H₂S na solução, que acompanha a sua formação em função do processo corrosivo.

consequentemente a geração de $H_{atômico}$ que difunde para o material e promove o processo de HIC.

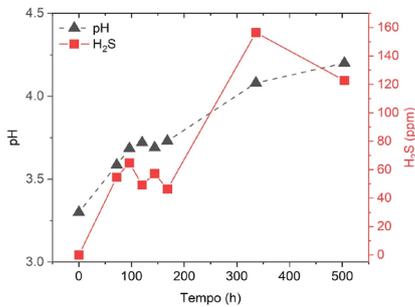


Figura 1 – pH e H₂S durante o ensaio.

A Figura 2 apresenta os valores de potencial e gradiente do potencial do teste DCPD obtidos via simulação por elementos finitos. Em relação aos dados de potencial não é possível observar diferenças significativas entre os valores, quando se compara as amostras. Entretanto observando as curvas do gradiente, nota-se uma distinção dos valores, quando se compara o arame com e sem defeito. Esta distinção indica uma possibilidade de detecção de trinca HIC nesses materiais utilizando o DCPD. Outra observação relevante está relacionada ao formato da curva que é alterado dependendo da face onde se aferiu o potencial elétrico. Isso provavelmente indica que os defeitos internos estão mais próximos de uma superfície do que a outra. A presença de trincas diminui a seção reta transversal, aumentando a densidade de corrente no entorno dela, o que promove o aumento do gradiente de potencial medidos nas superfícies, esse aumento foi mais significativo no plano mais próximo dos defeitos, que no teste foi a a Face 1.

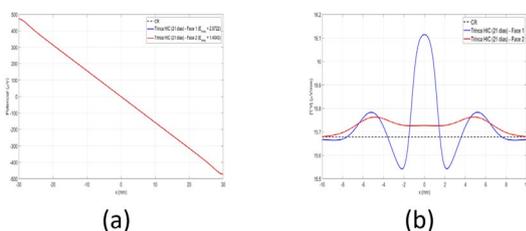


Figura 2 – (a) Potencial e (b) módulo do gradiente simulado.

A imagem da Figura 4 mostra os valores de potencial e gradiente do ensaio realizado experimentalmente. Nota-se uma leve distinção das inclinações das curvas obtidas no arame com trincas em ambas as faces em comparação a amostra sem defeito. Esse

comportamento aponta que de maneira qualitativa é possível utilizar o DCPD na detecção desse tipo de trinca. Essa afirmação é corroborada pelas curvas apresentadas na Figura 3 (b), que mostram assim como a simulação que os arames com trincas internas tendem a apresentar curvas de gradiente de potencial distintas em relação ao material sem defeito, como observado no gráfico da Figura 4 (b).

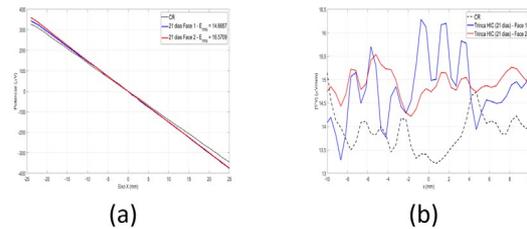


Figura 3 – (a) Potencial e (b) módulo do gradiente experimental.

Conclusões

A técnica DCPD aliada a simulações computacionais mostrou a possibilidade na detecção de trincas internas, tipo HIC em arames de aço carbono empregados em dutos flexíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, Shell Brasil e as equipes do LABCORR - UFRJ e LARISA – UERJ

Referências

- [1] A. Rubin et al., *Corrosion Rates of Carbon Steel in Confined Environments*, ([s.d.]).
- [2] International Society of Offshore and Polar Engineers., *The proceedings of the Seventeenth (2007) International Offshore and Polar Engineering Conference: Lisbon, Portugal, July 1-6, 2007*, International Society of Offshore and Polar Engineers (2007).
- [3] T. Campos et al., *Corrosion of armor wire steel in the annulus of flexible pipes at near neutral pH*, ([s.d.]).
- [4] N. Désamais, *OTC 19950 On the Beneficial Influence of a Very Low Supply of H₂ S on the Hydrogen Embrittlement Resistance of Carbon Steel Wires in Flexible Pipe Annulus*, (2009).
- [5] R. C. Souza et al., *J. Pet. Sci. Eng.*, **180**, 78 (2019).
- [6] G. R. V. PINHEIRO et al., in *Galoa Events Proceedings* (2019).

Proteção Catódica Atenuada no Aço Carbono ASTM A36 em água do mar ASTM D1141

Evellyn O. B. de Lima ^{1*}, Eduardo A. de Souza ¹, Simone L. D. C. Brasil ², José A. C. P. Gomes¹

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

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

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

Resumo

Realizou-se um estudo sobre o comportamento do aço carbono ASTM A36 quando submerso em água do mar ASTM D1141 sob proteção catódica atenuada. Durante um período de 30 dias, monitorou-se o potencial de corrosão utilizando a metodologia de potencial de circuito aberto (OCP). Na técnica de cronoamperometria, foram aplicados os potenciais de -750 e -810 mV_{Ag/AgCl}, e a eficiência da proteção foi comparada por meio do ensaio de perda de massa. Verificou-se que o aço, sob proteção catódica com o potencial alternativo de -750 mV_{Ag/AgCl}, apresentou uma taxa de corrosão baixa e plausível em relação aos valores estabelecidos pelas normas (abaixo de -800 mV_{Ag/AgCl}). Além disso, realizou-se a inspeção da superfície, identificando uma morfologia uniforme de corrosão.

Palavras-chave ASTM A36, proteção catódica, água do mar ASTM D1141, potencial alternativo.

Introdução

No contexto de evitar ou reduzir a deterioração das estruturas metálicas, a proteção catódica (PC) é amplamente utilizada em ambientes marítimos. Essa técnica eletroquímica envolve a aplicação de uma corrente elétrica contínua na superfície do metal a ser protegido. Isso leva a uma diminuição do potencial eletroquímico do metal, permitindo que o aço carbono alcance a região de imunidade termodinâmica do ferro [1].

A proteção catódica pode ser implementada de duas formas: por corrente impressa (PCCI) ou por corrente galvânica (PCG). Na PCCI, utiliza-se uma fonte externa de corrente elétrica para fornecer a proteção necessária. Já na PCG, aproveita-se o fluxo de elétrons resultante da diferença de potencial entre diferentes metais. Ambos os métodos são empregados no ambiente oceânico, cada um com vantagens e desvantagens específicas, dependendo do tipo de equipamento e das necessidades da estrutura em questão. É importante ressaltar que a proteção catódica geralmente é combinada com o uso de revestimentos, o que permite reduzir a corrente necessária para proteger a estrutura [2,3].

O objetivo deste estudo é analisar a taxa de corrosão do aço carbono ASTM A36 por meio do ensaio de perda de massa. Para isso, o aço foi submetido a sobretensões catódicas de -750 e -810 mV_{Ag/AgCl}, utilizando a técnica eletroquímica de cronoamperometria.

Materiais e métodos

Foram realizados ensaios eletroquímicos em bancada com o aço A36, em corpo de prova que apresentava uma área superficial exposta de 2,30 cm².

Os testes foram realizados em água do mar sintética formulada segundo a norma ASTM D1141, em triplicatas, com imersão por um período de 30 dias a uma temperatura de 25°C. Os sistemas permaneceram em regime estático e foram naturalmente aerados, com concentração de oxigênio dissolvido variando em torno de 7,50 ppm.

Para os ensaios, foram utilizadas células eletroquímicas de 500 ml, com um sistema de 03 eletrodos: um eletrodo de referência (RE) Ag/AgCl, o aço ASTM A36 como eletrodo de trabalho (WE) e um eletrodo de contraeletrodo (CE) de platina. Essas células foram conectadas a um potenciostato multicanal PalmSens, permitindo o registro do potencial de eletrodo a circuito aberto (OCP) e a aplicação da técnica de cronoamperometria em potenciais de -750 e -810 mV_{Ag/AgCl}.

O ensaio de perda de massa foi realizado em conformidade com as normas ASTM G1-03 e ASTM G31-21, seguindo os procedimentos recomendados. A taxa de corrosão por perda de massa foi calculada utilizando a Equação 1, conforme descrito nas referências [4,5].

$$T_c = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad (1)$$

Em que: D= Densidade do aço ASTM A36 = 7,86 g/cm³; A= Área superficial do corpo de prova = 2,30

cm²; K: Constante para taxa de corrosão para a unidade em mm/ano = $8,76 \times 10^4$ e T= Tempo de exposição = 720 horas (30 dias).

Resultados e discussão

A técnica de potencial de circuito aberto (OCP) foi empregada para monitorar o comportamento do potencial de corrosão do aço ASTM A36 em estudo até que alcançasse a estabilidade. Após 30 dias de imersão em água do mar sintética, de acordo com a norma ASTM D1141, a uma temperatura de 25°C, sob condições de aeração natural e regime estático, o valor do potencial do aço atingiu aproximadamente $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, como demonstrado na Figura 1. Esse valor de OCP é de relevância significativa para validar a viabilidade da técnica de proteção catódica sob o potencial de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

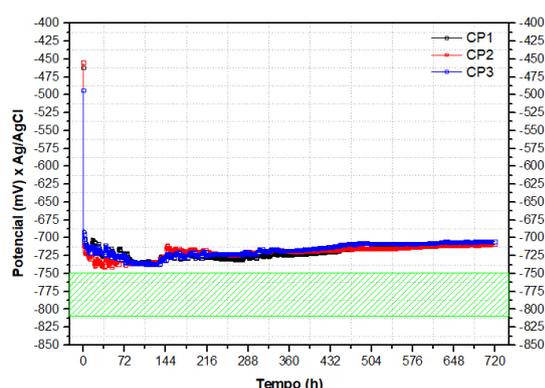


Figura 1 – OCP do aço A36 em água do mar sintética - 30 dias (720h) de imersão.

Os resultados das taxas de corrosão, com e sem proteção catódica, juntamente com sua classificação qualitativa de acordo com a norma NACE RP0775 (2005) [6], foram compilados na Tabela 1.

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

Ensaio	Taxa de corrosão (mm/ano) - média	Categoria qualitativa de corrosão
OCP	$0,110 \pm 0,009$	Moderada
-750 mV	$0,006 \pm 0,005$	Baixa
-810 mV	$0,004 \pm 0,002$	Baixa

A análise da perda de massa dos corpos de prova quando submetidos ao potencial de circuito aberto (OCP) por 30 dias de imersão em água do mar sintética revelou taxas médias de corrosão superiores a $0,100 \text{ mm/ano}$, indicando uma corrosão

moderada. Esses resultados são de grande importância, pois demonstram a eficiência do sistema de proteção catódica e seu impacto positivo na prolongação da vida útil do material mesmo em potencial acima do preconizado em norma.

Observou-se que as taxas de corrosão com a aplicação do potencial de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ foram comparáveis às taxas observadas sob o potencial recomendado classicamente, igual ou abaixo de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Os resultados das inspeções ópticas após ensaios não revelaram a presença de corrosão localizada, indicando uma morfologia de corrosão uniforme.

Conclusões

A aplicação do potencial de $-750 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mesmo estando fora dos valores recomendados pelas normas, apresentou resultados consistentes, evidenciando a viabilidade do uso de potenciais alternativos na proteção catódica de estruturas de aço carbono em ambientes corrosivos, como a água do mar. Esses resultados demonstram que esses potenciais podem ser uma condição adequada para controlar a taxa de corrosão, assegurando a integridade dos materiais e alcançando os objetivos desejados de proteção, com níveis aceitáveis de taxa de corrosão. Assim, oferecem uma alternativa eficiente e promissora para a preservação dos materiais expostos a esses ambientes desafiadores.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] H. Möller, Corros. Sci., **49**, 1992 (2007).
- [2] R. W. Evitts e G. F. Kennell, *Cathodic protection*, Third Edit., Elsevier Inc. (2018).
- [3] V. Gentil, *Corrosão*, 4ª., LTC, Rio de Janeiro (2011).
- [4] ASTM G1-03, ASTM Int., (2017).
- [5] NACE TM0169/G31, NACE Int. ASTM Int., (2021).
- [6] NACE RP0775, *Standard recommended practice : preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations*, NACE International (2005).

Influência de variáveis na formulação de shop primer rico em zinco no mecanismo de proteção anticorrosiva e em propriedades de solda

Douglas Silva Fortunato*, Alexandre A. Marinho**, Isabel Cristina P. Margarit-Mattos¹, Kioshy S. de Assis¹

**douglas.fortunato@coppe.ufrj.br*, TCC e atual bolsista de mestrado da CAPES

***alexandre.a.marinho@lndc.metalmat.ufrj.br*, mestre formado pelo PEMM-COPPE-UFRJ

¹LNDC, POLI e PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Riode Janeiro, RJ

Resumo

Esse TCC complementa avaliação de propriedades de solda e proteção contra corrosão oferecidas por alternativas de formulação de shop primer soldavel rico em Zn, tais como: diminuição do teor de Zn por substituição com quartzo ou alumínio e adição de nanotubos de carbono. A metodologia experimental utilizou MEV, EIS e medidas de microdureza Vickers. Foram observadas vantagens e desvantagens das fórmulas alternativas tanto em propriedades anticorrosivas quanto nas propriedades da solda.

Palavras-chave: Soldagem, Corrosão, Revestimentos, Zinco, Nanotubos de carbono.

Introdução

O aço usado na construção naval necessita de proteção temporária contra corrosão durante transporte, armazenamento e construção. Os shop primers soldáveis (WSP) são tintas que oferecem essa proteção, são adequados para operações em altas temperaturas (corte e solda) e não afetam negativamente a pintura final. O mercado é dominado por WSPs ricos em zinco (Zn), mas o Zn pode gerar porosidade durante soldagem rápida de chapas pintadas devido à sua vaporização [3]. Este trabalho dá continuidade a uma dissertação que investigou formulações alternativas para minimizar este problema [1]. As alternativas foram: diminuição do teor de Zn por substituição com quartzo ou Al e a adição de nanotubos de carbono (MWCNT). O objetivo desse TCC foi complementar os resultados obtidos em [1] com: i) caracterização da microestrutura e composição da camada seca dos WSPs; ii) avaliamecanismo de proteção por impedância eletroquímica (EIS) e iii) caracterização microestrutural e microdureza na direção metal de solda (MS)→ZTA→metal de base (MB).

Materiais e métodos

Placas de Aço ASTM A516 Gr 60 foram pintadas com WSPs formulados a partir de **Z** (referência com certificado DVS) com as seguintes alterações: **ZC** – Adição de 1% pp de pasta contendo MWCNT mantendo-se o teor de Zn; **ZQC** – Adição de 1% pp de pasta contendo MWCNT, diminuição de 10% pp de Zn e adição de 10% pp de quartzo; **ZA** – Diminuição de 10% pp de Zn e adição de 10% pp de Al *flake*. Posteriormente as chapas foram soldadas (ISO 17652-2, item 5) por processo GMAW com

alimentação automática de consumível a 430 mm/min, Figura 1.

Microdureza Vickers na ZTA – medidas feitas com MICROMET 2004 da BÜHLER com carga de 1kgf/10s, distância entre pontos de indentação de 0,5 mm, seguindo ASTM E384, visando mapear o perfil de dureza a partir do metal de solda (MS), grãos grosseiros (GG), grãos finos (GF) e metal de base (MB). A microestrutura em cada área foi revelada com Nital 5%/4s após polimento até pasta de diamante 1 µm.

EIS – as medidas foram feitas em célula com NaCl 3,5% pp, referência ECS e CE de grafite. O equipamento utilizado foi Autolab PGSTAT100.

MEV – com equipamento Bruker do Núcleo Multiusuário da COPPE e INCA do LNDC, foram obtidas imagens com 20kV e WD 14-16mm de região pontual da junta soldada e das interfaces WSP/aço para caracterizar as microestruturas. As análises foram complementadas com EDS para medidas semiquantitativas dos elementos presentes quando necessário.

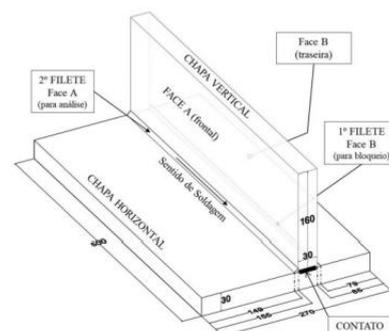


Figura 1 – Forma, dimensões e áreas de solda das amostras.

Resultados e discussão

Na Figura 2 estão imagens da interface metal-revestimento, com medidas de espessuras dos WSPs, 25-35 µm, típicas para WSP indicadas na ficha técnica de Z, que é o WSP certificado adotado como referência. Os pigmentos de Zn são esferoidizados com tamanho médio inferior a 5 µm. Na interface se observam várias áreas de contato dessas esferas com o aço. Isso é o que garante a ação catódica do Zn para proteção contra a corrosão [2].

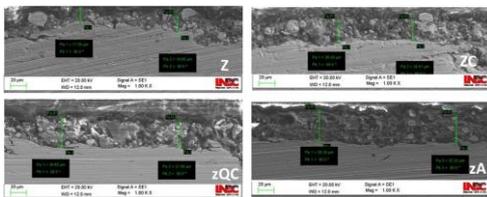


Figura 2—MEV representativo das interfaces aço/WSP.

Na Figura 3 está a análise elemental obtida por EDS confirmando que o teor de Zn em zQC e zA é pelo menos 10% inferior a Z e ZC. O Si está presente em todas as fórmulas porque o veículo é etil silicato.

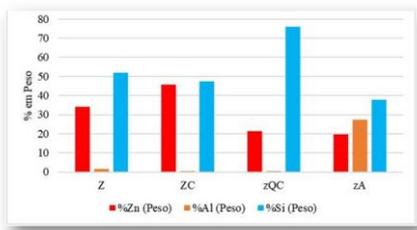


Figura 3- Teor de Zn, Al e Si nos WSPs

Na Figura 4 estão resultados de impedância obtidos com 1h, 24h e 143h de imersão em sol. NaCl. O gráfico de Ecor vs tempo permite avaliar o tempo em que o Zn não oferece mais proteção catódica ao aço. As impedâncias de todos os WSPs são de kΩ.cm². São impedâncias baixas, mas coerentes com a presença de pigmento metálico nessas tintas. É possível identificar dois arcos capacitivos nos diagramas. Em 1h maiores arcos foram obtidos para zQC e zA, ou seja, maior efeito barreira para essas tintas. Com 24hs as impedâncias aumentam sugerindo isolamento elétrico do Zn devido à formação de óxidos. Com 143hs a impedância de todas as tintas está controlada por difusão, os módulos em frequências baixas são idênticos. Resultados de Ecor e EIS permitem concluir que o efeito barreira dos aditivos alternativos ao Zn não é importante para a classificação de desempenho tanto quanto o teor de Zn.

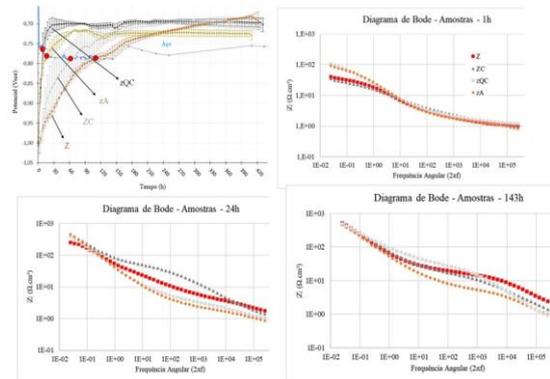


Figura.4— Ecor e módulos de impedância dos WSPs em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% pp.

As micrografias das estruturas obtidas na ZTA das juntas soldadas mostram ferrita de contorno de grão, ferrita acicular e ferrita com segunda fase alinhada [4]. Apesar da microestrutura encontrada no metal de solda estar coerente com a evolução microestrutural e metalurgia física da soldagem de aços ao carbono do ponto de vista de qualificação, se observou maior homogeneidade nas medidas de microdureza no cordão de solda, quando MWCNT está presente na formulação. Por outro lado, a homogeneização da microdureza tendeu a elevar o valor da dureza média. Essa é uma contribuição dos MWCNTs que exige cuidado.

Conclusões

Os resultados obtidos apontam vantagens e desvantagens tanto da redução do teor de Zn nos WSPs, quanto da adição de MWCNT. Portanto, avanço nessa área requer estudos complementares.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Leonardo Mukim (AkzoNobel) e a Sebastião Alves (Tintas Vinci) pela gentil formulação dos revestimentos.

Referências

- [1] MARINHO – Construção Naval: Aspectos da Soldagem na Presença de Shop Primer (2019).
- [2] BIEGANSKA et al., E. Influence of barrier pigments on the performance of protective organic coatings. Progress in Organic Coatings (1988).
- [3] VOLPONE et al, Problems linked to welding and cutting of primer treated metal sheets. Welding International (2006).
- [4] WAINER et al., Soldagem Processos e Metalurgia. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 494 pp (1992).

Estudo de proteção catódica de aço carbono de alta resistência mecânica em água do mar – Efeito do hidrogênio em componentes de armaduras de tração de dutos flexíveis

Julio da Silva Lira^{1*}, José Antonio da Cunha Ponciano Gomes¹, Alysson Helton dos Santos Bueno²

**julio.lira@metalmat.ufrj.br, bolsista de mestrado do CAPES/COPPETEC*

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

²*UFSJPraça Frei Orlando, 170, Centro, São João del-Rei, MG*

Resumo

Eventualmente, pode-se ter uma falha na capa externa de polímero de um duto flexível utilizado em área “offshore” e o arame de tração entra em contato direto com a água do mar que é um meio bastante corrosivo para os materiais metálicos. Nas condições de uma proteção catódica atuando no metal, colocando-o em uma região de imunidade termodinâmica, baixando seu potencial em $-0.8 V_{Ag/AgCl}$ e em uma situação de superproteção, em $-1.1 V_{Ag/AgCl}$, para evitar, assim, a corrosão livre do metal e juntamente com tensões atuando no duto e tensões residuais, o mesmo pode absorver hidrogênio e trincar. Este trabalho visa analisar a fragilização pelo hidrogênio de um aço carbono de alta resistência mecânica, utilizado em armadura de tração, submetido a proteção catódica em água do mar sintética.

Palavras-chave: duto flexível, água do mar, proteção catódica, fragilização de hidrogênio.

Introdução

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

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

A proteção catódica é considerada um recurso termodinâmico que tem como objetivo anular a taxa de corrosão do metal [3]. Para a proteção de tubulações submersas, os sistemas por corrente impressa são os preferíveis [4]. Essa técnica força uma corrente contínua a atingir a superfície do metal, permitindo a que o potencial do material em relação ao meio fique em uma região de imunidade termodinâmica. Caso ocorra um superdimensionamento do potencial catódico imposto, pode acarretar na absorção de hidrogênio e consequentemente na fragilização do metal. Essa condição é definida como superproteção.

Materiais e métodos

O material é um aço carbono de alta resistência mecânica utilizado em armaduras de tração de dutos flexíveis. O meio é água do mar sintética, de acordo com a norma ASTM D1141. Neste trabalho serão tratados a caracterização metalográfica, ensaio de tração de baixa taxa de deformação (BTD) e ensaio de permeação de hidrogênio.

Uma amostra de aproximadamente 10 x 10 x 6 mm do material foi enviada para caracterização química e micrográfica.

No ensaio de tração BTD, as amostras de aproximadamente 3,8 mm de diâmetro inicial (espessura) e 28 mm de comprimento útil foram expostas em água do mar sintética sob proteção catódica de -0.8 e $-1.1 V_{Ag/AgCl}$. Com objetivo de promover uma linha de base para a avaliação da resposta mecânica do aço sem nenhuma influência do meio, as amostras também foram ensaiadas ao ar. Todas as condições citadas foram realizadas em triplicata e com taxa de deslocamento de 10⁻⁶ s⁻¹.

No ensaio de permeação de hidrogênio, foram realizadas triplicatas, utilizando células do tipo Devanathan em que as amostras de aproximadamente 0,5 mm de espessura foram expostas em água do mar sintética sob proteção catódica de -0.8 e $-1.1 V_{Ag/AgCl}$ no compartimento catódico. O hidrogênio gerado nesse sistema que atravessa o material é monitorado através do aumento de corrente registrado no compartimento

anódico, em que o material é exposto a solução de NaOH 0,1M sob polarização de +0.1 V_{OCP}.

Resultados e discussão

A amostra enviada para caracterização metalográfica apresentou uma microestrutura típica de um aço carbono trabalhado a frio, constituída de uma matriz encruada de perlita e ferrita e uma composição química típica de um aço carbono SAE 1070 (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química (%p).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
0,75	0,80	0,22	0,037	0,030	0,006	0,028
S	P	Cu	Sn	Co	Nb	Fe
0,002	0,012	0,011	0,003	0,002	0,002	98,0

A Figura 1 mostra as curvas de permeação do hidrogênio e a Tabela 2 mostra as propriedades obtidas de acordo com a norma ASTM G148. Pode-se observar que a permeação é muito mais acentuada com uma polarização mais negativa. Isso se deve ao deslocamento do potencial para mais distante abaixo do equilíbrio termodinâmico H+/H₂, gerando, assim, uma situação mais favorável para redução do hidrogênio.

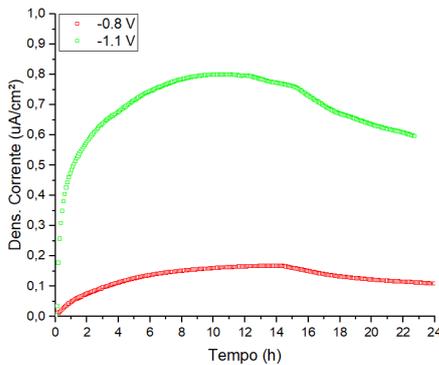


Figura 1 – Curvas de permeação: densidade de corrente x tempo.

Tabela 2 – Propriedades obtidas de acordo com a norma ASTM G148.

	-0.8 V	-1.1 V
J _{ss} × 10 ⁻⁷ (mol/cm ² .s)	10,23 ± 3,01	86,90 ± 27,30
P × 10 ⁻⁷ (mol/cm.s)	0,58 ± 0,20	4,68 ± 1,34
D _{eff} × 10 ⁻⁷ (cm ² /s)	0,78 ± 0,27	3,08 ± 1,95
C ₀ (mol/cm ³)	0,752 ± 0,099	1,987 ± 0,946

A Figura 2 mostra as curvas tensão x deformação obtida no ensaio de BTD e a Tabela 3 mostra as

propriedades obtidas de acordo com a norma ASTM G129. Pode-se observar um efeito deletério sobre as propriedades mecânicas do material à medida que aumenta o potencial de proteção catódica (mais negativo) em água do mar sintética em relação ao ar.

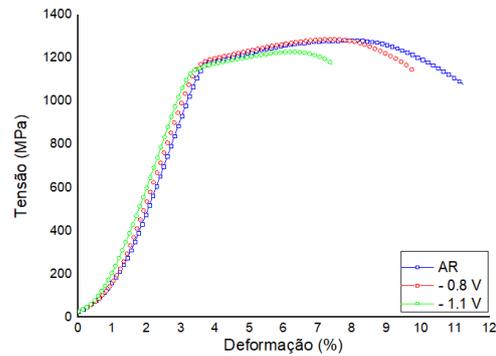


Figura 2 – Curvas tensão x deformação

Tabela 3 – Propriedades obtidas de acordo com a norma ASTM G129.

	AR	-0.8 V	-1.1 V
TTF	07:02 ± 0,01	06:32 ± 0,02	05:34 ± 0,03
RTTF	-	0,928	0,791
E (%)	7,56 ± 0,31	6,77 ± 0,65	5,25 ± 1,09
RE	-	0,895	0,695
RA (%)	32,02 ± 2,36	28,73 ± 5,17	23,24 ± 5,89
RRA	-	0,897	0,726

Conclusões

O material se apresentou susceptível a fragilização por hidrogênio nas condições ensaiadas. O hidrogênio gerado pela proteção catódica em água do mar é absorvido pelo metal e combinada com a tensão aplicada, o material apresentou efeitos deletérios, incluindo perda de ductilidade, evidenciada pela redução de área, tempo de ruptura e deformação plástica, principalmente com a superproteção aplicada.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, ao Eng. Jefferson (Petrobras), a equipe do Labcorr e a CAPES/COPPETEC.

Referências

- [1] E. S. Skilbred et al., NACE C2020-14489 (2020).
- [2] T. Zhang et al., Corrosion Science, **131** (2017).
- [3] R. W. Evitts, et al., Handbook of Environmental Degradation of Materials, p. 301–321 (2018).
- [4] H. Ivanov, Corrosion Protection Systems in Offshore Structures, Honors Research Projects, p. 281 (2016).

Estudo da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de aço utilizado em sistemas de protensão

Karine Dantas de Araújo Freitas*, Janaina Cardozo da Rocha¹, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes¹

*karine.dantas@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado do CNPq

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

Resumo

O presente estudo analisou a fragilização por hidrogênio em um aço de alta resistência e baixa liga usado em sistemas de protensão. Foram realizados ensaios de tração BTD e permeação de hidrogênio com potenciais catódicos de -800 e -1100 mV (Ag/AgCl) em solução ASTM D1141. Os resultados mostraram que o aço de protensão é suscetível à fragilização por hidrogênio, especialmente sob proteção catódica de -1100 mV Ag/AgCl. A combinação de tensão aplicada e hidrogênio resultou na redução da ductilidade das amostras, evidenciada pela diminuição da área, tempo de ruptura e deformação plástica.

Palavras-chave: aço de protensão, fragilização por hidrogênio, proteção catódica.

Introdução

A protensão é uma técnica amplamente utilizada na construção civil, que consiste em aplicar forças prévias de compressão em elementos estruturais de concreto antes da aplicação de cargas de serviço. Essa técnica é viabilizada pelo uso de aços de alta resistência e baixa liga [1]. Sem os aços tensionados, as estruturas de concreto protendido não seriam capazes de suportar as cargas necessárias. No entanto, devido ao fato de que esses aços são frequentemente expostos a ambientes corrosivos, faz-se necessário o uso de uma técnica de proteção, que visa garantir a integridade das estruturas durante o tempo de vida útil [2].

A proteção catódica é uma técnica eficaz para controle e mitigação de processos corrosivos em estruturas metálicas confinadas e sujeitas a cargas de serviço. No entanto, o superdimensionamento do potencial catódico imposto pode levar à absorção de hidrogênio e consequente à fragilização do metal suscetível [3].

Nesse contexto, o presente trabalho objetiva analisar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de um aço carbono de alta resistência e baixa liga utilizado em armaduras de protensão, em sistema de protensão catódica contendo solução ASTM D1141 (2013).

Materiais e métodos

O material analisado neste estudo foi um aço carbono de alta resistência e baixa liga (0,43% de C) com microestrutura martensítica, utilizado em armaduras dos sistemas de protensão. Para avaliar

a fragilização por hidrogênio associada à proteção catódica, foram utilizadas as técnicas de tração BTD e permeação por hidrogênio, de acordo com as normas ASTM G129 [4] e ASTM G148 [5], respectivamente.

Nos ensaios de BTB, foram utilizadas amostras com aproximadamente 3,8 mm de espessura e 26 mm de comprimento útil. Essas amostras foram expostas à solução ASTM D1141 [6] sob proteção catódica de -800 e -1100 mV_(Ag/AgCl). Além disso, os corpos de prova também foram ensaiados ao ar e em solução ASTM D1141 [6], com o monitoramento do OCP (potencial de circuito aberto). Todas as condições mencionadas foram realizadas em triplicata, com taxa de deformação de 10^{-6} s^{-1} .

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados em células de Devanathan-Stachurski. Amostras com aproximadamente 2 mm de espessura e 15 mm de área foram expostas à solução ASTM D1141 [6] com aplicação de potenciais catódicos de -800 mV e -1100 mV (Ag/AgCl), e somente com o monitoramento do OCP. A difusão de hidrogênio foi monitorada através do aumento da corrente no compartimento anódico, onde as amostras foram imersas em solução de NaOH 0,1 M com polarização de +100 mV (OCP).

Resultados e discussão

Na Figura 1 estão representadas as curvas de tensão versus deformação resultantes dos ensaios de tração BTB. Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros obtidos para avaliação da suscetibilidade ao trincamento ambientalmente obtido de acordo com a norma ASTM G129 [4].

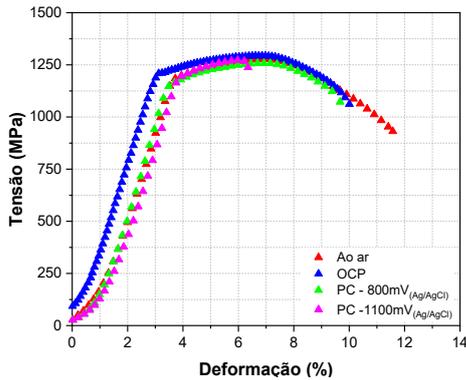


Figura 1 – Curvas tensão versus deformação.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos de acordo com a norma ASTM G129 [4].

	AR	OCP
RTTF	-	0,86 ± 0,01
RE	-	0,90 ± 0,02
RRA	-	0,72 ± 0,02
	-800mV (Ag/AgCl)	-1100mV (Ag/AgCl)
RTTF	0,87±0,06	0,61±0,05
RE	0,87±0,10	0,39±0,09
RRA	0,55±0,07	0,25±0,07

Ao utilizar proteção catódica, observou-se que à medida que o potencial de proteção se tornou mais negativo, maior foi a suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio e, potencialmente, ao trincamento induzido pelo meio.

Com relação aos ensaios de permeação por hidrogênio, a Figura 2 mostra as curvas de permeação e a Tabela 2 as propriedades obtidas de acordo com a norma ASTM G148 [5].

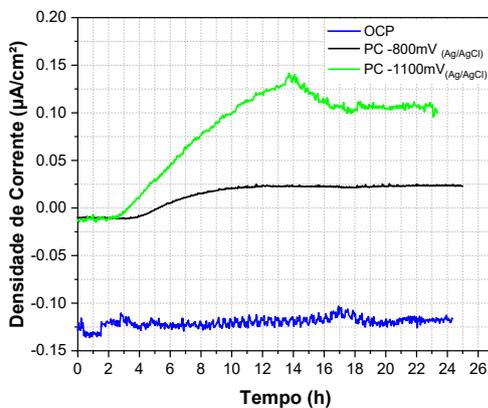


Figura 2 – Curvas de permeação: densidade de corrente versus tempo.

Tabela 2 – Propriedades obtidas de acordo com a norma ASTM G148 [5].

	-800 mV (Ag/AgCl)	-1100 mV (Ag/AgCl)
Jss ×10 ⁻⁷ (mol/cm².s)	2,82 ± 1,35	17,02 ± 12,12
P ×10 ⁻⁷ (mol/cm.s)	0,56 ± 0,27	3,32 ± 2,28
Deff ×10 ⁻⁷ (cm²/s)	1,90 ± 0,70	2,66 ± 0,39
CH(mol/cm³)	0,30 ± 0,08	1,18 ± 0,62

Os resultados dos ensaios de permeação de hidrogênio e os parâmetros estabelecidos pela norma ASTM G129 [4] mostraram que a média de permeação de hidrogênio foi maior para um potencial de proteção catódica mais negativo, o que, conseqüentemente, resultou em uma maior redução de ductilidade dos corpos de prova.

Conclusões

O aço estudado demonstrou ser suscetível à fragilização por hidrogênio, especialmente quando submetido à proteção catódica com o potencial de -1100mV (Ag/AgCl). A combinação entre tensão aplicada e hidrogênio gerado pela proteção catódica em solução ASTM D114 [6] causou a redução da ductilidade das amostras, como evidenciado pela redução da área, tempo de ruptura e deformação plástica.

Agradecimentos

Ao CNPq/ COPPETEC pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Corrosão (LABCORR).

Referências

- [1] MPA: *British Precast Code of Practice for: the safe stressing of prestressed concrete products*, Mineral Products Association, Leicester (2014).
- [2] ACI: *Corrosion of Prestressing steels*. American Concrete Institute, Farmington Hills (2001).
- [3] T. Zhang et al., *Corrosion Science*, **131** (2018).
- [4] G129 - 21, *Standard Practice for Slow Strain Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. ASTM International (2021).
- [5] G148 - 97, *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*. ASTM International (2018).
- [6] D1141 - 98, *Standard Specifications for Substitute Ocean Water*. ASTM International (2021).

Aplicação de Metodologia Combinada BTM – Permeação para Análise da Suscetibilidade À CSTS de um Aço de Especificação API 5L X80 em Ambientes Pressurizado

Matheus Paranhos Pereira Gonçalves^{1*}, Kioshy Santos de Assis¹, Oscar Rosa Mattos¹

**matheus.paranhos@coppe.ufrj.br, bolsista de mestrado do PRH7*

¹*Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

A crescente demanda por petróleo e seus derivados nos últimos anos tem justificado o deslocamento da indústria para exploração de campos cada vez mais profundos. Avaliar os materiais para aplicações neste setor é de extrema importância do ponto de vista de integridade estrutural. Este artigo tem como objetivo aplicar testes de tração à baixa taxa de deformação (BTM), concomitante à permeação eletroquímica de hidrogênio. Foram simuladas condições deletérias em solução de NaCl a 3,5% saturada com diferentes pressões parciais de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂) para avaliar o grau à CSTS de um aço API 5L X80. Os resultados preliminares mostram que o aço supracitado é susceptível à fragilização por hidrogênio nos ambientes simulados. **Palavras-chave:** Corrosão Sob Tensão Assistida por Sulfeto, BTM, Hidrogênio, Aço API 5L X 80.

Introdução

Os materiais metálicos amplamente empregado em malhas dutoviárias para o transporte de hidrocarbonetos, quando expostos a ambientes propícios à formação de hidrogênio, seja na presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S) ou de proteção catódica, são suscetíveis à ocorrência de falhas devido à fenômenos como fragilização por hidrogênio [1].

A motivação do presente trabalho é focada no desenvolvimento e aplicação de uma metodologia experimental alternativa para avaliar a suscetibilidade à corrosão sob tensão de um aço de especificação API 5L X80 em ambientes corrosivos contendo H₂S. A técnica consiste em realizar, de forma simultânea, ensaios de tração à baixa taxa de deformação (BTM) (ASTM G129) [2] e permeação de hidrogênio (ASTM G148) [3]. Essa metodologia, de caráter inovador, permite fornecer um melhor entendimento sobre o papel do hidrogênio na suscetibilidade à falha de materiais metálicos.

A técnica agrega valor experimental e permite múltiplas análises em termos de fragilização por hidrogênio e CSTS.

Materiais e métodos

No presente trabalho, o material utilizado foi obtido de uma tubulação de aplicação em oleoduto, o aço API 5L de grau X80. A Tabela 1 mostra a composição química do aço. A composição química analisada está de acordo com as especificações da norma API 5L 2018 [4].

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X80 (em % peso).

Fe	C	Si	Mn	P	S	Nb
Bal.	0,05	0,29	1,71	0,01	0,001	0,07
V	Ti	Cu	Cr	Ni	Mo	Al
0,02	0,01	0,01	0,10	0,08	0,18	0,03

A metodologia experimental utilizada consiste em realizar, simultaneamente, o teste de tração à baixa taxa de deformação (BTM) e a permeação eletroquímica de hidrogênio. Isso foi possível acoplado uma célula eletroquímica à máquina de tração e fazendo alterações na garra de tração e no corpo de prova. A modificação importante introduzida no teste foi a passagem da solução dentro dos corpos de prova por um orifício. A parte interna do corpo de prova BTM foi usada para a geração de hidrogênio, enquanto sua superfície externa foi usada para detectar a permeação de hidrogênio durante os testes [5].

Como fonte de hidrogênio anódico, foram utilizadas soluções de NaCl a 3,5%, desaeradas com nitrogênio e saturadas com diferentes teores de H₂S e CO₂. As permeações de hidrogênio ocorreram na região elástica do corpo de prova durante o processo de tracionamento e uma pressão externa de 5 bar foi aplicado ao corpo de prova.

Resultados e discussão

Os gráficos de tensão vs. alongação, obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação, são apresentados, na Figura 1.

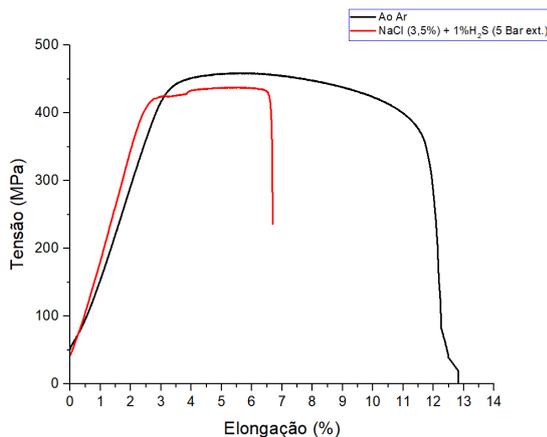


Figura 1 – Gráfico comparativo Tensão vs. Deformação para as condições ensaiadas – API 5L X80.

Avaliando a curva comparativa da Figura 1, nota-se que a hidrogenação com H_2S promoveu uma redução significativa nas propriedades mecânicas do material. Observa-se também, ligeira modificação na inclinação das curvas para o material ensaiado em meio corrosivo, em relação ao ensaio ao ar (ambiente de controle). Isso pode estar relacionado a interação do hidrogênio com a microestrutura do material e a capacidade que o mesmo tem em aumentar a plasticidade local.

Um exemplo de uma curva de permeação de hidrogênio, obtida para a condição experimental ensaiada, pode ser observada na Figura 2.

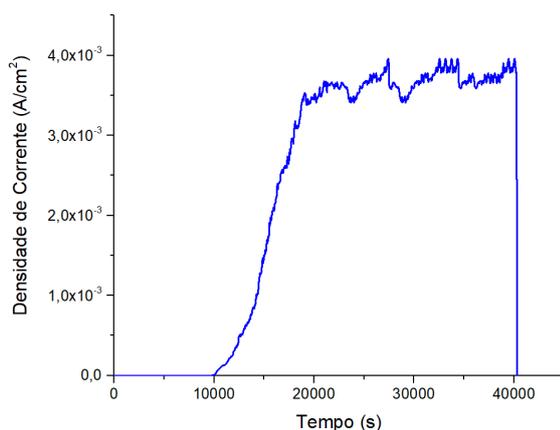


Figura 2 – Gráfico de densidade de corrente por tempo – NaCl (3,5%) + 1,0% H_2S/CO_2 (5 Bar ext.) – 1º Permeação.

A partir dos dados obtidos nos ensaios, de forma concomitante, é possível obter parâmetros importantes descritos nas normas referenciadas, tais

como tempo de falha e alongamento e também parâmetros de permeação, como difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Conclusões

A matriz de ensaios programada e as demais análises para a finalização do projeto, encontram-se em desenvolvimento no atual momento. Espera-se obter como resultados: parâmetros físicos tais como permeabilidade, difusividade e solubilidade, para o aço API 5L X80, levando em consideração o estado de tensão da estrutura.

Adicionalmente, avaliar o grau de suscetibilidade ao CSTS do Aço API 5L X80 sob diferentes concentrações de H_2S/CO_2 . Assim como, estabelecer correlação entre a pressão e a adsorção de hidrogênio no processo de permeação e os estudos sobre o mecanismo cinético de precipitação, a morfologia e as propriedades do filme de sulfeto de ferro no material ensaiado.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro concedido pela FAPERJ, LNDC/COPPE, PRH7/ANP e COPPETEC.

Referências

- [1] OLIVEIRA, S.P.; MIRANDA, P. E. V. Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços. *Revista Matéria*, v.5, n.1, p. 1-14, (2001).
- [2] American Society for Testing and Materials, ASTM G129 – 21. Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. In: *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken. (2021).
- [3] American Society for Testing and Materials, ASTM G148 – 18. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. (2018).
- [4] American Petroleum Institute. API Specification 5L Forty-Sixth Edition, April. API Publishing Services, 1220 L Street, NW, Washington, DC 20005. (2018).
- [5] ASSIS, K et. al. Slow strain rate tests coupled with hydrogen permeation: New possibilities to assess the role of hydrogen in stress corrosion cracking tests part I: Methodology and commissioning results. *Corrosion Science*. Elsevier. (2019).

Avaliação de danos por fragilização por hidrogênio em arames de armadura de dutos flexíveis em sistemas estáticos e sob carregamento axial

Matheus Porto Trindade^{1*}, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes¹

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

¹Laboratório de Corrosão, COPPE/UFRJ, Cidade Universitária, Centro de Tecnologia, Bloco I, Rio de Janeiro, RJ, CEP, 21941-972.

Resumo

No Brasil, a operação de dutos flexíveis enfrenta desafios logísticos e tecnológicos devido, por exemplo, às características desafiadoras dos campos de pré-sal, incluindo alta pressão, profundidade, variações de temperatura e exposição a gases ácidos diluídos em fase aquosa, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S). O presente estudo busca compreender os fenômenos de trincamento por fragilização por hidrogênio em dutos flexíveis expostos soluções aquosas contendo H₂S diluído em concentrações de 10⁻² e 10⁻³ M de tiosulfato, por meio de ensaios de *steploading* em arames de armadura de tração de aço carbono (0,7%p C). Foi verificado que sob soluções concentrações de 10⁻³ M de tiosulfato o arame de armadura de tração de dutos flexíveis apresenta maior criticidade à fragilização por hidrogênio.

Palavras-chave: fragilização por hidrogênio, dutos flexíveis, H₂S, *step-loading*, tiosulfato.

Introdução

A operação nos campos de pré-sal apresenta desafios tecnológicos, logísticos e administrativos específicos, muito devido a parâmetros desafiadores. Por exemplo, verifica-se pressões de operação em torno de 300 bar, profundidades superiores a 1000 m e faixas de temperatura de operação entre 4°C e 90°C experimentadas pelos componentes de comunicação com o poço e produção. Além disso, os dutos flexíveis submersos utilizados nesses campos estão sujeitos à degradação devido à presença de fase aquosa gases ácidos, como o H₂S. A complexidade dos dutos flexíveis ocasiona a interação entre vários fatores, como tensionamento, permeação de fase aquosa e absorção e aprisionamento de hidrogênio molecular fornecido por dissociação do H₂S. O efeito do aprisionamento de hidrogênio no metal contribui para a nucleação de trincas e compromete o comportamento mecânico do material [2,3].

O presente estudo aborda os danos resultantes dessa interação e a interação com soluções aquosas contendo H₂S, visando entender os fenômenos mecânico-eletroquímicos e estimar a vida útil dos componentes de dutos flexíveis sujeitos a trincamento por fragilização por hidrogênio.

Realizaram-se ensaios de trincamento por corrosão sob tensão mediante fragilização por hidrogênio sob *step loading*. Foram ensaiados arames de armadura tração de aço carbono (0,7%p C) sob solução geradora de H₂S_(aq) de tiosulfato (S₂O₃⁻) em duas concentrações (10⁻² M e 10⁻³ M). Os

resultados mostraram que concentração de 10⁻³ M é mais agressiva ao material do que a concentração de 10⁻² M. Sob solução à concentração de 10⁻³ M, o material apresentou ruptura a 85% do limite de escoamento do material, enquanto que sob 10⁻³ M foi observada ruptura a 100% do limite de escoamento.

Materiais e métodos

O material estudado se trata de um aço carbono ferrito-perlítico laminado a frio com microestrutura transversalmente e longitudinalmente heterogênea caracterizada por grãos alongados. A Tabela 1 mostra a composição química, o limite de escoamento (σ_{esc}).

Tabela 1 - Composição química e propriedades mecânicas do material estudado.

	C	Si	Mn	P	S
Arame de tração	0,70	0,21	0,79	0,014	0,003
	Al	Fe		σ_{esc} (MPa)	
	0,026	98,1		1076	

Foram realizados ensaios de fragilização por H sob *step-loading* desde 85% σ_{esc} , com incrementos de 5 em 5% após estabilização de carga até estabilização a 100% σ_{esc} ou ruptura. Empregou-se corpos de prova de seção transversal de 14 x 6 mm com acabamento superficial como recebido. Os ensaios se deram em máquinas de ensaios

universal equipadas com sistema de autoclave e êmbolo com capacidade para 1,6L de solução. As condições ensaiadas em solução hidrogenante se referem a exposição do material a soluções A NACE TM0177 modificadas de tiosulfato de sódio (NACE A - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) com concentrações de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de 10^{-2} M e 10^{-3} M. A avaliação dos danos foi realizada por MEV e complementada pela medição de $[\text{H}_2\text{S}]$ gerado.

Resultados e discussão

As curvas de histórico de carregamento representativas (Figura 2) e a sumarização dos resultados (Tabela 2) mostram que sob solução de concentração 10^{-3} M, o material apresentou a pior resposta mecânica. Essa resposta também é refletida pela presença de um número superior de microcavidades, potencialmente oriundas no aprisionamento de hidrogênio molecular, quando comparadas as fractografias de ambos os ensaios (Figura 2).

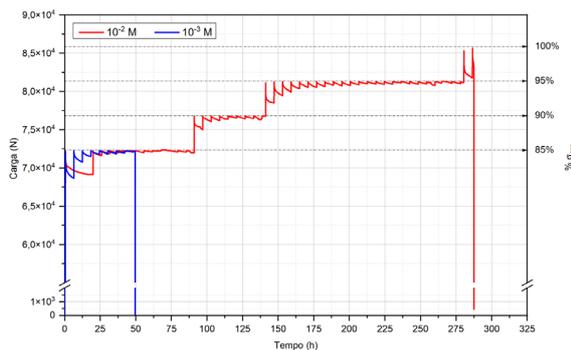


Figura 1 – Curvas representativas referentes aos históricos de carregamento para ensaios sob carga estática em solução NACE A - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

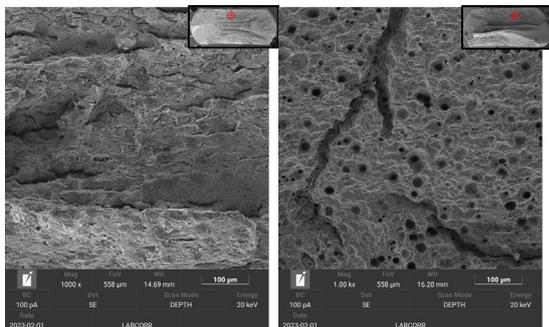


Figura 2 - Fractografias obtidas por MEV de carga superior de corpo de prova rompido após ensaios *step loading* sob solução em concentrações 10^{-2} M e 10^{-3} M, respectivamente (borda média; ampliações de 1000x).

Tabela 2 – Sumário de experimentos *steploading* sob soluções 10^{-2} M e 10^{-3} M.

Parâmetro	10^{-2} M	10^{-3} M
Tempo até ruptura	237h55' ±117h36'	67h47' ± 33h55'
Etapa de ruptura (% σ_{esc})	100%	85%
$[\text{H}_2\text{S}]_{gerado}$	236,32 ± 100,06	54,70 ± 46,98

A maior permissividade à absorção e aprisionamento de H em carregamentos estáticos sob 10^{-3} M resultou em falha no primeiro estágio de carregamento, desempenho distinto ao apresentado sob 10^{-2} M. A Tabela 2 mostra a diferença nos valores de $[\text{H}_2\text{S}]$ gerado, que impactam diretamente na formação de precipitado protetivo de sulfeto de ferro (FeS). Resultados similares foram observados em trabalhos em cujos foram ensaiados aços de alta resistência similares usinados - ou seja, sob condição superficial distinta da ensaiada [3–5].

Conclusões

Com os presentes dados, foi possível verificar uma resposta mecânica inferior sob concentrações menores H_2S (solução de 10^{-3} M) em comparação com concentrações maiores (10^{-2} M), reflexos da menor protetividade do sistema por precipitados de FeS.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Corrosão, CNPq, PEMM, Fundação COPPETEC, Shell.

Referências

- [1] B. N. Popov et al., *Hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking*, Third Edit., Elsevier Inc. (2018).
- [2] S. Lynch, *Corros. Rev.*, **30**, (2012).
- [3] M. C. Folena e J. A. da C. Ponciano, *Eng. Fail. Anal.*, **111**, 104380 (2020).
- [4] S. Tsujikawa et al., *CORROSION*, **49**, 409 (1993).
- [5] S. C. da Silva et al., *Eng. Fail. Anal.*, **99**, 273 (2019).

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Materiais Compósitos

Fluidos Eletorreológicos a base de sílica modificada com Zwitterion

Jéssica Pereira S.da Silva^{1*}, Elaine C. Lopes Pereira², Vivian Dias¹, Bluma G. Soares^{1,2}

*jessicapolimeros@hotmail.com, bolsista pós-doutorado da FAPERJ

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM-COPPE), 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

²Instituto de Macromoléculas professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ)

Resumo

Neste trabalho foi investigado o efeito eletorreológico (ER) de partículas de sílica organicamente modificada (Ormosil) com zwitterion dispersa em óleo de silicone. A síntese do Ormosil foi realizada através de um processo sol-gel. Além disso, foi realizada uma funcionalização do ormosil com ácido sulfúrico com objetivo de aumentar a polaridade da sílica. Os fluidos ER foram preparados na proporção 15% (m/v) e as propriedades eletorreológicas, térmicas, dielétricas e tamanho de partícula foram avaliadas. Assim como, a eficiência eletorreológica. O maior efeito ER foi observado para o fluido com a presença do zwitterion e modificado com ácido sulfúrico.

Palavras-chave: Fluidos eletorreológicos, Ormosil, Zwitterion.

Introdução

Os Fluidos Eletorreológicos (ER) consistem em suspensões coloidais que são compostas por uma fase de partículas polarizáveis dispersa em um meio isolante, tal como óleo de silicone. Esses fluidos pertencem a uma classe de materiais conhecida como materiais inteligentes, que exibem uma rápida mudança de fase do estado viscoso para sólido quando submetidos a um campo elétrico externo [1,2]. O efeito ER ocorre quando as partículas polarizáveis se orientam em direção ao campo elétrico formando uma microestrutura [3]. Uma alternativa para melhorar o desempenho dos fluidos ER, é sintetizar partículas de sílica organicamente modificada, também conhecidas como ORMOSIL. Este tipo de híbrido orgânico/inorgânico têm atraído atenção, devido as propriedades únicas que podem ser obtidas pela combinação destes materiais.

O presente trabalho descreve a síntese de sílica modificada organicamente com zwitterion e sua utilização na preparação de fluidos ER.

Materiais e métodos

Síntese do partícula de sílica modificada com Zwitterion

A síntese de sílica modificada organicamente com zwitterion foi feita pelo processo sol gel. 9,5 g (45 mmol) de TEOS foram lentamente adicionados à solução contendo 35 mL de etanol, 4,5 mL de água deionizada. Após 10 minutos, adicionou-se 1,5 g (8,3 mmol) de 3-Aminopropiltrimetoxissilano. O sistema ficou sob agitação magnética à temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, 1,13 g (8,3 mmol) de 1,4 butanossultona foram adicionados ao

meio reacional. O sistema ficou sob agitação mecânica a 40°C por 14 dias. O precipitado foi lavado três vezes com etanol e obtido por centrifugação (10.700 rpm), e seco a 100°C por 24h.

Síntese do Ormosil funcionalizado com H₂SO₄

As partículas de sílica previamente obtidas foram funcionalizadas com ácido sulfúrico (H₂SO₄). 2g de ORMOSIL, 30mL de etanol e 0,6mL (11mmol) de ácido sulfúrico foram adicionados ao sistema e deixados sob agitação magnética por 1 hora. Em seguida, as partículas foram lavadas e centrifugadas (10.000rpm/10 min) três vezes com água destilada.

Resultados e discussão

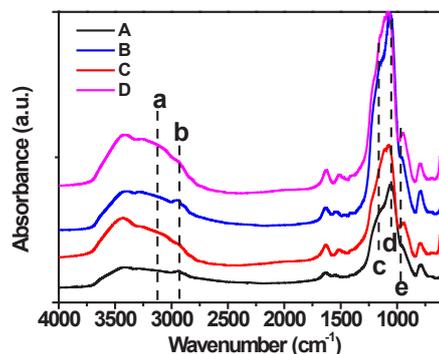


Figura 1. FTIR (a) Ormosil com aminosilano; (b) Ormosil com zwitterion; (c) Ormosil com aminosilano e funcionalizado com ácido sulfúrico e (d) Ormosil com zwitterion funcionalizado com ácido sulfúrico

Os espectros FTIR das partículas ORMOSIL são mostrados na Figura 1. Os picos em 3120 cm⁻¹ (a) são atribuídas a grupos OH, (b) 2920cm⁻¹ ligações

CH alifática; (d) 1055 cm^{-1} podem ser atribuídos às mudanças nos ângulos de ligação Si-O-Si devido à presença da porção silsesquioxano [4]. Os picos de absorção (c, e) em 1215 e 1160 cm^{-1} decorrem do alongamento assimétrico e simétrico para vibrações S-O, para as amostras B) comprovando que a funcionalização com zwitterion foi efetiva e para a amostra (d) indicando que $-\text{SO}_3\text{H}$ foi introduzido após funcionalização com ácido sulfúrico [5].

Propriedades Eletorreológicas

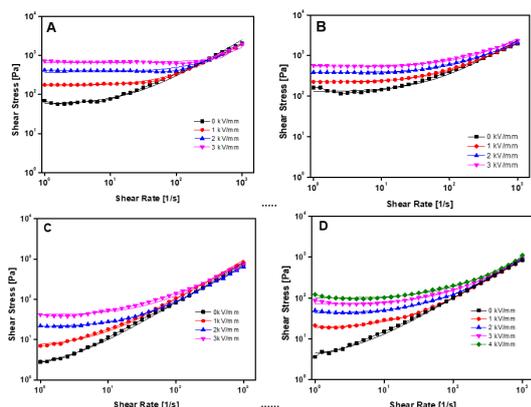


Figura 2. Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para os Fluidos ER.

A Figura 2 mostra as curvas de tensão de cisalhamento dos fluidos ER. As suspensões apresentaram aumento da tensão de cisalhamento a taxas de cisalhamento muito baixas, com aumento do campo elétrico. Isso corresponde a um comportamento típico do fluido de Bingham [6,7]. As figuras 2 (a) e (b), mostram que os valores de tensão de cisalhamento não diferem entre si. Porém, após a modificação com ácido sulfúrico, houve uma diminuição nos valores de tensão de cisalhamento. Além disso, a maior eficiência de ER foi para a partícula de Ormosil com zwitterion e funcionalizada com H_2SO_4 . Isso porque o cálculo da eficiência leva em consideração os valores de viscosidade sem a presença do campo elétrico.

Esses resultados indicam que a presença dos grupos amina polares e HSO_4^- com alta densidade eletrônica leva a polarização imediata, pois exibe uma resposta relativamente mais alta [1].

Conclusões

As propriedades ER dos fluidos contendo Ormosil foram estudadas e observou-se um aumento da tensão de cisalhamento com o aumento do campo elétrico. A modificação da sílica com o zwitterion resultou em tamanho de partículas menores e esse

resultado foi mais pronunciado com o Ormosil tratado com ácido sulfúrico. Além disso, houve um aumento da eficiência eletorreológica com esse fluido. Isso pode estar relacionado ao aumento da polaridade que fornecido pelo ($-\text{SO}_3\text{H}$) e contraion HSO_4^- presente na partícula de sílica.

Agradecimentos

Faperj; CAPES

Referências

- [1] S. M. Saabome; Y.S. Park; Y.G. Ko. Powder Technology, 2021, 394, 986.
- [2] W. Sun et al., Materials Chemistry and Physics, 2022, 282, 125941.
- [3] Marins, J.A.; Soares, B.G. *Ionic liquid-based organically modified silica for the development of new electrorheological fluids*. Coll. Surf. A Physicochemical and Eng Asp 529 (2017) 311-319.
- [4] N. Nagai, H. Hashimoto, *FT-IR-ATR study of depth profile of SiO₂ ultra-thin films*, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 307–311.
- [5] Shirini, F.; Khaligh, N. G. *1,3-Disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient and reusable ionic liquid catalyst for the N-Boc protection of amines*. J. Mol. Liq. 2013, 177, 386–393.
- [6] K.P.S. Parmar, Y. Méheust, B. Schjelderupsen, J.O. Fossum, Langmuir 24 (2008) 1814.
- [7] I.S. Sim, J.W. Kim, H.J. Choi, C.A. Kim, M.S. Jhon, Chem. Mater. 13 (2001) 1243.

Propriedades mecânicas de compósito após envelhecimento acelerado em fluido de interesse da indústria de petróleo

Eloá Cruz Puell^{1*}, Natalia Rodrigues R. dos Santos¹, Marysilvia Ferreira da Costa¹

*eloapuell@poli.ufrj.br, bolsista de IC (graduação) da Finep

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), PEMM-COPPE-UFRJ, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Nesse trabalho será realizado o envelhecimento de compósito de fibra de carbono e epóxi no fluido de interesse industrial, a fim de investigar a variação de suas propriedades mecânicas e prever seu tempo de vida útil utilizando o modelo matemático de Arrhenius. Para dar início a coleta de dados, a temperatura de 100°C foi escolhida como ponto de partida para início dos ensaios. Os corpos de prova serão avaliados antes e depois da exposição do fluido por meio de ensaios de inchamento, ensaio de flexão e avaliação térmica por análise termogravimétrica.

Palavras-chave: compósito, fibra de carbono, epóxi, envelhecimento, Arrhenius

Introdução

A necessidade de materiais leves combinados com boas propriedades mecânicas e resistência química vem impulsionando progressivamente a aplicação dos materiais compósitos na indústria de óleo e gás. [1] [2]. Para tanto, é fundamental o estudo e a produção de dados acerca das propriedades e características desse material quando exposto a cenários de possíveis aplicações, em especial a previsão de vida útil. Um dos modelos que se permite prever/estimar a variação de um parâmetro de interesse particular é o modelo de Arrhenius. Com intuito de estimar a vida útil de compósito polimérico reforçado com fibra de carbono na presença de fluido de interesse industrial, o material será submetido a teste acelerado em diferentes condições de tempo e temperatura.

Materiais e métodos

Para a realização desse trabalho foi utilizada uma chapa de material compósito constituída por fibras de carbono e matriz de resina epóxi com dimensões de 400 x 400 mm², fabricada por Santos (2022) [3] contendo seis camadas de tecido de fibra de carbono de alta resistência com sequência de empilhamento em orientação alternadas de 0°/90° por laminação manual.

Dessa forma os corpos de prova serão submetidos a envelhecimento em um fluido de interesse industrial. Seguindo o modelo de Arrhenius, a exposição ao fluido será a 4 temperaturas diferentes associados a 3 tempos de exposição. No entanto, para este trabalho será exposto os resultados associados a envelhecimento do material a 100°, temperatura

escolhida para iniciar a coleta de dados para estabelecimento do modelo.

O envelhecimento será realizado em reator (Figura 1), contendo 400 mL do fluido de interesse industrial, sendo 5 corpos de prova por condição (Figura 2). O método de aquecimento adotado é via estufa.



Figura 1 – Imagem do reator utilizado nos ensaios.



Figura 2 – Imagem dos corpos de prova antes do processo de envelhecimento

O material será avaliado antes e após exposição por Análise termogravimétrica (TGA), com objetivo de avaliar a estabilidade térmica da matriz, e a avaliação mecânica através do ensaio de flexão em três pontos, conforme descrito na norma ASTM D7264:2015 com relação de span: espessura de 32:1. Em adição, com o objetivo de avaliar a absorção de fluido pelo material compósito, ensaio de inchamento será conduzido na mesma temperatura (100°C) em estufa. O ensaio será realizado até a estabilização da massa.

Resultados e discussão

Até o presente momento, nenhum resultado foi obtido, uma vez que se faz necessário em períodos relativamente longos para se observar alteração das propriedades mecânicas do material.

Estão em andamento dois tempos de envelhecimento: 30 e 60 dias. Há ainda um tempo de exposição a ser definido. Sua definição dependerá da análise dos resultados obtidos em 30 e 60 dias.

É importante salientar que a temperatura de 100°C foi escolhida para início deste trabalho, em razão da limitação da matriz. A resina epóxi utilizada neste trabalho é uma resina de alta temperatura de transição vítrea, cuja temperatura segundo o fornecedor é de 116°C e, desta forma, esta temperatura limitará o estudo. Portanto, foi escolhido uma temperatura abaixo, porém próxima da temperatura de transição vítrea do material.

Conclusões

Embora o presente trabalho ainda não possua todos os dados necessários para a determinar a variação das propriedades térmicas e mecânicas na presença do fluido, este se compromete a expor os dados obtidos até data do evento.

Agradecimentos

A Finep, PRH-7, LPCM e Petrobrás.

Referências

- [1] R. T. Fujiyama e A. N. S. F. L. Bastian, *Uso Mater. compósitos em reparos dutos aço*, ([s.d.]).
- [2] S. Budhe et al., *Composite repair system for corroded metallic pipelines: an overview of recent developments and modelling*, Springer Japan (2020).
- [3] N. R. R. SANTOS, *Envelhecimento em Petróleo de Juntas Adesivas de Aço compósito* (2022).

Resistência residual de reparo compósito polimérico reforçado com fibra de vidro submetido a oscilações mecânicas durante a cura

Matheus Murilo Gomes da Costa*, Cesar Giron Camerini¹, Hector Guillermo Kotik²

*mattmurilo@poli.br, aluno de graduação de Engenharia de Materiais

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

²Laboratório de Compósitos (LaCom), Centro de Tecnologia, bloco I, sala I-222, COPPE-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O objetivo do projeto é analisar as alterações na resistência adesiva residual de um reparo compósito de polímero reforçado com fibra de vidro (PRFV) submetido a oscilações mecânicas durante o processo de cura. Serão produzidas duas amostras de reparos de chapas metálicas com material compósito reforçado com fibra de vidro e matriz poliéster. Uma das amostras estará sujeita à oscilações mecânicas durante o processo de cura. Ao final da cura, serão usinados corpos de prova a partir das amostras e posteriormente serão testados em condições quase-estáticas para quantificar o efeito das oscilações nas propriedades do reparo. A análise da resistência adesiva será feita seguindo a norma ASTM D5868 – 01. Será realizada uma avaliação estatística dos resultados para avaliar se existiu uma diferença entre as condições.

Palavras-chave: reparo por compósitos, PRFV, vibrações, defeitos, processo de cura.

Introdução

O número de reparos de estruturas metálicas empregando materiais compósitos vem crescendo devido a certas vantagens dessa técnica, seja pela simplicidade de aplicação, o fato de serem realizados “a frio”, terem baixa densidade - o que facilita o transporte, alta rigidez e resistência direcional – o que é ideal para aplicações de reforços em direções específicas, excelente adaptação em diferentes geometrias, dentre diversas outras vantagens [1].

As torres de transmissão de energia elétrica em altas tensões são grandes estruturas metálicas que requerem que seus reparos sejam feitos enquanto se encontram submetidas a carregamentos. Dentro desses carregamentos estão as oscilações devido ao vento e as baixas oscilações derivadas do próprio peso da estrutura, as quais podem estar atuando no momento da aplicação do reparo, podendo essas oscilações interferir no processo de cura do compósito.

Mesmo que esses efeitos possam estar agindo durante a cura, a literatura sobre a influência de oscilações são voltadas para o uso delas na diminuição da porosidade na aplicação dos reparos [2].

Sendo assim, a atual pesquisa está sendo feita para criar uma metodologia para a avaliação da integridade estrutural de sistemas com reparos sujeitos à oscilação durante o processo de cura.

Materiais e métodos

A resina utilizada no reparo compósito será uma poliéster ortoftálica 188866R3 e será utilizado um tecido de fibra de vidro tipo E de 240 g/m². As placas metálicas serão de aço de baixo carbono, adequadamente lixadas e acondicionadas para a aplicação do reparo.

Será empregada a técnica de processamento por laminação manual com bolsa de vácuo, para poder garantir uma melhor compactação do compósito e garantir que a falha aconteça no região de contato entre substrato e reparo de compósito e não no compósito.

A geometria básica das amostras pode ser conferida na Figura 1.

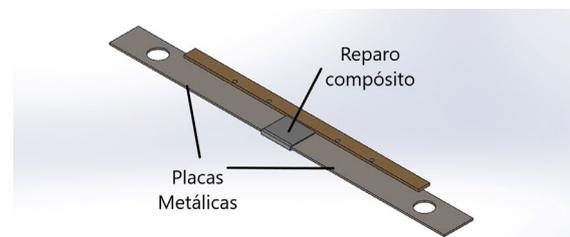


Figura 1 – Geometria básica das amostras.

Na configuração das amostras, está presente também uma peça lateral auxiliar para impedir a movimentação da amostra durante a laminação e o posterior traslado até a máquina de testes. Ela será necessária pois o reparo será feito no Polo Náutico

da UFRJ e a aplicação da oscilação e acompanhamento durante o processo de cura será feito na Laboratório de Mecânica da Fratura da COPPE/UFRJ..

As oscilações mecânicas serão realizadas usando uma máquina servo-hidráulica MTS Landmark 370, aplicando um deslocamento de 1,0 mm com uma frequência de 1 Hz. O processo de cura ocorrerá em temperatura ambiente e ele será monitorado através de termopares colados na superfície do reparo.

Ao final do processo de cura, as amostras serão cortadas em 7 partes diferentes mediante jato d'água, sendo as partes laterais descartadas. Visto que não existem normas para testes de reparos de substrato metálico e reparo compósito para geometrias do tipo *double strap joint*, as 5 partes restantes seguirão as dimensões recomendadas pela ASTM D5868 – 01 [3]. A norma também será utilizada para realizar os testes, sempre que possa ser realizada a adequação para a geometria proposta.

A geometria dos corpos de prova podem ser conferidas na Figura 2.

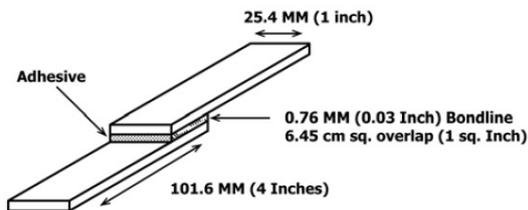


Figura 2 – Geometria dos corpos de prova segundo norma ASTM D5968-01.

As superfícies de falha serão analisadas por microscopia ótica estereográfica a fim de validar o modo de falha dos corpos de prova.

Resultados esperados

Tendo em conta que o trabalho começou a ser desenvolvido em pouco tempo, ele ainda possui algumas questões em abertos, mas existem alguns resultados que são esperados e eles estão expostos a seguir.

Uma das principais preocupações é que a falha nos testes adesivos ocorra na interface entre a placa metálica e o reparo, não na placa nem no reparo compósito. O modo de laminação do compósito está sendo proposto visando isso.

Os corpos de prova depois de testados fornecerão dados sobre a integridade residual dos reparos nas

duas situações, com a oscilação durante o processo de cura e sem oscilação nenhuma.

Em posse desses resultados, será realizado uma análise estatística para quantificar a diferença das propriedades nas duas condições.

Além disso, a pesquisa criará uma metodologia para avaliação da resistência residualde sistemas com reparos sujeitos à oscilação durante o processo de cura.

Agradecimentos

Agradecimentos à equipe do Polo Náutico da UFRJ pela capacitação e pela realização da aplicação do reparo.

Referências

- [1] BAKER, Alan A.; ROSE, LR Francis; JONES, Rhys (Ed.). Advances in the bonded composite repair of metallic aircraft structure. Elsevier, 2003.
- [2] MURIC-NESIC, Jelena et al. Effect of low frequency vibrations on void content in composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 40, n. 4, p. 548-551, 2009.
- [3] American Society for Testing and Materials - ASTM D5868 – 01: Lap shear adhesion for fiber reinforced plastic (FRP) bonding. ASTM International; 2023.

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Materiais Poliméricos

Efeito de cargas híbridas na na condutividade elétrica de compósitos de PDMS

Alessandra de A. P. Gabino^{1,2*}, Bluma Guenther Soares^{1,2}

*ale.gabino@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado CNPq

¹Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (J112), IMA-UFRJ, Centro de Tecnologia, CP 68525, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ

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

Resumo

Compósitos poliméricos condutores de polidimetilsiloxano (PDMS) carregados com uma carga híbrida de nanotubos de carbono (CNT) e grafeno (GNP) foram analisados em relação à condutividade elétrica em corrente alternada. Ficou evidente a maior eficiência de CNT, individualmente, em estruturar uma rede condutora, comparado ao GNP. A combinação das duas cargas, por outro lado, foi capaz de produzir materiais com maior condutividade que as cargas individualmente, mesmo com uma menor quantidade total de carga adicionada, ficando evidente o efeito sinérgico das cargas híbridas na condutividade elétrica dos compósitos de PDMS.

Palavras-chave: PDMS, CNT, GNP, cargas híbridas, compósitos poliméricos condutores.

Introdução

Compósitos poliméricos condutores (CPC) são materiais versáteis, baratos e de fácil produção, através da simples mistura entre partículas condutoras e polímeros [1]. CPCs podem ser aplicados em sensores, revestimentos antistáticos, escudos eletromagnéticos e materiais absorvedores eletromagnéticos, entre outras aplicações [2]. Nesses materiais, a partir de certa quantidade de carga adicionada, chamada de limiar de percolação elétrica, forma-se uma rede de partículas condutoras e há um súbito aumento da condutividade, transformando o material inicialmente isolante em condutor [3]. O principal objetivo das pesquisas com CPCs é reduzir o limiar de percolação, de forma a evitar dificuldades de processamento e prejuízos às propriedades mecânicas do material final [4,5]. Para produção do CPC com baixo limiar de percolação, é possível a combinação de duas cargas carbonáceas de diferentes morfologias [6], por exemplo, nanotubos de carbono (CNT) e grafeno (GNP). O primeiro apresenta alta condutividade elétrica e alta razão de aspecto [7]; o segundo, apresenta estrutura em forma de placas. As duas cargas, individualmente, têm forte tendência à aglomeração devido a interações π - π entre suas partículas. Porém, quando misturadas, interações de van der Waals promovem forças de coesão entre as diferentes partículas [8], fazendo com que as longas partículas 1D de CNT se emaranhem com as folhas 2D de grafeno, impedindo a aglomeração. O resultado da combinação é uma estrutura 3D na qual folhas de grafeno são interconectadas por nanotubos, que funcionam como pontes, formando uma rede condutora (elétrica e térmica) mais

eficiente que as cargas individualmente [9,10]. O polidimetilsiloxano (PDMS) é o silicone de cadeia mais simples e com propriedades interessantes como alta estabilidade térmica e química, flexibilidade, transparência óptica, hidrofobicidade e efeito lubrificante, além de ser comercialmente barato [11,12].

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da combinação de CNT e GNP na condutividade elétrica de compósitos de PDMS.

Materiais e métodos

Kit (resina e agente de cura) PDMS Sylgard™ 184 Silicone Elastomer, fornecido pela Dow Chemical Company; CNT NC7000, fornecido pela Nanocyl S.A.; GNP xGnP Grade M (diâmetro médio de 25 μ m) fornecido pela XG Sciences Inc.

Amostras foram preparadas de acordo com a Tabela 1. A dispersão das cargas no polímero foi feita em um sonicador ultrassônico Fisherbrand™ Q500 (500 W, 20 kHz), usando amplitude de 30% e pulso 15/15 segundos por 30 minutos. A condutividade elétrica em corrente alternada (σ_{AC}) foi determinada na interface dielétrica Solartron SI 1260, a 0,1 V, de 10 mHz a 100 kHz, com eletrodos de 25 mm de diâmetro e 1mm de espessura.

Resultados e discussão

σ_{AC} em função da frequência das amostras com uma única carga estão apresentadas na Figura 1, e das amostras com a carga híbrida, na Figura 2. As amostras GNP 1% e 2% apresentam relação linear entre σ_{AC} e a frequência em toda a faixa de frequências analisada, caracterizando um

comportamento não-ôhmico e indicando que os principais mecanismos de condução elétrica são tunelamento e saltos elétricos. As amostras CNT 1% e 2% apresentaram condutividade independente da frequência em quase toda a faixa de frequência analisada, comportamento típico de materiais ôhmicos [4,13]. As condutividades das amostras com CNT são 8 e 7 ordens de magnitude maiores que das amostras contendo a mesma quantidade de GNP, comprovando a superioridade de CNT em estruturar a rede condutora graças à sua morfologia 1D, com alta razão de aspecto [14].

Tabela 1 – Composição das amostras preparadas.

Amostra	PDMS (wt%)	CNT (wt%)	GNP (wt%)
CNT 1%	99	1	0
CNT 2%	98	2	0
GNP 1%	99	0	1
GNP 2%	98	0	2
CNT/GNP 0.33:0.33%	99,34	0,33	0,33
CNT/GNP 0.67:0.67%	98,66	0,67	0,67
CNT/GNP 1-1%	98	1	1
CNT/GNP 1.33:0.33%	98,34	1,33	0,33
CNT/GNP 0.33:1.33%	98,34	0,33	1,33

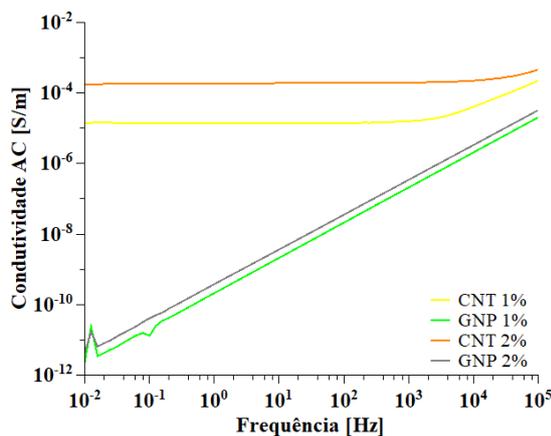


Figura 1 – Condutividade AC das amostras binárias em função da frequência

É interessante ressaltar que a amostra CNT/GNP 0.33:0.33% apresentou maior condutividade que a amostra CNT 1%. Ainda, a amostra CNT/GNP 0.67:0.67%, com um total de somente 1,34% de carga, apresentou maior condutividade que a amostra CNT 2%. Esse comportamento sinérgico confirma o efeito de GNP na dispersão das partículas de CNT, o que resulta em um melhor

desempenho das cargas híbridas na estruturação da rede condutora.

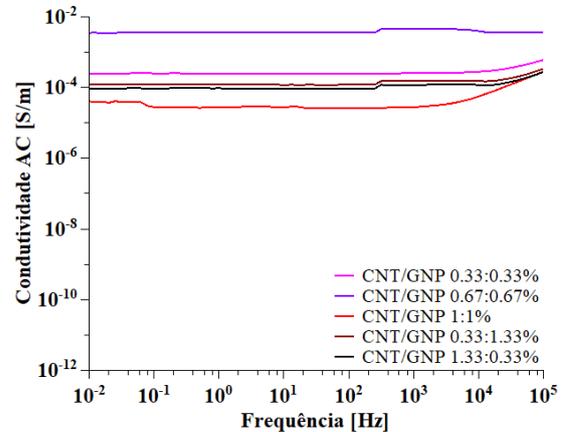


Figura 2 – Condutividade AC das amostras ternárias em função da frequência

Conclusões

Compósitos de matrix polimérica de PDMS, carregados com diferentes quantidades de CNT e GNP foram produzidos e avaliados quanto à condutividade elétrica. O comportamento elétrico, na faixa de frequências analisada, das amostras de CNT comprovam sua superioridade em relação ao GNP na estruturação de uma rede condutora de partículas. Além disso, a combinação das duas cargas resultou em maior condutividade elétrica, mesmo com menor quantidade total de carga, comparadas às amostras binárias, confirmando, portanto, um efeito sinérgico de CNT e GNP na condutividade elétrica dos compósitos com PDMS.

Referências

- [1] Z. Spitalsky et al., Prog. Polym. Sci., **35**, 357 (2010).
- [2] J. Huang et al., Carbon, **73**, 267 (2014).
- [3] F. Fenouillot et al., Polymer, **50**, 1333 (2009).
- [4] A. A. P. Gabino et al., J. Appl. Polym. Sci., **138**, 49857 (2021).
- [5] B. G. Soares et al., J. Appl. Polym. Sci., **133**, 43013 (2016).
- [6] H. Zhang et al., Chem. Eng. J., **353**, 381 (2018).
- [7] D. Lu et al., Carbon, **133**, 457 (2018).
- [8] E. Zhou et al., Carbon, **133**, 316 (2018).
- [9] H. Zhang et al., Composites, Part A, **130**, 105773 (2020).
- [10] U. Eduok et al., Prog. Org. Coat., **111**, 124 (2017).
- [11] M. P. Wolf et al., Prog. Polym. Sci., **83**, 97 (2018).
- [12] G. G. Morbioli et al., Anal. Chim. Acta, **1135**, 150 (2020).
- [13] R. Ram et al., Polym. Int., **66**, 573 (2017).
- [14] Y. Y. Wang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, 8704 (2020).

Avaliação do potencial de partículas de gel pré-formadas na alteração da molhabilidade de rocha carbonática

Taissa Zangerolami Lopes Rodrigues^{1*}, Luiz Magalhães Palermo¹, Cláudia Regina Elias Mansur¹

*taissazl@metalmat.ufrj.br, aluna de doutorado sem bolsa

¹Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo - LADPOL, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A produção excessiva de água em reservatórios maduros é um desafio para a indústria de petróleo, pois dificulta a extração do óleo. Uma possível solução é a injeção de partículas de géis pré-formados (PPGs) na formação rochosa para reduzir a permeabilidade da água. Essas PPGs aderem à superfície da rocha, alterando a molhabilidade do reservatório e aumentando a produtividade de petróleo. Este estudo tem como objetivo desenvolver géis poliméricos de partículas pré-formadas (PPGs) e avaliar sua aplicação como modificadores de permeabilidade relativa (RPMs) em reservatórios de petróleo. A influência dos PPGs na molhabilidade de amostras de carbonato foi avaliada por medições de ângulo de contato, demonstrando sua capacidade de alterar a molhabilidade da rocha de condições úmidas a óleo para úmidas à água.

Palavras-chave: partícula de gel pré-formada (PPG), modificadores de permeabilidade relativa, recuperação avançada.

Introdução

A produção excessiva de água em reservatórios de hidrocarbonetos é um desafio na indústria petrolífera devido à sua viabilidade econômica [1].

Para melhorar a produtividade dos reservatórios, podem ser empregados modificadores de permeabilidade relativa (RPM) como uma técnica avançada de recuperação de petróleo. Nesse sistema, é possível utilizar partículas pré-formadas de gel (PPG) para aderir à superfície do meio poroso, com o objetivo de alterar sua molhabilidade, reduzindo assim a permeabilidade do fluxo de água e, conseqüentemente, aumentando a produção do petróleo residual [1,2].

Neste estudo, foi investigado o potencial das partículas de gel pré-formadas para alterar a molhabilidade em reservatórios de carbonato, visando melhorar a recuperação do óleo. O terpolímero escolhido foi opoli (acrilamida-ácido acrílico-2-metil propano sulfonato) (AM-AA-AMPS), devido às suas propriedades aprimoradas quando comparado ao polímero AM. A introdução do ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS) inibe a hidrólise do AM, tornando o polímero mais resistente às altas temperaturas e salinidades encontradas em alguns reservatórios [3].

Materiais e métodos

Os terpolímeros AM-AA-AMPS estudados neste trabalho possuem nomes comerciais Flopaam 5205 e Flopaam 5220, doados pela Empresa SNF Brasil. Estes terpolímeros possuem massas molares e graus de hidrólise semelhantes: em torno de 10 milhões e 17%, respectivamente. Os teores de AMPS em suas cadeias são variados, sendo: 9,4% para a amostra 5205 e 22,2% para a amostra 5220.

Preparo dos géis e obtenção das PPGs

Para preparar os géis, o polímero foi dissolvido em água deionizada por 24 horas usando agitação magnética IKA. Em seguida, uma solução de citrato de alumínio, usada como agente reticulante, foi adicionada à solução polimérica usando uma pipeta volumétrica e agitada por 30 minutos. O sistema foi mantido a 70°C por 24 horas em uma estufa de aquecimento Biomatic para permitir a reticulação completa e a formação dos hidrogéis. A solução de citrato de alumínio foi preparada misturando-se uma solução de cloreto de alumínio a 15% e uma solução de ácido cítrico a 50% na proporção de 2,3:1 [4].

Os hidrogéis foram obtidos utilizando 1% (m/v) de agente reticulante e submetidos a uma estufa a 70°C por 24 horas. Em seguida, foram congelados por 24 horas e posteriormente liofilizados por 72 horas. As PPGs foram obtidas triturando os

hidrogéis secos em um moinho analítico e almofariz.

Ensaio de Molhabilidade

A avaliação da molhabilidade da rocha foi feita por medições de ângulo de contato utilizando um tensiômetro/goniômetro Krüss DSA 100 HP e o método da gota séssil. Os experimentos foram realizados a 70°C, com pressão de 1000 psi e tempo de estabilização de 1 hora.

Para as medições de ângulo de contato, slabs de calcário foram limpos por extração contínua em soxhlet com metanol por aproximadamente 7 dias. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 70°C por 24 horas para completa secagem. Esses slabs foram envelhecidos em salmoura por 24 horas e posteriormente em petróleo bruto a 70°C por 30 dias. Os slabs de carbonato envelhecidos foram imersos em uma dispersão de PPGs a 1000 ppm em salmoura. O sistema foi agitado em um shaker a 200 RPM por 24 horas a 70°C. Após esse tratamento, as amostras foram secas a 100°C por 24 horas.

A avaliação da molhabilidade das rochas foi realizada antes e após o tratamento com as partículas de gel pré-formadas.

Resultados e discussão

Ensaio de Molhabilidade

De acordo com a Figura 1a, o ângulo de contato medido para a amostra de carbonato envelhecida em óleo cru, sem tratamento com PPGs, foi de 158°, indicando uma molhabilidade ao óleo.

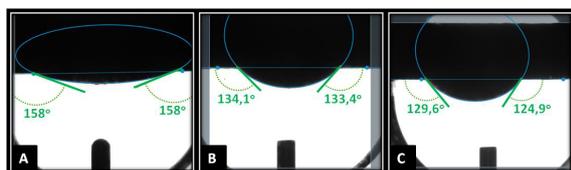


Figura 1 - Ângulo de contato de amostras de calcário (a) não tratadas, (b) tratada com PPG 5205 e (c) tratada com PPG 5220

As Figuras 1b e 1c apresentam os ângulos de contato dos sistemas em que as amostras, após saturação com óleo, foram submersas em suspensões de PPGs das amostras 5205 e 5220, respectivamente. Em ambas as amostras os ângulos de contato foram reduzidos, para 64° e 44° respectivamente, indicando a alteração da molhabilidade da superfície para molhável à água.

Quando usado o terpolímero 5220 (com maior teor de AMPS) para o preparo dos hidrogéis, a redução do ângulo de contato foi ainda maior, mostrando que a molhabilidade à água aumentou.

O aumento na concentração de PPGs resultou em maior adsorção de partículas de gel, formando um filme polimérico na superfície da rocha. Esse filme torna a superfície mais hidrofílica, provocando uma alteração na molhabilidade da rocha e, conseqüentemente, reduzindo o ângulo de contato entre as gotas de óleo e as superfícies rochosas.

O AMPS melhorou a interação com a rocha carbonática devido ao seu grupo sulfônico negativamente carregado, que se liga às cargas positivas na superfície da rocha, resultando em uma maior adsorção do polímero [5]. A adsorção do AMPS propiciou a formação de uma camada polimérica na superfície da rocha, modificando sua molhabilidade de um estado úmido ao óleo para um estado preferencialmente úmido à água.

Conclusões

As PPGs à base do terpolímero AM-AA-AMPS podem transformar a molhabilidade de rochas carbonáticas de úmidas a óleo para úmidas a água. Esse efeito é atribuído à formação de ligações eletrostáticas entre a superfície da rocha e as partículas de gel adsorvidas, resultando em uma nova superfície com propriedades de umectação. Essas partículas mostraram grande potencial como modificadores de permeabilidade relativa (RPM) em reservatórios carbonáticos, cumprindo o objetivo principal deste estudo.

Agradecimentos

À CAPES, FAPERJ, CNPQ pelo apoio financeiro e à empresa SNF Inc. pela doação da amostra polimérica.

Referências

- [1] T. Q. C. Dang et al., Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 36,1219 (2014).
- [2] Y. LIU et al., Revue d'IFP Energies nouvelles. 65, 859 (2010).
- [3] A. R. Al-Naknli et al., in Benchmarking RPMs Performance to Reduce Water-Oil Ratio of Produced Fluids from Carbonate Formations, SPE, Al-Khobar, (2013).
- [4] F. Afolabi et al., Journal of Petroleum Science and Engineering. 208, 109358 (2022).

Preparação de dendrímeros e aplicações em áreas distintas

Thiago Marconcini Rossi^{1*}, Bruna Frugoli Alves¹, Elizabete Fernandes Lucas¹, Bluma Guenther Soares¹

*marconcinirossi@hotmail.com, pós-doutorando da FAPERJ

¹ Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo (LADPOL), COPPE-UFRJ, 21941598, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A indústria do petróleo trabalha para superar desafios relacionados à garantia de escoamento, visto que várias substâncias presentes na composição dos óleos, dentre elas as ceras, contribuem para o aumento da viscosidade, por isso o escoamento é dificultado. Dessa forma, esse trabalho apresenta um aditivo polimérico contendo dendrímero que apresentou resultados promissores para a redução do ponto de fluidez em sistemas modelos (-1,5 °C). Além disso, os dendrímeros contêm grupos funcionais capazes de capturar CO₂, podendo ser aplicados como absorvedores. Dendrímero com grupos OH de maior estrutura (G2,5-OH) mostrou melhor capacidade para capturar CO₂, sendo 60 °C a temperatura ótima de absorção (1,14 mol CO₂/L).

Palavras-chave: Dendrímero, ponto de fluidez, absorção, CO₂.

Introdução

Dendrímeros são macromoléculas com estrutura tridimensional ramificada e possuidora de uma superfície com muitos grupos funcionais. Essas moléculas são classificadas como polímeros com grande destaque em aplicações biológicas e entrega de drogas [1]. A síntese de polímeros dendríméricos requer grande quantidade de tempo, porque é constituída de muitas etapas e formação de subprodutos, que requer procedimentos de purificação demorados [2].

O objetivo desse trabalho é avaliar a capacidade de dendrímeros do tipo PAMAM como absorvedores de CO₂ e como inibidores de deposição de parafina.

Materiais e métodos

A metodologia de síntese dos dendrímeros PAMAM foi baseada na metodologia de Tomalia *et al.* (1985) [3] e Froimowicz *et al.* (2005) [4], utilizando a rota divergente.

A síntese foi processada em balão de duas vias adaptado com entrada e saída de N₂ gasoso. A síntese foi realizada a temperatura ambiente com agitação magnética. O produto foi purificado por destilação à vácuo 60 °C.

Os dendrímeros sintetizados foram de meia geração com grupo terminal éster (G0.5 e G1.5), hidroxila (G0.5-OH, G1.5-OH e G2.5-OH) e cadeia com 18 carbonos (G2.5-C18). Além disso, também foi sintetizado dendrímero de geração inteira com grupo terminal amina (G1).

Os compósitos foram preparados pelo método da solução a 2,78 p/v% de sólidos, nas relações polímero:dendrímero de 90:10 e 80:20 p:p.

(EVA:G2.5-C18 90:10 e EVA:G2.5-C18 80:20), utilizando tolueno como solvente. A mistura foi colocada em banho ultrassônico por 1 hora e depois agitada magneticamente a 80 °C até a evaporação do solvente. Em seguida, o material foi seco em liofilizador.

As amostras foram caracterizadas com FTIR e análise termogravimétrica (TGA). Os testes de ponto de fluidez foram realizados com base na norma ASTM D97. A absorção foi realizada em equipamento de análise termogravimétrica, onde foi utilizada uma mistura de CO₂ com N₂.

Resultados e discussão

Os resultados de FTIR mostraram que os dendrímeros apresentaram bandas características de PAMAM (Figura 1) [5,6]. Os grupos funcionais éster (1731 cm⁻¹), amida (1643 e 1539 cm⁻¹), amina (3340 e 3286 cm⁻¹), hidroxila/álcool primário (1044 cm⁻¹) e amida terciária (1612 cm⁻¹) foram identificados.

A Figura 2 apresenta as curvas de análise termogravimétrica dos aditivos EVA, G2.5-C18, EVA:G2.5-C18 80:20 e EVA:G2.5-C18 90:10. O EVA iniciou sua degradação térmica a 323 °C, com uma diminuição de 20% em peso, e a principal perda de peso (80% em peso) ocorreu a 444 °C. Os compósitos EVA:G2.5-C18 80:20 e EVA:G2.5-C18 90:10 apresentaram o mesmo perfil termogravimétrico do EVA, porém com diferentes frações de perda de massa. EVA:G2.5-C18 80:20 sofreu a primeira perda de peso (31% em peso) a 319 °C e a segunda (65% em peso) a 441 °C. As perdas de peso de EVA:G2.5-C18 90:10 ocorreram a 316 °C (28% em peso) e 443 °C (70% em peso).

O teor de EVA nos compósitos foi calculado a partir da relação de peso existente na segunda perda de peso, pois garante que apenas o EVA foi degradado termicamente, sem a interferência de G2,5-C18. Assim, os teores de EVA foram de aproximadamente 81 e 88% em peso para EVA:G2,5-C18 80:20 e EVA:G2,5-C18 90:10, respectivamente.

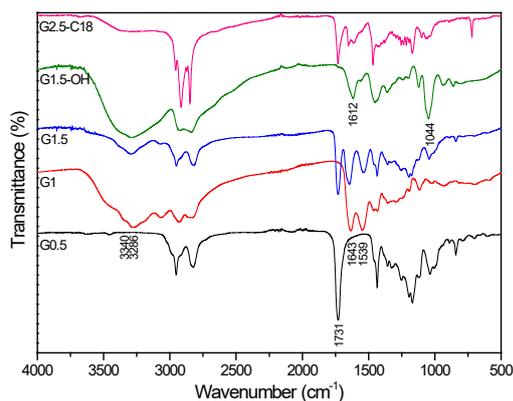


Figura 1 – FTIR dos dendrímeros.

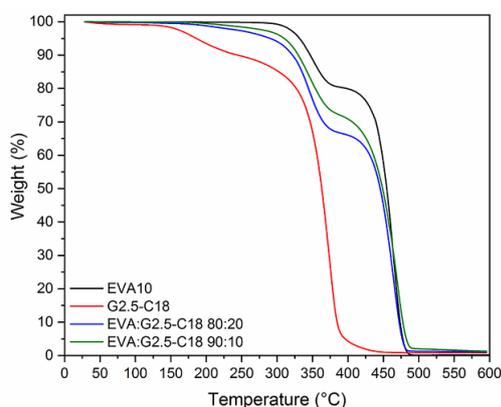


Figura 2 – TGA de EVA, G2,5-C18, EVA:G2,5-C18 80:20, EVA:G2,5-C18 90:10.

Os resultados do ponto de fluidez (PP) para os sistemas modelo (tolueno) contendo 5% p/v de Parafina 56-58, aditivos puros e compósitos, são mostrados na Tabela 1. Tanto EVA quanto G2,5-C18 não foram eficientes na redução do PP. Por outro lado, os compósitos demonstraram redução do PP, com destaque para EVA:G2,5-C18 (80:20) na concentração de 500 ppm (-1,5 °C).

A Tabela 2 apresenta a concentração molar de CO₂ para as três amostras nas quatro temperaturas de captura e na pressão de CO₂ de 45 kPa. A 40 °C a captura de CO₂ foi menor para G0,5-OH e semelhante entre as amostras G1,5-OH e G2,5-OH. Nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C a

concentração de CO₂ aumenta quanto maior a estrutura do dendrímero, indicando que o maior número de hidroxilas na molécula do adsorvente proporciona uma maior captura do gás.

Tabela 1 – Ponto de fluidez dos aditivos puros e compósitos.

Aditivo	ppm	PP (±1,5°C)
Nenhum	-	21
EVA	500	18
	750	18
G2,5-C18	500	21
EVA:G2,5-C18 (80:20)	500	-1,5
	750	6
EVA:G2,5-C18 (90:10)	500	6
	750	15

Tabela 2 – [CO₂] (mol/L) nas amostras.

Amostra	Temperatura (°C)			
	40	60	80	90
G0,5-OH	0,36	0,77	0,74	0,44
G1,5-OH	0,56	1,08	0,97	0,67
G2,5-OH	0,54	1,14	1,09	0,72

Conclusões

Os resultados apresentados, mostraram que os compósitos de EVA com dendrímero foram eficazes na inibição da deposição de parafina em sistemas modelos, pois foi possível reduzir o ponto de fluidez para valores expressivos. Os dendrímeros G0,5-OH, G1,5-OH e G2,5-OH foram capazes de capturar CO₂. Logo, moléculas dendríméricas maiores capturaram mais CO₂, porque possuem maior número de grupos hidroxilas. Além disso, os resultados destacaram que 60 °C foi a temperatura ótima para capturar o gás ácido.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPERJ pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio (Labtech) pelas análises de absorção de CO₂.

Referências

- [1] B. K. Nanjwade et al., Eur. J. Pharm. Sci., **38**, 185 (2009).
- [2] S. Svenson, D. A. Tomalia, Adv. Drug Deliv. Rev., **57**, 2106 (2005).
- [3] D. A. Tomalia et al., Polym. J., **17**, 117 (1985).
- [4] P. Froimowicz et al., Tetrahedron Lett., **46**, 2653 (2005).
- [5] D. Kannaiyan, T. Imae, Langmuir, **25**, 5282 (2009).
- [6] Y. Niu et al., J. Organomet. Chem., **696**, 544 (2011).

Caracterização de PVDF comercial submetido a múltiplos ciclos de extrusão

Raphael Értola Pereira de Deus Santos^{1*}, Antônio Pedro Andrada da Cunha Ponciano Gomes¹, Marysilvia Ferreira da Costa¹

^{*}*raphael.ertola@coppe.ufrj.br, aluno de mestrado.*

¹*Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.*

Resumo

O processamento industrial de polímeros gera resíduo de processo. Quando esse resíduo advém do processamento de polímeros de engenharia que possuem alto valor agregado, além do problema ambiental causado pelo descarte tem-se ainda um problema econômico. Esse é o caso do Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) utilizado na fabricação da barreira de pressão das linhas flexíveis de transporte *offshore* na indústria de óleo e gás. Para viabilizar a reciclagem do PVDF é necessário entender seu comportamento após sucessivos ciclos de extrusão para estipular as condições de reciclagem e as limitações dos reprocessamentos. Observou-se que a estabilidade térmica diminuiu com o avanço dos ciclos e pode comprometer a funcionalidade a partir do terceiro ciclo. Já o FTIR indicou que as fases cristalinas continuam presentes até o último ciclo.

Palavras-chave: PVDF, reciclagem, extrusão.

Introdução

As condições de operação na indústria de óleo e gás são extremas: alta temperatura, diferentes pressões, carregamentos cíclicos e ambiente corrosivo. Por conta disso, os polímeros usados são os de engenharia, que possuem propriedades e custo elevados. Dentre os polímeros mais usados para barreira de pressão, está o Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), que é um dos dez polímeros de alta performance de maior custo — cerca de US\$ 15/Kg. Ele é um polímero fluorado, com inércia química e possui temperatura de operação adequada para esta aplicação, além de deter excelentes propriedades mecânicas e de vida útil [1].

A rota de processamento para produção da camada de pressão é a extrusão e o grande óbice enfrentado pela indústria é a quantidade de resíduo descartado, o que é um problema ambiental e econômico. Ambiental por conta da grande quantidade de lixo gerado. Econômico porque é um material caro que não é aproveitado. Em termos de rotas de processamento para obtenção de um produto acabado usando um termoplástico reciclado, a extrusão se mostra a mais adequada porque, como o material não apresenta a homogeneidade igual a do material virgem, outras rotas – como injeção e termoformagem – podem fornecer produtos com baixo desempenho [2].

O problema do reprocessamento de termoplásticos é que, como eles são fundidos e recristalizados, suas propriedades estão suscetíveis à alterações. Outra questão é que pode ocorrer cisão de ligações

químicas associada aos mecanismos químicos que modificam o material original. A reciclagem de polímeros de engenharia, como o PVDF, também enfrenta o problema de reprocessar um material com custo elevado e com alta densidade.

Diante disso, este trabalho objetiva acompanhar as propriedades do PVDF comercial submetido a sucessivos ciclos de extrusão. Fornecendo, desta forma, um conjunto de dados que permite que estratégias de reciclagem sejam determinadas.

Materiais e métodos

O PVDF usado neste trabalho é o *grade* comercial da Solvay, o Solef 60512. Este *grade* é um copolímero de PVDF, de alta viscosidade, cuja composição é: 67% de Poli(fluoreto de vinilideno-co-clorotrifluoretileno) (VF2-CTFE) e 33% de PVDF com presença de polietileno de alta densidade (PEAD) [3]. Desconhece-se a inserção de plastificante neste *grade*.

Neste trabalho, foi realizado um estudo de reprocessamento: o material virgem foi extrudado, moído, parte foi separada para caracterização e parte foi resinserida no ciclo de reprocesso.

As caracterizações realizadas foram: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR).

Resultados e discussão

Do TGA, extrai-se que a estabilidade térmica é reduzida com o avanço dos reprocessamentos. Enquanto o PVDF comercial virgem tem T_{onset} de 454 °C, após a quinta extrusão, este valor cai para 415 °C, conforme exposto na Tabela 1. A derivada da curva mostra a taxa a conversão e dela obtém-se a $T_{máx}$, isto é, a temperatura na qual a taxa de conversão é máxima. A partir do terceiro ciclo de reprocessamento, a $T_{máx}$ fica em torno da T_{onset} do comercial virgem. Na prática, a implicação disto é que, quando o Virgem inicia seu processo de degradação, o que foi reprocessado ao menos três vezes já está na maior taxa de conversão. Este é um indício de que a funcionalidade do material pode ser comprometida com muitos ciclos de reprocessamento.

Tabela 1 – Resultados de TGA e DTG.

Amostra	Perda de massa (%)	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)
Comercial	76,67	454	472
CE1	66,24	452	470
CE2	63,04	450	460
CE3	65,50	433	451
CE4	76,12	418	454
CE5	72,61	415	456

Do DSC, observou-se manutenção das temperaturas de fusão e cristalização, mesmo após os ciclos de reprocessamentos. O teor de cristalinidade X_c calculado pela entalpia de fusão mostrou oscilação menor que 8% em relação ao teor de cristalinidade do Virgem tanto no 1° quanto no 2° aquecimento do DSC. Mas este resultado está associado ao grau, não ao tipo de cristalinidade.

Por fim, o FTIR mostrou que as bandas correspondentes às fases α e β do PVDF continuam presentes até o quarto ciclo de extrusão, conforme indica a Figura 1. Corroborou a ficha técnica, indicando que não há presença de fase γ , pois não há banda em 1240 cm^{-1} . As bandas referentes à fase α continuam presentes em todas as amostras.

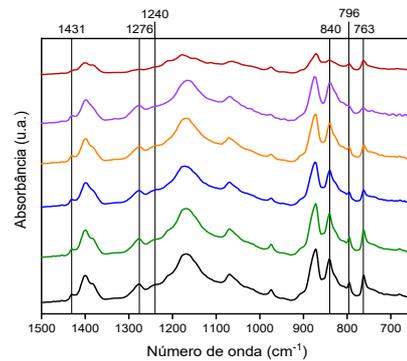


Figura 1 - Espectrograma de FTIR das amostras.

A banda atribuída à fase β (840 cm^{-1}) visualmente diminui de intensidade no último ciclo: perde formato e intensidade; ela não se altera de modo visível com o aumento de ciclos de processo. Outras bandas referentes a esta fase são 1276 e 1431 cm^{-1} . Ambas têm o mesmo comportamento que a anterior. Não é possível indicar comprometimento da funcionalidade com estes resultados; extrai-se somente que não houve desaparecimento de picos de fases cristalinas características até o último ciclo de reprocessamento.

Conclusões

Os resultados mostram que o PVDF é um polímero com boa resistência à perda de suas propriedades quando submetido a sucessivos ciclos de extrusão. No que concerne à estabilidade térmica, apenas após três ciclos de reprocessamento o material começa a ter perda de resistência térmica que pode comprometer a sua aplicabilidade primária. Os resultados de DSC indicam manutenção das temperaturas de fusão e cristalização, bem como pequena oscilação do teor de cristalinidade. Por fim, o FTIR mostrou que há manutenção da presença das fases cristalinas do PVDF.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo fomento ao trabalho.

Referências

- [1] L. C. M. Cirilo, Caracterização do Resíduo Pós-Industrial de PVDF Visando Potencial Utilização via Reciclagem Primária, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).
- [2] M. A. da S. Spinacé e M. A. De Paoli, Quim. Nova, **28**, 65 (2005).
- [3] N. von Solms et al., Eur. Polym. J., **41**, 341 (2005).

Reciclagem química de membranas microfibrosas de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) por hidrólise em um contexto de economia circular

Lucas Gomes Rabello^{*1,2}, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro², José Carlos Costa da Silva Pinto³, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

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

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

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

³Laboratório de Engenharia de Polimerização, PEQ-COPPE-UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho objetivou avaliar a reciclabilidade por meio de hidrólise de membranas microfibrosas produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução (SBS), a partir de soluções contendo 4, 6 e 8 m/v% de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV). As amostras foram submetidas a reações hidrolíticas em soluções aquosas a pH = 4, 7 e 10, a 40, 60 e 80 °C durante três semanas. As membranas de 4 m/v% apresentaram a maior perda de massa (68%) em meio ácido a 80 °C, exibindo o menor impacto ambiental durante o processo de reciclagem química. A análise de variância (ANOVA) mostrou que o diâmetro das fibras que estruturam as membranas foi o fator mais significativo durante as reações de reciclagem, evidenciando que os materiais devem ser projetados para promover os princípios da economia circular.

Palavras-chave: membranas, microfibras, PHBV, hidrólise, economia circular.

Introdução

Membranas poliméricas microfibrosas, capazes de interação interfacial superior com o ambiente, têm ganhado destaque em aplicações como filtração de ar, embalagens de alimentos e vestimenta, devido à sua alta relação área/volume. No entanto, o aumento da demanda por esse material plástico, especialmente os constituídos de polímeros não biodegradáveis, resulta em um impacto ambiental significativo com o descarte de seus resíduos sólidos em ecossistemas marinhos e terrestres, como foi visto durante a pandemia de COVID-19 com a máscaras descartáveis [1].

Nesse contexto, estudos prévios demonstraram que poliésteres biodegradáveis, como o PHBV, produzido por meio de fermentação bacteriana, são alternativas promissoras para substituir plásticos oriundos de fontes não renováveis e não biodegradáveis [2]. Além disso, de acordo com Carlos *et al.* (2022), o PHV possui fácil capacidade de formação de membranas microestruturadas via fiação por sopro em solução (SBS). Tal técnica, consiste na produção de fibras finas a partir do cisalhamento de uma solução polimérica por um fluxo de gás em alta velocidade [3].

Todavia, direcionar o polímero para aterros sanitários ou compostagem não é suficiente para mitigar totalmente os impactos ambientais, sendo necessário explorar rotas que reintegrem o PHBV à cadeia química dentro do contexto de uma economia

circular, como a reciclagem química por meio da hidrólise. Dessa forma, os monômeros e oligômeros oriundos do processo de hidrólise servirão para produção de novas moléculas de PHBV [4]. Nesse sentido, este trabalho investiga os efeitos das concentrações de polímero (parâmetro associado ao processamento do material), temperaturas de reação e pH do meio hidrolítico (parâmetros associados a hidrólise) na degradação hidrolítica das membranas de PHBV. A degradação hidrolítica está associada à formação dos monômeros e oligômeros do PHBV.

Materiais e métodos

Três tipos de membranas de PHBV foram confeccionadas por meio da técnica de fiação por sopro em solução (SBS) a partir de soluções contendo 4, 6 e 8 m/v% de PHBV em clorofórmio. Inicialmente, estas foram submetidas a análises de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, avaliou-se sua reciclabilidade por meio da perda de massa devido à degradação hidrolítica após 3 semanas de imersão em diferentes soluções aquosas de pH = 4, 7 e 10, a 40, 60 e 80 °C, seguindo um planejamento fatorial 2³ com pontos centrais. Por fim, a quantificação do impacto energético-ambiental (ξ) da reação de hidrólise foi determinada de acordo com o procedimento apresentado por Barnard *et al.* (2021) [5].

Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra os valores mensurados do diâmetro médio das fibras das membranas a partir das análises de MEV. Os resultados apontam que o aumento da concentração de polímero resultou em maiores diâmetros em função da maior viscosidade das soluções precursoras dessas fibras produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução (SBS).

Tabela 1 – Diâmetro médio das fibras de PHBV.

Membranas	Diâmetro (μm)
4% PHBV	$0,96 \pm 0,3$
6% PHBV	$1,50 \pm 0,5$
8% PHBV	$1,93 \pm 1,0$

Os resultados dos ensaios de degradação apontaram que as membranas de 4% PHBV apresentaram as maiores perdas mássicas em todos os meios hidrolíticos investigados, especialmente em condições ácidas a 80 °C, com 68% em massa (Figura 1). Isso ocorre devido a maior área de superfície das fibras finas geradas a partir de menores concentrações poliméricas, que possibilitam melhor interação com o meio hidrolítico e difusão das espécies químicas para seu interior [5]. Por outro lado, os filtros de 8% m/v PHBV, que possuem diâmetros maiores, apresentaram menor perda de massa, de até 9% nas mesmas condições (Figura 1). Neste último caso, o maior diâmetro das fibras restringe a difusão à sua superfície. A ANOVA indica que a concentração do polímero, parâmetro de processamento relacionado ao diâmetro da fibra, é o fator mais influente na perda de massa (confiança de 99.95%), seguido do pH (confiança de 99.9%) e temperatura (confiança acima de 99.7%) do meio hidrolítico.

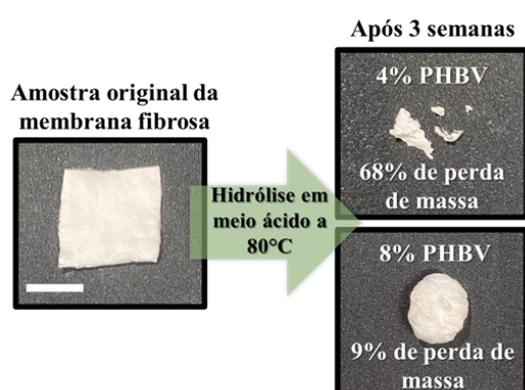


Figura 1 – Análise comparativa da degradação hidrolítica em meio ácido a 80°C das membranas de 4% e 8% PHBV. (escala = 3 cm).

Os resultados obtidos para o fator de impacto energético-ambiental (ξ) com base nos rendimentos de cada amostra avaliada evidenciaram que a membrana de 4% apresentou o menor ξ ($2 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}$), indicando que sua alta perda de massa reduz significativamente o tempo de reação em relação às outras amostras, mesmo em altas temperaturas e na presença de catalisadores ácido-base. Os resultados da ANOVA para ξ sugerem que o fator de processamento ligado ao diâmetro das fibras é o único significativo na redução do consumo de energia e reagentes durante a reação de hidrólise (confiança acima de 96%). Assim, é evidente que o design do material deve ser considerado na produção das membranas microfibras para reduzir seu impacto ambiental.

Conclusões

O presente trabalho avaliou a reciclabilidade por meio de reações de hidrólise de membranas microfibras de PHBV produzidas por fiação por sopro em solução (SBS). A concentração do polímero em solução mostrou ser o fator que mais influencia a degradação do material fibroso, de modo que as membranas de 4% PHBV, quando imersas em meio ácido a 80 °C, apresentaram a maior perda de massa (68%), devido ao menor diâmetro de suas fibras. Assim, o tempo de hidrólise dessas membranas pode ser reduzido em comparação às demais, diminuindo o consumo de energia e de reagentes no processo de reciclagem. Por fim, conclui-se que novos materiais devem considerar os parâmetros de processamento, a fim de aumentar sua reciclabilidade e reduzir os impactos ambientais associados em um contexto de economia circular.

Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] S. Dharmaraj et al., *Chemosphere*, **272**, 129601 (2021).
- [2] A. O. Basar et al., *ACS Omega*, **8**, 3798–3811 (2023).
- [3] A. L. M. Carlos et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, 52081 (2021).
- [4] M. Guo et al., *Green Chem.*, **15**, 706-717 (2013).
- [5] E. Bernard et al., *Green Chem.*, **23**, 3765 (2021).

Desenvolvimento de misturas poliméricas com alta condutividade elétrica e atenuação eletromagnética por síntese *in situ* da Polianilina em EVA

Loan Calheiros ^{1*}, Bluma G. Soares^{1,2}

**lcalheiros@coppe.ufrj.br*, bolsista pós-doutorado da FAPERJ

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM-COPPE, Centro de Tecnologia, 21941-972, Rio de Janeiro, Brasil

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 21941-598, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo

Este estudo investiga as propriedades de absorção de micro-ondas de compósitos de EVA@PAni preparados por polimerização *in situ*. Os compósitos foram caracterizados por análises dielétricas e eletromagnéticas. Esses compósitos apresentaram condutividade de aproximadamente 10^{-4} S/m. Medidas de perda de reflexão nas bandas X e Ku revelaram que as propriedades de absorção de micro-ondas de EVA@PAni dependem do teor de PAni. A amostra com 33% de PAni demonstrou a maior atenuação, com perda de reflexão mínima de aproximadamente -39 dB (99,99% de atenuação) em 16,65 GHz. Os resultados indicam que os compósitos de EVA@PAni são promissores para aplicações de absorção de micro-ondas, fornecendo informações valiosas para o projeto e otimização de materiais nessa área.

Palavras-chave: Polianilina, EVA, Blindagem eletromagnética

Introdução

O avanço da tecnologia da informação, telecomunicações e automação tem causado um aumento na interferência eletromagnética, prejudicando equipamentos eletrônicos. Para mitigar esse problema, materiais de absorção de ondas eletromagnéticas têm sido estudados, e a polianilina (PAni) se destaca por suas propriedades e baixo custo. Diversos estudos relatam a capacidade de absorção de micro-ondas da PAni [1,2]. Compósitos poliméricos contendo PAni também têm sido investigados, mostrando valores de perda de reflexão (RL) significativos [3–7]. A absorção de radiação eletromagnética ocorre por meio da interação de dipolos elétricos ou magnéticos com a radiação incidente [8,9]. O etileno-acetato de vinila (EVA) é um material versátil e econômico, mas estudos sobre seu uso combinado com PAni para eficácia de blindagem são escassos.

O potencial uso de compósitos condutores de EVA@PAni em dispositivos eletrônicos como laptops, telefones celulares, marca-passos etc., motivou-nos a avaliar suas propriedades de absorção de micro-ondas. Não há estudos sobre a efetividade de blindagem ou propriedades de absorção de micro-ondas deste sistema relatados na literatura disponível.

Materiais e métodos

A síntese dos compósitos EVA@PAni foi realizada adaptando a metodologia de preparação de PAni por polimerização em emulsão invertida [10]. Para

preparar as amostras, 5g de EVA foram primeiramente dissolvidos em 100 mL de tolueno durante 24h aquecidos a 60°C em sistema de refluxo. Em seguida, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) foi adicionado a essa solução e agitado por 15 min. Após isso, uma quantidade variável de anilina e o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) (agente protonante da anilina), foi adicionada à mistura e agitada por mais 30 min. Por fim, (persulfato de amônio) APS foi adicionado e o meio foi continuamente agitado por 5h. Os códigos e composições das amostras estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características dos compósitos

Amostras	Anilina (g)	EVA (g)	PAni (g)	PAni nos compósitos (vol %)
EVA@PAni ₄	0,23	5	0,28	4
EVA@PAni ₇	0,46	5	0,56	7
EVA@PAni ₁₄	0,93	5	1,18	14
EVA@PAni ₁₇	1,39	5	1,55	17
EVA@PAni ₂₆	2,32	5	2,59	26
EVA@PAni ₃₃	3,25	5	3,63	33

Resultados e discussão

A Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) foi utilizada para determinar as propriedades dielétricas dos materiais (Figura.1).

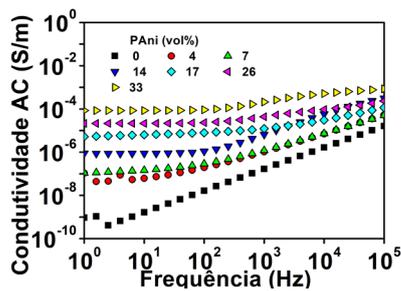


Figura 1 – Condutividade AC dos compósitos EVA@PANI

Aumentar o teor de PANi resultou em um aumento da condutividade em baixas frequências e na existência de um patamar até uma frequência crítica, que se tornou mais amplo à medida que a quantidade de PANi aumentou. Esse comportamento foi bem definido para amostras com teor de PANi de até 14 vol%, que pode ser caracterizado por um mecanismo típico de condução não-ôhmica em frequências mais altas, por meio do efeito de tunelamento/salto [11]. O aumento causado pela maior concentração de PANi é benéfico para a propriedade de atenuação eletromagnética, uma vez que ela é fortemente influenciada por esta propriedade.

A perda de reflexão (RL) do material absorvedor é uma medida da capacidade de um material de atenuar as ondas EM incidentes. A Figura 2 exibe a perda de reflexão das misturas de EVA@PANI. Os picos nos gráficos indicam um alto poder de atenuação em frequências específicas, resultado do cancelamento da impedância da onda incidente. A amostra com 33% de PANi apresentou uma atenuação de aproximadamente -40 dB a 16,65 GHz.

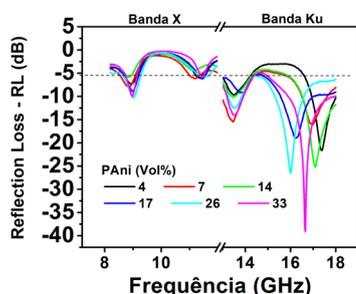


Figura 2 – Perda de reflexão nas Bandas X e Ku

Conclusões

Neste trabalho, utilizou-se a polimerização *in situ* para preparar misturas de EVA@PANI com diferentes teores de PANi, com o objetivo de

desenvolver materiais absorvedores matriz flexível de EVA. A mistura com 33 vol% de PANi apresentou um valor de condutividade de aproximadamente 10^{-4} S/m, atribuído à alta quantidade de polímero condutor que formou uma rede contínua na mistura. Além disso, as excelentes propriedades de absorção de micro-ondas de EVA@PANI na faixa de frequência da banda Ku (12-18 GHz) foram relatadas pela primeira vez. O compósito com 33% em volume de PANi obteve uma perda de reflexão mínima (RL) de -39 dB a 16,65 GHz, correspondendo a quase 99,9% de atenuação eletromagnética (EM). Esse resultado indica que a mistura EVA@PANI tem grande potencial para aplicações de absorção de micro-ondas.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (303457/2013-9), pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ (E-26/202.830/2017) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Referências

- [1] Y. Wang, Int. J. Mater. Res., **105**, 3 (2014).
- [2] B. G. Soares et al., J. Compos. Sci., **5**, (2021).
- [3] M. Oyharçabal et al., Compos. Sci. Technol., **74**, 107 (2013).
- [4] E. Açıklan et al., Prog. Org. Coatings, **98**, 2 (2016).
- [5] R. S. Biscaro et al., Polym. Adv. Technol., **20**, 28 (2009).
- [6] S. Zaghina et al., J. Appl. Polym. Sci., **131**, 1 (2014).
- [7] R. Peymanfar et al., Polymer (Guildf.), **209**, (2020).
- [8] M. Saini et al., J. Magn. Magn. Mater., **491**, 165549 (2019).
- [9] R. Pal et al., Chemistry Select, **4**, 9194 (2019).
- [10] L. F. Calheiros et al., Mater. Chem. Phys., **179**, 194 (2016).
- [11] R. Ram et al., Polym. Int., **66**, 573 (2017).

Análise da Poliamida 11 (PA11) descomissionada visando sua viabilidade para reciclo ou reuso

Frederico G. de A. Dias^{1,2*}, Amanda G. da Veiga^{1,2}, Antônio P. A. C. P. Gomes¹, Marysilvia Ferreira da Costa¹, Maria Luiza Rocco²

**diasfrederico@metalmat.ufrj.br*, bolsista de pós-doutorado da Embrapii

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

²Instituto de Química, UFRJ Av. Athos da Silveira Ramos, n° 149, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Neste trabalho duas amostras de poliamida 11 (PA11) oriundas de risers usadas em dois campos de petróleo diferentes foram recicladas. Para caracterizar os materiais reciclados, análises químicas, térmicas e mecânicas foram empregadas. Os dados obtidos indicaram que uma das amostras recicladas a partir da PA11 de campo não teve perdas de propriedade significativas em comparação com a PA11 virgem, enquanto que o mesmo não ocorreu com a outra amostra reciclada, onde as análises demonstraram que houve um decréscimo perceptível quando comparada com o material virgem, indicando que a PA11 de campo que deu origem a esse material estava degradada a tal ponto que mesmo a reciclagem não possibilitou sua reutilização. O reuso deste tipo de material deve ser acompanhado de análises prévias das condições do material de campo.

Palavras-chave: Poliamida 11, Riser, Campo, Reciclo.

Introdução

A Poliamida 11 (PA11) é um polímero comumente utilizado como uma das camadas de dutos flexíveis usados na prospecção de petróleo. Conforme mais e mais dutos terminam sua vida útil e passam a ser descomissionados, mais deste polímero tende a ser descartado em aterros [1].

O objetivo deste trabalho é o de caracterizar a PA11 usada em dois campos diferentes, comparar suas propriedades com as de uma PA11 não utilizada e, a partir disso, concluir se esse material pode ser reutilizado de alguma forma. Além disso, também se propõe verificar se um processo de reciclo (ao misturar a PA11 vinda de campo com a virgem) pode ser benéfico para a possível reutilização.

Materiais e métodos

Neste trabalho se analisou cinco amostras de PA11 diferentes. A primeira delas, de codinome VS, foi retirada de um duto não utilizado e é tratada como a amostra virgem, amostras de campo FS1 e FS2, vindas de dois campos diferentes de petróleo e mostradas na Figura 1 e as amostras VS+FS1 e VS+FS2, prensadas a 230 °C das misturas em proporção 50/50 %pp das amostras citadas previamente. O grade das amostras contém 12% em peso do plastificante N-benzenobutilsulfonamida (BBSA).



Figura 1 – Amostras de PA11 oriundas de campos de petróleo: FS1 à esquerda e FS2 à direita.

As amostras foram analisadas a partir das seguintes técnicas: (1) ATR-FTIR, no equipamento 300 Evolution FTIR entre 650 e 4000 cm^{-1} , para verificar alterações químicas que ocorreram no material durante seu uso em comparação com a amostra virgem; (2) Difração de raios-x (DRX), efetuadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, para verificar as alterações de cristalinidade nos cinco materiais; (3) Análise termogravimétrica (TGA), feita em equipamento Tarsus TG209 F3 em atmosfera de nitrogênio de 99,99% pureza com aquecimento a taxa de 10 °C/min com fluxo de gás de purga de 10 ml/min e gás protetivo de 20 ml/min, para verificar a percentagem de aditivos nos materiais e sua resistência térmica; (4) Calorimetria diferencial de varredura (DSC), feita em um equipamento Phoenix DSC204 F1 em atmosfera de nitrogênio de 99,99% pureza com 1° aquecimento de 25 °C a 225 °C, 1° resfriamento de 225 a 25 °C e 2° aquecimento de 25 °C a 225 °C sob taxa de 10 °C/min com fluxo de gás de purga de 20 ml/min e gás protetivo de 70 ml/min, para

verificar as temperaturas de derretimento (T_m) e os valores de cristalinidade do material (considerando a energia do pico para o material 100% cristalino como 189,05 J/g) [2]. Ensaios de tração para as amostras em cinco replicatas tipo V da ASTM foram feitos utilizando-se a máquina de ensaio universal Instron 5582 sob a norma ASTM D638 com velocidade de travessão de 5 mm/min. Para obter a verdadeira deformação do material, foi utilizada a técnica de digital image correlation (DIC). O módulo de elasticidade foi obtido da tangente dos quatro primeiros pontos da curva e com base no módulo se calculou também a tensão limite de escoamento do material considerando o método de alterar em 2% do valor inicial e encontrando o valor onde as retas da tangente e da curva inicial se encontram [3]. Com base nesses valores se calculou o valor médio, desvio padrão e o intervalo de confiança com 95% de confiança.

Resultados e discussão

A partir da análise de ATR-FTIR se viu que as amostras de campo possuíam não só havia presença de ácidos carboxílicos e aminas (produtos comuns de hidrólise), quanto de ésteres e éteres, atribuídos a resultados de metanólise e de reações envolvendo de desidratação de álcoois em alta temperatura. Os materiais reciclados tiveram diminuição de intensidade destas bandas.

A partir da técnica de TGA se viu que enquanto a amostra virgem continha quase que 12% de aditivo (estando de acordo com seu grade), as amostras de campo possuíam cerca de 7 e 4%, o que era esperado considerando a perda dessa substância com o passar do uso [4]. As amostras recicladas tiveram aumento nessa porcentagem que foi atribuído à mistura entre os dois tipos de amostra.

As técnicas de DSC e de DRX revelaram que as amostras de campo possuíam maior cristalinidade em comparação com a amostra virgem, onde a amostra FS2 demonstrou ser a mais cristalina das três. Esse aumento foi atribuído a processos de quimi-cristalização em decorrência da diminuição do tamanho das cadeias que ocorre após a degradação do material [5]. As amostras recicladas tiveram diminuição em comparação com as amostras de campo, mas aumento em comparação com a amostra virgem.

Os ensaios de tração demonstraram que tanto a amostra FS1 quanto a reciclada VS+FS1 tiveram resultados estatisticamente iguais para a amostra

virgem, porém com maior dispersão. As amostras FS2 e VS+FS2, por outro lado, tiveram resultados estatisticamente inferiores, indicando que mesmo considerando a maior cristalinidade, o grau de degradação do material a impede de ter resultados mecânicos melhores.

Conclusões

Embora os resultados para a amostra FS1 e VS+FS1 tenham sido animadores, os resultados para as amostras FS2 e VS+FS2 indicam que mesmo a reciclagem não foi capaz de melhorar um material suficientemente degradado ao ponto de que ele pudesse ser reutilizado. Assim, é importante ressaltar que análises para verificar o quão degradado o material está (como as citadas neste texto e outras, como a viscosidade inerente corrigida (CIV)) devem ser efetuadas antes da consideração de um possível processo de reciclo.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo financiamento da bolsa deste projeto.

Referências

- [1] A. Leicht, J. Gatz-Schrupp, and H. Masuda, "Discovery of Nylon 11 ingestion by mealworm (*Tenebrio molitor*) larvae and detection of monomer-degrading bacteria in gut microbiota," *AIMS Microbiol.*, vol. **8**, no. 4, pp. 612–623, 2022, doi: 10.3934/microbiol.2022039.
- [2] Q. Zhang, Z. Mo, H. Zhang, S. Liu, and S. Z. D. Cheng, "Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing," *Polymer (Guildf.)*, vol. **42**, no. 13, pp. 5543–5547, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00050-7.
- [3] I. M. Ward and J. Sweeney, *Mechanical properties of solid and liquid polymers*, vol. **1**, no. 6. Wiley, 2013. doi: 10.1016/0025-5416(67)90014-6.
- [4] X. F. Wei, K. J. Kallio, S. Bruder, M. Bellander, and M. S. Hedenqvist, "Plasticizer loss in a complex system (polyamide 12): Kinetics, prediction and its effects on mechanical properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. **169**, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108985.
- [5] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, "Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation," *Polymer (Guildf.)*, vol. **82**, pp. 49–56, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2015.11.025.

Preparação e caracterização de membranas eletrofiadas de PVDF/ORMOSIL para remoção de Cr (VI) em meio aquoso

Nathalia O. A. dos Anjos^{1*}, Ruan Henriques², Jessica Pereira², Julia Gracielle Gomes², Bluma Guenther Soares¹, Luiz Carlos Bertolino³

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

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE-UFRJ).

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (IMA-LMPCC).

³Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon 900, 21941-908, Rio de Janeiro - RJ

Resumo

A preparação de uma membrana polimérica de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com incorporação de sílica modificada organicamente com cloro imidazólio (ORMOSIL) a partir da técnica de eletrofição apresenta um adsorvente com boa estabilidade estrutural e capacidade de adsorção de Cr (VI) em solução aquosa. A caracterização do material desenvolvido foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica por termogravimetria (TGA) e a avaliação dos testes adsorptivos foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). O material funcionalizado apresentou um aumento de 50% na capacidade de adsorção máxima (90 mg/g) comparando com a membrana de PVDF puro, e demonstra boa aplicabilidade para reutilização e recuperação no processo.

Palavras-chave: Membranas Poliméricas, Eletrofição, Funcionalização, Adsorção, Íons Metálicos.

Introdução

O processo de adsorção é considerado um método econômico e eficiente para tratamento de efluentes contaminados. Os compostos de cromo são amplamente usados em processos industriais e sua forma hexavalente é considerada a mais tóxica devido a alta mobilidade no meio ambiente [1,2].

A combinação de nanofibras de PVDF e ORMOSIL por eletrofição permite o desenvolvimento de uma membrana permeável altamente porosa e seletiva, com alta estabilidade mecânica e resistência térmica, tal como os grupos funcionais incorporados tem a capacidade de inativar íons metálicos [3,4].

Com isso, a proposta do uso desse material como adsorvente de elementos potencialmente tóxicos se destaca como uma abordagem relativamente nova e eficiente na remediação ambiental.

Materiais e métodos

O líquido iônico cloro imidazólio (IL-Cl) foi preparado com uma mistura de 1-metil imidazol e 3-cloropropiltrimetoxisilano, mantida em refluxo com atmosfera de N₂, 95 °C por 24h [2].

O ORMOSIL foi preparado a partir do gotejamento de TEOS em uma mistura de etanol, água destilada e NaOH. Posteriormente, foi adicionado 20% de IL-Cl solubilizado em etanol e mantido em agitação

mecânica. Por fim, foi lavado com etanol e centrifugado [2].

Para preparar a estrutura eletrofiada, os grânulos de PVDF e ORMOSIL foram dissolvidos em uma mistura de solventes, DMF e acetona (3:1). Essa mistura foi sonicada e deixada em agitação magnética a 70 °C para completa homogeneização. Em seguida, e a solução de PVDF (20% p/v) e sílica (1% p/v) foi colocada em uma seringa e as fibras de PVDF foram fiadas sob um campo elétrico de 30 kV com uma taxa de alimentação de 0,5 mL/h durante 4h [3].

Para os ensaios de adsorção foram adicionados 50mg do adsorvente em 15ml de solução de Cr (VI) [20 mg/L] pH ≈ 2, sob agitação constante de 150 rpm por 24h, em temperatura de 40°C. Por fim, o sobrenadante foi analisado para quantificar a concentração final dos íons Cr (VI) em solução.

Com isso, é possível calcular a capacidade máxima de adsorção (Q_e) do adsorvente, expressa pela equação (1).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{M} \quad (1)$$

onde: C_0 = Concentração inicial de efluente, C_f = Concentração final de efluente, V = Volume e M = Massa do adsorvente.

Resultados e discussão

As micrografias das membranas nanofibradas são ilustradas na Figura 1. A formação de nanofibras intercaladas aleatoriamente e sem defeitos distintos ou aglomerações de ORMOSIL, com uma distribuição de diâmetro uniforme, indica uma condição de processamento satisfatória e equilibrada entre a estrutura das nanofibras e o conteúdo de grupos orgânicos.

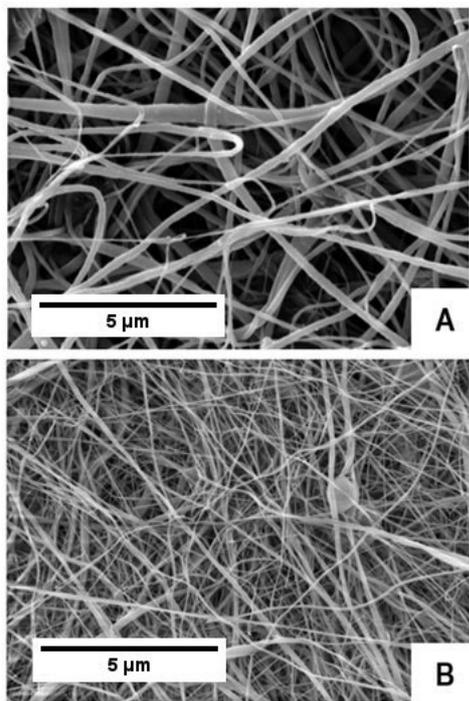


Figura 1 – Micrografias das membranas PVDF 20% (A) e PVDF 20%/ORMOSIL 1% (B).

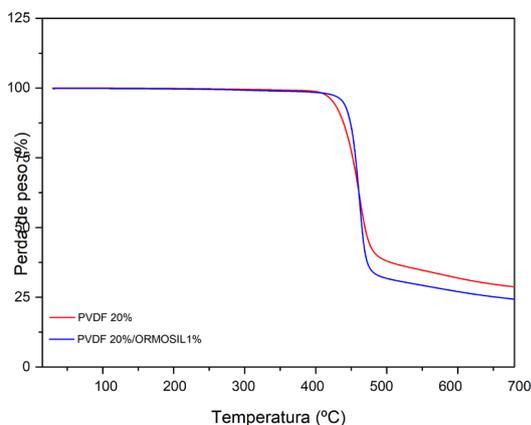


Figura 2 – TGA das membranas PVDF 20% e PVDF 20%/ORMOSIL 1%.

Conforme ilustrado na Figura 2, as nanofibras apresentaram excelente estabilidade térmica, com uma estrutura estável em ampla faixa de temperatura. Inclusive, a incorporação do ORMOSIL apresentou uma melhora na estabilidade térmica do material.

Os resultados dos testes de adsorção para as membranas de PVDF 20% e PVDF 20%/ORMOSIL 1% demonstraram um melhor desempenho adsortivo em cerca de 50% para a amostra com incorporação do ORMOSIL, apresentando, nesse estudo preliminar, uma capacidade máxima de adsorção de 90 mg/g.

Conclusões

O processamento das membranas nanofibradas eletrofiadas foi realizado com sucesso e a incorporação de sílica funcionalizada melhorou as suas características estruturais. Esses materiais apresentaram uma boa capacidade adsortiva, sendo necessário estudos futuros sobre o processo. O conhecimento sobre as propriedades das nanofibras funcionalizadas é muito significativo e útil, visando potencializar a aplicação industrial em processos de remoção de poluentes da água.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] G. Dognani et al., *Chem. Eng. J.*, **373**, 341 (2019).
- [2] S. Celine et al., *Mater. T. Proc.*, **47**, 1461 (2021).
- [3] A. P. A. Carvalho; B. G. Soares; S. Livi, *Euro. Pol. J.*, **83**, 311 (2016).
- [4] L. C. Lins et al., *J. of Biomed. Mater. Resear. Part B: Appl. Biomater.*, **105**, 2376 (2017).

Síntese “in situ” de nanopartículas de prata em fibras de PHBV

Maira Rievers Nogueira Alvares^{1,2*}, Vanessa de Moura Queiroz, Paula Mendes Jardim², Rossana Mara da Silva Moreira Thiré¹

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

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

²Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-599, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O presente trabalho versa sobre a síntese in situ de nanopartículas de prata em fibras de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) produzidas por fiação por sopro em solução (SBS), através da radiação UV. Diferentes tempos de exposição ao UV e diferentes concentrações de PHBV foram testadas a fim de avaliar a produção de nanopartículas de prata na fibra e a sua atividade antimicrobiana. Todas as mantas apresentaram nanopartículas de prata esféricas com boa distribuição tanto na superfície como no interior das fibras de PHBV, o tamanho médio foi de 3,58 nm em fibras de 5% de PHBV e de 8,04 nm em fibras de 8% de PHBV após irradiação UV de 10 min, menor tempo encontrado para síntese in-situ direta. Todas as fibras apresentaram atividade antimicrobiana contra *E. coli*, uma bactéria que pode provocar doenças, como infecções urinárias, diarreia, colite hemorrágica etc.

Palavras-chave: Síntese in-situ, nanopartícula de prata, irradiação UV, PHBV e SBS.

Introdução

Nanofibras poliméricas com nanopartículas de prata (AgNPs) tem recebido atenção significativa devido as propriedades antimicrobianas e seu potencial em uma ampla variedade de aplicação como em filtros de ar, tratamento de água, curativos, têxteis, embalagens [1].

A síntese de nanopartícula de prata por química verde através da fotoredução por meio da exposição à radiação ultravioleta (UV) é um método eficiente e sustentável. Além disso, a inserção de nanopartículas na matriz polimérica gera estabilidade das nanopartículas [2].

O PHBV é um poliéster biodegradável, biocompatível e hidrofóbico, que pode ser utilizado como matriz para a dispersão nas AgNPs. A técnica de SBS é uma técnica versátil para produção de mantas fibrosas e pode ser aplicada a uma ampla variedade de polímeros e permite incorporação de aditivos.

O principal objetivo deste trabalho foi realizar a síntese in situ de nanopartículas de prata em fibras de PHBV produzidas por SBS, como um método de síntese rápida e econômica, visando conferir às fibras propriedades antimicrobianas.

Materiais e métodos

Para a produção das soluções poliméricas, PHBV (Y1000P TianAn Biologic Materials Co.; Mw = 704.250 g/mol) foi solubilizado em clorofórmio (Sigma-Aldrich) sob agitação constante, a 60 °C,

durante 2 horas. Posteriormente, nitrato de prata (AgNO₃ - Vetec-143) solubilizado em dimetilformamida (DMF-Sigma-Aldrich) foi adicionado à solução polimérica, sob agitação até a completa homogeneização. As concentrações de PHBV utilizadas foram de 3% a 8% (m/v) e de AgNO₃ 3,5% (m/m). A porcentagem em peso do AgNO₃ foi calculada com base no peso do PHBV. A proporção dos solventes clorofórmio/DMF foi de 95/5. As mantas foram produzidas por SBS utilizando uma taxa de injeção de 7,5 ml.h⁻¹, distância do coletor estático de 40 cm e uma agulha de 0,64 mm de diâmetro. Após a produção, as mantas foram expostas à câmera UV por 10, 30 e 90 min para produção das nanopartículas. As mantas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com as amostras recobertas por carbono, por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e por Espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS). O diâmetro médio das fibras e das nanopartículas de prata foram avaliados utilizando o software ImageJ. A atividade antimicrobiana das mantas com nanopartículas de prata foi testada contra as cepas gram-positiva (*Staphylococcus aureus* (ATCC 6538)) e gram-negativa (*Escherichia coli* (ATCC 8739)).

Resultados e discussão

Foram feitas mantas fibrosas em concentração de 3% m/v de PHBV com 3,5% m/m de AgNO₃ e exposição ao UV em diferentes tempos (10 min, 60 min e 90 min), a fim de investigar sua morfologia e presença de prata na fibra. Foi possível identificar a

presença das AgNPs em todos os tempos, o que foi confirmado com análises de EDS pontuais. As fibras apresentaram morfologia contínua, porém com muitos defeitos. Visando otimizar a produção de fibras com nanopartículas de prata, foram produzidas amostras com diferentes concentrações de PHBV (4% - 8%) com adição de prata (3,5% m/m de AgNO_3), em um tempo menor para todas as amostras (10 min). Na análise morfológica (Figura 1), observou-se uma diminuição nos defeitos à medida que a concentração de PHBV aumentou. Isso pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da solução a ser fiada [3] com o aumento da concentração de PHBV. A partir da concentração de 6% m/v de PHBV com Ag as amostras exibiram fibras contínuas, livres de defeitos. Além disso, a quantidade de regiões mais claras, que correspondem às AgNPs, também aumentou com o aumento da concentração de PHBV. As regiões mais claras correspondem aos aglomerados de nanopartículas de prata. Não houve variação significativa no diâmetro das fibras, o diâmetro médio das fibras de PHBV 4-8 % m/v e AgNO_3 3,5% m/m foi de $1,35 \pm 0,54 \mu\text{m}$, $1,25 \pm 0,78 \mu\text{m}$, $1,11 \pm 0,55 \mu\text{m}$, $1,53 \pm 0,64 \mu\text{m}$ e $1,57 \pm 0,67 \mu\text{m}$, respectivamente.

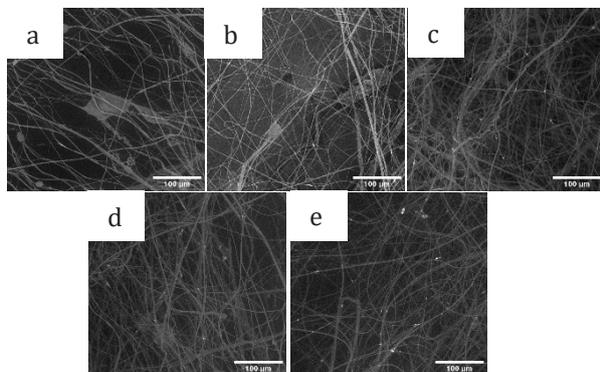


Figura 1: a-e fibras de PHBV com nanopartículas de prata variando a concentração de PHBV de 4-8% e expostas ao UV por 10 min.

A análise UV-Vis confirmou a formação de AgNPs por redução com luz UV. As fibras das amostras de PHBV 5% e PHBV 6% contendo AgNPs apresentaram o pico para prata centrado em 438 nm, indicando nanopartículas de prata com tamanho nanométrico e forma esférica. Enquanto as fibras de PHBV 8% com AgNPs mostraram quatro bandas, o que pode indicar a formação de AgNPs com diferentes tamanhos. Análise de TEM mostrou uma distribuição uniforme das nanopartículas por toda a área da amostra. Na amostra de PHBV 5%, o

tamanho médio das nanopartículas de prata é de $3,58 \pm 2,7 \text{ nm}$, enquanto, a amostra de PHBV 8% apresentou uma maior dispersão de tamanho de AgNPs, com tamanho médio de $8,04 \pm 6,7 \text{ nm}$.

As mantas de PHBV com AgNP apresentaram inibição de crescimento bacteriano para a cepa de *E.coli* em todas as concentrações testadas. O controle positivo e a manta de PHBV sem AgNPs apresentaram uma cultura bacteriana incontável, enquanto as mantas de 5% de PHBV com AgNPs apresentaram aproximadamente 1000 colônias, e as mantas com 6% e 8% de PHBV com AgNPs apresentaram cerca de 5 mil colônias. Foi realizado um teste utilizando a bactéria *S. aureus*, e todas as concentrações testadas apresentaram uma cultura bacteriana incontável, indicando a ausência de atividade antimicrobiana nessas concentrações. Isso pode ser atribuído ao fato das bactérias Gram-positivas, como o *S. aureus*, apresentarem uma parede celular mais espessa em comparação com as bactérias Gram-negativas [4].

Conclusões

A síntese in-situ por radiação UV mostrou ser uma técnica eficaz para produção de nanopartícula de prata em fibras de PHBV produzidas por fiação por sopro em solução, sendo viável tecnicamente para aplicação em larga escala, de forma rápida e econômica. Foi possível obter nanopartículas de prata esféricas com boa distribuição tanto na superfície como no interior das fibras de PHBV. O tamanho médio foi de 3,58 nm em fibras de 5% de PHBV e de 8,04 nm em fibras de 8% de PHBV após irradiação UV de 10 min, menor tempo encontrado para síntese in-situ direta. A atividade antibacteriana das fibras de PHBV com AgNPs contra *E.coli*, aumentou com a diminuição da concentração de PHBV e consequentemente de AgNO_3 inicial utilizada.

Agradecimentos

À Capes pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] O. Pryshchepa et al., Adv. Colloid Interface Sci., **284**, 102246 (2020).
- [2] S. Lin et al., Int. J. Nanomed., **9**, 3937 (2014).
- [3] F. T. G. Dias et al., J. Polym. Res., **27**, 205 (2020).
- [4] P. Dallas et al., Adv. Colloid Interface Sci., **166**, 119 (2011).

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental

Modelagem e simulação em tempo real de prensa de rolos na indústria

Túlio Moreira Campos^{1*}, Horacio Andrés Petit¹, Ricardo Olympio de Freitas², Luís Marcelo Tavares¹

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

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

²*Complexo de Tubarão da Vale S.A., Av. Dante Michelini, 29090-860, Vitória, ES*

Resumo

Aplicação da prensa de rolos na indústria mineral atingiu grande maturidade como equipamento de cominuição de boa eficiência energética nas últimas décadas. A modelagem matemática fenomenológica do equipamento vem sendo aplicada com sucesso na indústria na sua otimização, embora limitações ainda existam em como capturar variabilidades operacionais em tempo real e garantir um ótimo desempenho do processo. O trabalho, com base em avanços recentes na modelagem matemática do equipamento desenvolvida pelos autores, propõe um modelo online da prensa de rolos acoplado com informações em tempo real. A aplicação do modelo à prensagem de concentrados de minério de ferro em escala industrial demonstrou habilidade em capturar variabilidades do processo em tempo real e propor novos cenários operacionais para melhoria de desempenho.

Palavras-chave: Prensa de rolos, Modelo online, Minério de ferro, Simulação.

Introdução

Aplicações da prensa de rolos na indústria mineral demonstram uma alta versatilidade, com o equipamento sendo usualmente aplicado em etapas de cominuição grossa [1] e na prensagem de concentrados finos de minério de ferro [2]. Modelos matemáticos fenomenológicos descrevendo o equipamento têm sido propostos desde meados de 1990 [3], tendo apresentados recentes avanços na aplicação de tal abordagem na prensagem de minério de ferro [4;5]. Embora tais modelos tenham atingido um alto nível de maturidade, sua aplicação ainda se restringe a processos em estado estacionário e sob condições controladas, o que dificulta seu uso para otimizar processos considerando variabilidades operacionais em tempo real.

O presente trabalho propõe um modelo matemático fenomenológico online da prensa de rolos acoplado com informações em tempo real. Esse desenvolvimento tira proveito de avanços recentes da modelagem matemática do equipamento proposta pelos autores [4;5] e aplica a nova abordagem à prensagem industrial de concentrados de minério de ferro.

Desenvolvimento do modelo

O modelo matemático utilizado no presente trabalho tem sua estrutura baseada no modelo de Torres e Casali [3], mas com uma série de modificações propostas pelos autores [4;5]. Trabalhos recentes dos autores [5] destacam a

versatilidade do modelo e uma validação do modelo em escala industrial para prensagem de concentrados de minério de ferro. Para aplicação online, utiliza-se uma abordagem pseudo-dinâmica e propõe-se um método de estimação de parâmetros para garantir uma boa descrição do processo quando o equipamento opera desgastado.

Materiais e métodos

Como estudo de caso foi selecionada uma prensa de rolos industrial operando em uma das usinas de pelotização da Vale S.A. O equipamento é conectado a um sistema supervisorio que permitiu coletar, em uma frequência de 5 min e ao longo de 24 meses de operação, informações sobre variáveis operacionais e de desempenho. Amostras de alimentação e produto do equipamento foram coletadas no mesmo período e em uma frequência de 4 horas para analisar o grau de redução de tamanhos via medição de área superficial específica (BSA). Considerando as diferentes frequências na coleta de informações, dados foram reconciliados a fim de garantir um conjunto único na aplicação do modelo.

O modelo matemático online foi implementado no software Matlab® (Versão 2022b) para simulações.

Resultados e discussão

O modelo pseudo-dinâmico aplicado a seguir foi previamente calibrado com base em testes realizados em estado estacionário, mas resultados são omitidos por brevidade. Assim, aplicação do

modelo online descrevendo o consumo de potência da prensa de rolos é ilustrada na Figura 1 com ótima aderência entre valores medidos e calculados.

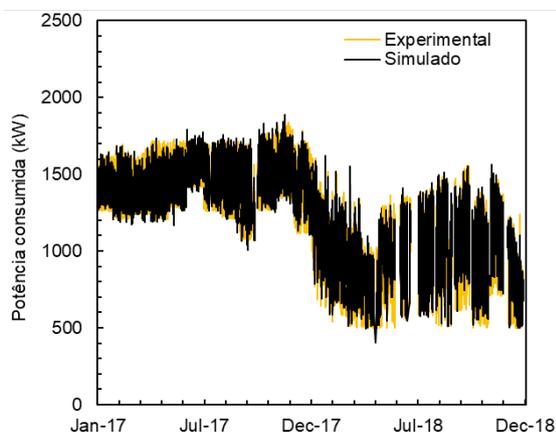


Figura 1 – Comparação entre valores medidos e calculados para a potência da prensa de rolos utilizando o modelo online. Dados apresentados a cada período de 5 min.

Boa aderência também é apresentada na Figura 2 quando comparados valores medidos e calculados para a capacidade da prensa de rolos.

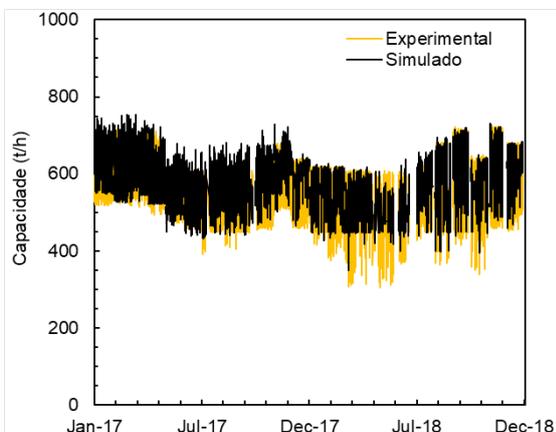


Figura 2 – Comparação entre valores medidos e calculados para a capacidade da prensa de rolos utilizando o modelo online. Dados apresentados a cada período de 5 min.

As Figuras 1 e 2 demonstram a habilidade do modelo online em capturar variabilidades do processo em tempo real e descrever com boa fidelidade ambas variáveis de desempenho analisadas. Merece destaque ainda a capacidade do modelo em prever o desempenho do equipamento quando operando em condições extremas de desgaste dos rolos.

Finalmente, os resultados da Figura 3 apresentam a boa previsão do modelo para o BSA do produto, destacando mais uma vez a habilidade do modelo em capturar variabilidades nas condições operacionais e desgaste do equipamento em tempo real, além de mudanças significativas no BSA da alimentação do equipamento.

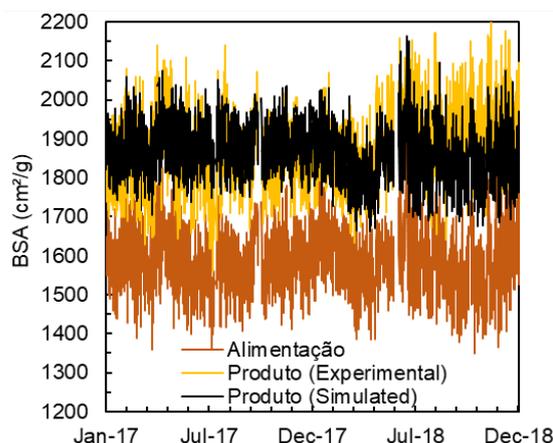


Figura 3 – Comparação entre valores medidos e calculados para o BSA do produto da prensa de rolos utilizando o modelo online. Dados apresentados a cada período de 5 min.

Conclusões

A aplicação do modelo online acoplado com informações em tempo real foi demonstrada para a prensagem industrial de concentrados de minério de ferro. O modelo demonstrou habilidade em capturar variações nas condições operacionais, desgaste do equipamento e BSA da alimentação e prever com boa aderência a capacidade, potência consumida e BSA do produto.

Agradecimentos

À Vale S.A e ao CNPq.

Referências

- [1] H. Michaelis, in *World Gold Conf.*, Gauteng (2009), p. 7–15.
- [2] F. P. Van Der Meer, in *AusIMM Conf. Iron Ore Resour. Reserv. Estim.*, Perth (1997), p. 1–15.
- [3] Torres and Casali, *Miner. Eng.*, **22**, 1137-1146 (2009).
- [4] T. M. Campos et al., *Miner. Eng.*, **140**, 105875 (2019).
- [5] T. M. Campos et al., *Pow. Tech.*, **383**, 244-255 (2021).

Efeito de aditivos nas propriedades físicas e químicas dos depósitos de cobalto obtidos por eletrorrecuperação

Danielle Costal de Castro^{1*}, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro¹, Achilles Junqueira Bourdot Dutra¹

**danielle.costal@coppe.ufrj.br*, bolsista nível doutorado do CAPES

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

Resumo

O cobalto (Co) é um elemento com propriedades físicas e químicas bem definidas e a produção de depósitos industrialmente aceitáveis associado a baixos custos operacionais é um dos desafios que as indústrias eletrometalúrgicas enfrentam há anos. As mudanças nas propriedades físicas e químicas dos depósitos de Co, causadas pela adição de lauril sulfato de sódio (LSS) e ácido bórico em uma solução de sulfato foram investigadas a fim de otimizar a eletrorrecuperação. Os resultados de eficiência de corrente (EC) e consumo energético específico (CE) indicaram que 0,05 g L⁻¹ de LSS levou a uma maior EC e menor CE. Com a análise microscópica e elemental identificou-se, respectivamente, surgimento de trincas e oxigênio com adição de LSS e ácido bórico. A introdução dos aditivos levou à formação de depósitos com tamanhos de cristalitos maiores e de baixa dureza.

Palavras-chave: eletrorrecuperação, cobalto, aditivos, trincas.

Introdução

Apesar do elevado custo energético para produzir cobalto metálico, a sua obtenção é essencial para produção de materiais de alto desempenho utilizados, sobretudo, em indústrias aeroespaciais e automobilísticas, devido à resistência do Co à corrosão e a elevadas temperaturas[1].

O efeito de certos aditivos na eletrorrecuperação do Co vem sendo estudado por alguns pesquisadores no que tange às mudanças causadas na morfologia, na eficiência de corrente (EC) e no consumo energético específico (CE) [1,2]. Para os aditivos LSS e ácido bórico, há poucas evidências de artigos que reportam sobre as influências nas propriedades físicas e químicas dos depósitos. Frente à isso, um estudo sistemático dos efeitos da adição de LSS e ácido bórico em uma solução eletrolítica de sulfato de cobalto foi realizado com o intuito de observar, além dos resultados de EC e CE, as mudanças na morfologia, microdureza e tamanho de cristalito dos depósitos de cobalto obtidos por eletrorrecuperação.

Materiais e métodos

De acordo com estudos realizados por Passos et al. (2022) [2], os testes de eletrorrecuperação, sob influência de LSS e ácido bórico, foram conduzidos em soluções de CoSO₄.7H₂O em um volume de 100 mL, a temperatura de 60°C, pH igual a 4, concentração de Co de 60 g.L⁻¹ e densidade de corrente de 200 A.m⁻². Os eletrodos utilizados foram o anodo de titânio revestido com dióxido de rutênio (Ti/RuO₂) e o catodo aço inoxidável AISI 304. Para

cada solução, foi avaliado o efeito da concentração dos aditivos, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração dos aditivos na solução de eletrorrecuperação do cobalto (g L⁻¹)

Nível	Mínimo	Máximo	Ponto Central
H ₃ BO ₃	10	50	30
LSS	0,02	0,1	0,05

Os resultados de EC e CE foram obtidos, respectivamente, a partir da razão entre a massa do depósito e a massa teórica pela lei de Faraday e da relação entre a corrente aplicada, o tempo de eletrólise, a diferença de potencial anodo-catodo, a massa do depósito e a EC. A morfologia e aspecto do depósito foram analisados a partir da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e do Microscópio AvanScope, respectivamente. O tamanho do cristalito foi obtido pela Difractometria de raios-X (DRX), seguido do refinamento com a função SPVII e cálculo do tamanho do cristalito a partir da equação (Eq. 1)

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde: D = tamanho do cristalito; λ = Comprimento de onda incidente; k = Constante dependente da forma dos cristalitos; β = Largura a meia altura do pico no Ângulo θ de Bragg.

A microdureza é obtida através do tamanho da impressão resultante de um penetrador Vickers e calculada através da Equação 2.

$$HV = \frac{1,854 P}{d^2} \quad (2)$$

onde: HV = microdureza; P = peso em gF; d = média das diagonais da impressão.

Resultados e discussão

Os resultados de EC e CE indicaram que a concentração de LSS em até $0,05 \text{ g L}^{-1}$ levou ao aumento do valor de EC para 95,5%, ao passo que CE diminuiu para $1,80 \text{ kWh kg}^{-1}$, em relação aos depósitos obtidos pela solução pura (EC= 90%; CE= 2 kWh kg^{-1}). Já a introdução de ácido bórico levou à redução da EC e ao aumento do CE para, respectivamente, 87% e $2,08 \text{ kWh kg}^{-1}$. Segundo Tripathy et al. (2001) [3], a introdução de 40 g L^{-1} de ácido bórico diminuiu a eficiência de corrente.

A Figura 1 apresenta os depósitos de Co obtidos a partir dos testes de eletrorrecuperação. É possível observar que há uma redução do número de pits com a introdução de $0,05 \text{ g L}^{-1}$ de LSS. Em contrapartida, a introdução de ácido bórico reduziu o tamanho dos pits.

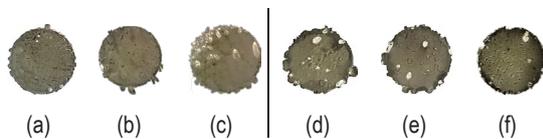


Figura 1 – Macrografias dos depósitos de cobalto sob a influência da concentração de LSS e ácido bórico. *Condições de eletrorrecuperação: (a)0,02; (b)0,05 e (c)0,1 g L^{-1} de LSS/(d)10; (e)30 e (f)50 g L^{-1} de ácido bórico. (área dos depósitos: $0,386 \text{ cm}^2$).

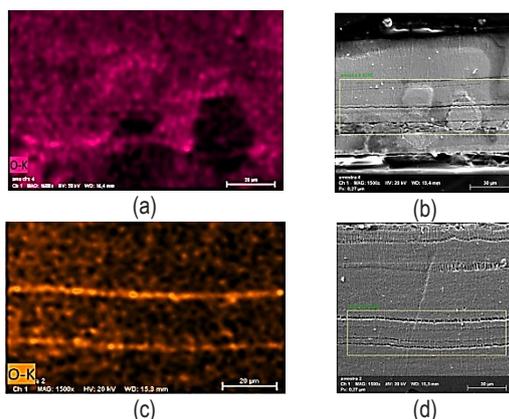


Figura 2 – Imagens de MEV e EDS dos depósitos de Co sob influência de aditivos.*Concentração máxima de aditivos: (a)ácido bórico MEV e (b) EDS; (c) LSS MEV e (d) EDS. Magnitude das imagens de MEV 2000x.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 2 b e d indicaram a presença de trincas nos depósitos com

a na presença de aditivos. Para o ácido bórico há uma alternância entre estruturas colunares e não definidas ao longo da secção transversal dos depósitos. Em todas as condições de concentração dos aditivos ocorreu um refinamento dos depósitos, se comparada a condição pura. De acordo com Castro et al. (2023) [1] e Juma et al. (2021) [4], altas concentrações de ácido bórico levaram a espaços vazios na morfologia dos depósitos, o que foi atribuído à redissolução de hidróxidos.

Nas Figuras 2a e 2c detectou-se a presença de oxigênio próximo ao local das trincas, o que pode ser atribuído à presença de hidróxido de cobalto formado durante a eletrodeposição. Estudos Matsushima et al. (2006)[5] reportaram que a adsorção de hidróxido de cobalto coloidal pode causar tensões residuais nos depósitos, as quais podem ser responsáveis pela formação de trincas.

Em relação ao de tamanho de cristalito e microdureza sob efeito dos aditivos na eletrorrecuperação, o LSS e o ácido bórico aumentaram o tamanho dos cristalitos para, aproximadamente, 30 nm (ambos) e diminuíram os valores de microdureza para 350 HV e 300 HV, respectivamente.

Conclusões

O efeito da adição de LSS causou um aumento da EC e redução do CE. Já a adição do ácido bórico diminuiu a EC e aumentou CE. A análise macroscópica indicou um aspecto uniforme para LSS no ponto central. As imagens de MEV e EDS, apontaram a existência de trincas com acúmulo de oxigênio na presença de LSS e ácido bórico. Ademais, uma redução significativa da microdureza e um aumento do tamanho do cristalito para ambos aditivos foi observado.

Agradecimentos

Agradeço à Capes, ao CNPq e ao Instituto Tecnológico da Vale (ITV).

Referências

- [1] D. C. de Castro et al., *JBCS*, **00**, 1 (2023).
- [2] F. A. M. Passos et al., *Min. Process. and Ext. Met. Rev.*, **00**, 1 (2022).
- [3] B. C. Tripathy et al., *Metall. Mat. Trans. B*, **32**, 395 (2001).
- [4] J. A. Juma et al., *Arab. J. Chem.*, **14**, 103036 (2021).
- [5] J. T. Matsushima, *Electrochim. Act.*, **51**, 1960 (2006).

Eletrorrecação do cobalto: Efeito do manganês na eficiência de corrente, consumo energético específico e microdureza dos depósitos

Caio Alves da Silva^{1*}, Danielle Costal de Castro¹, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro¹

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

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

Resumo

O cobalto possui características que o tornam altamente adequados para a produção de baterias, ligas e superligas, catalisadores, entre outros. A produção de materiais de cobalto em sua forma metálica é interessante, principalmente, para as indústrias automotivas e aeroespaciais, já que é um metal com propriedades bem definidas, resistente à corrosão e a altas temperaturas. Além disso, o cobalto é um recurso limitado e valioso, o que torna importante explorar maneiras de maximizar sua utilização. Dessa forma, avaliou-se a eletrorrecação do cobalto por meio do uso de diferentes concentrações de íons manganês em soluções de sulfato de cobalto, a fim de identificar os efeitos nas respostas de eficiência de corrente, consumo energético específico e microdureza dos depósitos.

Palavras-chave: cobalto, eletrorrecação, eficiência de corrente, consumo energético específico, microdureza

Introdução

A eletrorrecação é uma das etapas da eletrometalurgia que consiste na obtenção de metais em seu mais alto nível de pureza, porém é um processo caro, pois demanda alta energia. Dessa forma, a eficiência de corrente (EC) e o consumo energético específico (CES) são parâmetros cruciais no processo de eletrorrecação, visto que o aumento da EC e a redução do CES diminuem os gastos desse processo, tornando-o mais viável para as indústrias.

A EC é uma medida da quantidade de corrente elétrica que é convertida em deposição eletroquímica durante um processo de eletrorrecação. Em relação à obtenção de depósitos de cobalto por eletrorrecação, a eficiência de corrente pode estar relacionada ao aspecto dos depósitos obtidos. [1]

Em geral, um processo de eletrorrecação de cobalto com alta EC resultará em depósitos de cobalto mais uniformes e homogêneos. Isso ocorre porque há uma redução da produção de pits nos depósitos de cobalto devido à diminuição do efeito das bolhas de hidrogênio, principal interferente do processo de eletrorrecação do cobalto. [2]

Além disso, o teste de microdureza Vickers, técnica amplamente utilizada para avaliar a dureza superficial de materiais, foi utilizado para fornecer informações valiosas sobre as propriedades mecânicas dos depósitos obtidos, tornando-se, então, uma ótima ferramenta para avaliar a qualidade do revestimento e sua adequação para diferentes aplicações. Dessa forma, avaliou-se como

os íons manganês influenciam a eletrorrecação do cobalto, com base na eficiência de corrente, consumo energético específico e microdureza dos depósitos.

Materiais e métodos

Soluções eletrolíticas de Co foram preparadas a partir de 100 mL de uma solução de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Co, a 60°C e pH 4. Em seguida, íons Mn^{2+} (MnSO_4) foram adicionados às soluções, em diferentes concentrações: 10, 60 e 120 ppm. O anodo TiRuO_2 foi utilizado como contraeletrodo e o aço inoxidável, AISI 304, como eletrodo de trabalho. Os testes de eletrorrecação foram realizados a $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ e com duração de 6 h. A eficiência de corrente e o consumo energético específico foram calculados de acordo com a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente. Já para o cálculo da microdureza (HV) utilizou-se a Equação 3.

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

$$CES = \frac{i \cdot t \cdot V}{EC} \quad (2)$$

Em que: i = corrente, t = tempo, V = voltagem

$$HV = \frac{1,854 \cdot F}{d^2} \quad (3)$$

Em que: F = carga aplicada e d = diagonal da marcação feita pelo penetrador.

As equações acima foram utilizadas como base, para melhor compreender a influência dos íons Mn^{2+} nas características, tanto morfológicas quanto mecânicas, dos depósitos obtidos. Vale ressaltar,

que a microdureza Vickers foi aplicada, utilizando um penetrador de diamante com formato de pirâmide que possibilita medir a dureza de materiais mais duros até os menos duros. Além disso, a técnica é ideal para corpos de provas finos, pequenos e irregulares.[3]

Resultados e discussão

Com base nos depósitos obtidos no processo de eletrorecuperação, compilou-se na Tabela 1 os resultados calculados de EC, CES e microdureza Vickers.

Tabela 1 – Resultados da eficiência de corrente, consumo energético específico e microdureza dos depósitos de cobalto obtidos por eletrorecuperação.

Amostra	Concentração Mn ²⁺ (ppm)	EC (%)	CES (KWh/Kg)	HV
I	—	92,12	1,975	400
II	10	85,77	2,121	336
III	60	84,23	2,052	338
IV	120	80,77	2,140	337

A partir dos resultados, foi possível observar, uma diminuição considerável da EC com o aumento da concentração de íons Mn²⁺, indicando que a taxa de redução dos íons Co²⁺ foi influenciada negativamente. De acordo com a literatura, a redução da EC foi observada para a eletrorecuperação do zinco na presença de íons Mn²⁺ [4].

Além disso, a formação das bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo fez com que a região disponível para a deposição do cobalto se tornasse não homogênea. Na tabela 1, são apresentadas as diferenças entre os depósitos obtidos pela ausência da impureza (Fig. 1 A) e os depósitos gerados a partir da adição de íons Mn²⁺ (Fig. 1 B). É possível verificar a adição dos íons Mn²⁺ favorece a formação de pits nos depósitos.

Quanto à microdureza, foi possível notar que os depósitos contendo íons Mn²⁺ apresentaram valores de microdureza menores do que os gerados pela condição sem adição de impureza. Isso mostra que, para uma mesma condição de carga e taxa aplicadas no penetrador, as diagonais das marcações dos depósitos contendo os íons Mn²⁺

apresentaram tamanho das impressões maiores devido à maior deformação plástica do material.



Figura 1 – Imagens dos depósitos obtidos por eletrorecuperação. Depósito sem Mn²⁺ na solução (A), depósito com Mn²⁺ (B).

Conclusões

A introdução dos íons Mn²⁺ no processo de eletrorecuperação do cobalto acarretou um aumento dos custos operacionais, pois a EC diminuiu consideravelmente, além do aumento CES. Caso o objetivo da indústria seja produzir um material com menor dureza, porém com maior ductilidade, a presença da impureza pode ser uma alternativa, todavia será necessário avaliar todas as variáveis e o quanto os resultados de EC e CES irão impactar o desenvolvimento do projeto.

Agradecimentos

Agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Instituto Tecnológico da Vale (ITV) e à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Referências

- [1] Lu et al., *Cobalt electrowinning - a systematic investigation for high quality electrolytic cobalt*, *Hidrometallurgy* v. 178, Junho (2018), p. 19 - 29
- [2] Subagja et al., *Effect of technological parameters on the electrowinning of cobalt from cobalt(II)chloride solution*, *International Journal of Electrochemical science*, (2022)
- [3] Garcia, Amauri, *Ensaio dos Materiais*, 2 ed., Rio de Janeiro, LTC (2012)
- [4] W. Zhang et al., *Manganese control in zinc and copper electrolytes*, *Hidrometallurgy*, v. 89, December (2007), p. 178 - 188

Extração de potássio de fonte mineral alternativa visando ao uso como fertilizante

Yuri Ferreira Guimarães^{1*}, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro¹, Achilles Junqueira Bourbot Dutra¹

*yfguima@gmail.com, bolsista de mestrado da CNPq

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

Resumo

Os solos brasileiros têm carência de potássio, um dos elementos fundamentais para cultivo de plantas. O Brasil importa cerca de 95% de todo o potássio utilizado como fertilizante. Como as fontes de silvinita, minério de onde o potássio geralmente é extraído, são limitadas no Brasil, a busca por técnicas para extrair o K de fontes alternativas tem se tornado importante. O minério verdete, uma rocha feldspática com 5,84% de K, foi a matéria-prima utilizada. O material foi cominuído, quarteado, sulfatado com H₂SO₄, submetido a tratamento térmico, lixiviação aquosa e caracterização. O objetivo do presente trabalho foi a obtenção do potássio na forma solúvel para uso como fertilizante. Nos primeiros testes, 21% do K foi extraído, o que foi atribuído à formação de outros compostos menos solúveis que o sulfato de potássio.

Palavras-chave: potássio, fertilizante, verdete, extração.

Introdução

O potássio, assim como fósforo e nitrogênio, faz parte do conjunto dos três principais elementos utilizados como fertilizantes conhecidos como NPK. O Brasil é o segundo país que mais consome fertilizantes potássicos do mundo, entretanto, sua produção interna é muito baixa, precisando importar cerca de 95% desses insumos [1].

O potássio, como fertilizante, pode ser comercializado nas formas de cloreto, sulfato ou nitrato, cada uma dessas formas indicada para certos tipos de cultura. O KCl é o mais utilizado, geralmente, extraído da silvinita onde é facilmente separado da halita (NaCl) [2]. Alguns países carecem de fontes naturais de silvinita, como Brasil, Índia e China, o que torna a busca por fontes alternativas de potássio importante [3,4].

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de sulfato de potássio a partir de uma rocha feldspática, denominada verdete, que contém 5,84% de K através de técnicas hidropirometalúrgicas.

Materiais e métodos

Por análise química (ICP-OES, AAS e FRX) foi determinado que o material inicial, verdete, tem em sua composição Si(28,9%), Al(8,1%), K(5,8%), Fe(4,4%), além de O e H, e outros elementos com menos de 1% em massa. Através de análises do difratograma de DRX e do método Rietveld, observou-se 29,3% de quartzo, 23,0% de ortoclásio, 22,4% de muscovita, 18,7% de glauconita, 4,4% de clorita e 2,2% de albita.

Para remoção do potássio da estrutura cristalina do ortoclásio e da muscovita é necessário decompor ou desestabilizar a estrutura ou realizar uma troca iônica com Ca ou Na. No presente trabalho objetivou-se a sulfatação seletiva do K em alta temperatura, para que seja formado K₂SO₄, e este possa ser lixiviado em água, dada sua alta solubilidade em meio aquoso.

O material, já moído (<106µm), foi quarteado em amostra de 50g, seco em estufa, misturado com 5ml de H₂SO₄ puro, levado a um forno onde passou por tratamento térmico (250°C/60min-750°C/20min), em seguida lixiviado em água destilada com volume total de 200ml a 60°C com agitação por 30 min e filtrado. A parcela retida na filtração foi seca e submetida à análise química e DRX. Para o liquor da filtração, foi feita análise química por espectroscopia de chama. A extração foi calculada pela Equação 1.

$$Ext = 100 \cdot \frac{M_{sol}}{M_{sol} + M_{filt}} \quad (1)$$

onde: M_{sol} = massa solubilizada na lixiviação e M_{filt} = massa retida na filtração.

Resultados e discussão

Com o software HSC Chemistry ver: 8.2.0 [7], que utiliza a energia de Gibbs das reações para apresentar os compostos mais prováveis a surgir em condições de equilíbrio e de total liberação dos elementos, foi possível criar o diagrama visto na Figura 1. Com esse diagrama observou-se que, a partir de ~750°C, os sulfatos formados pela mistura com H₂SO₄ deixam de ser estáveis, entretanto os

sulfatos formados por K, Mg e ferro II permanecem estáveis.

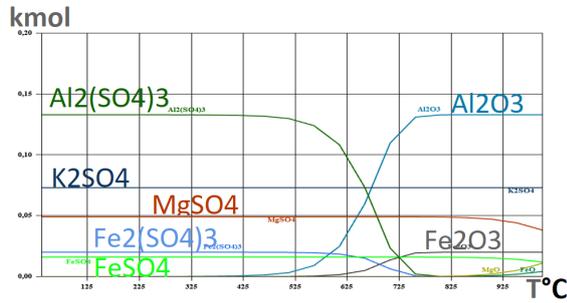


Figura 1 – Temperatura (°C) x Quantidade no equilíbrio (kmol). Diagrama obtido no programa HSC Chemistry.

O resultado das análises químicas está apresentado na Tabela 1. Observa-se que a extração de manganês e cálcio foi elevada. Isso provavelmente ocorreu porque esses elementos estão associados a fases minerais que perdem estabilidade com o aumento da temperatura ou em meio ácido. Essa condição permite a formação de sulfatos altamente solúveis a partir desses elementos.

Tabela 1 – Massa em gramas dos respectivos elementos no (A) Verdete, (B) Liquor da lixiviação e (C) retido na lixiviação. (D) % de extração dos elementos por lixiviação.

Ciclo	(A)	(B)	(C)	(D)
Si	14,099	0,003	14,689	0,0
Al	3,989	0,442	3,370	11,6
K	2,843	0,598	2,196	21,4
Fe	2,156	0,292	1,411	17,2
Mg	0,451	0,328	0,216	60,3
Ti	0,201	0,000	0,223	0,1
Na	0,053	0,004	0,000	87,8
P	0,0026	0,006	0,016	26,3
Mn	0,021	0,025	0,004	86,6
Ca	0,014	0,014	0,000	95,6
Cr	0,008	0,001	0,007	12,2

Entre todos os elementos presentes, o potássio é o elemento com maior afinidade aos íons sulfatos, entretanto, os átomos de potássio estão presentes na muscovita e ortoclásio com fortes ligações na rede cristalina, o que dificulta sua extração (apenas

21,4%). Os outros elementos no material também competem nas reações de formação de sulfatos.

Segundo a literatura [5,6], outros compostos com solubilidades menores que o K₂SO₄ também podem ser formados nas reações entre feldspatos e micas com íons sulfatos, como o K₂S₂O₈. Dessa forma a lixiviação necessitaria de uma menor razão sólido/líquido e de outras etapas de lavagem adicionais para garantir a dissolução completa do potássio.

Conclusões

Com a metodologia usada, a extração de K foi de 21,4%. A formação de compostos potássicos solúveis é necessária para a extração desse elemento por meio de lixiviação aquosa. Elementos como Mn, Ca, Mg, e Fe, também foram extraídos devido a sua alta afinidade com o H₂SO₄.

Os próximos passos do estudo visam a caracterizar os compostos formados durante a sulfatação para melhor entendimento das reações envolvidas. Além disso, estudar a possibilidade de usar algum aditivo que desestabilize a estrutura cristalina da muscovita e e do ortoclásio para melhorar a extração do potássio.

Agradecimentos

Agradeço à FINEP e ao CNPq pelo apoio financeira à pesquisa.

Referências

- [1] Boletins informativos GlobalFert (2020). <https://globalfert.com.br/boletins>. (Acessado: 25 mai. 2023).
- [2] A. B. Luz. e F. A. F. Lins, in Rochas & minerais Industriais: usos e especificações, 2 ed., CETEM/MCT, Rio de Janeiro (2008), p. 175–203.
- [3] Y. F. Zhang et al., Ultrasound-assisted leaching of potassium from phosphorous-potassium associated ore, *Hidrometalurgy*. **166**, 237 (2016).
- [4] M. Kumanan et al., Extraction of potash from k-feldspar mineral by acid and molten salt leaching processes, *IASET: IJMMCE*. **7**, 1 (2016).
- [5] J. X. Chao et al., Research on the thermal decomposition process of K-feldspar-CaSO₄-CaO system, *AMR*. **734**, 916 (2013).
- [6] E. Aitta et al., Thermal treatment of phlogopite and muscovite with calcium and magnesium compounds, *SCI: JCTB*. **36**, 169 (1986).
- [7] HSC: HSC Chemistry. Versão 8.2.0. Outotec, 1974-2015. Disponível em: <<https://www.hsc-chemistry.com>>. Acesso em: 09 de maio de 2023.

Simulação dinâmica de circuitos de cominuição utilizando o software Dyssol

Rodrigo de Almeida Prates^{1*}, Rodrigo Magalhães de Carvalho¹

**rodrigoprates@poli.ufrj.br, bolsista de IC da Fundação Coppetec*

¹*Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

A simulação de processos é uma ferramenta amplamente utilizada na otimização de circuitos de cominuição. Entretanto, simuladores capazes de captar a dinâmica das operações são muito dispendiosos e contêm número limitado de modelos matemáticos. A fim de contornar esses desafios foi desenvolvido o simulador dinâmico Dyssol, o qual foi verificado no presente trabalho. Inicialmente foram implementados modelos de unidades de transformação, classificação, transporte, acúmulo e controle. Em seguida foram comparadas simulações de circuitos de britagem de agregado e de moagem de cimento Portland realizadas no Dyssol com aquelas utilizando a plataforma Matlab/Simulink. Resultados mostraram que o Dyssol foi capaz de replicar os resultados esperados, se apresentando como uma excelente ferramenta para simulações dinâmicas envolvendo materiais particulados.

Palavras-chave: simulador de processos, simulação computacional, cominuição, simulação dinâmica, modelagem matemática.

Introdução

A cominuição, operação comum em diversas indústrias como mineral, química e farmacêutica, consiste na redução do tamanho das partículas de um sólido, a fim de gerar um produto mais fino. Um circuito de cominuição possui diversas etapas, nas quais o material é cominuído em britadores e moinhos, sendo o produto final obtido com etapas de separação por tamanhos que podem ser realizadas em peneiras, aeroseparadores, hidrociclones, etc.

Entretanto, simulações dinâmicas e de processos envolvendo material sólido são especialmente complexas devido à dificuldade em descrever satisfatoriamente os fluxos granulares. Assim, a maioria dos simuladores dinâmicos de processo disponíveis não possuem as ferramentas necessárias para lidar com circuitos de cominuição.

A fim de contornar essas limitações foi criado o Dyssol, um simulador dinâmico de processos específico para processos envolvendo materiais granulares, gratuito e de código aberto desenvolvido por pesquisadores da Hamburg University of Technology com suporte da agência de fomento alemã (DFG) [1]. A estrutura do programa se destaca por sua descrição detalhada das propriedades dos materiais granulares, possibilitando representar diferentes parâmetros interdependentes, como tamanho, forma, composição e umidade, permitindo, portanto, simulações multicomponentes.

O presente trabalho tem como objetivo demonstrar e validar a utilização do Dyssol na simulação dinâmica de circuitos de cominuição. Para tal, foram implementados modelos matemáticos de britadores, moinhos, aeroseparadores, peneiras, pilhas e controladores de processo. A validação da ferramenta foi realizada pela comparação dos resultados das simulações àqueles obtidos utilizando Matlab/Simulink [2]. Para tal, dois estudos de caso foram selecionados, um envolvendo um circuito de britagem de agregados [3], e outro de moagem de cimento Portland [4] considerando a alimentação composta por três componentes.

Materiais e métodos

No trabalho foram implementados modelos das operações unitárias dinâmicas de moagem, transporte de correias e empilhamento e os modelos algébricos das operações pseudo-dinâmicas, nos quais o tempo de residência do material pode ser desprezado, como aeroclassificadores, peneiras e britadores [5].

O primeiro estudo de caso trata da simulação dinâmica de um circuito de moagem a seco de cimento composto conforme metodologia proposta por Carvalho [4]. Fazem parte da operação um moinho de bolas com dois compartimentos, um elevador de canecas e um classificador dinâmico de terceira geração, num circuito com presença de corrente de reciclo.

O segundo estudo de caso trata da simulação de uma usina de agregados estudada por Gama [3]. O

circuito consiste de múltiplos britadores, peneiras, correias transportadoras e pilhas pulmão, com presença de corrente de reciclo e um sistema de controle ON/OFF.

Em ambos os casos, a comparação entre as ferramentas se deu pelas respostas às diferentes dinâmicas da operação, como desligamento de equipamentos, evolução do acúmulo de material e mudanças em parâmetros operacionais. Também foram comparadas variáveis importantes ao fim do processo, como quantidade e granulometria do produto e carga circulante.

Resultados e discussão

No caso da moagem de clínquer, os resultados mostram que as granulometrias do produto, corrente de reciclo e descarga do moinho preditas entre os softwares após 10 horas de operação apresentaram erro relativo máximo igual a 0,04%, considerando a diferença nos percentuais passantes em cada classe, diferenças negligenciáveis.

Adicionalmente, a análise dinâmica da composição multicomponente do hold-up do moinho mostra que foi possível descrever o acúmulo do componente mais resistente presente na alimentação, obtendo-se resultados idênticos em ambas as plataformas (Figura 1).

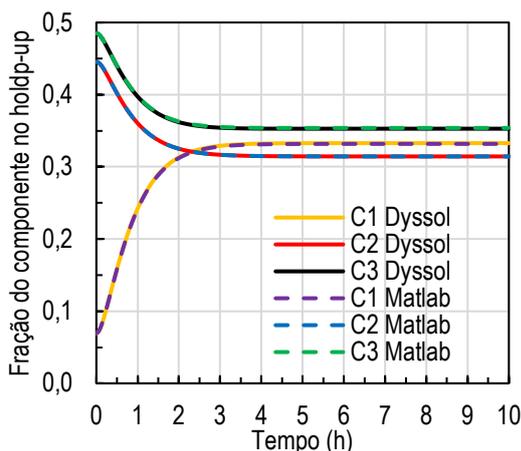


Figura 1 – Evolução da composição do hold-up na moagem de clínquer em circuito fechado

Finalmente, no circuito de britagem de agregados a forma mais evidente de captar a dinâmica da operação é pela variação do nível das pilhas do circuito, que ligam e desligam a partir da lógica de controle, mostrada na Figura 2. O Dyssol foi capaz de obter o mesmo comportamento do

Matlab/Simulink, apresentando pequenos desvios, fator esperado pela alta sensibilidade do controlador, mas irrelevantes nas propriedades do produto do circuito.

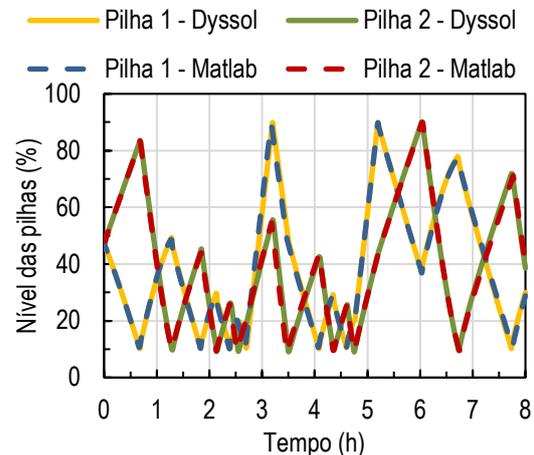


Figura 2 – Evolução do nível das pilhas na usina de agregados

Conclusões

O Dyssol foi capaz de simular satisfatoriamente, tanto numericamente como quanto ao desempenho, os diferentes circuitos analisados, sendo, portanto, validado como ferramenta robusta para simulação dinâmica integrando os diversos estágios de circuitos de beneficiamento mineral.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq (proc. 313222/2021-5), FAPERJ (proc. 200.268/2023) pelo apoio e também ao Eng. Thales S. M. Gama e Dr. Vasyi Skorych pelas contribuições ao trabalho.

Referências

- [1] V. Skorych et al., *Powder Technology*, **314**, 665 (2017).
- [2] The MathWorks Inc., MATLAB version: 9.13.0 (R2022b). <https://www.mathworks.com>. (Acessado: 12 mar. 2023).
- [3] T. S. M. Gama, *Simulação dinâmica e otimização de uma usina de agregados*, Projeto de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2020).
- [4] R. M. de Carvalho, *Modelagem, simulação e controle da moagem a seco em moinho de bolas*, Projeto de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2007).
- [5] R. P. King, *Modeling and Simulation of Mineral Processing Systems*, 1 ed., Butterworth-Heinemann, Boston (2001).

Avaliação computacional da especiação orgânica do sistema extrativo ZnSO₄/D2EHPA

Lucas Andrade Silva^{1,2*}, Alexandre Moni Pereira², Julio Cesar Guedes Correia², Alexandre Nelson Martiniano Carauta², Alexandre Silva Guimarães¹, Marcelo Borges Mansur¹

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

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

²Laboratório de Modelagem Molecular, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, RJ

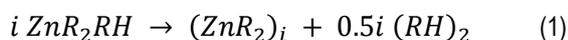
Resumo

Apesar do sistema reativo padrão para extração líquido-líquido ZnSO₄/D2EHPA da Federação Europeia de Engenharia Química (EFCE) ser amplamente estudado, a estrutura molecular dos organocomplexos formados em alto carregamento ainda precisa ser confirmada experimentalmente. Há dois modelos propostos: ZnR₂ (quebra) e Zn₂R₄ (aglomeração). Neste estudo, espectroscopia de infravermelho e cálculos DFT foram aplicados para comparar os modelos. Os resultados indicam que Zn₂R₄ é mais favorável, apoiado por informações vibracionais, termoquímicas e de equilíbrio. A deformação angular e de ligação no centro metálico parecem ser fatores-chave, com a formação de dímeros de D2EHPA contribuindo para a espontaneidade da reação.

Palavras-chave: extração por solventes; química computacional; Teoria do Funcional de Densidade (DFT); especiação.

Introdução

Os compostos organofosforados são amplamente utilizados como extratantes de metais na prática industrial hidrometalúrgica. Há anos, a Federação Europeia de Engenharia Química (EFCE) propôs a extração de zinco pelo trocador catiônico ácido fosfórico di-(2-etil-hexil) (D2EHPA) como um sistema de teste padrão para extração líquido-líquido reativa. Por décadas, esse sistema foi estudado exaustivamente do ponto de vista de engenharia, mas ainda existiam questões químicas fundamentais em aberto, uma delas sendo a natureza real dos complexos formados em condições de alto carregamento de metal na fase orgânica. A Equação 1 descreve a reação homogênea que ocorre no seio da fase orgânica responsável por mudar a estequiometria global do processo de extração [1]:



onde RH e R representam as moléculas de D2EHPA protonado e desprotonado, respectivamente. A mudança de *i* dá origem à formação de um complexo de quebra (*i* = 1) ou de agregação (*i* = 2). O principal indicativo apontado na literatura para justificar a formação do complexo de agregação é o aumento considerável na viscosidade das soluções orgânicas sob alto carregamento [2,3]. Neste trabalho, foi investigada a favorabilidade relativa dos complexos ZnR₂ (quebra) e Zn₂R₄ (agregação) usando métodos de química quântica computacional baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), face à incapacidade atual de verificação analítica da existência dos mesmos experimentalmente.

Materiais e métodos

As estruturas moleculares do D2EHPA e dos complexos Zn:D2EHPA foram modeladas e otimizadas e, em seguida, foram realizados cálculos de frequência utilizando-se o método DFT B3LYP/6-31G(d,p) junto a correção gCP-D3 [4] com o pacote ORCA [5]. Os resultados obtidos incluem dados estruturais, termoquímicos e espectros de infravermelho (IV), que foram comparados a dados experimentais [6] para elucidar as bandas espectrais relacionadas ao processo de extração.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra as estruturas otimizadas dos complexos ZnR₂ e Zn₂R₄. A grande diferença estrutural entre estes está no anel de 8 membros presente apenas no complexo de Zn₂R₄, enquanto ambos possuem anéis de 4 membros, coordenação quelante.

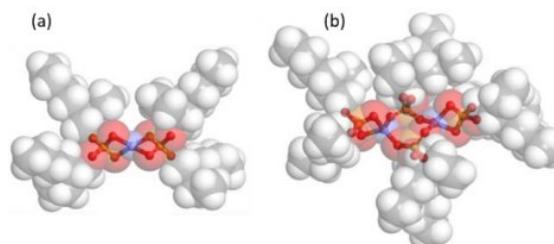


Figura 1 – Estruturas otimizadas dos complexos avaliados ZnR₂ (a) e Zn₂R₄ (b).

A partir da subtração espectral de dados experimentais de variável grau de carregamento da

fase orgânica, foram destacadas as regiões do IV associadas aos complexos formados (Figura 2). Foi possível observar essas regiões nos espectros calculados por DFT e compará-los. Em torno de 890 cm^{-1} e de 1100 cm^{-1} encontram-se modos vibracionais relacionados aos complexos, observados para ambos os casos. No entanto, em aproximadamente 1200 cm^{-1} é observada uma banda apenas presente no complexo de agregação, associada a um modo composto do anel de 8 membros formado pelos dois centros metálicos ligados por D2EHPA que atuam como ligantes ponte.

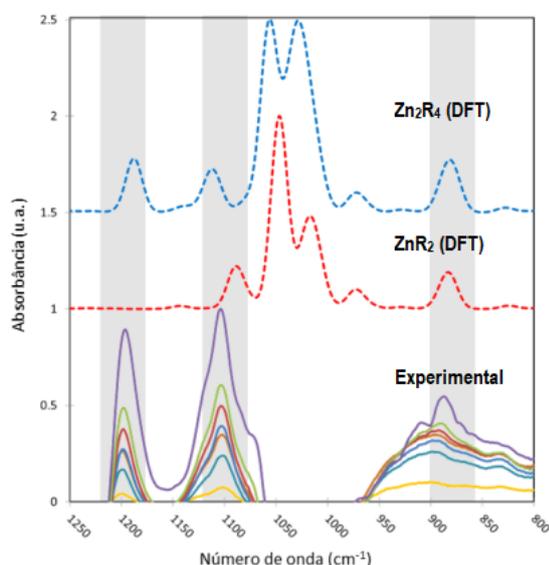


Figura 2 – Espectros IV calculados versus experimental.

Foram obtidos valores de energia livre de Gibbs (ΔG) para as reações envolvidas no processo (Tabela 1), o que revelou a grande diferença de favorabilidade da formação do complexo de agregação frente ao de quebra por uma diferença de ~ 42 kcal/mol. Além disso, a regeneração de um dímero de D2EHPA é um fator essencial para viabilizar a reação homogênea. A reação de quebra se mostrou desfavorável (ΔG positivo).

Tabela 1 – Energia livre de Gibbs das reações homogêneas avaliadas.

reação	ΔG [kcal/mol]
$2 \text{ZnR}_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{R}_4$	-42,05
$2 \text{RH} \rightarrow (\text{RH})_2$	-8,72
$2 \text{ZnR}_2\text{RH} \rightarrow (\text{RH})_2 + 2 \text{ZnR}_2$	33,40
$2 \text{ZnR}_2\text{RH} \rightarrow (\text{RH})_2 + \text{Zn}_2\text{R}_4$	-8,66

Uma análise de varredura da energia potencial do ângulo O-Zn-O no centro metálico dos complexos (Figura 3) revelou a grande penalidade energética do ângulo quelante frente aos ângulos em ponte, presentes no anel de 8 membros e no complexo Zn_2R_4 , sendo assim uma importante componente do favorecimento observado.

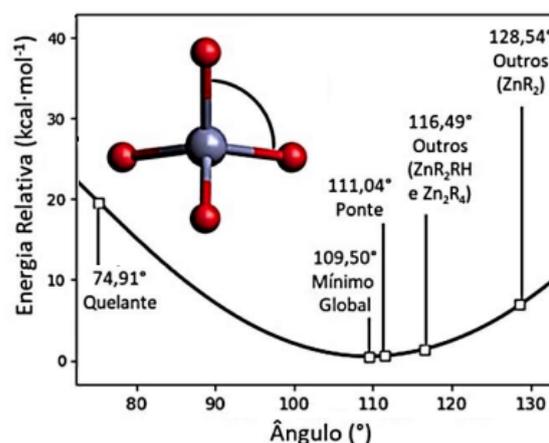


Figura 3 – Varredura do ângulo O-Zn-O comparado aos presentes nos complexos e suas energia relativas.

Conclusões

Os cálculos DFT apontaram o favorecimento termodinâmico do complexo de agregação frente o de quebra. Os espectros IV calculados permitiram elucidar regiões do espectro experimental associadas aos complexos formados, apontando também para a formação de Zn_2R_4 . A distorção dos ângulos e distâncias em torno do centro metálico contribuem fortemente para esse favorecimento. Mais detalhes na referência [7]. Mais estudos estão em andamento a fim de avaliar o efeito de solvente, oligomerização e aproximações de métodos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM, CNPq e CAPES pela estrutura e financiamento.

Referências

- [1] M. B. Mansur et al., Hydrometallurgy, **63**, 117 (2002).
- [2] S. Kumar e G. L. Tulasi, Hydrometallurgy, **78**, 79 (2005).
- [3] Z. Kolařík e R. Grimm, J. Inorg. Nucl. Chem., **38**, 1721 (1976).
- [4] H. Kruse et al., J. Org. Chem., **77**, 10824 (2012).
- [5] F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci., **2**, 73 (2012).
- [6] B. S. Morais e M. B. Mansur, Hydrometallurgy, **74**, 11 (2004).
- [7] A. M. Pereira et al., Hydrometallurgy, **206**, (2021).

Caracterização e modelagem da forma de partículas grossas para simulações DEM

Alan Pereira Fidalgo*, Gabriel Kamilo Pantoja Barrios¹, Alan Anderson de Arruda Tino¹,
Luis Marcelo Marques Tavares¹

*alanfidalgo@poli.ufrj.br, estagiário da Fundação Coppetec

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-598, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

O método dos elementos discretos (DEM) é uma ferramenta de grande utilidade para simular o fluxo de material granular, como partículas minerais. Nessas simulações muitas vezes as partículas simuladas são representadas como esferas ou esferas superpostas, o que não representa bem partículas minerais. O objetivo do trabalho é desenvolver modelos 3D de partículas de acordo com suas distribuições em grupos definidos pelas suas razões de aspecto, para serem utilizados para alimentar simulações DEM de minérios variados. Partindo da caracterização de duas rochas (itabirito e granulito) foram obtidas as distribuições cumulativas das razões de aspecto. Em seguida as partículas foram classificadas em grupos de acordo com essas razões, tendo partículas representativas modeladas em CAD. Em seguida os modelos foram testados em simulações DEM.

Palavras-chave: DEM, Caracterização de partículas minerais, Modelagem 3D.

Introdução

A simulação de circuitos de processamento de mineral é crucial para entender o seu funcionamento e por sua vez otimizá-los, minimizando assim o gasto energético e maximizando a recuperação dos minerais de interesse [1]. Na simulação do desempenho de equipamentos individuais está crescendo em popularidade o uso do método dos elementos discretos – DEM (discrete element method), que é uma ótima opção para sistemas envolvendo materiais granulares, como minérios [2]. Alguns desses softwares como o EDEM (Altair) aproximam a geometria das partículas para esferas ou esferas superpostas (clusters) a fim de reduzir o esforço computacional [3]. Por outro lado, softwares como o Rocky permitem que poliedros customizados sejam inseridos como geometria das partículas nas simulações contribuindo para uma representação mais realista do material nessas simulações [4,5 e 6]. Existem três formas principais de caracterizar partículas em 3D: scanners 3D, fotogrametria e modelagem 3D em CAD a partir de imagens 2D das partículas. Scanners e fotogrametria permitem a descrição mais fiel da geometria da partícula, pois capturam detalhes da sua textura superficial e forma. Entretanto, simulações DEM demandam esforço computacional crescente com esse nível de detalhe, de forma que há interesse em representar a forma de partículas de forma realista, porém de forma simplificada. Assim, foi selecionado o terceiro método, que consiste na modelagem 3D a partir de imagens 2D das partículas. O presente trabalho tem como objetivo a criação de um banco de modelos 3D de partículas que possa representar bem qualquer

minério em simulações DEM a partir da distribuição de razões de aspecto daquele grupo de partículas. Partículas de duas rochas, itabirito e granulito, foram usadas como base para esse banco. A relevância da forma de partícula foi demonstrada pela comparação de simulações DEM do ensaio de ângulo de repouso.

Materiais e métodos

Amostras de granulito, usada na produção de agregado para construção civil, e minério de ferro itabirítico, usado na produção de concentrado de minério de ferro, foram selecionadas para o estudo. Partículas na faixa de 75 a 212 mm foram analisadas. Primeiro se mediu as três principais dimensões das partículas das duas amostras: comprimento (C), largura (L) e altura (A). Essas medidas foram obtidas a partir de imagens fotográficas de dois ângulos diferentes com escalas, permitindo que fossem analisadas com o ImageJ. Em seguida os valores foram compilados no software Excel, onde foram realizados os cálculos das duas razões de aspecto (L/C e A/L). Usando estatística de ordem, foram construídas distribuições cumulativas de acordo com essas duas razões de aspecto. A partir dessas distribuições foram propostos grupos representativos com o objetivo de representar a totalidade das partículas. Após a definição dos grupos, as partículas foram modeladas em CAD de modo que uma partícula de cada grupo de razão de aspecto fosse modelada. As imagens foram usadas como base da modelagem que foi feita no software SketchUp. O software MeshLab também foi utilizado para fechar eventuais orifícios na

estrutura com a opção “close holes”, além da utilização do filtro “Taubin Smooth” para remover imperfeições da superfície sem alterar as razões de aspecto. Em seguida foram feitas simulações DEM do ensaio de ângulo de repouso no software Rocky, utilizando as distribuições do itabirito e do granulito. O ensaio consiste em inserir as partículas em um tubo que tem sua extremidade inferior apoiada em uma superfície de aço. Em seguida o tubo é erguido para liberar as partículas sobre a superfície de modo que elas formem uma pilha. Por fim, o ângulo formado entre a pilha e a superfície do metal é analisado com o auxílio do software ImageJ.

Resultados e discussão

Os resultados das medidas são apresentados na Figura 1, mostrando que partículas de granulito apresentaram maior razão L/C, ou seja, são menos alongadas que aquelas de itabirito, enquanto diferenças na lamelaridade são menos evidentes.

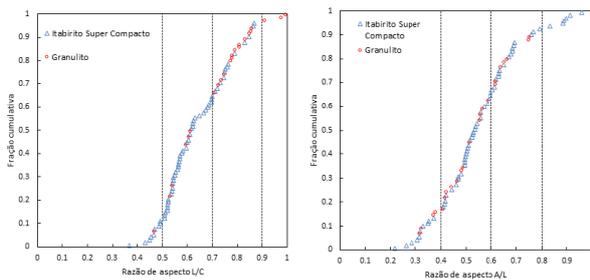


Figura 1 – Distribuições de L/C e A/L.

Como resultado das distribuições foram propostos quatro grupos para cada razão de aspecto, resultado em um total de 16 grupos em função dos valores de L/C e A/L, como mostra a Figura 2.

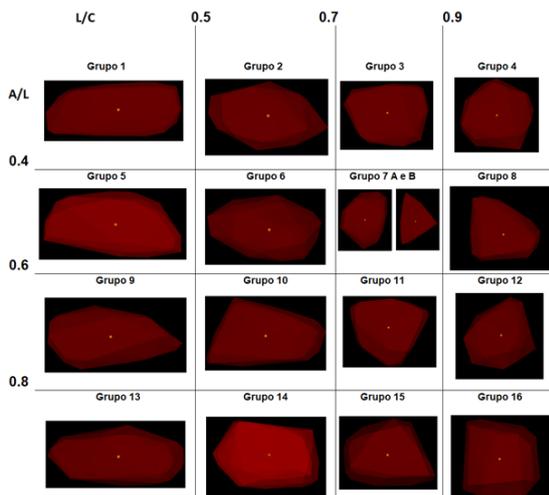


Figura 2 – Aspecto de partículas reais e modeladas.

A Figura 3 mostra os resultados das simulações DEM de ângulo de repouso. Pode-se notar uma clara diferença entre o aspecto de cada uma das pilhas geradas na simulação, pois a pilha de itabirito apresenta um maior ângulo, enquanto a pilha de granulito tem um ângulo mais reduzido.

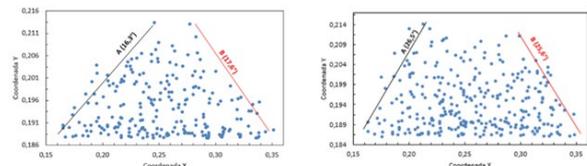


Figura 3 – Ângulo de repouso de granulito e itabirito.

Conclusões

A geometria de partículas minerais influencia diretamente em operações que as envolvem, de maneira que uma efetiva simulação dessas partículas em DEM demanda uma análise mais profunda sobre sua forma. Foi proposta uma divisão em grupos de razões de aspecto, a qual foi capaz de representar em 16 grupos, em função da lamelaridade e alongamento, as formas das partículas de granulito e itabirito.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à COPPETEC pela bolsa e aos colaboradores do Laboratório de Tecnologia Mineral COPPE/UFRJ/PEMM.

Referências

- [1] L. M. Tavares, F. P. André, A. Porapov, C. J. Maliska. *Adapting a breakage model to discrete elements using polyhedral particles*, Powder Technology, Vol. 362, pags. 208-220, (2020).
- [2] G. K. P. Barrios, R. M. Carvalho, A. Kwade, L. M. Tavares, *Contact parameter estimation for DEM simulation of iron ore pellet handling*. Powder Technology, Vol. 248, pags. 84-93, (2013).
- [3] F. Platzer, *A DEM Model for Complex-Shaped Particles to Simulate Breakage in Large-Scale Simulations*, Master thesis, (2022)
- [4] M. Tolomeo et al., *Modelling real particle shape in DEM: a comparison of two methods with application to railway ballast*, IJRMMS, Vol. 159 (2022).
- [5] P. W. Cleary, M. L. Sawley, *DEM modelling of industrial granular flows: 3D case studies and the effect of particle shape on hopper discharge*. AMM, Vol. 26, pags 89-111 (2022)
- [6] F. Chen, *Discrete element modeling of the shape and history dependent behaviour of granular materials*. PhD thesis, (2022).

Seleção de um extratante e acidez inicial do licor para a separação de elementos terras-raras usados na fabricação de ímãs permanentes

Marcelo De Luccas Dourado^{1*}, Marcelo Borges Mansur², Ysrael Marrero Vera¹

*marcelo.dourado@coppe.ufrj.br, bolsista de doutorado (DTI)

¹ Serviço de Metalurgia Extrativa, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), Rio de Janeiro, RJ

² Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos, PEMM-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A crescente demanda por Neodímio para o desenvolvimento sustentável impulsiona a indústria manufatureira de ímãs permanentes. Visando garantir a continuidade de fornecimento desse metal crítico no país, é essencial desenvolver a etapa de separação dos elementos terras-raras (ETR) no país. Nesse estudo investigou-se dois sistemas extratantes e diversos pH iniciais para o desenvolvimento de um processo de separação de ETR em regime contínuo. Os resultados evidenciaram que, quanto maior a concentração de D2EHPA e o pH inicial, maior a extração de ETR. Logo, selecionou-se o extratante D2EHPA 24% e pH 2,0 como o ponto de partida para o desenvolvimento de um circuito de extração por solventes em regime contínuo. Espera-se que esse trabalho fomente a indústria de separação dos ETR para uma gestão eficiente dos ETR envolvidos na produção de ímãs.

Palavras-chave: neodímio, praseodímio, extração por solventes, elementos terras-raras, ímãs permanentes.

Introdução

O Brasil detém a segunda maior reserva de elementos terras-raras (ETR) do planeta, perdendo apenas para a China, que é a maior exportadora desses elementos [1], o que mostra o potencial do país para o desenvolvimento de uma cadeia produtiva de ETR e ímãs permanentes a base de Neodímio-Ferro-Boro (NdFeB). No cenário atual, o Brasil importa quase todos dos ETR para as suprir as necessidades do mercado interno. A dependência da importação desses elementos é um problema pois a qualquer instante o fornecimento pode ser interrompido por fatores geológicos e/ou geopolíticos, como ocorreu em 2011 quando a China impôs cotas de exportação para os ETR gerando uma escassez desses metais no mercado mundial [1]. Por esse motivo, os ETR são chamados de metais críticos [2]. Nesse sentido, é crucial que o Brasil desenvolva a tecnologia de extração e separação para evitar a escassez desses metais no mercado interno.

O objetivo desse trabalho foi estudar a separação dos ETR lantânio e didímio usando a técnica de extração por solventes. O didímio é uma mistura de Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd), que é usada para produzir ímãs de terras-raras.

Materiais e métodos

A fonte de ETR foi uma mistura de hidróxido de terras raras leves fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Inicialmente, separou-se o Cério por lixiviação

seletiva em meio clorídrico e, em seguida, separou-se os ETR leves e pesados (corte entre Nd e Sm) [3]. O refinado desse primeiro circuito foi usado no presente estudo, que avalia a separação La/Pr+Nd. Assim, esse licor continha 33,10 g.L⁻¹ de La₂O₃, 3,42 g.L⁻¹ de Pr₆O₁₁ e 9,24 g.L⁻¹ de Nd₂O₃.

Os sistemas extratantes estudados foram D2EHPA (ácido di 2-etil-hexil fosfórico) e P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster) nas concentrações 12%, 18% e 24% (v/v) diluídos em isoparafina. Os ensaios foram feitos em triplicata utilizando o mesmo volume de solução aquosa e orgânica em frascos vedados, agitados por 1 hora à 450 rpm. Em seguida, os frascos permaneceram em repouso por mais 30 min e foram filtrados em papel de filtro 1PS (hidrofóbico) e em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro.

A quantificação de Pr e Nd foi realizada por espectrofotometria UV-Vis (Hach DR-6000) nos comprimentos de onda 444 nm e 794 nm, respectivamente. A concentração total de ETR foi determinada por titulação complexométrica com EDTA em meio levemente ácido com indicador Xileno Orange. A concentração de La foi calculada por diferença. Comparou-se o desempenho entre os extratantes pelo percentual de extração (E_i , Equação 1):

$$E_i = \left(1 - \frac{[M_i]_{final}}{[M_i]_{inicial}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

onde os índices i e j representam um ETR (La, Pr, Nd) e $[M]$, a concentração do elemento em g.L⁻¹.

Resultados e discussão

Notou-se uma preferência dos extratantes pelo Neodímio, seguida pelo Praseodímio e Lantânio (Figura 1). Esse resultado era esperado, pois os extratantes usados são ácidos organofosforados e possuem maior afinidade pelos ETR mais pesados [4], i.e., os átomos com os maiores números atômicos.

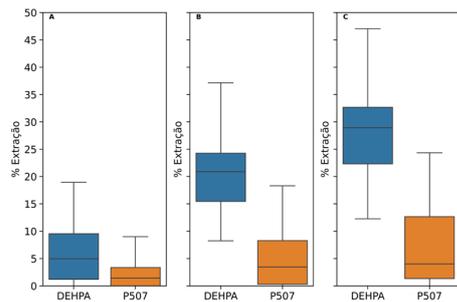


Figura 1 - Extração do La (A), Pr (B) e Nd (C) nos sistemas extratantes D2EHPA e P507.

Observou-se que o D2EHPA extraiu mais ETR do que P507 (Figura 2) independente da faixa de acidez inicial. Além disso, quanto maior a concentração de extratante usado, maior o percentual de extração de todos os elementos independentemente do tipo de extratante. De acordo com a teoria de ácidos e bases duras e macias de Pearson, a afinidade entre um ácido organofosforado fosfórico (D2EHPA) e os lantanídeos é maior do que a afinidade entre um ácido organofosforado fosfônico (P507) e os lantanídeos, permitindo maiores extrações de ETR com D2EHPA do que com P507 [4].

Por fim, quando a acidez inicial diminuiu, o percentual de extração dos ETR aumentou (Figura 3) independentemente do extratante escolhido. De fato, a extração de um metal por um ácido organofosforado segue o mecanismo de troca catiônica (Equação 2) no qual um ETR é trocado por um próton. Segundo o princípio de Le Chatelier, a baixa acidez inicial do licor favorece o deslocamento da reação para a direita, resultando em maiores percentuais de extração. Para desenvolver um processo contínuo, deve-se selecionar a maior concentração de D2EHPA e menor acidez inicial para projetar um circuito de extração com menos estágios. Assim, selecionou-se o D2EHPA 24% v/v e pH inicial 2,0 para a continuidade dos estudos.

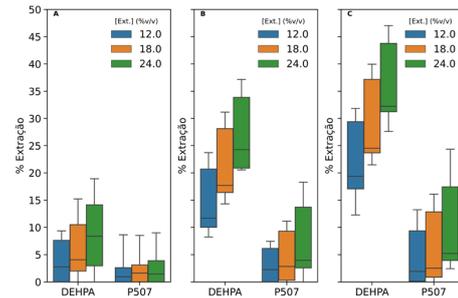


Figura 2 – Extração do La, Pr e Nd em função do extratante e da concentração de extratante.

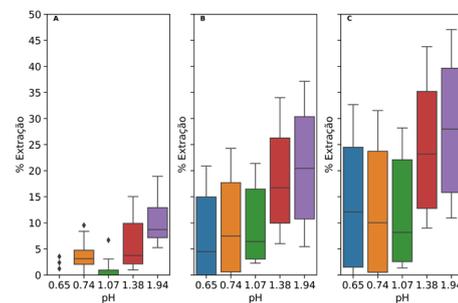


Figura 3 - Extração do Lantânio (A), Praseodímio (B) e Neodímio (C) em função da acidez inicial do licor.

Conclusões

As evidências mostraram que os maiores percentuais de extração foram obtidos com o D2EHPA 24% e pH inicial 2,0. A seleção de um conjunto de condições iniciais permitirá o desenvolvimento de um processo de separação em regime contínuo para obtenção de didímio visando a manufatura de ímãs permanentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, ao CETEM, à CBMM e à equipe de técnicos e bolsistas que contribuíram na realização desse trabalho.

Referências

- [1] N. Dushyantha et al., *Ore Geol. Rev.*, **122**, 103521 (2020).
- [2] British Geological Survey et al., *Study on the Review of the List of Critical Raw Materials: Final Report*, Publications Office of the European Union, LU (2017).
- [3] R. M. de Freitas e Y. M. Vera, *X Jorn. Programa Capacit. Inst. CETEM*, **7** (2021).
- [4] C. K. Gupta e N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, 2 ed., CRC Press, Boca Ration (2015) p. 809.
- [5] R. G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966).

Caracterização semiquantitativa dos pós anódico/catódico de baterias lítio-íon

Renata Maria de Freitas de Araujo^{1*}, Marcelo Borges Mansur¹

**renata.araujo@coppe.ufrj.br*

¹*Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos (LpH), PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

O aumento na demanda por baterias de lítio para alimentar automóveis elétricos e híbridos tem intensificado o interesse por fontes alternativas para a obtenção de Li, Co e Ni. Como tais elementos fazem parte dos insumos utilizados na cadeia produtiva dessa tecnologia verde, uma alternativa promissora consiste na reciclagem de baterias esgotadas. Nesse estudo foi realizada a caracterização inicial dos pós anódico/catódico de baterias de lítio-íon através de técnicas de fluorescência e difratometria de raio-x. Diante dos resultados há indícios que o material seja constituído de um concentrado de óxidos de lítio, níquel, cobalto e manganês, com alto teor de carbono na forma de grafite, passível de ser direcionado à estratégias de reciclagem.

Palavras-chave: baterias de lítio-íon, caracterização, reciclagem.

Introdução

Estudos mostram que a perspectiva de adoção de veículos elétricos movidos por baterias de lítio-íon (LIB) em substituição aos combustíveis fósseis nos próximos anos poderá resultar em possível escassez de insumos primários nos mercados globais [1,2]. Uma alternativa promissora para mitigar essa futura deficiência de matéria-prima está na reciclagem, principalmente dos materiais anódicos e catódicos das LIBs, onde se concentram elementos como lítio, cobalto, níquel, grafite, dentre outros [2].

Plásticos e aço, constituintes das carcaças desses dispositivos, também podem ser reciclados, logo etapas iniciais de desmantelamento mecânico são fundamentais para garantir robustez do método de reciclagem, gerando materiais enriquecidos nos óxidos metálicos e grafite para tratamento posterior [3]. O lítio presente nesse material pode ser extraído seletivamente com diferentes etapas de tratamento e separação combinados, como tratamento térmico prévio seguido por lixiviação assistida [2]. O grafite, bem como produtos de cobalto e níquel também podem ser recuperados utilizando-se processos piro- e/ou hidrometalúrgicos [4]. Portanto, faz-se necessário conhecer a composição dos elementos presentes na mistura heterogênea dos pós anódico/catódico das LIBs a fim de traçar estratégias de separação eficientes.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é caracterizar amostras de pós anódico/catódico de LIBs automotivas a fim de identificar e quantificar a composição dos elementos principais presentes e suas respectivas fases cristalográficas.

Materiais e métodos

Amostras de pós anódico/catódico de LIBs automotivas foram fornecidas pela Chalmers University (Suécia). As amostras foram obtidas após o desmantelamento das LIBs para a separação das carcaças plásticas e metálicas, seguida de remoção das lâminas metálicas que constituem as bases do anodo e catodo, sobre às quais os pós contendo os metais a serem identificados encontram-se aderidos.

As amostras foram submetidas a análises de fluorescência (XRF) e difração de raios-x (XRD). O preparo prévio da amostra constituiu em secagem a 105°C em estufa por 2 horas e pulverização 100% passante em 250 microns.

A caracterização da amostra através da técnica XRF por energia dispersiva foi conduzida no equipamento da Panalytical Epsilon1, tubo de raio-x com ânodo de Ag e gerador de 50kV. Foi utilizada metodologia de análise de óxidos Omnia para a determinação da composição semiquantitativa da amostra na forma de óxidos.

A difratometria da amostra foi conduzida usando difratômetro de raio-x da Panalytical Aeris-DY0649, com radiação Cu K α , tensão de acelerador de 40 kV e corrente de 15 mA. A análise semiquantitativa foi calculada a partir do método de Rietveld através do software High Score Plus realizando análise simultânea de banco de dados de referência ICDD (International Centre for Diffraction Data) e outros.

Resultados e discussão

O preparo inicial da amostra foi necessário visto que a mistura original pulverizada das LIBs não estava

homogênea. A composição da amostra após o preparo na forma de óxidos obtido pelo XRF encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos pós anódico/catódico das LIBs por XRF (% em massa).

Espécie	(%)
Al ₂ O ₃	2,1
Co ₃ O ₄	19,1
CuO	4,1
MnO	43,3
NiO	26,3
Outros*	< 6

*Fe₂O₃ + P₂O₅ + SiO₂ + SO₃ + TiO₂

Uma vez que o equipamento de XRF utilizado realiza leitura do elemento flúor ($Z_F=9$) até o amércio ($Z_{Am}=95$), através dessa técnica não foi possível identificar o lítio ($Z_{Li}=3$) [5].

Os resultados referentes às fases das estruturas cristalinas presentes na amostra a partir do XRD estão representados na Figura 1 e Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos pós anódico/catódico das LIBs por XRD e método de Rietveld (% em massa).

Fase	(%)
(Li _{0.98} Ni _{0.02}) (Li _{0.05} Ni _{0.75} Co _{0.1} Mn _{0.1})O ₂	30,3
Graphite	55,7
Lithium Manganese Oxide (0.4/1/2)	9,4
(Li _{0.9312} Ni _{0.0688}) (Li _{0.0688} Ni _{0.6312} Mn _{0.3}) O ₂	4,6
Total	100,0

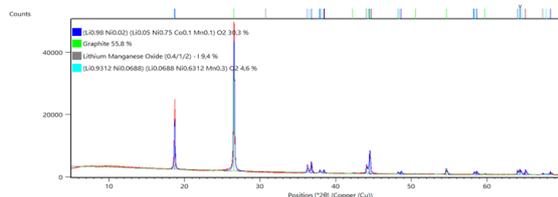


Figura 1 – Difrátograma dos pós anódico/catódico das LIBs.

Analisando o difratograma gerado, Figura 1, aliado à composição determinada pelo método de refinamento de espectro multifásico total, de forma geral, é identificado fase de grafite predominante, compondo 55,7% do material. Além disso, foram identificadas fases cristalinas correspondentes aos

materiais de referência a base de óxidos de Li, Ni, Co e Mn representados na Tabela 2.

Conclusão

Os pós anódico/catódico de LIBs investigados neste estudo apresentam-se como uma mistura heterogênea composta por óxidos de lítio, níquel, cobalto e manganês, mais carbono na forma de grafite. A determinação quantitativa dos elementos identificados na análise qualitativa ainda não foi realizada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Prof^a Martina Petraniková (Chalmers University, Suécia) pelo fornecimento da amostra usada no estudo, bem como à New Wave pela infraestrutura disponibilizada para a execução das análises.

Referências

- [1] E. A. Olivetti et al., *Joule*, **1**(2), 229–243 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>
- [2] S. Balachandran et al., *Metals*, **11**(8) (2021). <https://doi.org/10.3390/met11081240>
- [3] H. Pinegar e Y. R. Smith. *JOM*, **71**(12), 4447–4456 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03828-7>
- [4] T. A. Atia et al., *J Energy Chem*, **35**, 220–227 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.022>
- [5] XRF Malvern Panalytical Epsilon1. <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/product-range/epsilon-range/epsilon1> (Acesso em 6 jun. 2023).

Influência do pH do eletrólito em propriedades do cobalto obtido por eletrorrecuperação

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

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

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

Resumo

As propriedades do cobalto metálico conferem a determinados produtos bom desempenho em suas aplicações no cotidiano. O pH do eletrólito utilizado no processo de obtenção do cobalto via eletrorrecuperação é uma das variáveis mais influentes nas propriedades físicas do metal depositado. O objetivo deste trabalho foi investigar a influência do pH na microdureza do cobalto. Os depósitos foram obtidos em eletrorrecuperação com reciclo de reagente em soluções aquosas de CoSO_4 com pH 3, 4 e 5. A microdureza foi calculada pelo método de Vickers com carga aplicada no valor de 0,3 kgf por 10 a 15 s. A maior microdureza, de 309,17 HV, foi calculada no depósito obtido em pH 3, enquanto a menor microdureza, de 243,43 HV, em pH 5. Logo, a microdureza do cobalto tendeu a reduzir com o aumento do pH do eletrólito utilizado na obtenção dos depósitos metálicos.

Palavras-chave: cobalto, pH, eletrorrecuperação, microdureza.

Introdução

O cobalto metálico desempenha funções importantes em ligas e superligas utilizadas em ferramentas de corte, equipamentos eletrônicos e no setor aeroespacial, devido a suas propriedades físicas e químicas [1]. Essas propriedades dependem intrinsecamente das condições em que o metal é obtido, que influenciam na nucleação e no crescimento dos cristais [2].

Como o cobalto é geralmente obtido por eletrorrecuperação, há grande influência de determinadas variáveis do processo nas propriedades do metal. O intuito deste trabalho foi estudar a influência do pH, que indica a concentração de íons H^+ em solução no reator eletrolítico, na microdureza, propriedade indispensável nos requisitos técnicos de ligas de metais duros.

Materiais e métodos

Foi preparada uma solução aquosa de CoSO_4 contendo 60 g/L de Co^{2+} , com adição de 10 g/L de H_3BO_3 , 15 g/L de Na_2SO_4 e 30 mg/L de lauril sulfato de sódio, aditivos comumente empregados no processo. O pH foi analisado nos valores 3, 4 e 5, mantendo fixa a densidade de corrente em 400 A/m^2 e a temperatura em 60 °C.

Foi utilizado como reator eletrolítico um recipiente de Pyrex[®] de 500 mL com entrada e saída de reagente em fluxo contínuo de 5 a 15 mL/min para um tanque de Pyrex[®] de 1 L contendo em solução de sulfato de cobalto uma polpa de $\text{Co}(\text{OH})_2$ em agitação constante de 100 rpm. Foi inserido no esquema entre o reator e o tanque com a polpa um recipiente

de Pyrex[®] de 500 mL no intuito de decantar as partículas de maior granulometria do $\text{Co}(\text{OH})_2$.

A carga elétrica foi distribuída entre dois eletrodos, o catodo de aço inoxidável 304, com 3 cm^2 de área ativa, e o anodo composto de liga de Pb-Sb-Ag (93-6-1%), distantes 5 cm um do outro. O pH foi medido durante eletrólise com auxílio de um pHmetro de bancada imerso em solução. Os depósitos foram obtidos com diâmetro de aproximadamente 2 cm, com espessura média de 200 μm , com massa de aproximadamente 0,75 g, formados durante 5 h e 40 min.

Foram realizados ensaios de microdureza em um microdurômetro Vickers, utilizando carga fixa de 0,3 kgf por 10 a 15 s. Em cada amostra, foram realizadas três indentações em áreas diferentes. Na Figura 1, é apresentada a indentação feita no depósito obtido em teste com pH 4.

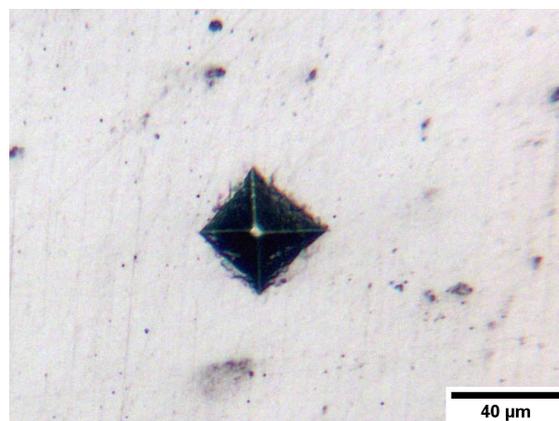


Figura 1 – Imagem de microscópio óptico da indentação realizada em depósito de cobalto obtido em teste com pH 4, 400 A/m^2 , em solução com 60 g/L de Co^{2+} , a 60 °C.

Cada diagonal foi medida três vezes com auxílio do software *ImageJ*, e a média das três medidas foi utilizada para o cálculo da média entre as duas diagonais de cada indentação. Com o valor da diagonal média de indentação, foi feita a medida da microdureza Vickers a partir da Equação 1.

$$MD = \frac{1,854F}{D^2} \quad (1)$$

MD é a microdureza, em HV, 1,854 é um parâmetro relacionado às dimensões do cristal indentador, F é a carga empregada na indentação, em kgf, e D é a média das diagonais medidas na indentação, em mm [3].

Resultados e discussão

As medidas das diagonais das indentações referentes às amostras dos depósitos de cobalto obtidas em pH 3, 4 e 5 estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Medidas das diagonais das indentações nos depósitos de cobalto obtidos soluções com pH 3, 4 e 5, contendo 60 g/L de Co^{2+} , a 60 °C e 400 A/m².

pH	Indentação	M_{d1}^* [μm]	M_{d2}^* [μm]	M_D^* [μm]	M_T^* [μm]
3	1	42,62	42,78	42,70	
	2	42,46	42,05	42,26	42,42
	3	43,99	40,58	42,29	
4	1	46,67	46,47	46,57	
	2	46,67	46,95	46,81	46,84
	3	47,01	47,26	47,14	
5	1	49,81	45,43	47,62	
	2	49,98	45,53	47,76	47,80
	3	47,37	48,68	48,02	

* M_{d1} : média da diagonal 1; M_{d2} : média da diagonal 2; M_D : média das diagonais 1 e 2; M_T : média total das diagonais.

Notou-se que houve o aumento do tamanho das diagonais de indentação nos depósitos conforme o aumento do valor de pH do eletrólito dentro da faixa estudada. Os valores de microdureza calculados para os depósitos obtidos em pH 3, 4 e 5 foram de 309,17, 253,53 e 243,43 HV, respectivamente. A Figura 2 ilustra o gráfico da influência do pH do eletrólito na microdureza dos depósitos de cobalto obtidos por eletrorecuperação.

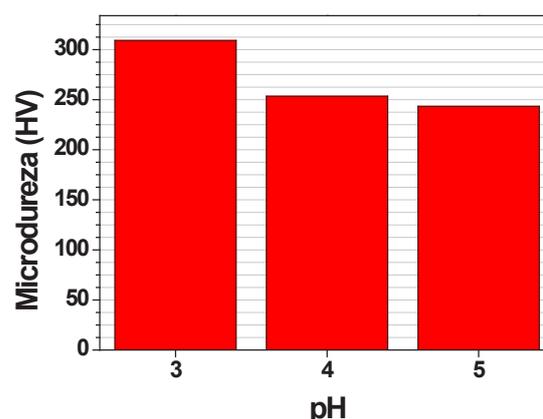


Figura 2 – Influência do pH do eletrólito na microdureza de depósitos obtidos por eletrorecuperação com duração de 5h e 40 min, em solução de 60 g/L de Co^{2+} a 400 A/m² e 60 °C.

A queda do valor da microdureza com o aumento do pH pode ser explicada pela menor taxa de deposição em valores de pH mais baixos, o que implica em menores tamanhos de grão, formando depósitos mais compactos. Em valores de pH maiores ocorre maior formação de agregados do metal no depósito devido à maior taxa de deposição, resultando em grãos maiores e microdureza menor [4]. Além disso, em valores de pH menores há a maior inserção de hidrogênio no depósito, conferindo a este maior dureza.

Conclusões

A microdureza do cobalto tendeu a reduzir com o aumento do pH do eletrólito utilizado na obtenção dos depósitos metálicos. A maior microdureza calculada, de 309,17 HV, foi obtida em pH 3, enquanto que a menor microdureza, de 243,43 HV, em pH 5, nos depósitos produzidos em soluções contendo 60 g/L de Co^{2+} , a 400 A/m² de densidade de corrente e na temperatura de 60 °C.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Referências

- [1] S. Roberts e G. Gunn, *Cobalt*, Capítulo 6 em "Critical Metals Handbook", 1 ed., Keyworth, Nottingham, Reino Unido (2014).
- [2] Fleurier et al., *Philos. Mag. Lett.*, **95**, 122 (2015).
- [3] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7 ed., Nova Iorque, Estados Unidos (2007).
- [4] K. M. Hyie et al, *Procedia Eng.*, **41**, 1627 (2012).

Influência da densidade de corrente nas propriedades do cobalto metálico obtido por eletrorrecuperação

Luísa Nogueira da Silva Canelas^{1*}, Fabiano Mafra Passos¹, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro¹, Achilles Junqueira Bourdot Dutra¹

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

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

Resumo

A eletrorrecuperação do cobalto é um processo eletrolítico com diversos parâmetros que podem afetar a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades do material obtido. O intuito deste trabalho foi investigar a influência da densidade de corrente na microdureza do cobalto. Os depósitos de cobalto foram obtidos por testes de eletrólise com densidades de corrente de 200, 300 e 400 A/m². As microdurezas dos depósitos foram calculadas através do procedimento de medição das diagonais das indentações geradas pelo microdurômetro com aplicação de 0,3 kgf de carga. As microdurezas calculadas das amostras foram de 181,66 HV, 216,56 HV e 253,53 HV para 200, 300 e 400 A/m² de densidade de corrente, respectivamente. Verificou-se que o aumento da densidade de corrente levou ao aumento da microdureza, devido ao refinamento de grão.

Palavras-chave: cobalto, densidade de corrente, microdureza, eletrorrecuperação.

Introdução

O cobalto pode ser encontrado na natureza em diversos minerais como a cobaltita e a eritrita, além de estar presente também em minerais como a pentlandita e a limonita, como subproduto do níquel, e heterogenita como subproduto do cobre. A partir de etapas hidrometalúrgicas são obtidos sais de cobalto, que seguem para o processo de eletrorrecuperação do metal puro [1].

O presente projeto teve como objetivo investigar a eletrorrecuperação de cobalto a partir de uma solução de sulfato de cobalto, sob condições controladas de temperatura e pH constantes, utilizando diferentes densidades de corrente a fim de avaliar a influência dessa variável na microdureza do material obtido. O cobalto metálico com maior microdureza possui aplicabilidade em ligas de alta performance, enquanto com menor microdureza é mais utilizado em ligas com propriedades magnéticas [2].

Materiais e métodos

Os depósitos metálicos, de aproximadamente 2 cm de diâmetro, foram obtidos a partir de eletrólise com fluxo contínuo de reagente de uma solução aquosa de CoSO₄ contendo 60 g/L de Co²⁺, além de 10 g/L de H₃BO₃, 15 g/L de Na₂SO₄ e 30 mg/L de lauril sulfato de sódio como aditivos. O anodo utilizado foi composto da liga de Pb-Sb-Ag (93-6-1%) e o catodo, aço inoxidável 304, com área ativa de 3 cm².

No processo, o pH foi fixado em 4 e a temperatura em 60 °C, enquanto foram analisadas as densidades de corrente de 200, 300 e 400 A/m².

Após o processo eletrolítico, as amostras foram lixadas e polidas. O ensaio de microdureza foi realizado no microdurômetro utilizando uma carga de 0,3 kgf, por 10 a 15 segundos. Foram feitas três indentações na amostra de cobalto, posteriormente analisadas no microscópio óptico. O software *ImageJ* foi utilizado para fazer a medição dos diâmetros das indentações e, a partir dos valores encontrados, foi realizado o cálculo da microdureza de acordo com as Equações 1 e 2 [3].

$$M = \frac{2 \operatorname{sen}(136^\circ/2) F}{D^2} \approx 1,854 \frac{F}{D^2} \quad (1)$$

$$D = (d' + d'')/2 \quad (2)$$

Em que F é a carga aplicada, em kgf, D é a média aritmética dos diâmetros, em mm, M é a microdureza Vickers calculada, em HV, d' é o diâmetro horizontal e d'' é o diâmetro vertical, ambos em mm.

Resultados e discussão

A Figura 1 ilustra uma das indentações da amostra obtida com 400 A/m², analisada mediante microscopia óptica.

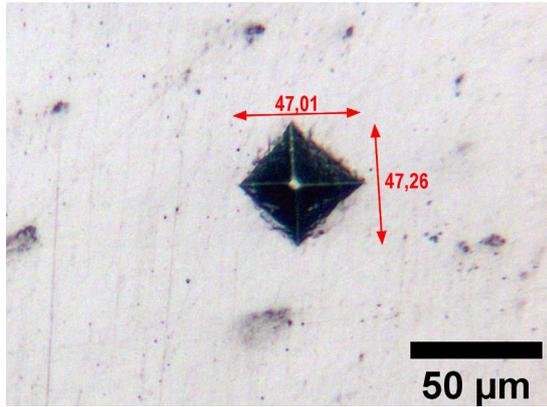


Figura 1 - Imagem de microscópio óptico da indentação no depósito obtido com 400 A/m², em solução contendo 60 g/L de Co²⁺, em pH 4 e a 60 °C.

A Tabela 1 mostra os valores dos diâmetros medidos e as microdurezas calculadas para cada condição de densidade de corrente analisada.

Tabela 1 – Microdurezas e diâmetros medidos dos depósitos obtidos nas eletrólises com densidade de corrente de 200, 300 e 400 A/m², em pH 4 a 60 °C.

DC* (A/m ²)	l*	d' [μm]	d'' [μm]	MH*[HV]
200	1	60,13	63,27	197,15±45,18
	2	51,46	46,47	
	3	50,96	51,14	
300	1	47,61	55,39	217,20±16,89
	2	47,08	49,90	
	3	49,85	54,24	
400	1	46,67	46,67	253,55±3,07
	2	46,67	46,95	
	3	47,01	47,26	

*DC: densidade de corrente; l: indentação; MH: microdureza.

A microdureza das amostras investigadas apresentou tendência de alta conforme o aumento da densidade de corrente. Para os depósitos de cobalto obtidos com 200, 300 e 400 A/m² as microdurezas calculadas foram de 181,66, 216,56 e 253,53 HV, respectivamente. Isso ocorreu devido ao refinamento do grão conforme o aumento da densidade de corrente; ou seja, há um aumento da área dos contornos de grão, devido ao aumento da taxa de nucleação do cobalto. Tudo isso dificulta a deformação plástica, pois as discordâncias precisam mudar de direção e se movimentam com mais dificuldade nos contornos, levando ao aumento da resistência mecânica do depósito [3].

A Figura 2 mostra a variação da microdureza Vickers de depósitos de cobalto metálico obtidos por eletrorrecuperação com a densidade de corrente entre 200, 300 e 400 A/m².

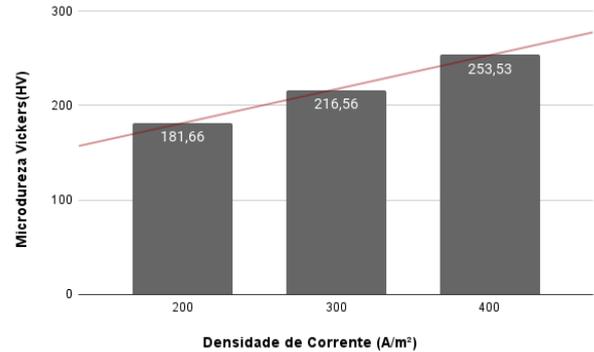


Figura 2–Influência da densidade de corrente na Microdureza Vickers de depósitos de cobalto metálico obtidos por eletrorrecuperação em solução de CoSO₄ com 60 g/L de Co²⁺ em pH 4 a 60 °C.

Conclusões

Houve uma tendência de aumento da microdureza com o aumento da densidade de corrente, devido à redução do tamanho de grão. A maior microdureza obtida foi de 253,53 HV, no depósito obtido com 400 A/m² de densidade de corrente, enquanto a menor microdureza, de 181,66 HV, no depósito obtido com 200 A/m².

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

Referências

- [1] F. K. Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. G. Robinson e W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*, 1 ed., Elsevier Ltd, Oxford, Reino Unido, (2011).
- [2] K. M. Hyie et al, *Procedia Eng.*, **41**, 1627 (2012).
- [3] W. D. Callister Jr. e D. G. Rethwisch, in *Material Science and Engineering, An Introduction*, 9 ed., John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque (2014), p. 217–221.

Simulação da degradação superficial em briquetes de biocarbono

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

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

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

Resumo

Briquetes de biocarbono são aglomerados de carvão vegetal que passaram por um processo denominado briquetagem, sendo este material uma fonte de energia térmica a processos. O uso desses briquetes no contexto das usinas siderúrgicas é de grande relevância por ser uma fonte renovável de energia, porém deve-se atentar para a degradação que os mesmos sofrerão durante o transporte e manuseio, já que alguns processos necessitam de permeabilidade à passagem de gás, possuindo baixa tolerância à material fino. O presente trabalho trata da simulação da previsão da degradação em ensaios de laboratório. Para tal, caracterizou-se a quebra superficial (abrasão) de 3 amostras de briquetes, a partir de ensaios que simulam uma condição de degradação. Os resultados mostram que foi possível prever a perda de massa pela degradação dos briquetes ao longo do tempo.

Palavras-chave: briquetes de biocarbono, energia renovável, degradação, quebra superficial, método dos elementos discretos.

Introdução

O uso de briquetes de carvão no processo de queima de pelotas pode reduzir consideravelmente a fração de gás natural utilizado no processo atualmente, sendo esta uma vantagem ambiental e econômica. A implementação dessa alteração no processo envolve compreender a forma como os briquetes degradam, levando em conta que uma degradação excessiva desse material pode afetar a permeabilidade do leito de pelotização, e além disso a perda de material implica em menor quantidade de calor fornecida ao processo [1].

Um modelo mecanicista capaz de prever de degradação superficial para materiais aglomerados foi desenvolvido no LTM/COPPE/UFRJ [2], denominado modelo mecanicista UFRJ, e aplicado com sucesso em sistemas envolvendo pelotas queimadas de minério de ferro. Neste sentido busca-se compreender o mecanismo de quebra superficial dos briquetes de biocarbono utilizando ensaios que emulem essa condição, ensaios de degradação em peneirador Ro-tap e degradação por tamboramento.

O modelo mecanicista utiliza informações de cada colisão envolvendo partículas que, quando utilizada em conjunto com a equação (1), é capaz de prever o percentual de perda mássica sofrido por cada partícula em cada choque no sistema (ξ). Na equação (1), o parâmetro κ é dependente do material enquanto d é o tamanho de partícula e $E_{loss,m}$ é a energia específica dissipada na colisão.

$$\xi = 100 \cdot \kappa \cdot d \cdot E_{loss,m} \quad (1)$$

A obtenção das energias dissipadas nas colisões de um determinado sistema é obtido por meio de simulações com o Método dos Elementos Discretos – DEM que resolve as equações de movimento de newton individualmente para cada partícula em conjunto com modelos de contato [3].

Materiais e métodos

Ensaios de degradação mecânica em Ro-tap e tamboramento foram realizados com amostras de briquetes selecionados com tamanho superior a 19 mm que se apresentassem íntegros, ou seja, não estivessem previamente fraturados ou com trincas extensas.

No ensaio em Ro-tap a amostra de 30 briquetes foi adicionada sobre uma série de sete peneiras (iniciando em 19 mm). Os briquetes foram submetidos ao peneiramento até um total de 60 minutos. Em determinados tempos de peneiramento, o ensaio era interrompido para registro das massas retidas em cada peneira. Na Figura 1 é possível ver os briquetes dispostos na peneira superior e a simulação do movimento dos briquetes na peneira de 19 mm realizada usando o software EDEM 2022.1.

Os ensaios de tamboramento foram realizados em um tambor de 580 mm de diâmetro e 240 mm de profundidade dotado de 8 barras elevadoras. Foram selecionados briquetes suficientes de modo a preencher 20% do tambor em volume, o que equivale a massas de amostras de 4,7 a 5,8 kg por teste. Após adicionado o material, o tambor era acionado a uma velocidade de 25 RPM, com pausas

para retirada do material e registro da fração retida em cada classe de tamanho, totalizando 60 minutos de ensaio. Na Figura 2 é possível visualizar o tambor de ensaio com os briquetes em movimento e a simulação DEM produzida sob as mesmas condições do ensaio.



Figura 1 – Briquetes dispostos na série de peneiras, à esquerda e simulação DEM do movimento dos briquetes na peneira de 19 mm, à direita.



Figura 2 – Ensaio de tamboramento à esquerda e simulação à direita.

Resultados e discussão

Em ambos os ensaios realizados com os três tipos de briquetes foi possível identificar a predominância da quebra superficial com a geração de material fino. Notou-se também que por se tratar de um ensaio mais agressivo, o tamboramento resultou em maior ocorrências de quebra volumétrica.

As simulações utilizando o DEM foram capazes de representar bem os experimentos. Delas foram obtidas o espectro de energias de colisão. A resposta do modelo mecanicista ao utilizar o DEM em conjunto com a equação (1) permitiu encontrar o valor de κ 0,049, 0,040 e 0,150 kg/J.m para as amostras B1, B2 e B3 respectivamente (Figura 3).

A amostra B2 possui menor valor de κ , sendo aquela de menor suscetibilidade à quebra superficial. As simulações do ensaio em Ro-tap apresentaram boa correlação com os resultados experimentais, enquanto no tamboramento, o modelo não foi capaz de descrever bem o comportamento de degradação das partículas para longos períodos de ensaio. Isso se deve ao fato de que no tamboramento há evidências de uma grande parcela da degradação é

causada pela quebra volumétrica das partículas, mecanismo não abordado nesse trabalho, mas descrito em detalhe em [2] e [4].

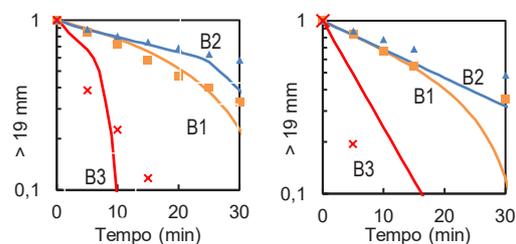


Figura 3 – Fração maior que 19 mm ao longo do tempo obtidas nos experimentos (pontos) e simulações (linhas contínuas) do peneiramento, à esquerda e do tamboramento, à direita.

Conclusões

Os ensaios realizados permitiram discriminar o parâmetro de quebra superficial das amostras de briquetes de biocarbono, de modo que a amostra B2 foi identificada como sendo menos suscetível à degradação superficial.

Além disso, a utilização do modelo mecanicista UFRJ [1] foi capaz de descrever a evolução da degradação dos briquetes nos dois sistemas estudados, principalmente no Ro-tap onde o mecanismo de quebra superficial é predominante.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de IC PIBIC/UFRJ, à Vale S.A.

Referências

- [1] F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, Vol 3., Pyrometallurgy, 1 ed., CRC Press, Boca Raton (2009).
- [2] P. P. Cavalcanti, et al, Surface breakage of fired iron ore pellets by impact, Powder Technology, 342, (2019).
- [3] P. A. Cundall, et al, A discrete numerical model for granular assemblies, Géotechnique, 29, (1979).
- [4] B. Honigbaum, Modelagem matemática da degradação mecânica de briquetes de carvão vegetal, Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ; 2022. 141 p.
- [5] L. M. Tavares, et al, Modeling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics, Powder Technology, 123, (2002).

Previsão da degradação mecânica de briquetes de biocarbono em calha industrial

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

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

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

Resumo

O processo de pelotização tem na etapa de endurecimento seus maiores custos de produção, principalmente pelo consumo de gás natural. Recentemente, foi proposta a utilização de briquetes de carvão vegetal como substituto parcial do combustível fóssil. No entanto, eles têm baixa resistência mecânica e sua adição ao sistema pode afetar a qualidade das pelotas, visto que os fragmentos de briquetes poderiam alterar a permeabilidade do leito. Este trabalho visa avaliar o comportamento da amostra de briquetes de biocarbono em uma calha industrial, por meio da modelagem avançada do manuseio de granéis. Foi possível prever, com o pós-processamento de simulações DEM, a influência da taxa de alimentação e a baixa geração de finos no sistema.

Palavras-chave: carvão vegetal, quebra de partículas, pelotização, DEM.

Introdução

A pelotização é um processo de aglomeração de finos de minério de ferro, sendo as pelotas verdes o seu produto. Porém, elas devem ser submetidas a uma etapa de endurecimento em um forno, de modo a prover melhores propriedades físicas e mecânicas às partículas. Esse estágio, por sua vez, é o principal contribuinte dos custos de produção do processo de pelotização [1], além de provocar efeitos adversos ao meio-ambiente, por conta da queima de gás natural. Visando amenizar esses efeitos, foi proposta em uma patente [2], em 2021, a adição de briquetes de biocarbono sobre o leito de pelotas verdes no início do processo de queima, com o intuito de reduzir o consumo de gás.

No entanto, essa alteração implica em novos desafios, desde os estruturais até a integridade dos briquetes, de modo a manter a qualidade do produto. Assim, a degradação mecânica das partículas de carvão vegetal pode ser estudada segundo o modelo de quebra de Tavares [3,4] e seu fluxo granular, por meio do Método dos Elementos Discretos (DEM, na sigla em inglês) [5]. A modelagem matemática da quebra e a calibração do material em ambiente DEM já foram estudadas anteriormente [6].

Ademais, o pós-processamento das simulações DEM possibilita a mensuração dos esforços atuantes em cada partícula, permitindo a avaliação de sua degradação mecânica no sistema [7,8], em uma metodologia denominada modelagem avançada do manuseio de granéis.

O propósito deste trabalho é avaliar o comportamento da amostra de briquetes de

biocarbono em uma calha industrial, por meio da modelagem avançada do manuseio de granéis.

Materiais e métodos

Uma calha que alimenta briquetes sobre o leito de pelotas verdes foi avaliada em dois cenários: com alta e baixa taxas de alimentação (10,9 e 5,1 t/h, respectivamente). Os estudos de caso visaram, essencialmente, mensurar a proporção de partículas quebradas no equipamento em ambiente industrial. Além disso, foi possível identificar potenciais regiões em que a degradação mecânica é mais acentuada. Ademais, foi avaliada a interação dos briquetes sobre o leito de pelotas.

A geometria da calha está ilustrada na Figura 1, sendo possível observar a presença de plataformas em seu interior, que visam reduzir as energias de colisões sofridas pelos briquetes no sistema.

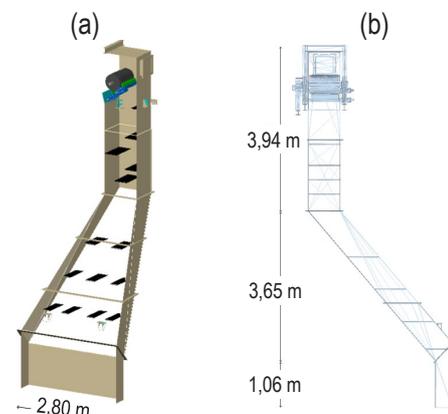


Figura 1 – Geometria da calha simulada em perspectiva (a) e em vista lateral (b).

No presente estudo, as simulações DEM foram realizadas com o *software* EDEM 2021, com calibração de parâmetros de [6] e a modelagem avançada do manuseio de granéis seguiu a metodologia proposta em [7,8], com parâmetros de quebra de [6]. As rotinas de pós-processamento foram desenvolvidas em Matlab.

Resultados e discussão

O pós-processamento das simulações DEM via modelagem avançada do manuseio de granéis apontou para a influência da taxa de alimentação da calha que adiciona briquetes sobre o leito de pelotas verdes no carro de grelha. A Figura 2 mostra um quadro da simulação, na qual observa-se a formação do leito de pelotas verdes após passarem por peneiras de rolos e os briquetes depositados e dispersos sobre aquelas.

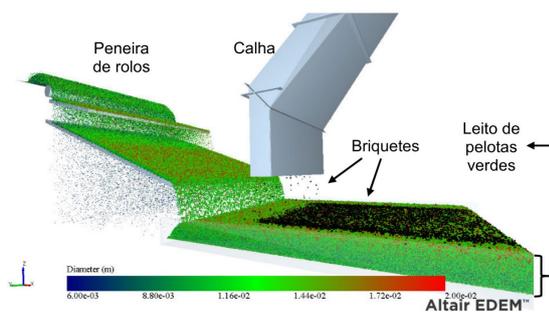


Figura 2 – Simulação da alimentação dos briquetes pela calha sobre o leito de pelotas verdes.

A simulação com alta taxa de alimentação apontou para 4,68% das partículas de briquetes sofrendo quebra volumétrica no interior da calha, enquanto a com baixa taxa indicou 5,74%. A Figura 3 mostra as localizações de todas as colisões ocorridas no interior da calha nos dois cenários avaliados na cor azul, ao passo que as cores vermelhas representam as regiões em que foram detectadas quebras volumétricas dos briquetes.

Adicionalmente, é importante registrar a granulometria que seria disposta sobre o leito de pelotas verdes para a taxa de 10,9 t/h. Neste caso, apenas 3,52% da massa de alimentada na calha passaria pela peneira de 20,3 mm.

Por fim, verificou-se se a calha promovia alguma espécie de caminho preferencial para a degradação mecânica dos briquetes. Nesse sentido, não foram observadas variações na granulometria do produto ao longo da região de saída da calha.

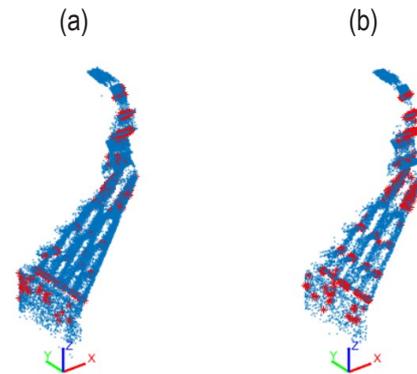


Figura 3 – Localização de todas as colisões ocorridas no interior da calha em azul e identificação das regiões em que ocorreram quebra volumétrica dos briquetes em vermelho, nos cenários com taxa de alimentação alta (a) e baixa (b).

Conclusões

A taxa de alimentação dos briquetes na calha influenciou a proporção de partículas quebradas, sendo a taxa de 10,9 t/h a que apresentou melhor desempenho nesse aspecto. Além disso, notou-se a baixa geração de finos no sistema, não sendo observadas variações na granulometria do produto ao longo da saída do equipamento.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] A. F. F. Cruz et al., in 6° Simp. Bras. de Aglom. de Min., São Paulo (2018), p. 127–39.
- [2] F. A. D. Macedo et al., Patente: BR 10 2021 004299-0 A2 (2021).
- [3] L. M. M. Tavares e R. P. King, *Inter. J. Min. Proc.*, **54**, 1 (1998).
- [4] L. M. M. Tavares e R. P. King, *Powder Tech.* **123**, 138 (2002).
- [5] P. A. Cundall e O. D. L. Strack, *geotechnique* **29**, 47 (1979).
- [6] B. Honigbaum et al., in An. do XXIX Enc. Nac. de Trat. de Min. e Met. Ext., Armação dos Búzios (2022).
- [7] P. P. S. Cavalcanti et al., *Powder Tech.* **378**, 795 (2021).
- [8] R. M. Carvalho et al., in ISIJ, Sendai (2018), p. 542-45.

Análise da dissipação de energia em colisões no ambiente de simulações DEM

Noah Viana dos Santos^{1*}, Victor Alfonso Rodriguez¹, Rodrigo Magalhães de Carvalho¹

*noah@poli.ufrj.br, bolsista de IC da Fundação Coppetec

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, DMM-PEMM/COPPE/UFRJ DEPARTAMENTO/PROGRAMA DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A aplicação do Método dos Elementos Discretos (DEM) em conjunto com modelos mecanicistas possibilita a previsão quantitativa da degradação de materiais granulares durante o manuseio. Entretanto, o comportamento em colisões envolvendo partículas no DEM requer que um grande número de parâmetros seja especificado, além da própria definição da representação geométrica das partículas (esferas, arranjos de esferas ou poliedros) ser uma aproximação da realidade. O presente trabalho investiga a influência da energia aplicada, ângulo de impacto e forma da partícula na dissipação de energia em colisões ocorridas em simulações DEM. Foram obtidos modelos que permitem calcular percentual de aproveitamento energético nas colisões DEM a partir das componentes normal e tangencial das colisões.

Palavras-chave: Método dos elementos discretos, Dissipação de energia, Forma da partícula, Degradação durante manuseio, Impacto sobre plano inclinado.

Introdução

Recentemente, desenvolveu-se na UFRJ uma metodologia denominada “simulação avançada do manuseio de granéis” que combina simulações do Método dos Elementos Discretos (DEM) com modelos mecanicistas da quebra de partícula, capaz de quantificar a fragmentação volumétrica e superficial e o dano sofrido por partículas granulares em operações de manuseio [1,2]. O DEM analisa numericamente o comportamento dinâmico de partículas ao interagirem entre si ou com equipamentos. Baseia-se na segunda lei de Newton para determinar o movimento das partículas e lei da força-deslocamento para atualização das forças de contato [3]. No DEM, a dissipação de energia das colisões envolvendo partículas é calculada a partir do trabalho de amortecimento realizado pelas forças normal, tangencial e torque. Cavalcanti [2] desenvolveu um modelo que fornece o percentual médio de massa perdida ($\bar{\xi}$ [%], Equação 1) por partícula em cada colisão resultando em quebra superficial.

$$\bar{\xi} = 100 \kappa d e E_{loss} \quad (1)$$

onde κ [kg/(J m)] = parâmetro do modelo de atrito, d [m] = tamanho de partícula, e = fração de perda de energia e E_{loss} [J/kg]=energia dissipada específica.

Por outro lado, o critério de quebra volumétrica usa a energia de impacto da partícula, que não é fornecida diretamente das simulações DEM, sendo necessário empregar um modelo empírico para calcular a dissipação de energia como função da

energia específica (E'_k [J/kg]) e ângulo do impacto (θ [°]). Cavalcanti [2] utilizou tal abordagem para calcular a degradação sofrida por pelotas queimadas de minério de ferro. Entretanto, a relação entre a energia dissipada, ângulo e energia de impacto depende de diversos parâmetros utilizados nas simulações DEM, incluindo a representação das partículas.

O presente trabalho tem o intuito de estabelecer modelos para alimentar a abordagem proposta pelo Cavalcanti et al. [2] de modo a prever a degradação de granéis com baseados em simulações DEM utilizando partículas de diferentes formatos a partir de um material modelo: briquetes de biocarbono.

Materiais e métodos

Foram realizadas simulações de queda de partículas sobre planos inclinados utilizando o software Altair EDEM 2022.2 [3]. Considerou-se três formatos de partículas diferentes para ilustrar os briquetes e uma para pelota queimada. Mantiveram-se as propriedades físicas contantes (como massa e densidade, por exemplo) no caso do briquete, variando-se apenas o formato e conseqüentemente o volume. Na Figura 1 é mostrada a criação da geometria virtual dos briquetes no DEM.

O briquete 1 foi modelado e utilizado por Honigbaum et al. em estudos anteriores [4]. O briquete 2 foi constituído por três esferas sobrepostas enquanto o briquete 3 equivale ao briquete 1 acrescido de rebarbas, reproduzindo a partícula real com maior fidelidade (Figura 1).

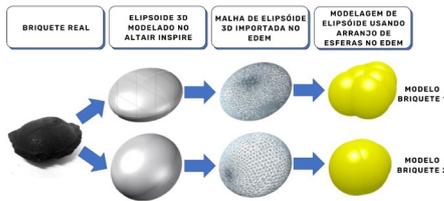


Figura 1 – Modelagem das partículas briquetes 1 e 2.

A Figura 2 mostra a simulação das partículas criadas sobre o plano de impacto no EDEM. As informações de energias dissipadas em cada colisão individual é registrado e o ângulo do plano é alterado de modo que são realizados 250 impactos com cada tipo de partícula em cada combinação de ângulo e altura.

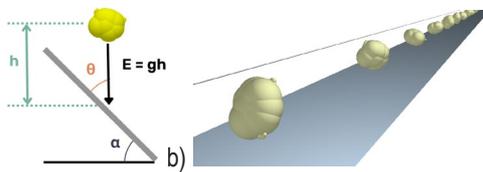


Figura 2 – Esquema representativo do ensaio virtual de impacto de partículas sobre plano a diferentes inclinações (a) e simulação do impacto das partículas no DEM (b).

Resultados e discussão

A Figura 3 mostra a variação da dissipação de energia total (E_{loss}), normal e tangencial para duas alturas de queda selecionadas para a partícula de Briquete 1. Pode-se observar que em ângulos de impactos próximos a 90°, a energia normal é dominante, contudo, conforme o impacto se torna cisalhante, a dissipação tangencial se sobrepõe a dissipação normal, sendo que esta inversão ocorre com ângulo de impacto próximo de 35°.

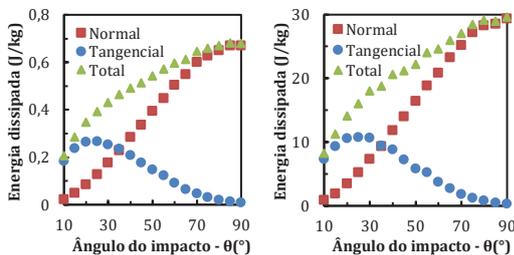


Figura 3 – Resultado das simulações DEM com as partículas do briquete 1 para altura de queda de 10 cm (esquerda) e 400 cm (direita).

A correlação entre a fração da energia dissipada total dada pela componente normal (R) e o ângulo (θ) independente da energia de impacto foi modelada utilizando interpolação cúbica por partes para cada um dos três briquetes. A partir do ângulo

do impacto definiu-se o fator $f(\theta)$ que correlaciona a fração da energia de impacto que foi dissipada na colisão, $f(\theta) = E_{loss}/E_k$. Obtiveram-se os gráficos da Figura 4, que mostram que os briquetes 1 e 3 apresentaram comportamento semelhante.

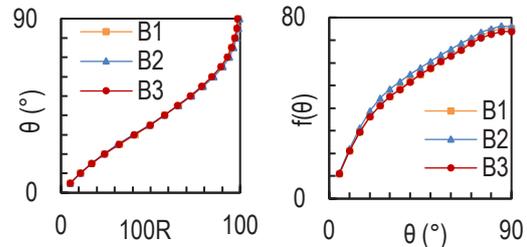


Figura 4 – Relação entre R e o ângulo de impacto θ

Os resultados indicaram que o formato da partícula teve influência na energia dissipada em relação energia aplicada. Por exemplo, para $\theta=30^\circ$, tal relação foi de 45,13%, 48,27% e 45,12% para as partículas B1, B2 e B3 respectivamente e 44,51% para pelota queimada. Finalmente, a partir da combinação das relações entre R , θ e E_{loss} , foi possível prever com exatidão o valor da energia de impacto de cada partícula.

Conclusões

Utilizando a metodologia de simulação avançada do manuseio de granéis obtiveram-se modelos capazes de relacionar ângulo de impacto, energia aplicada e dissipação de energia para partículas de diferentes formatos representando briquetes de biocarbono. Os resultados permitirão sua aplicação na previsão da degradação no manuseio de materiais granulares.

Agradecimentos

À Altair EDEM, CNPq e FAPERJ, pelo apoio à pesquisa.

Referências

- [1] E. R. Cunha, R. M. Carvalho, L. M. Tavares, *Simulation of solids flow and energy transfer in a vertical shaft impact crusher using DEM*, Minerals Engineering, Volumes 43–44, 2013, Pages 85-90.
- [2] P. P. S. Cavalcanti, H. A. Petit, A. D. Thomazini, R. M. Carvalho, L. M. Tavares, *Modeling of degradation by impact of individual iron ore pellets*, Power Technology 2021; 378; 795-807.
- [3] EDEM, 2022. *Users Manual*, DEM Solutions. Edinburgh.
- [4] B. Honigbaum, *Modelagem matemática da degradação mecânica de briquetes de carvão vegetal*. Rio de Janeiro. Dissertação [Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais] - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2022.

Estudo da sulfatação seletiva de níquel e cobalto no minério laterítico

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

*bruna.malvar@poli.ufrj.br, aluna de graduação de Engenharia de Materias

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

Resumo

O aumento do consumo de níquel e o esgotamento das fontes sulfetadas provocam a exploração do minério laterítico. Novas rotas têm sido investigadas e a sulfatação seletiva possui resultados consideráveis. O presente trabalho investigou diferentes concentrações de ácido sulfúrico e determinou suas respectivas seletividades de acordo com uma função penalidade. Para 30% (m/m) de H₂SO₄, as recuperações de cobalto e ferro são menores que 10% e a de níquel está abaixo de 70%. Para as concentrações de 35% e 50%, as recuperações de Ni e Co são superiores a 70% e 80%, com maiores valores para o de maior concentração. Porém, o mesmo acontece com o Fe e para a concentração de 50% tem-se o dobro do recuperado para 35% de H₂SO₄. A concentração que teve maior seletividade de níquel e cobalto em relação ao ferro é a de 35%.

Palavras-chave: níquel, minério laterítico, cobalto, sulfatação seletiva.

Introdução

Os minérios lateríticos representam cerca de 70% do níquel existente no planeta, porém, os sulfetos magmáticos são a fonte principal para produção primária de Ni [1].

A laterita é formada a partir do intemperismo de rochas ultramáficas cenozoicas [2]. O cobalto é outro metal de grande valor econômico que pode ser encontrado nesse minério, ainda que com teor até 10 vezes menor que o níquel. No entanto, por possuir grande complexidade mineralógica, o processamento das lateritas exige grandes CAPEX e OPEX quando usadas rotas convencionais [2].

O esgotamento das fontes sulfetadas incentiva a busca por alternativas, em especial as rotas hidropirometalúrgicas, para a extração de níquel a partir de minérios lateríticos [3]. Dentre estas, a sulfatação seletiva é uma rota promissora, pois é capaz de extrair o níquel independente da composição da laterita.

Neste trabalho foram investigadas concentrações diferentes de ácido sulfúrico na etapa de sulfatação para avaliar a melhor seletividade da rota híbrida.

Materiais e métodos

A rota de sulfatação seletiva consiste em sulfatação de 50 g de amostra com a adição de 10% (m/m) de água bidestilada e H₂SO₄. As concentrações de 30%, 35% e 50% (m/m) foram investigadas.

A mistura foi submetida a um pré-tratamento térmico, em forno rotatório com vazão de N₂ de 1 L/min, durante 1 hora, a 265 °C. Depois é realizado tratamento térmico por 20 min a 740°C.

Depois, submete-se 10 g de amostra quarteada à lixiviação aquosa com relação sólido-líquido de 12,5% (m/m) a 60°C por 30 min. Enfim, a mistura foi filtrada e o resíduo lavado com água destilada.

O licor e a água de lavagem foram analisados por absorção atômica. O resíduo sólido teve suas fases minerais identificadas por DRX e quantificadas pelo método de Rietveld. A recuperação dos metais foi calculada pela Equação 1.

$$\text{Recuperação} = \frac{C}{(T+C)} \times 100 \quad (1)$$

onde: C = massa do metal no licor concentrado e na água de lavagem e T = massa do metal no resíduo sólido de lixiviação.

A determinação da seletividade da rota foi realizada a partir de uma função penalidade” aplicada aos resultados experimentais. Este método exige o cálculo de uma função individual d pela conversão dos valores das variáveis resposta y sobre uma escala não-dimensional com intervalo entre 0 e 1. O esquema de conversão é mostrado na Equação 2.

$$d = \begin{cases} 0y \leq y^{min} \\ \left(\frac{y-y^{min}}{y^{max}-y^{min}}\right)^w y^{min} < y < y^{max} \\ 1y \geq y^{max} \end{cases} \quad (2)$$

onde: y^{min} = limite inferior da resposta, y^{max} = limite superior da resposta e w = coeficiente de peso.

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros para os metais.

Tabela 1 – Valores de y^{min} , y^{max} e w para Co, Fe e Ni.

	Co	Fe	Ni
y^{min}	0	0	60
y^{max}	100	30	100
w	1	1	1

A função penalidade global D é vista na Equação 3.

$$D = (\prod_{h=1}^m d_h)^{\frac{1}{m}} \quad (3)$$

onde: m = número de respostas.

Os diferentes valores de D serão obtidos devido ao efeito da combinação das condições experimentais nas múltiplas respostas consideradas. O teste que tiver o D mais próximo de 1 é o que mais se aproxima do desejado, e testes com D igual a 0 são considerados “indesejáveis”.

A análise da seletividade da rota foi feita de modo que as recuperações de níquel e cobalto sejam maximizadas e a de ferro, considerado um contaminante, minimizada. Desse modo, para o ferro usou-se $1-d$, na função penalidade global.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as recuperações de Co, Fe e Ni para as concentrações de H_2SO_4 investigadas.

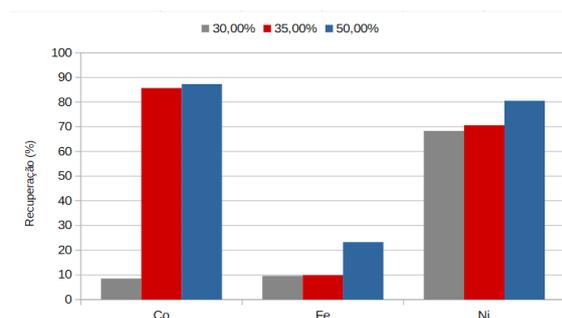


Figura 1 – Recuperações de Co, Fe e Ni para as concentrações de 30% (cinza), 35% (vermelho) e 50 % (azul) de H_2SO_4 .

Analisando a recuperação de cobalto, para a concentração de 30%, ela foi extremamente baixa, sendo menor que 10%. Já para as outras duas outras concentrações esta se manteve acima dos 85%. Para o ferro, é possível perceber que para a concentração de 50%, a recuperação é quase o dobro das demais. O teste que obteve a maior recuperação de níquel foi o de 50%, chegando a 80%. No entanto, para a concentração de 35%, a

recuperação foi de 70%, o que pode ser viável economicamente devido à baixa quantidade de reagente utilizada e ao menor consumo energético.

A Tabela 2 apresenta a função penalidade de cada metal e a função penalidade global (D).

Tabela 2 – Valores das funções penalidade para Co, Fe e Ni e função penalidade global D .

	d Co	1-d Fe	d Ni	D
30%	0,09	0,68	0,21	0,23
35%	0,86	0,67	0,27	0,53
50%	0,87	0,22	0,51	0,46

A partir dessas informações, é possível perceber que para a concentração de 35% obteve-se o maior valor da função penalidade global, o que indica uma maior seletividade de Co e Ni em relação ao Fe.

Conclusões

Para a concentração de 30% de H_2SO_4 (m/m) as recuperações de cobalto e ferro são menores que 10% e a de níquel um pouco abaixo de 70%, o que não representa um resultado satisfatório. As demais concentrações apresentaram recuperações acima de 80% para o Co e acima de 70% para o Ni, chegando a 80% para o de maior concentração. Quando analisado o Fe, a recuperação quando usado 50% foi o dobro da com 35%.

Em termos de recuperação dos metais de interesse, as concentrações de 35% e 50% são satisfatórias. No entanto, em termos de seletividade em relação ao ferro, o ensaio com 35% (m/m) de H_2SO_4 é o que tem melhor resultado.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao ITV-Vale pelo fornecimento das amostras de minério. Também agradecem ao CETEM pela realização das análises.

Referências

- [1] A. Oxley, N.A. Barcza, Miner. Eng., **54**, 2 (2013)
- [2] H. Silva e F. C. Braga, Estudos Geológicos **30**, 79 (2020).
- [3] A. Oxley et. al, Miner. Eng., **88**, 53 (2016).
- [4] P. Meshram et al, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review **40**, 157 (2019).

Modelagem e simulação da moagem industrial de coque breeze para sinterização

Thales Santiago Medeiros Gama*¹, Bruno Pinheiro da Silva², Josemar G. de S. Rosa², Rodrigo Magalhães de Carvalho¹, Luís Marcelo Marques Tavares¹

**thalesgama@metalmat.ufrj.br, aluno de mestrado*

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

²*Ternium Brasil, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

Resumo

O trabalho trata da modelagem e simulação de um circuito de moagem de barras que opera em circuito aberto em conjunto com uma peneira flip-flow para moagem à seco de coque breeze em condições de baixo grau de enchimento. Os parâmetros do modelo do balanço populacional (MBP) foram estimados a partir de ensaios de moagem de barras em batelada e simulações do circuito industrial completo foram comparadas com os dados obtidos em campanhas de amostragens. Os resultados mostram que é possível prever o desempenho do moinho para diferentes condições operacionais de grau de enchimento, granulometria de alimentação e diâmetro de barras.

Palavras-chave: Sinterização, coque, moagem de barras, cominuição, simulação, modelo do balanço populacional

Introdução

Devido à limitação imposta pelo comprimento máximo de barras que podem ser usadas na indústria, os moinhos de barras perderam competitividade com os demais tipos de moinhos para se beneficiar da economia de escala. Apesar de não serem encontrados em circuitos em larga escala, já que o comprimento das barras é limitado a menos de 5 m, tais moinhos continuam populares em circuitos de pequena e média escala, devido à sua capacidade de evitar a sobre moagem. Além da aplicabilidade limitada da tecnologia, desenvolvimentos em simulação e modelagem também têm sido escassos nas últimas décadas [1].

Diversas estratégias foram utilizadas para a modelagem de moinho de barras. A estratégia clássica de Calcott e Lynch tem sido amplamente usada [2], contudo a abordagem de Shoji e Austin [3] com o MBP permite descrições acuradas da moagem em moinho de barras incluindo relações de escalonamento.

O presente trabalho trata da modelagem e simulação de um circuito aberto de moagem de barras em que processa coque breeze a seco, operando em condições fora da janela de operação usual de moinhos de barras.

Materiais e métodos

Investigou-se o efeito do diâmetro de barra, grau de enchimento e preenchimento de vazios na moagem batelada de barras, afim de calibrar os parâmetros do MBP de Shoji e Austin [3].

Dentre as condições operacionais variadas nos ensaios batelada tem-se o grau de enchimento (6 a 25%), preenchimento de vazios (50 a 150%), diâmetro das barras (28 a 38 mm) e distribuição granulométrica inicial (Figura 1). Os dados de um teste escolhido foram utilizados para estimar os parâmetros do MBP para a moagem batelada, dado por [4].



Figura 1 – Vista frontal do moinho de barras com 0,3 m x 0,6 m de comprimento utilizado nos ensaios em batelada

A metodologia utilizada neste trabalho baseou-se no ajuste de um único conjunto de parâmetros das funções quebra e seleção a partir de ensaios de laboratório. As relações de escalonamento propostas por [4] foram utilizadas para descrever a influência das variações de distribuição granulométrica da alimentação, do grau de enchimento do moinho e do tamanho médio de barras; e finalmente os resultados experimentais foram comparados às previsões do modelo.

A fim de avaliar a capacidade do modelo em prever resultados em escala industrial, amostragens do circuito industrial foram realizadas sob diferentes

condições de operação ao longo da vida de uma carga de barras, sendo os resultados experimentais comparados às simulações.

O circuito de moagem de coque breeze (Figura 2) consiste em um moinho de barras medindo 2,5 m de diâmetro e 4,3 m de comprimento, equipado com um alimentador de calha e descarga periférica, o qual é alimentado pelo oversize de uma peneira flip-flow. O moinho é operado a 65% de sua velocidade crítica e alimentado por um motor de 400 kW. A peneira mede 8,85 m de comprimento e 2,75 m de largura e é equipada com uma tela de borracha, com aberturas retangulares de 29 x 3 mm, operando a 25° com a horizontal, com uma área aberta de 38%. A peneira opera com frequência de 1,2 Hz e amplitude de 13,2 mm, em um movimento longitudinal linear.

As amostragens industriais foram realizadas variando a taxa de alimentação do circuito de moagem, em diferentes condições de graus de enchimento (14,2% a 6%).

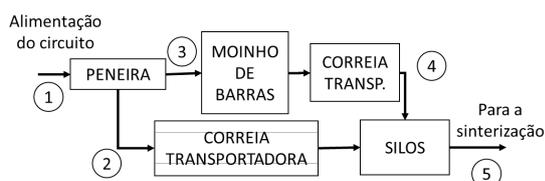


Figura 2 - Fluxograma do circuito de moagem de coque breeze

Resultados e discussão

Os resultados dos ensaios de moagem batelada permitiram o ajuste dos parâmetros da função quebra e da função seleção para o coque breeze. A partir do conjunto base de parâmetros das funções quebra e seleção obtidos. Resultados típicos dos ensaios cinéticos de moagem são apresentados na Figura 3 para duas condições distintas de operação, que mostram a ótima correspondência entre experimentos e o modelo, que é capaz de prever o desempenho do moinho em condições atípicas de operação ($J=6\%$).

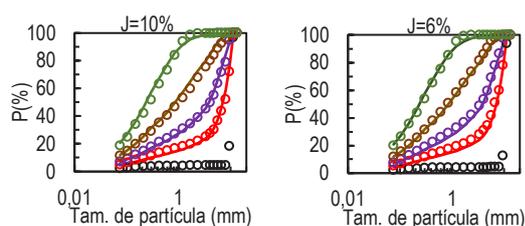


Figura 3 - Resultados experimentais da moagem batelada (símbolos) e a previsão usando o MBP (linhas sólidas), $d = 28$ mm.

Finalmente, uma comparação entre as medições e previsões da granulometria do produto do moinho para uma campanha de amostragem selecionada é apresentada na Figura 4. Pode-se notar que o modelo é capaz de prever a granulometria do produto com precisão, incluindo o *top size* e os finos, apesar de o grau de enchimento do moinho estar fora do intervalo típico de operação de moinhos de barras.

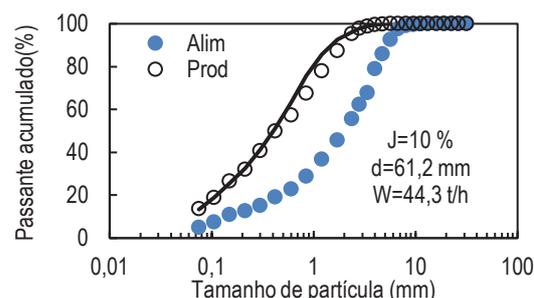


Figura 4 - Granulometria do produto do moinho medida (círculos) e simulada (linha contínua)

Conclusões

Os ensaios em batelada no moinho de barras mostraram que o diâmetro das barras e o grau de enchimento afetam a taxa específica de quebra do coque breeze.

O modelo de escalonamento da função seleção de moinhos proposto por Austin et al. [4] se mostrou adequado para descrever os efeitos do tamanho dos corpos moedores, grau de enchimento e diâmetro do moinho. Finalmente, o modelo foi capaz de prever a moagem em escala industrial com fidelidade em condições diferentes daquelas utilizadas nos ensaios em batelada.

Agradecimentos

À Ternium Brasil, CNPq e FAPERJ.

Referências

- [1] A. Gupta e D. S. Yan, *Mineral Processing Design and Operation An introduction*, First Edit., Elsevier Science (2006).
- [2] T. J. Napier-Munn et al., *Mineral comminution circuits Their operation and optimisation*, Primeira e., Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, Queensland (1999).
- [3] K. Shoji e A. J. Austin, *Dep. Mater. Sci. Pennsylvania State Univ.*, **10**, 29 (1974).
- [4] L. G. Austin et al., *Process Engineering of size reduction: Ball Milling*, SME/AIME (1984).

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Métodos Matemáticos

Desenvolvimento de modelo de aprendizado de máquina para a classificação microestrutural de ligas de alta entropia

Leonardo Pereira Rodrigues*, Pedro Enrique Monforte Brandão Marques¹, Adriana da Cunha Rocha

*leonardolp_rj@poli.ufrj.br, aluno de Graduação

¹pedro-monforte@poli.ufrj.br, aluno de mestrado, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

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

Resumo

Ligas de alta entropia (LAEs) são materiais com múltiplos elementos que possuem alta entropia configuracional. Essas ligas são interessantes devido às suas excelentes propriedades mecânicas em comparação com ligas convencionais. Neste estudo, usamos o modelo Random Forest Classifier para classificar a microestrutura final das LAEs com base em sua composição química. O objetivo é estabelecer uma correlação entre a composição química e a microestrutura final, permitindo a previsão da microestrutura para novas LAEs. Os resultados mostraram que o modelo Random Forest Classifier alcançou uma acurácia satisfatória na classificação da microestrutura final com base na composição química.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia, Aprendizado de máquina, Random Forest Classifier, Microestrutura final.

Introdução

Um dos maiores objetivos para a pesquisa e desenvolvimento de ligas metálicas é obter propriedades como resistência a corrosão, elevada resistência mecânica, resistência a abrasão, tenacidade, resistência em altas temperaturas, resistência a corrosão sob tensão, baixa densidade, etc [1]. Para atingir tais objetivos das propriedades listadas anteriormente, uma ramificação diferente de pesquisa das ligas metálicas foi proposta, as "Ligas de Alta Entropia", que, traduzido do termo em inglês "High Entropy Alloys - HEAs" [2] Para facilitar a pesquisa e exploração de HEAs, será utilizado como ferramenta base o uso de aprendizado de máquina pois, esta serve para analisar os resultados já disponibilizados na literatura, para auxiliar no treinamento de um modelo de aprendizado de máquina, e gerar um algoritmo que seja capaz de classificar a microestrutura, com base em alguns atributos da liga como a composição química, raio atômico, entropia de mistura, etc.

Materiais e métodos

Foi realizado o pré-processamento dos dados, para reagrupar as microestruturas com finalidade de reduzir a complexidade da análise [3], seguindo de uma separação de conjunto de treino e teste, remoção de dados duplicados, avaliação de variáveis correlacionadas e normalização dos dados. Após o pré-processamento os diferentes modelos são comparados com base nos resultados

da acurácia e f1-scores. Por seguinte, após decidir o melhor modelo, os dados são sobreamostrados, e finalmente avaliando a melhor configuração de hiperparâmetros para o modelo para chegar na melhor classificação

Resultados e discussão

Diferentes modelos de aprendizado de máquina possuem suas características específicas, o modelo RandomForest é um modelo baseado em árvores de decisão agrupadas [4], MLPClassifier se baseia em diversas camadas de redes neurais artificiais [5], KNeighborsClassifier é um modelo mais simples que considera apenas dados de um conjunto de treino e compara por proximidade [6], SVC é um modelo fortemente estatístico que utiliza hiperplanos para dividir os dados, e classificar cada dado a partir da diferença distância do hiperplano que divide diferentes classes [7].

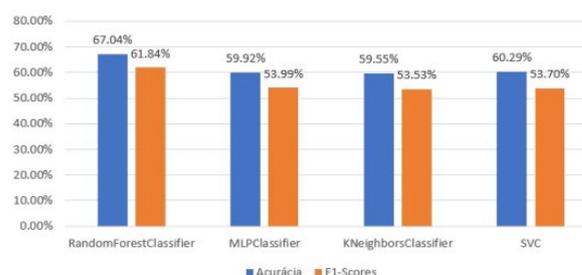


Figura 1 – Acurácia e f1-score de diferentes modelos.

O modelo RandomForestClassifier se destacou em relação aos demais, vale ressaltar que com objetivo

de simplificar comparação entre diferentes modelos, não foram ajustados hiperparâmetros, os resultados da comparação entre os modelos podem ser vistos na Figura 1, sendo assim, após definir o modelo RandomForestClassifier como principal, diferentes valores de configurações de hiperparâmetros foram explorados de acordo com os resultados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Diferentes hiperparâmetros aplicados.

Ajuste	Estimadores	Profundidade	Recursos
1	8	8	<i>log2</i>
2	61	10	<i>log2</i>
3	110	12	<i>log2</i>
4	150	10	<i>sqrt</i>
5	190	12	<i>sqrt</i>
6	250	9	<i>log2</i>
7	450	9	<i>log2</i>

Tabela 2 – Resultados relacionados aos hiperparâmetros.

Tempo (s)	Acurácia (treino)	F1-scores (treino)	Acurácia (teste)	F1-scores (teste)
0,4	0,8019	0,8014	0,6521	0,6312
2	0,8171	0,8166	0,7217	0,6877
3	0,8209	0,8203	0,7304	0,6952
4	0,8209	0,8205	0,7217	0,7036
5	0,8247	0,8248	0,7217	0,6968
6	0,8266	0,8265	0,7391	0,7238
7	0,8228	0,8226	0,7391	0,7255

Os resultados mostram que os valores de acurácia e de F1-score se tornam cada vez melhores conforme o número de estimadores aumenta. Porém conforme na Tabela 2 o aumento do número de estimadores depois de certo valor deixa de fazer sentido devido a baixíssima variação das métricas de acurácia e f1-scores, além disso o tempo de execução da classificação aumenta significativamente com o número de estimadores.

Conclusões

Este estudo demonstrou que o uso do modelo Random Forest Classifier possibilita a classificação da microestrutura final das ligas de alta entropia com base em sua composição química. Essa abordagem de aprendizado de máquina mostra-se promissora para prever a microestrutura de novas HEAs, permitindo uma seleção mais eficiente e direcionada desses materiais. A compreensão da

relação entre a composição química e a microestrutura final é fundamental para o desenvolvimento e aplicação das ligas de alta entropia em diversas áreas, como a indústria aeroespacial e a engenharia de materiais. Portanto, a combinação entre ligas de alta entropia e aprendizado de máquina oferece oportunidades significativas para avanços futuros na área de materiais e design de ligas avançadas.

Agradecimentos

Agradeço a minha orientadora professora Adriana Rocha, ao meu co-orientador Pedro Monforte, e também ao professor Heraldo Luis.

Referências

- 1] JIEN-WEI, Y. Recent progress in high entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v. 31, n. 6, p. 633–648, 2006.
- 2] YEH, J.-W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 5, p. 299–303, 2004.
- 3] COELHO, F.; MONFORTE, P.; ROCHA, A. da C. Classificação de fases de ligas de alta entropia a partir de inteligência artificial. *Semana METALMAT e Painel PEMM*, v. 7, 2021.
- 4] YIU, T. Understanding random forest. *Medium Towards Data Science*, 2019. Disponível em: <https://towardsdatascience.com/understanding-random-forest-58381e0602d2>. Acesso em: 10 fev.2022.
- 5] RUMELHART, D. E.; HINTON, G. E.; WILLIAMS, R. J. Learning representations by back-propagating errors. *nature*, Nature Publishing Group, v. 323, n. 6088, p. 533–536, 1986.
- 6] MÜLLER, A. C.; GUIDO, S. Introduction to machine learning with Python: a guide for data scientists. [S.l.]: "O'Reilly Media, Inc.", 2016..
- 7] LORENA, A. C.; CARVALHO, A. C. D. Uma introdução às support vector machines. *Revista de Informática Teórica e Aplicada*, v. 14, n. 2, p. 43–67, 2007.

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural

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

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

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

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

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

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

Resumo

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

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

Introdução

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

Materiais e métodos

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizado um coletor de superaquecedor de uma usina termoeletrica com composição química equivalente ao aço 2.25Cr1Mo. O coletor foi retirado

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

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

Resultados e discussão

Na análise de MET, utilizando-se a técnica de EDS, é possível quantificar o teor de cromo, molibdênio e

ferro em cada precipitado selecionado. Para essa primeira análise, foram coletados os espectros pontuais de EDS de cerca de 50 precipitados em cada condição, tendo sido montado. Os valores nos teores de cada elemento nos precipitados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização dos precipitados por MET.

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

por MET. É possível observar a presença de M₇C₃, M₂₃C₆, M₂C e M₆C em todas as amostras, conforme as Figuras 1 e 2.

Conclusões

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

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

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

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

Agradecimentos

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

Referências

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

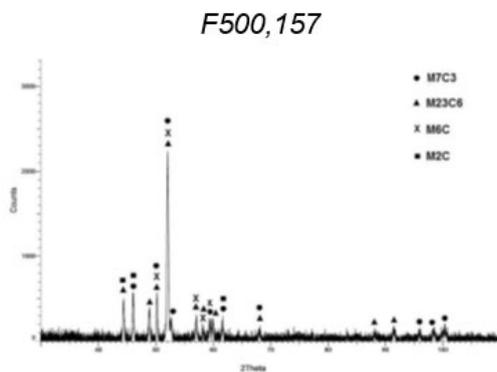


Figura 1 – Amostra ensaiada a 500°C e 157Mpa.

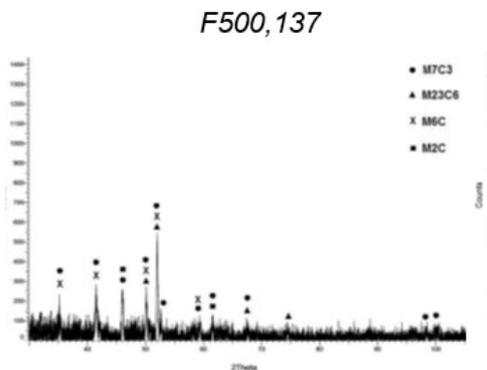


Figura 2 — Difratograma da amostra ensaiada em condições de 500°C e 137MPa.

Na caracterização por difração de Raios-X foram observados os mesmos precipitados encontrados

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Propriedades Mecânicas e Metalurgia Física

Miniaturized samples creep test as a non destructive solution

Helôisa Cunha Furtado^{1*}, Fernanda Figueiredo Martins dos Santos², Luiz Henrique de Almeida¹

**heloisafurtado@metalmat.ufrj.br, bolsista de pós-doutorado Fundação COPPETEC*

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

² *Centro de Pesquisas de Energia Elétrica Cepel; Av. Horacio Macedo 354, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ*

Abstract

Creep is the main degradation mechanism in materials operating at high temperatures in thermal and nuclear power generation units. Consequently, to calculate the remaining life of these units is essential to obtain the creep data of the materials present in the field. These testes require materials removal, which is often unfeasible, as it requires repairs that can cause significant damage to the component mechanical properties. Small specimens creep test come as an important tool for the power plant components evaluation, since the removal of these samples does not cause damage to the structure. The aim of this paper is to compare results of uniaxial conventional and reduced samples for creep tests in vacuum, in order to verify the effectiveness of this technique. The results showed that the use of small size uniaxial creep tests results in a reliable determination of the material's creep life.

Key words: creep, thermal power plants, nuclear power plants, miniaturized samples

Introduction

It is generally accepted that the only valid technique for quantitative evaluation of damage to service-exposed material is the creep-rupture testing of the service exposed samples. Hence, the need for evaluating the residual mechanical properties of structural components by direct test methods has led to innovative techniques based on miniaturized specimens. Among these, reduced sample tests have emerged as a promising candidate as they can be considered effectively as a non-destructive technique because of the very little amount of material involved in sampling. It is an efficient and cost-effective technique and has the potential to enable measurements of the realistic material properties for the specific component, identifying the present state of damage and focusing on the more critical (more stressed, more damage) locations in the component.

The aim of this paper is to compare and contrast the result of uniaxial conventional and reduced samples for creep tests in vacuum, in order to verify the effectiveness of this technique.

Materials and methods

A total of 22 hot tensile tests at different strain rates and 24 creep tests at different applied stresses were carried out in 6 different levels of temperature in the range from 500 to 700°C, in 2.25Cr-1Mo steel. Kadoyat et al. [1] concluded that a conventional miniature specimen size should be at least 2mm diameter and 30mm long in order to judge the soundness of the microstructure within the gauge

length. In the present work, the miniature specimen has diameter with 3mm and length of 28mm [3,4]. Hot tensile and creep tests were carried out under vacuum varying from 10⁻² to 10⁻³ mbar associated with argon injection in order to avoid specimen oxidation.

>

Results and discussion

The graphics of Stress versus Rupture Time, considering both the hot tensile and creep test data, were plotted, as shown in Figure 1 and Figure 2. In both cases, the best value of the Larson-Miller constant [2] to allow a convenient convergence of all the data into a single polynomial curve with highest R² value was found to be C = 30.

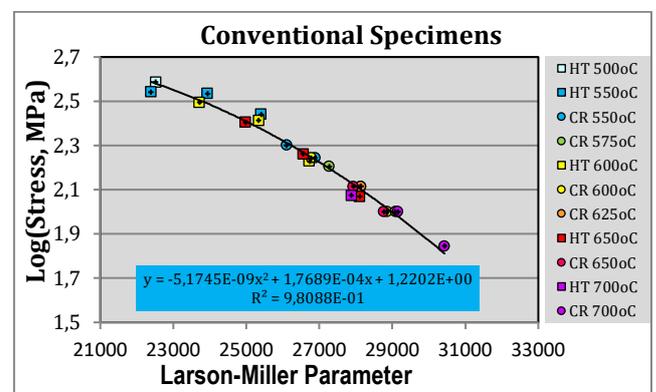


Figure.1 - Larson-Miller Parametric Curve, with C=30, for conventional specimens.

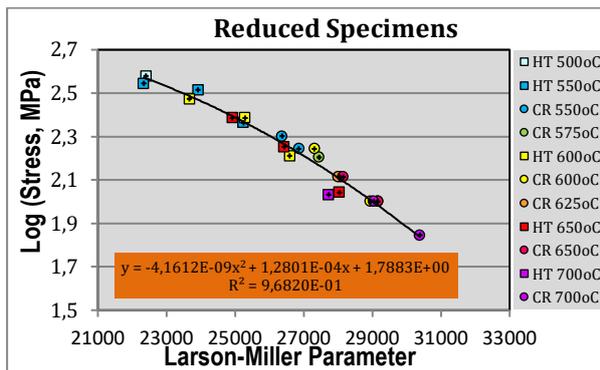


Figure.2 - Larson-Miller Parametric Curve, with $C=30$, for reduced specimens.

It was expected that standard specimens would have a higher creep resistance than the reduced specimen, as the vacuum environment is not absolute (vacuum level employed: 10^{-2} to 10^{-3} mbar), so that some oxide layer could be formed that would reduce the resistant section of the specimen. This effect would be more effective in small specimen, due to its smaller resistant section. This supposition, however, was not confirmed. It was observed that the rupture time of the conventional and reduced specimens tested under the same stress and temperature conditions presented a rupture time of the same order of magnitude, which is a positive and desired result. Notwithstanding the small differences observed in the rupture times of both types of specimens, which are within the scatter range typical of creep tests in general, it was noticed in fact that the reduced specimen presented, in general, a longer life than conventional specimens.

These results are in agreement with the metallographic analysis of the specimens, where there was no oxide layer, indicating that the vacuum levels used for testing concurrently with the argon injection, fully achieved their goal of preventing oxidation, Figure 3.

Conclusions

It is noticed that the uniaxial creep rupture time of the conventional and reduced samples tested in the same conditions of stress and temperature are of the same order of magnitude. This is a positive result to confirm the applicability of the miniaturized sample creep test, which has the advantage that it could be considered as a non destructive test.

Albeit the small difference observed in the rupture times of both types of specimens, which is within the scatter range typical of creep testing, it is noticed that the reduced size specimen, in general, presented a longer life than conventional specimens.

These results are in agreement with the metallographic analysis of the specimens, where there was no oxide layer, indicating that the vacuum levels used for creep testing concurrently with argon injection, fully achieved their objective of preventing oxidation.

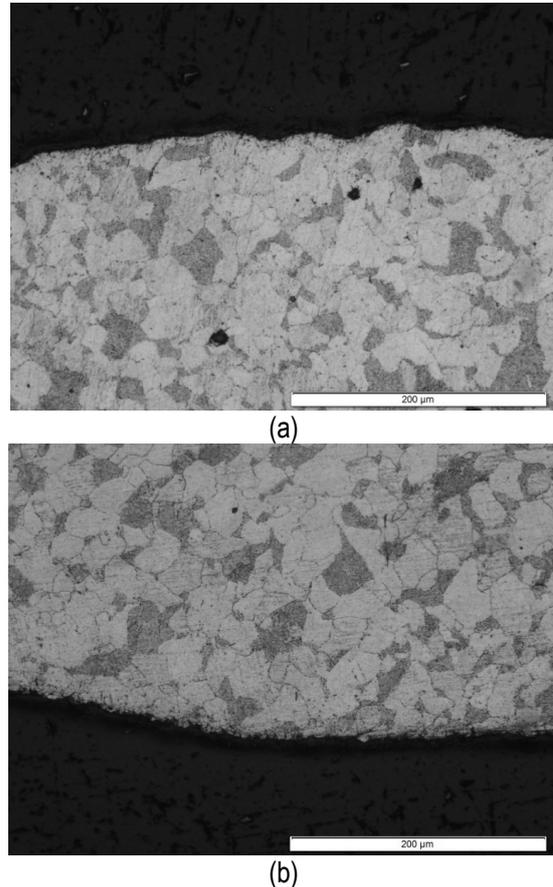


Figure.3 Transversal section of creep samples tested at (a) 700°C, $t_r = 49$ h and (b) 600°C, $t_r = 1406$ h. No surface oxide layer observed.

References

- [1] Y. Kadoyat, O. Goto O. , S. Date, T., Yamauchi, O, Saida, T. Sada, *Assessment of remaining life of miniature creep rupture test*. ISIJ International, v. 30, No. 10, (1990), pp. 854-861.
- [2] F.R.Larson, J. Miller, *A Time-Temperature relationship Rupture and Creep Stress*. Trans ASME, v.74, (1952), pp. 765-775.
- [3] ASTM E21-09 Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials. ASTM International, USA (2009).
- [4] ASTM E139-11. Standard Test Method for Conducting Creep, Creep-Rupture and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials. ASTM International, USA (2011).

Produção e caracterização da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr com baixo módulo de elasticidade para aplicações biomédicas

Aline Raquel Vieira Nunes^{1*}, Leonardo Sales Araújo¹, Luiz Henrique de Almeida¹

*alineraqueel@metalmat.ufrj.br, bolsista de pós-doutorado da FAPERJ

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

Resumo

Este trabalho teve como objetivo processar e caracterizar uma liga de titânio do tipo β metaestável em escala piloto para ser usada na fabricação de implantes ortopédicos. A liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr foi produzida em forno de fusão a arco (VAR) e processada termomecanicamente em diferentes condições. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, microscopia ótica, medidas de módulo de elasticidade e microdureza Vickers. Dentre as diferentes condições de processamento, a liga na condição recozida a 950 °C por 1 h, após 90 % de laminação a frio, com microestrutura monofásica β composta por grãos refinados, foi a que apresentou a maior razão dureza / módulo de elasticidade.

Palavras-chave: liga de titânio, microestrutura, propriedades mecânicas, biomateriais.

Introdução

Dentre as ligas de titânio mais adequadas para implantes ortopédicos destacam-se as do tipo β [1,2]. Estas ligas são basicamente constituídas por Ti acrescido de elementos betagênicos biocompatíveis, como o Mo, Nb e Ta. A fase β exibe um menor módulo de elasticidade que as fases α e $\alpha+\beta$ e também satisfazem a maior parte dos requisitos de uma liga ideal para implantes metálicos [1,3].

A maioria das ligas de titânio do tipo β apresentam módulo de elasticidade entre 50 e 95 GPa, dependendo da composição e da microestrutura final da liga [1,4,5]. Estudos mostram que não é trivial obter simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica nas ligas de titânio [6].

O objetivo deste trabalho foi processar e caracterizar a liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr para ser usada na fabricação de implantes ortopédicos. Dentro deste contexto, foram avaliados os efeitos dos processamentos termomecânicos na microestrutura e no comportamento mecânico desta liga.

Materiais e métodos

Para a fusão desta liga foi utilizado o processo de fusão a arco em vácuo – VAR. Foi produzido um lingote com altura de 125 mm, diâmetro de 120 mm e 6,5 kg de peso. Após a fusão, foi feito o tratamento térmico de 1000 °C por 24 h seguido de têmpera em água salina gelada. As amostras foram laminadas a frio com 50 % e 90 % de redução. As amostras foram encapsuladas sob vácuo em tubo

de quartzo e submetidas ao tratamento de recozimento a 950 °C por 1 h seguido de resfriamento rápido em água a temperatura ambiente.

A análise por DRX foi realizada visando identificar as fases obtidas, como α' , α'' e ω , nas diversas etapas do trabalho. Para a caracterização por MO as amostras foram lixadas na sequência de 320 a 2400 e polidas com a solução composta por sílica coloidal (0,05 mm) e ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) na proporção de 5:1, com ataque na solução Kroll (6 ml de HNO_3 , 3 ml de HF e 91 ml de H_2O).

As medidas do módulo de elasticidade foram obtidas por ultrassom, pela técnica de excitação por impulso. As amostras foram lixadas na sequência de 320 a 4000. As medidas de microdureza Vickers foram obtidas com carga de 0,2 kgf por 15 segundos, tomando-se a média de 10 medidas para cada amostra.

Resultados e discussão

As amostras com 50 % e 90 % de deformação foram tratadas a 950 °C por 1 h. Nesta etapa foi observado apenas a presença da fase β (Figura 1), e corroborado pela análise metalográfica apresentada na Figura 2, e comprova que ocorreu completa recristalização da microestrutura. As reflexões referentes à fase β , em aproximadamente 70°, apresentam textura em β (211) após 90 % de redução. 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. Essa textura foi observada em vários estudos com ligas

titânio, como é o caso da liga Ti-24Nb recozida a 900 °C por 1 h após 95 % de laminação a frio [7], onde foi relatado que a textura de recristalização da liga previamente deformada, é semelhante à textura desenvolvida durante a laminação a frio pelas fases α' e β antes do recozimento.

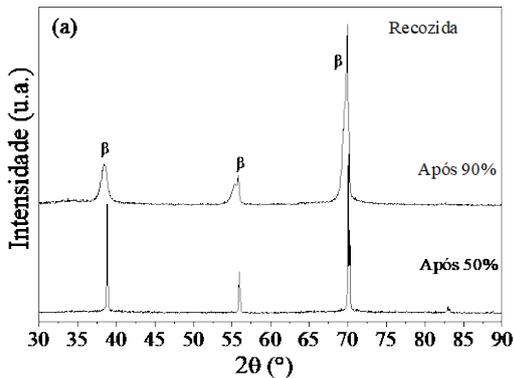


Figura 1– DRX da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 50 % e 90 %.

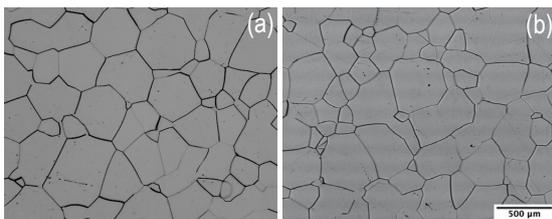


Figura 2– Imagem de MO da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com (a) 50 % e (b) 90 % de redução.

A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas das amostras laminadas e recozidas. O processo de recristalização traz significativa diminuição de dureza e resistência mecânica devido à diminuição da densidade de discordâncias, e o módulo de elasticidade devido à formação de textura de recristalização. Na condição prévia ao recozimento, a liga na condição laminada com 50 %, a dureza e o módulo de elasticidade da liga era de ~271,80 HV e 57,62 GPa, respectivamente, e após o recozimento a 950 °C por 1 h foi observada uma queda na dureza na liga (~246,90), que ocorreu devido aos processos termicamente ativados de recuperação e recristalização, porém, não houve alteração nos valores do módulo de elasticidade.

Já a liga laminada a 90% apresentou dureza e módulo de elasticidade de 286,20 HV e 38,28 GPa, respectivamente, e após o recozimento foi observada uma queda na dureza na liga (~235,60 HV), que ocorreu devido aos processos de recuperação e recristalização. O módulo de

elasticidade que já era baixo, diminuiu ainda mais (31,36 GPa) chegando próximo ao módulo de elasticidade do osso (30 GPa). 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 β , que possui menor dureza.

Tabela 1- Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e razão HV/E da liga recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 50 % e 90 % de redução.

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Dureza (HV-0,2)	E (GPa)	HV/E
Laminada a 50 %	271,80 ± 6,70	57,62 ± 0,32	4,72
Laminada a 90 %	286,20 ± 5,39	38,28 ± 1,94	7,48
Recozida (50 %)	246,90 ± 2,92	58,59 ± 0,37	4,21
Recozida (90 %)	235,60 ± 3,03	31,36 ± 0,93	7,51

Conclusões

Dentre as diferentes condições de processamento, a maior razão dureza específica / módulo de elasticidade foi obtida para a liga recozida a 950 °C por 1 h, após 90 % de laminação a frio (HV/E = 7,51), constituída de uma microestrutura monofásica β composta por grãos refinados, apresentando o menor módulo de elasticidade (~31 GPa), que é próximo ao valor dessa propriedade do osso humano.

Agradecimentos

Os autores agradecem à agência brasileira de fomento à pesquisa FAPERJ pelo apoio financeiro a este trabalho.

Referências

- [1] M. Abdel-Hady Gepreel e M. Niinomi, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **20**, (2013).
- [2] M. Niinomi et al., Acta Biomater., **8**, 3888 (2012).
- [3] S. J. Li et al., Wear, **257**, 869 (2004).
- [4] D. M. Gordin et al., Mater. Lett., **59**, 2959 (2005).
- [5] M. Geetha et al., Prog. Mater. Sci., **54**, 397 (2009).
- [6] H. Matsumoto et al., J. Alloys Compd., **439**, 146 (2007).
- [7] W. Elmay et al., Mater. Sci. Eng. A, **679**, 504 (2017).

Caracterização de aços inoxidáveis HP de baixo teor de carbono e endurecidos por solução sólida.

Rebecca Mederos da Silveira¹, Mario Nascimento¹, Aline Nunes¹, Luiz Henrique de Almeida¹

*rebeccasilveira1902@poli.ufrj.br, bolsista de IC CNPq PIBIC

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

Resumo

A pesquisa foi realizada em amostras em estado como fundidas com baixo teor de carbono e com a adição de tungstênio para promover endurecimento por solução sólida. Foi feita uma caracterização da microestrutura como fundida de um lingote preparado em forno a arco sob esse enfoque, com as fases sendo identificadas por EDS pontual e mapeamento de composição química.

Palavras-chave: Aço HP, caracterização por MEV-EDS.

Introdução

Os fornos de reforma a vapor são responsáveis pela produção em massa de hidrogênio, amplamente utilizado como insumo para diversos processos, incluindo o hidrotreatamento na indústria de petróleo. Esses fornos processam a carga de metano e vapor d'água em um conjunto de tubos verticais dispostos em arranjos paralelos na câmara de irradiação. Devido às altas temperaturas envolvidas no processo, é necessário utilizar tubos fabricados em materiais com elevada resistência à fluência. Tradicionalmente, esses tubos são produzidos em aços fundidos por centrifugação da família HP Modificado [1].

O objetivo deste trabalho é caracterizar a microestrutura de uma liga HP com baixo teor de carbono e a adição de tungstênio fundida em forno a arco. A composição química foi planejada utilizando o software Thermo-Calc®. As concentrações de tungstênio visam compensar o principal mecanismo de endurecimento, que nas ligas comerciais é provido pelo carbono intersticial e pela formação de carbeto primários e secundários. A adição de tungstênio promove o endurecimento por solução sólida substitucional. Dessa forma, com baixo teor de carbono, teoricamente, essa liga poderá ser soldada mesmo após longos períodos de serviço. A caracterização microestrutural visa analisar as fases formadas no material em sua condição bruta de fusão e como os elementos de liga ficaram distribuídos.

Materiais e métodos

Foram fundidas em um Forno a Arco Bühler AM-VARIO 400 três amostras de aços HP Modificado ao Tungstênio, que diferem entre si pela concentração de tungstênio.

As três amostras foram preparadas e em seguida submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise realizada envolveu a caracterização das amostras utilizando elétrons retroespalhados, bem como um mapeamento da composição química de todos os elementos da liga, visando compreender a formação de todas as fases identificadas.

Esse trabalho aborda apenas uma dessas amostras, designada pelo número 3, cuja composição está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química e quantidades para a fusão de lingotes de 60g da Amostra 3.

Elemento	(% peso)	Quantidade (g)
Carbono	0.3	0.18
Cromo	25	15
Níquel	35	21
Silício	1	0.6
Manganês	0.5	0.3
Titânio	0.05	0.03
Zircônio	0.05	0.03
Tungstênio	0.8	0.48
Nióbio	0.7	0.42
Ferro	36.6	21.96

Resultados e discussão

Com base na Figura 1, é observada uma diminuição na fração volumétrica dos precipitados interdendríticos em comparação com uma liga HP comercial, ilustrada na Figura 2. Esse efeito pode ser atribuído à redução do teor de carbono na liga, uma vez que a presença desse elemento tende a favorecer a formação de precipitados interdendríticos primários.

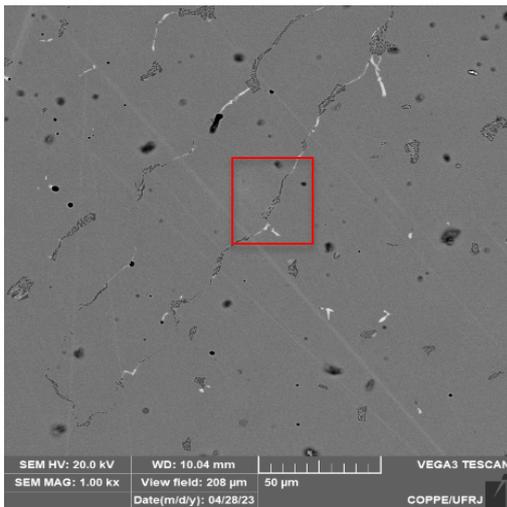


Figura 1: Imagem por EDS da Amostra 3.

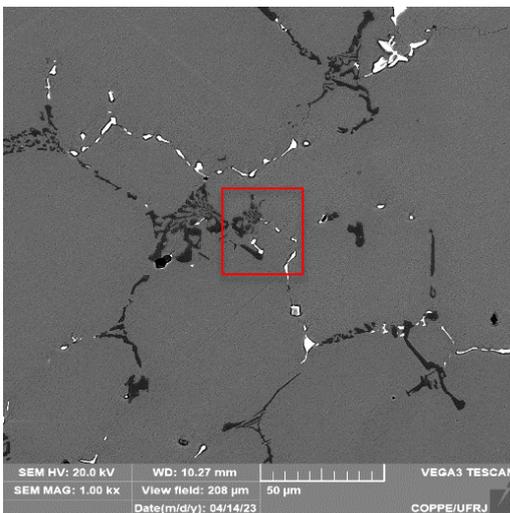


Figura 2: Imagem por EDS de uma um aço HP modificado comercial.

Nas Figuras 3 e 4, é verificado que, na amostra 3, o silício, titânio e tungstênio estão distribuídos em solução sólida na matriz. Além disso, observa-se que o zircônio, na mesma amostra, aparenta dissolver-se na fase rica em nióbio. É importante destacar que as simulações realizadas no software Thermo-Calc® não previram a formação da fase de nióbio enriquecida em zircônio.

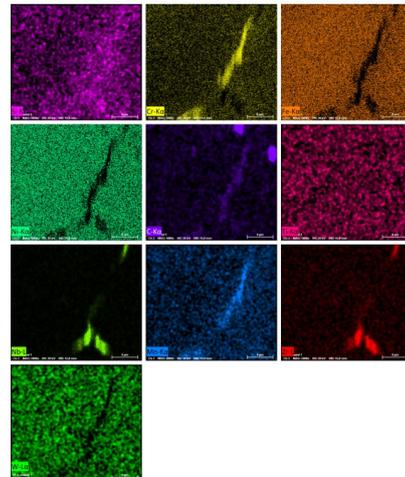


Figura 3: Mapeamento de composição química da amostra 3

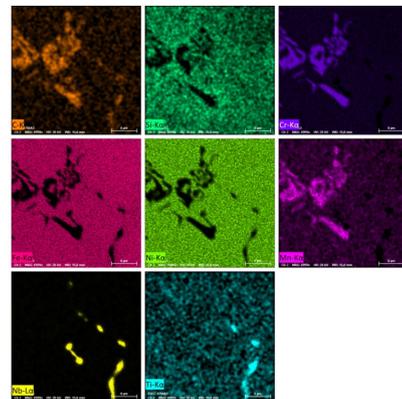


Figura 4: Mapeamento de composição química de uma liga HP comercial.

Conclusões

Verificou-se uma redução considerável na fração volumétrica dos precipitados interdendríticos, em comparação com uma liga HP tradicional. O titânio e tungstênio se distribuíram em solução sólida na matriz. Torna-se necessário conduzir um estudo mais detalhado sobre a fase de nióbio enriquecida com zircônio, uma vez que essa não foi prevista nas simulações realizadas no software Thermo-Calc®.

Agradecimentos

Desejo expressar a minha sincera gratidão a todos aqueles que me ofereceram apoio ao longo deste projeto.

Referências

- [1] DEALMEIDA, L ; RIBEIRO, A ; LEMAY, I ; de Almeida, L.H. . Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. Materials Characterization, v. 49, n.3, p. 219-229, 2002.

Adaptação da técnica do duplo clip-gage mediante correlação de imagem digital (CID) para medição da tenacidade à fratura de aços usados nas indústrias do petróleo e gás

Umberto Cassará de Castellammare Scott Siciliano*, Hector Guillermo Kotik¹, Celio Albano Costa Neto¹

**ucsiciliano@metalmat.ufrj.br*, Discente do curso de Engenharia de Materiais da UFRJ e ex-bolsista do PRH-ANP 7.1

¹*Docente do Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, DMM/PEMM-UFRJ*

Resumo

Uma das propriedades requisitadas para a avaliação da integridade estrutural de peças e estruturas com trincas é a tenacidade à fratura, sendo um dos parâmetros mais utilizados para caracterizá-la o CTOD. As técnicas atuais para a determinação deste parâmetro requerem instrumentação especializada, sendo uma das limitações serem técnicas de contato. O presente trabalho propõe substituir as medições por contato comumente feitas com *clip-gages* por medidas obtidas pela técnica de Correlação de Imagem Digital (CID) usando uma adaptação da técnica de duplo *clip-gage*. Foram utilizados corpos de prova do tipo SE(B) testados à temperatura ambiente segundo a norma ASTM E1820-22. A instrumentação consistiu de câmera acoplada a um sistema de aquisição de imagens digitais e *clip-gages* convencionais com o intuito de comparar os resultados entre as técnicas. Os resultados mostraram que a análise por CID permitiu simular os *clip-gages*, mas mostrou dificuldades para estimar a posição do Centro de Rotação aparente instantâneo (CR).

Palavras-chave: duplo *clip-gages*, tenacidade à fratura, correlação de imagem digital.

Introdução

A tenacidade à fratura é uma das propriedades utilizadas para a avaliação da integridade estrutural quando se está na presença de descontinuidades como trincas, sendo um dos parâmetros mais utilizados para a sua caracterização o CTOD (*Crack Tip Open Displacement*), medido indiretamente por meio de um *clip-gage*. Efeitos como o tunelamento impedem que uma medição direta do tamanho da trinca na superfície do corpo de prova possa ser utilizada durante os testes de mecânica da fratura. Para se sobrepor a esta limitação, diferentes métodos indiretos foram concebidos, dentre os quais está o método do duplo *clip-gage* [1].

O modelo que sustenta o método do duplo *clip-gage* propõe que a ponta de um entalhe sujeito à deformação plástica se abre em um contorno quase quadrado, dando uma abertura de ponta definida: o COD (*Crack Opening Displacement*). O componente elástico do COD é dado em função do fator de intensidade de tensão aplicado; já o componente plástico do COD é calculado através do deslocamento na posição da ponta da trinca, onde o corpo de prova se comporta como dois braços rígidos que giram em torno de um ponto do ligamento remanescente denominado Centro de Rotação Aparente (CR). O método do duplo *clip-gage* consiste em medir a abertura da trinca a duas distâncias distintas do CR mediante o uso de dois *clip-gages* físicos e assumir que o CR é um valor constante ao longo do teste [2]. Uma das limitações desta técnica é a necessidade do contato físico do

clip-gage e o corpo de prova, problema acrescentado quando o ambiente em que é realizado o teste pode danificar o instrumental de medição.

O objetivo do trabalho é substituir as medições por contato de *clip-gages* mediante medidas obtidas pela técnica de Correlação de Imagem Digital (CID) usando uma adaptação da técnica de duplo *clip-gage* em corpos de prova do tipo SE(B). Os *clip-gages* por CID foram simulados mediante pontos equidistantes e o CR instantâneo foi monitorado mediante uma malha de pontos aleatórios no ligamento remanescente do corpo de prova.

Materiais e métodos

Testes de tenacidade à fratura foram executados através do método de duplo *clip-gage* em corpos de prova do tipo SE(B) de aço ASTM A516 Gr70 pré-trincados por fadiga. Foi utilizada a norma ASTM E1820-22, uma relação a/W de 0,45 e testes realizados a 22 °C. A abertura da trinca foi medida por meio de dois *clip-gages* posicionados de forma a aumentar a sensibilidade do crescimento de trinca, conforme proposto por Manzione e Ipiña [2]. O padrão de manchas para a determinação da posição do CR instantâneo por CID foi obtido por meio de tintas *spray*. O sistema de aquisição e análise de imagens utilizou uma fonte de iluminação, um sistema para gravação de imagens em frequência de 5 Hz e o *software* para

correlação das imagens (eCorr). A Figura 1 mostra a disposição experimental.

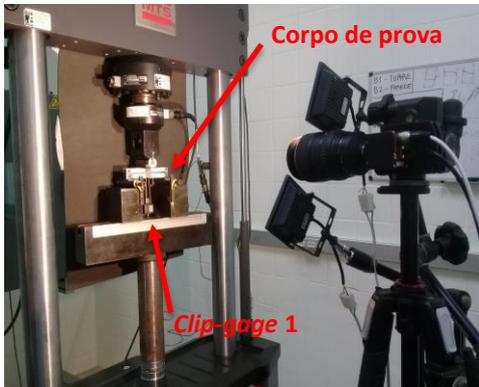


Figura 1 – Ensaio de mecânica da fratura (à esquerda) junto a parte do sistema de aquisição de imagens (câmera + iluminação, à direita).

Resultados e discussão

O padrão de manchas apresentou: (1) Densidade igual a 53,07 %; (2) Aleatoriedade em posição e; (3) Alto contraste (o que reduz o erro na correlação). O tamanho de mancha em média foi igual a 6 pixels, sendo que a obtenção de uma distribuição de tamanhos resulta do fato de que a técnica por tinta em spray é de difícil controle [3]. A Figura 2 apresenta a malha posicionada sobre o padrão de manchas com os valores de deslocamentos instantâneos obtidos por CID para estimar a posição do CR.

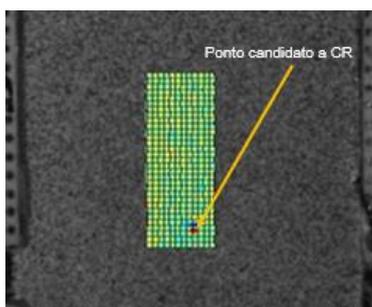


Figura 2 – Centro de Rotação Aparente (CR) instantâneo obtido no eCorr por meio de CID.

O valor determinado por CID para o CR teve uma diferença com o valor fixo utilizado pela técnica em 29,73 %. Este erro pode estar associado ao tamanho de manchas em combinação com a dimensão dos elementos da malha, que têm influência na acurácia dos deslocamentos medidos [4]. Os erros também podem ser resultantes da subestimativa da deformação em áreas de elevados gradientes de deformação [5]. Na Figura 3

é mostrada a disposição de pontos utilizada para o posicionamento de dois vetores dos clip-gages mediante CID.

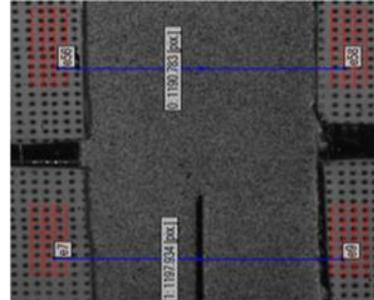


Figura 3 – Posicionamento de vetores em malhas para simular os clip-gages.

Os resultados dos deslocamentos medidos por CID mostraram uma boa concordância com os valores medidos pelos clip-gages físicos, tendo uma diferença inferior a 8 %.

Conclusões

As medições dos clip-gages por CID mostraram concordância com as medições dos clip-gages físicos. O valor de CR obtido por CID mostrou diferença de 29,73 % com o valor teórico, sendo necessário um maior trabalho experimental para melhorar esse aspecto.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP e toda equipe do PRH-ANP 7.1.

Referências

- [1] M. Janssen et al., *Fracture mechanics*, 2 ed., DUP Blue Print, Netherlands (2002).
- [2] P. Manzione, J. P. Ipiña, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, **14(9)**, p. 887-896 (1991).
- [3] E. M. C. Jones, M. A. Ladicola, *A Good Practices Guide for Digital Image Correlation*, International Digital Image Correlation Society (2018).
- [4] Y. L. Dong, B. Pan, *Exp Mech*, **57**, p. 1161-1181 (2017).
- [5] American Society for Testing and Materials - Standard Guide for Evaluating Non-Contacting Optical Strain Measurement Systems, **ASTM E2208-02**.

Efeito da adição de Y nas propriedades em fluência da liga de níquel 718

Rosa Maria Sales da Silveira^{1*}, Leonardo Sales Araujo¹, Luiz Henrique de Almeida¹

*rosasilveira@metalmat.ufrj.br

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

Resumo

Este estudo apresenta os resultados dos testes de fluência realizados em ligas de níquel 718 com diferentes teores de ítrio e sua caracterização microestrutural por EBSD. Verificou-se que o Y provocou o aumento da fração de contornos de macla $\Sigma 3$ e aumento do tamanho de grão. Esses fatores contribuíram para diminuir a taxa mínima de fluência e aumentar o tempo de ruptura.

Palavras-chave: liga 718, ítrio, EBSD, ensaios de fluência, contornos CSL.

Introdução

A liga de níquel 718 é amplamente utilizada como componentes para altas temperaturas para aplicações nas indústrias nuclear, aeronáutica e petroquímica, devido à sua elevada resistência mecânica, à corrosão e oxidação, além de boa conformabilidade e bom desempenho em soldagem [1]. A contínua necessidade de melhoria no desempenho das superligas de níquel para suportarem ambientes ainda mais críticos estimulou estudos que visam adicionar elementos de liga modificadores, como por exemplo as terras raras [2]. O ítrio é uma terra rara com alta disponibilidade na natureza e vem apresentando uma contribuição muito satisfatória nas propriedades de ligas austeníticas [3–5].

A fim de investigar o efeito do Y nas propriedades mecânicas em altas temperaturas da liga de níquel 718, foram adicionados diferentes teores de Y e realizados testes de fluência. Os resultados mostraram um aumento significativo no tempo de ruptura e a diminuição da taxa mínima de fluência das ligas modificadas. Análise da microestrutura por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foi feita para investigar os resultados mecânicos obtidos.

Materiais e métodos

Foram adicionados 0,01 (liga B) e 0,06% (liga C) em peso de Y na liga de níquel 718 a fim de comparar com a liga não modificada (liga A). As três ligas passaram pelo mesmo processo de fundição, processamento termomecânico e tratamento térmico.

As ligas foram caracterizadas por EBSD antes dos testes de fluência. As amostras foram embutidas em baquelite condutora, lixadas com lixas d'água

até 2000 #, polidas com pasta de diamante 3 e 1 μm e por fim polidas com sílica coloidal 0,05 μm por aproximadamente 30 min. Foram realizados dois testes de fluência para cada liga. Os parâmetros utilizados foram 650 °C e 605 MPa.

Resultados e discussão

As curvas de fluência são apresentadas na Figura 1. Observa-se uma melhoria significativa na vida em fluência das ligas com adição de Y. A Tabela 1 mostra que o tempo de ruptura aumentou com o aumento do teor de Y adicionado ao mesmo tempo que houve uma diminuição considerável da taxa mínima de fluência.

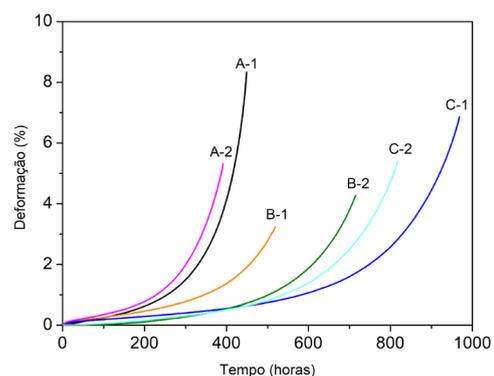


Figura 1 - Curvas de fluência das ligas A, B e C obtidas a 650 °C e 605 MPa. Foram feitos 2 ensaios para cada liga. Os resultados de cada ensaio foram diferenciados pelos índices 1 e 2.

Tabela 1 – Propriedades de fluência e tamanho de grão das ligas.

Ligas	t_R (h)	$\dot{\epsilon}$ ($1/h \times 10^{-3}$)	TG (μm)
A	420 ± 29	2,60 ± 0,04	12
B	617 ± 98	1,27 ± 0,57	41
C	893 ± 75	0,95 ± 0,08	32

A análise por EBSD apresentou uma fração de contornos $\Sigma 3$ médio de $36,23 \pm 0,42$, $45,15 \pm 0,05$ e $43,90 \pm 0,05$, para as ligas A, B e C, respectivamente. Observou-se um aumento na fração de contornos especiais devido à adição de Y, especialmente contornos $\Sigma 3$, que representam as maclas de recozimento presentes na microestrutura, mostradas na Figura 2.

A Figura 3 apresenta o mapa de fases da liga C, onde mostra partículas da fase $Ni_{17}Y_2$ nos contornos de grãos. Essa fase não foi observada na liga B, indicando que para essa fração mássica de Y o mesmo encontra-se em solução sólida e como partículas pontuais, em baixíssima quantidade, de sulfetos e óxidos de Y.

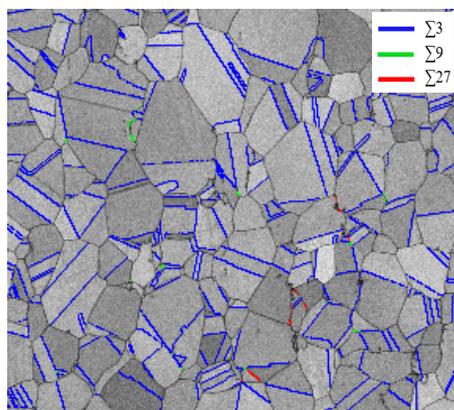


Figura 2 – Mapa de contornos especiais do tipo $\Sigma 3^n$ obtidos na amostra B.

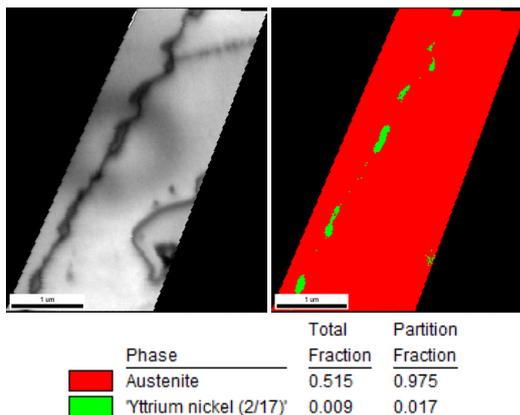


Figura 3 – Mapa de fases da liga C, apresentando partículas da fase $Ni_{17}Y_2$ nos contornos de grãos (verde).

O Y possui elevada afinidade com impurezas como S, N e O, que tendem a se precipitar principalmente nos contornos de grão. Dessa forma, ele promove a limpeza dos contornos [6], o que pode ter contribuído para o aumento da fração dos contornos de macla $\Sigma 3$, uma vez que a redução da quantidade de impurezas reduz a tensão necessária para maclagem [7]. Esse efeito de

limpeza dos contornos também contribuiu para o aumento do tamanho de grão [1], principalmente da liga B, por permitir maior mobilidade dos contornos de grão durante o tratamento térmico. O aumento do tamanho de grão contribuiu para a melhoria das propriedades em fluência, uma vez que a menor fração de área de contornos disponível para escorregamento irá reduzir o deslizamento dos contornos de grãos, que é um dos principais mecanismos de deformação em fluência [8]. Contornos de maclas também influenciaram nos resultados, uma vez que são fortes obstáculos para a movimentação de discordâncias e contribuem para diminuir a taxa de fluência [9,10]. Adicionalmente, partículas de fase $Ni_{17}Y_2$ precipitadas nos contornos de grãos na liga C, contribuíram também para a melhor performance em fluência dessa liga, por também servirem como aprisionadores dos contornos de grãos.

Conclusões

A adição de Y contribuiu significativamente para a melhoria das propriedades em fluência da liga de níquel 718. Os resultados dos testes de fluência foram justificados pelo efeito do Y em aumentar a fração de contornos $\Sigma 3$ e o tamanho de grão, além de formar partículas ricas em ítrio que se precipitam nos contornos de grão e de macla.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, CAPES e Faperj pelo suporte financeiro. À Villares Metals pelo fornecimento das ligas. Ao Instituto Militar de Engenharia e Université Libre de Bruxelles pelas análises no EBSD.

Referências

- [1] B. Geddes et al., *Superalloys: Alloying and Performance*, ASM International, Ohio (2010).
- [2] K. Di Xu et al., *Rare Met.*, **33**, 111 (2014).
- [3] X. L. Li et al., *Mater. Charact.*, **95**, 171 (2014).
- [4] P. J. Zhou et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **551**, 236 (2012).
- [5] R. M. S. da Silveira et al., *J. Mater. Res. Technol.*, **18**, 3283 (2022).
- [6] A. V. Guimarães et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **776**, 139023 (2020).
- [7] H. Somekawa e T. Mukai, *Mater. Sci. Eng. A*, **561**, 378 (2013).
- [8] G. E. Dieter, *Metalurgia Mecânica*, 2ª Edição., Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1982).
- [9] Z. Xu et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **794**, 139947 (2020).
- [10] V. Thaveerungsriporn e G. S. Was, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, **28**, 2101 (1997).

Simulação da Solidificação de uma Liga FeC via Campo de Fase (Phase-Field)

Paulo Henrique de Oliveira Gomes^{1*}, André Luiz Moraes Alves¹

* paulogomes@poli.ufrj.br, bolsista de IC da FAPERJ.

¹Departamento/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Sabe-se que durante a solidificação ocorre o rearranjo das partículas e a formação de estruturas cristalinas, deste modo, controlá-la significa controlar a formação da microestrutura e consequentemente diversas propriedades dos materiais. Simulações computacionais são úteis para o estudo da evolução microestrutural, especialmente quando envolve transformações que ocorrem em altas temperaturas, como por exemplo na solidificação de metais. Portanto, este trabalho visa simular computacionalmente a solidificação peritética de uma liga FeC através da técnica do campo de fase (phase-field). Os resultados de simulação foram comparados com a equação de Avrami onde pôde-se garantir que as simulações ocorreram como o esperado. Além disso, a simulação também forneceu a evolução microestrutural e o perfil de concentração de C, indicando possíveis pontos de formação de carbonetos na microestrutura.

Palavras-chave: Metalurgia Física, Simulação computacional, Solidificação, Avrami.

Introdução

Simulações computacionais são úteis para o estudo da evolução microestrutural, especialmente quando envolve transformações que ocorrem em altas temperaturas, como por exemplo na solidificação de metais. O método do campo de fase (phase-field) [1-3] vem sendo aplicado para simular a solidificação de várias ligas [4,5]. Neste trabalho adotou-se o software OpenPhase [6] para simular a solidificação peritética de uma liga de FeC via phase-field. Sabe-se que durante a solidificação ocorre o rearranjo das partículas e a formação de estruturas cristalinas. Uma das equações amplamente utilizadas para modelar as reações de solidificação é a equação de Avrami [7],

$$V_V(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

Onde, $V_V(t)$ é a fração volumétrica transformada, t o tempo, e k e n são constantes que dependem da geometria e do mecanismo de solidificação. A equação de Avrami é amplamente utilizada para descrever a cinética da solidificação em diferentes materiais e condições experimentais, assim sendo, comparou-se os resultados da simulação com este modelo analítico, onde constatou-se a eficiência da simulação. Além disso, pela simulação, também se extraiu a evolução microestrutural juntamente com o perfil de concentração de C, o que indica a possível formação de carbonetos.

Materiais e métodos

Considerou-se uma liga FeC com fração molar de C, $X_C = 2,3 \approx 0,28\%_p$ de C, com a temperatura inicial de 1765 K em $z = 0$, um gradiente térmico de 100 K ao longo do eixo z e uma taxa de resfriamento de 10 K/s.

Empregou-se uma matriz em 2D com 100 x 350 células nos eixos x e z , respectivamente, sendo cada célula correspondente a 1 μm . Ocorreu ainda o surgimento de apenas um núcleo na metade do eixo x . O crescimento desse núcleo se deu pelos cálculos de equilíbrio termodinâmico ao longo do resfriamento, algo que é empregado pelo phase-field. Além disso adotou-se condições de contorno que não permitem fluxo, em todos os lados da matriz. Os valores de k e n da equação de Avrami neste trabalho foram encontrados através de um ajuste da curva pelo método dos mínimos quadrados.

Resultados e discussão

Como resultados têm-se a fração volumétrica transformada em função do tempo, Figura 1, e a evolução microestrutural, Figura 2.

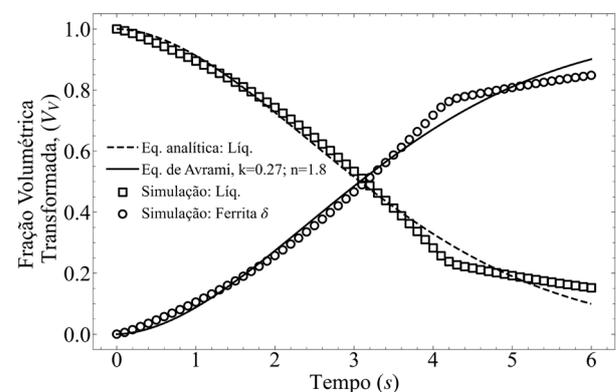


Figura 1 – Fração volumétrica transformada em função do tempo.

Observando-se a Figura 1 a simulação convergiu muito bem com o modelo matemático de Avrami. Na segunda

metade da simulação quando a fração volumétrica transformada está em torno de 80% ocorreu uma divergência entre o modelo analítico e a simulação. Isso se deve por conta de o modelo considerar uma amostra infinita e a simulação ser finita, mesmo com implementação de condições de contorno. Na Figura 2, pode-se observar além da evolução microestrutural, o perfil de concentração de carbono ao longo da simulação. No início, a concentração das fases é homogênea, como mostra a Figura 2a (direita da figura), e com a formação da ferrita- δ (campo azul da figura), pode se evidenciar o perfil de segregação do carbono que passa a ter maior concentração na fase líquida, Figura 2b e 2c. Os pontos com alta concentração de carbono, na Figura 2c, provavelmente formarão carbonetos no decorrer do resfriamento.

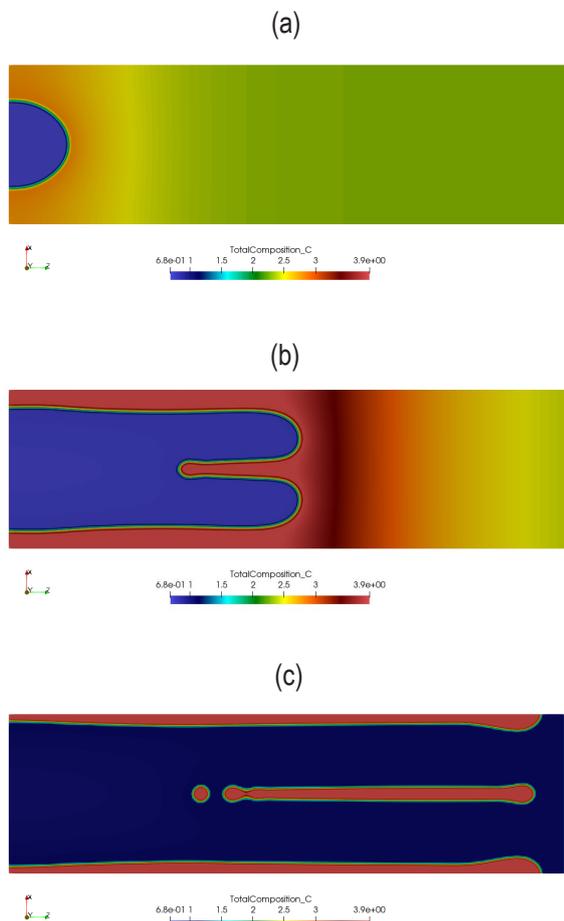


Figura 2 – Evolução microestrutural de formação da ferrita- δ , juntamente com o perfil de concentração de carbono. Tempo de (a) 0,5 s, (b) 2,5 s e (c) 6 s.

Também pela Figura 2 é possível evidenciar que a dendrita cresce de maneira celular para essas condições de resfriamento adotadas.

Conclusões

A simulação utilizando o modelo do phase-field demonstrou uma boa convergência com o modelo analítico de Avrami para a fração volumétrica transformada em função do tempo de solidificação. Esses resultados evidenciam que a simulação está ocorrendo conforme o esperado. Assim sendo, conclui-se que esse tipo de simulação pode ser adotado para as reações de solidificação. A grande vantagem do emprego das simulações para essas reações é que nos metais elas ocorrem em altas temperaturas onde pode ser difícil acompanhar a evolução microestrutural experimentalmente, e as simulações podem nos dar muitos dados, incluindo microestruturas da evolução em qualquer instante de tempo. Portanto, através das microestruturas simuladas pode-se obter informações valiosas nos estudos e desenvolvimentos visando uma compreensão mais abrangente e um controle mais preciso da evolução microestrutural em processos de solidificação de materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela concessão da bolsa de IC do aluno.

Referências

- [1] N. Moelans, B. Blanpain, P. Wollants, An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 32 (2008) 268–294.
- [2] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz, J.L.L. Rezende, A phase field concept for multiphase systems, *Phys. D Nonlinear Phenom.* 94 (1996) 135–147.
- [3] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [4] W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma, Phase-field simulation of solidification, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 32 (2002) 163–194.
- [5] J. Tiaden, Phase field simulations of the peritectic solidification of Fe-C, *J. Cryst. Growth.* 198–199 (1999) 1275–1280.
- [6] OpenPhase, Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS). www.icams.de.
- [7] Avrami, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103–1112.

Simulação do Crescimento de Grão de um Aço Elétrico com Alto Manganês via Campo de Fase (Phase-Field)

João Victor Lyra da Costa^{1*}, André Luiz Moraes Alves²

*jvlyra@poli.ufrj.br, bolsista de IC PIBIC.

¹Departamento de Engenharia Naval e Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ

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

Resumo

Como a evolução microestrutural de vários materiais ocorre a altas temperaturas, analisar experimentalmente essa evolução pode ser uma tarefa muito difícil. Dessa forma, as simulações computacionais surgem como uma boa ferramenta para facilitar esse tipo de estudo. Assim sendo, neste trabalho, simulou-se computacionalmente o crescimento de grão, que é uma etapa importante da evolução microestrutural, de um aço elétrico com alto manganês, cujos dados experimentais foram retirados da literatura. Para tal, adotou-se a técnica do campo de fases (phase-field). Comparou-se os resultados da simulação com os dados experimentais e também com a lei parabólica de crescimento de grão, onde se constatou que as simulações ocorreram como o esperado. Além disso, avaliou-se a evolução microestrutural simulada, a grande vantagem da simulação.

Palavras-chave: Metalurgica Física, Simulação computacional, Modelamento analítico.

Introdução

Várias técnicas de simulação computacional têm sido aplicadas à evolução microestrutural. Dentre elas, destaca-se o campo de fase (phase-field) [1]. Essa técnica aborda a interface difusa de Cahn e Hilliard [2] e já foi utilizada para simulações de crescimento de grão [3]. O crescimento de grão ocorre devido a redução da energia total do sistema estar diretamente relacionada à diminuição das áreas de contornos à medida que os grãos crescem. A lei parabólica de crescimento de grão [4], mostrada na equação (1), é amplamente utilizada no modelamento analítico de crescimento de grão.

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

Onde: α é uma constante, σ é a energia interfacial, μ é a mobilidade da interface, t é o tempo, R_0 é o raio médio no tempo inicial e $R(t)$ é o raio médio no tempo t . Neste trabalho adotou-se o software OpenPhase [5] para simular, via phase-field, o crescimento de grão de um aço elétrico com alto manganês, cujos dados experimentais foram retirados da literatura. O modelamento analítico dos dados experimentais pela equação (1), forneceu os parâmetros para a realização da simulação, onde comparou-se os resultados obtidos na simulação computacional com os dados experimentais e o modelo analítico, e assim pôde-se verificar que as simulações ocorreram como o esperado. Além disso, gerou-se a evolução microestrutural simulada, a grande vantagem da simulação nesse caso.

Materiais e métodos

Considerou-se dados experimentais do crescimento de grão de um aço elétrico com alto manganês, de composição 0,58%p Si; 0,63%p Mn; 0,2%p Al; 0,1%p P, cujos dados foram retirados da literatura [6]. Para a simulação empregou-se uma matriz em 2D com 300 x 300 células, sendo cada célula correspondente a 1 μm . A microestrutura inicial foi gerada por uma distribuição de Voronoi com 340 núcleos, que gerou um R_0 muito próximo ao valor do raio inicial experimental, sendo $R_0 = 8,763 \mu\text{m}$ na simulação e $R_0 = 8,805 \mu\text{m}$ advindo dos dados experimentais. Adotou-se ainda $\alpha = 0,3$ e uma energia interfacial de 0,24 J/m² [7]. A mobilidade foi obtida por um ajuste da curva pelo método dos mínimos quadrados com os dados experimentais, onde obteve-se $\mu = 2,071 \times 10^{-9} \text{ m}^4/\text{Js}$. Condições de contorno periódicas foram utilizadas em todos os lados da matriz.

Resultados e discussão

Como resultados, é possível extrair os gráficos de raio médio dos grãos em função do tempo, Figura 1, e as microestruturas simuladas, Figura 2. Através da Figura 1, observa-se a evolução do raio médio dos grãos tanto da simulação computacional quanto dos dados experimentais, o ajuste de curva pelo método dos mínimos quadrados através dos dados experimentais, aplicando-se a lei parabólica para crescimento de grão, equação (1), é mostrado pela linha. Através dessa curva que se obteve a mobilidade, μ , empregada na simulação.

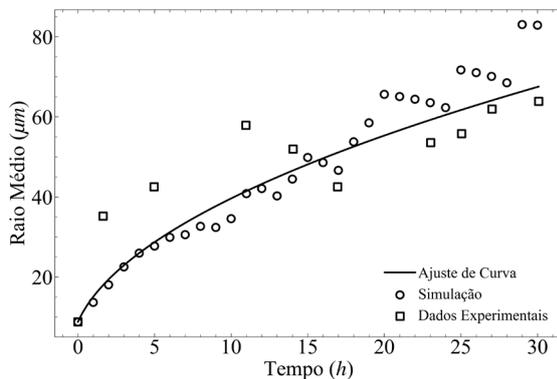


Figura 1 - Raio médio dos grãos em função do tempo.

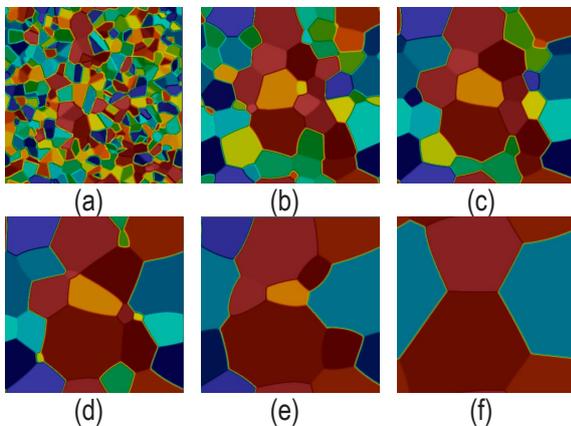


Figura 2 – Evolução microestrutural simulada. (a) $t = 0h$. (b) $t = 3h$. (c) $t = 6h$. (d) $t = 10h$. (e) $t = 15h$. (f) $t = 30h$.

Comparando-se os dados na Figura 1, é visível a semelhança entre o perfil de evolução do raio médio apresentado pela simulação e pelos dados experimentais. Embora o ajuste de curva tenha sido realizado através dos dados experimentais ele também se ajusta muito bem aos dados da simulação. Há uma pequena instabilidade nos dados de simulação a partir de cerca de 20 horas, isso se deve pela drástica redução no número de grãos com o crescimento dos mesmos, evidenciado ao se observar a Figura 2, onde com 15 horas já se observa poucos grãos na microestrutura. Pode-se corrigir essa instabilidade adotando-se uma matriz maior, que acomodará mais grãos, entretanto, isso não se justificou nesse trabalho devido a uma matriz maior requerer um significativo aumento no custo computacional. Embora a existência dessa instabilidade, a mesma não alterou o perfil das curvas, o que comprova que a simulação está ocorrendo como o esperado e que pode ser adotada para simular o crescimento de grão de materiais.

Conclusões

Foi possível notar claramente as semelhanças entre o perfil de crescimento de grão da simulação computacional e dos dados experimentais, além de ambas corroborarem muito bem com a lei parabólica de crescimento de grão. Os resultados da simulação foram consistentes com os dados experimentais e com o modelo analítico, isso comprova a eficácia da simulação. Uma vez validada, pode-se obter a evolução microestrutural simulada, uma das grandes vantagens da simulação, pois, a obtenção da evolução experimental é um trabalho árduo e muitas vezes difícil de se obter já que muitas dessas reações ocorrem em temperaturas elevadas. É importante destacar o papel facilitador das simulações computacionais, além de verificarmos através deste trabalho que seus resultados são contundentes com o que é visto no experimento, é possível ir além e se verificar outros parâmetros, o que pode dar inferências ao pesquisador. Por fim, conclui-se que as simulações podem ser utilizadas para as reações de crescimento de grão em materiais, podendo facilitar nas pesquisas que envolvem a evolução microestrutural destes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PIBIC pela concessão da bolsa de IC do aluno.

Referências

- [1] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G. Schmitz, J.L. Rezende, A phase field concept for multiphase systems, *Phys. D Nonlinear Phenom.* 94 (1996) 135–147.
- [2] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [3] M. Toloui, M. Militzer, Phase field simulation of austenite grain growth in microalloyed linepipe steel, *Int. J. Mat. Res.* 101 (2010) 542–548.
- [4] S. Mishra & T. DebRoy (2006) Non-isothermal grain growth in metals and alloys, *Materials Science and Technology*, 22:3, 253-278
- [5] OpenPhase, Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS). www.icams.de.
- [6] A.C.L. Oliveira, M.F. Campos, N.C.S.B. Zwirner, V. Wolgjen, P.R. Rios. Evolução da microestrutura e textura no processamento de um aço elétrico com alto manganês. In: 17º CBECIMat. (2006) 4903-4913.
- [7] D. A. Porter et al., *Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint)*, 3 ed., CRC Press, Boca Raton (2009).

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Soldagem e Ensaios Não-Destrutivos

Análise de sinais ultrassônicos para caracterização de amostras de compósito de fibra de carbono

Ighor B. C. Paula^{1*}, Raquel M. Cautivo¹, Marcella Grosso Lima¹, Cesar Giron Camerini¹,
Gabriela Ribeiro Pereira¹

**ighorbarci@Indc.metalmat.ufrj.br, bolsista de IC*

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Neste estudo foi avaliado a utilização da técnica não destrutiva de ultrassom para a caracterização de amostras de compósito de fibra de carbono. Essas amostras apresentam diferentes orientações das fibras, sendo elas: $[0^\circ]_{12s}$, $[0^\circ/90^\circ]_{6s}$ e $[0^\circ/90^\circ/+45^\circ/-45^\circ]_{3s}$. O objetivo principal é a obtenção de sinais ultrassônicos em pontos livres de defeitos nas placas, a fim de caracterizar o material e obter dados suficientes para posterior processamento. Esse processamento inclui uma análise do comportamento do pulso ultrassônico (ondas longitudinais e transversais), com a aplicação de filtros para uma avaliação e comparação mais precisa entre as três amostras. Além disso, busca-se estimar o módulo de elasticidade, cisalhamento e o coeficiente de Poisson, a fim de auxiliar na identificação das diferenças de orientação. De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar uma mudança no comportamento de tais parâmetros em decorrência da orientação das fibras nos compósitos.

Palavras-chave: compósitos, ultrassom, caracterização, orientação

Introdução

A utilização crescente de materiais compósitos de fibra de carbono em aplicações industriais é devido às suas propriedades mecânicas e químicas [1]. No entanto, a caracterização desses materiais e a determinação das propriedades em relação à orientação das fibras são desafios importantes. Os ensaios não destrutivos desempenham um papel fundamental na análise desses materiais [2]. Neste estudo, foi utilizada a técnica de ultrassom como uma técnica não destrutiva para avaliar amostras de compósitos de fibra de carbono com diferentes orientações das fibras. O objetivo é caracterizar o material e obter dados para posterior processamento. Serão analisados os sinais A-Scan provenientes tanto de ondas longitudinais quanto transversais e aplicados filtros adequados para comparação entre as amostras. Parâmetros como módulo de elasticidade, cisalhamento e coeficiente de Poisson serão estimados para identificar as diferenças de orientação das fibras. A identificação correta da orientação das fibras é importante para entender o comportamento mecânico do material. Espera-se obter informações valiosas para melhor compreensão das propriedades dos compósitos de fibra de carbono, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias de projeto mais eficientes.

Materiais e métodos

O objetivo deste estudo foi caracterizar amostras de compósitos de fibra de carbono com diferentes orientações por meio de ensaios não destrutivos utilizando ultrassom pulso-eco. Foram utilizadas três placas com orientações distintas: $[0^\circ]_{12s}$, $[0^\circ/90^\circ]_{6s}$ e $[0^\circ/90^\circ/+45^\circ/-45^\circ]_{3s}$. Os transdutores C539 e V154 foram utilizados para obter as ondas longitudinais e transversais, respectivamente. O equipamento de ultrassom ISONIC, em conjunto com um osciloscópio, permitiu uma análise precisa dos pulsos ultrassônicos, sendo todos os equipamentos e materiais apresentados na Figura 1. Foram utilizados acoplantes específicos para cada tipo de onda. Os sinais do tipo A-Scan obtidos foram utilizados para o cálculo das velocidades longitudinais e transversais de cada ponto escolhido nas amostras. Além disso, foram realizadas análises dos pulsos ultrassônicos das três amostras de compósitos. O objetivo foi observar as diferenças nos comportamentos das ondas e verificar sua consistência em outros pontos de inspeção. A técnica da transformada rápida de Fourier (FFT), utilizando o Python, foi aplicada para sobrepor os sinais e interpretar os resultados. Além disso, foram investigadas as variações nos parâmetros do coeficiente de Poisson (μ_p) (Equação 1), módulo de elasticidade (E_p) (Equação 2), cisalhamento (G_p) (Equação 3) e utilizando as velocidades transversal (v_T) e longitudinal (v_L) em [GPa] e [m/s], respectivamente, como referência.

$$\mu_p = \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{2(v_L^2 - v_T^2)} \quad (1)$$

$$E_p = \frac{v_L^2(\rho(1+\mu_p)(1-2\mu_p))}{(1-\mu_p)} \quad (2)$$

$$G_p = v_T^2 \rho \quad (3)$$

Sendo ρ = Densidade do material [3]

$\rho_1 = 1,507 \text{ g/cm}^3$; $\rho_2 = 1,497 \text{ g/cm}^3$; $\rho_3 = 1,502 \text{ g/cm}^3$

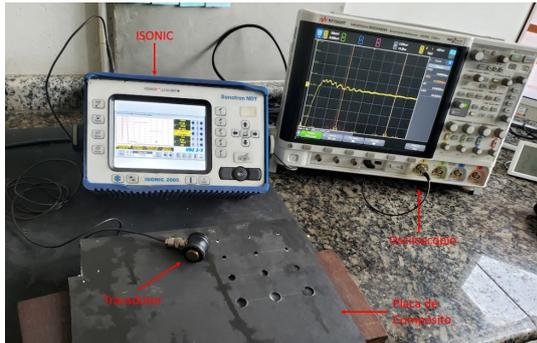


Figura 1 – Fotografia do setup utilizado nos testes experimentais.

Resultados e discussão

De acordo com as representações gráficas obtidas e os valores apresentados na Figura 2, pode-se observar que à medida que o número de orientações das fibras aumenta, ocorre um incremento na amplitude no domínio da frequência, ao mesmo tempo em que se verifica uma diminuição na velocidade de propagação do som no material, comportamento esse que se repete para todos os pontos obtidos, resultados que podemos observar na Tabela 1. Esses resultados indicam que o aumento das orientações das fibras está influenciando a trajetória do sinal de ultrassom, resultando em uma redução na velocidade de propagação do som no material em análise.

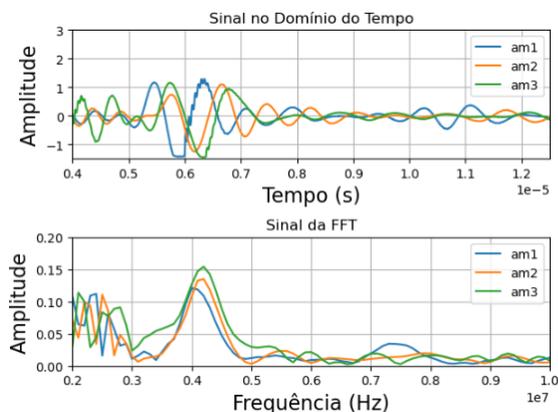


Figura 2 – Sobreposição dos sinais das três amostras, e sobreposição da FFT para as três amostras.

Tabela 1 – Parâmetros analisados

A1	Δx	v_L	v_T	μ_p	E_p	G_p
\bar{X}	7.21	2956.03	1552.48	0.32	9.22	3.49
σ	0.08	45.38	26.55	0.01	0.30	0.12
A2	Δx	v_L	v_T	μ_p	E_p	G_p
\bar{X}	7.35	2873.04	1455.08	0.33	8.42	3.17
σ	0.11	42.25	45.16	0.01	0.47	0.20
A3	Δx	v_L	v_T	μ_p	E_p	G_p
\bar{X}	7.39	2338.48	1338.47	0.25	6.74	2.70
σ	0.10	52.17	56.77	0.04	0.40	0.22

À medida que o número de orientações das fibras aumenta, os parâmetros medidos diminuem. Essa relação pode ser confirmada estatisticamente analisando a média dos resultados para cada amostra. Por meio dessas análises, é possível formalizar e obter uma confirmação da diferença de orientações das fibras com base nos parâmetros medidos.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que há variações distintas nos sinais de ultrassom para diferentes orientações das fibras de carbono no compósito. Além disso, observa-se uma alteração nos parâmetros relacionados, como o módulo de elasticidade, o cisalhamento e o coeficiente de Poisson, à medida que o número de orientações aumenta no compósito. Diante disto, conclui-se que a análise dos sinais de ultrassom foi capaz de caracterizar o compósito de fibra de carbono avaliado neste estudo, tanto em relação à orientação das fibras como também na mudança das propriedades mecânicas;

Agradecimentos

O autor agradece pelo apoio financeiro à Petrobras, ao CAPES e CNPq.

Referências

[1] K. K. Chawla, *Composite Materials*, 3ª., Springer New York, New York, NY (2012).
 [2] J. L. Santin, *Ultra-som: Técnica e Aplicação*, 2ª., (2003).
 [3] D. S. V. de Castro, *Cálculo das constantes elásticas de compósitos de fibra de carbono pela técnica de ultrassom por transparência* (2016).

Validação de sistema eletrônico de inspeção de correntes parasitas para a detecção de trincas de fluência em tubo de aço austenítico HP

Ana Carolina P. S. Brandão*¹, Iane de A. Soares¹ e Gabriela R. Pereira¹

**anabrandao@coppe.ufrj.br*, bolsista de doutorado da CAPES e COPPETEC

¹Laboratório de Ensaios não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Resumo

A integridade estrutural de tubos de aço austenítico HP, de fornos de reforma a vapor, é comprometida devido aos mecanismos de dano por fluência como a propagação de trincas que podem levar a falhas catastróficas. Assim, os ensaios não destrutivos cumprem um papel fundamental na detecção de defeitos em paradas de manutenção. Neste trabalho, um sensor de correntes parasitas é utilizado na detecção de entalhes em uma meia cana de aço HP40Nb com um novo sistema eletrônico de inspeção de correntes parasitas visando a automatização de ensaios no futuro. Os resultados foram validados através da inspeção em paralelo com um equipamento de bancada comercial. Foi possível identificar entalhes até uma profundidade de 5 mm.

Palavras-chave: Aço HP, END, Correntes Parasitas, Trincas, Fluência.

Introdução

A fluência é um fenômeno termomecânico que promove o aumento progressivo da deformação sob carga constante, altas temperaturas e longos períodos de tempo [1]. A integridade estrutural de tubos de aço austenítico HP, de fornos de reforma a vapor, afetados pela fluência, é comprometida devido aos mecanismos de dano infringidos tais como a propagação de trincas que podem levar a falhas catastróficas [2,3].

Para prevenção de falhas dos tubos de fornos reforma a vapor é desejado o uso de ensaios não destrutivos acoplado a robôs de inspeção e, para isso, o primeiro passo é a automatização de testes em laboratório. O ensaio de correntes parasitas já vem sendo utilizado, de forma complementar a modelos analíticos, para a previsão de vida remanescente de tubos de aço austenítico HP em fornos de reforma a vapor [3].

Esta técnica se utiliza, principalmente, de uma bobina para aplicar um campo eletromagnético no material induzindo correntes parasitas em sua superfície e volume que, por sua vez, produzem um campo magnético secundário com sentido oposto ao campo original. Assim, o ensaio de correntes parasitas pode detectar alterações nas propriedades magnéticas de materiais metálicos causadas por mudanças em sua microestrutura e/ou pela presença de defeitos, permitindo a caracterização e a detecção de trincas superficiais e subsuperficiais [4].

Em aços austeníticos HP, a nucleação de trincas de fluência ocorre próximo a sua superfície interna e a propagação ocorre no sentido da parede externa de

forma radial e longitudinal. A limitação quanto ao acesso aos fornos de reforma a vapor, onde os tubos de aço HP estão verticalmente dispostos, induz uma inspeção longitudinal ao eixo do tubo e consequentemente longitudinal as trincas [2].

O objetivo deste trabalho é demonstrar a eficiência de um novo sistema eletrônico de inspeção correntes parasitas na detecção de defeitos para viabilizar sua utilização futura embarcado em robô de inspeção em campo. Para isso, este artigo faz a inspeção de uma amostra em meia cana com entalhes fabricados por eletroerosão com uma sonda de correntes parasitas utilizando o sistema eletrônico de inspeção de correntes parasitas e um equipamento de medição comercial de correntes parasitas para validação.

Materiais e Métodos

A amostra analisada é uma meia-cana de aço HP40Nb com 280 mm de comprimento, 111 mm de diâmetro externo e 12 mm de espessura de parede. A amostra possui três entalhes, abertos na superfície interna, fabricados por eletroerosão de comprimentos e larguras iguais, 40 mm e 0,5 mm respectivamente. As profundidades dos entalhes, a partir da superfície externa, variam entre 7, 5 e 3 mm. Os três entalhes estão indicados no desenho da Figura 1 a).

Na inspeção foi feito um mapeamento da superfície da amostra utilizando varreduras longitudinais nas posições indicadas na Figura 1 b). Para todas as inspeções a sonda foi acoplada ao braço mecânico KUKA para garantir velocidade estável, repetibilidade e *liftoff* constante.

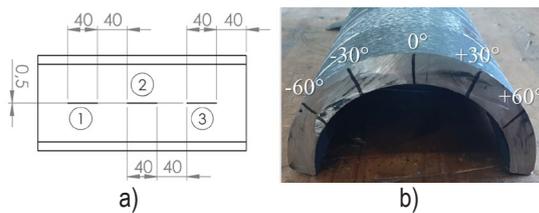


Figura 1 – a) desenho da amostra com a indicação de três entalhes e b) indicação na lateral da amostra das geratrizes demarcadas para analisar a superfície da amostra.

A sonda de correntes parasitas utilizada é composta por uma bobina absoluta em formato *pancake* de 1985 voltas de fio AWG40. O sistema eletrônico de inspeção de correntes parasitas é utilizado para alimentação da sonda e aquisição de resultados. Ela contém conversores de sinais A/D e obtém, através de transformada rápida de Fourier (FFT), os valores de amplitude para tensão e corrente, assim como a diferença de fase entre eles.

Para validação dos resultados foi utilizado o equipamento comercial Olympus NORTEC para realizar a mesma inspeção, com o mesmo sensor de correntes parasitas. Os parâmetros de ensaio incluem frequência de 2 kHz e alimentação de 12V. Os parâmetros exclusivos do plano de impedância do NORTEC são: ganho 65/75 dB e rotação de 100°.

Resultados

Os resultados serão apresentados em formato de mapa de contraste da superfície da amostra. Os gráficos da Figura 2 apresentam os resultados das respectivas grandezas medidas: Impedância, para inspeção com NORTEC e amplitude de tensão, para inspeção com o sistema eletrônico de aquisição de correntes parasitas. Cada varredura, de cada geratriz (-60°, -30°, 0°, +30° e +60°), foi repetida 5 vezes e o resultado apresentado é uma média das varreduras.

O sensor foi calibrado no início de cada varredura, na superfície da própria amostra, desta forma, quando há a presença de algum defeito, ou seja, a ausência de material, o sinal diminui. Esse efeito pode ser visto na resposta da amplitude de tensão na Figura 2 b). Na apresentação da impedância, o valor é referente ao seu módulo, assim, as regiões que sinalizam os defeitos apresentam maior sinal positivo, Figura 2 a). Em ambas as inspeções foi possível observar o sinal dos entalhes com menores profundidades em relação a superfície externa, ou seja, os dois entalhes mais próximos do sensor, lembrando que todos os entalhes estão alinhados a

geratriz 0°. O entalhe 2, de 5 mm de profundidade, se encontra centralizado na amostra, entre 100 e 150 mm de comprimento. O entalhe 3, de 3 mm de profundidade, entre 200 e 250 mm de comprimento.

Pode-se notar que os gráficos são semelhantes e que em ambos o entalhe 3, que possui maior abertura a partir a superfície interna, foi detectado também através da geratriz adjacente +30°.

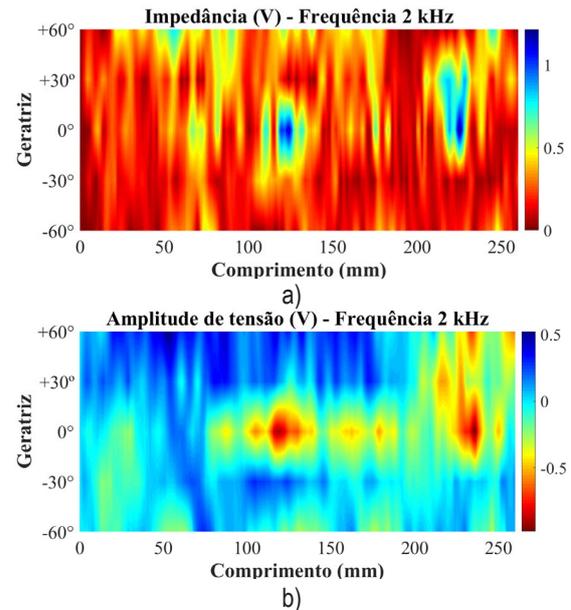


Figura 2 – Gráficos de contraste de a) inspeção com o NORTEC e b) com o sistema eletrônico de inspeção.

Conclusões

A sonda de correntes parasitas utilizada junto ao sistema de inspeção de correntes parasitas identificou dois dos três entalhes presentes na amostra, apresentando uma detectabilidade de até 5 mm de profundidade. Esses resultados foram validados pelo equipamento comercial NORTEC, que detectou os mesmos defeitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e COPPETEC pelo auxílio financeiro e a PETROBRAS pelo fornecimento das amostras.

Referências

- [1] N. E. Dowling, Mechanical Behavior of Materials, Fourth Edi., Pearson, Harlow, England (2013).
- [2] I. Le May et al., Int. J. Press. Vessel. Pip., 66, 233 (1996).
- [3] D. Knowles et al., in ECCC Creep Conf., ECCC Creep Conference, Zurich (2009), p. 1–13.
- [4] Iowa State University CNDE, Basic Principles of Eddy Current Insp. (2021). <http://tiny.cc/xpv7vz>.

Método de referência para avaliação da sensibilidade das técnicas EMAT e Ultrassom em aço carbono

Thiago T. M. Neves^{1,2*}, Marcella Grosso Lima^{1,2}, Vitor Manoel. A. Silva^{1,2}, Cesar G. Camerini^{1,2}, Gabriela R. Pereira^{1,2}

**thiagotmneves@coppe.ufrj.br, bolsista de Doutorado da CAPES.*

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

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

Resumo

Durante operação na indústria de óleo e gás, tubulações em aço carbono podem sofrer com os efeitos de corrosão levando a perda gradual de espessura podendo acarretar vazamentos, promovendo paradas de manutenção e perda de produção. A aplicação de técnicas de ensaio não destrutivos auxiliam no monitoramento deste processo corrosivo, sendo o ultrassom uma técnica amplamente difundida para este objetivo. Este trabalho tem o intuito de desenvolver um método de referência para detecção de defeitos e perda de espessura a partir de um bloco de calibração em aço carbono. Foram avaliadas a capacidade de detecção dos defeitos e em seguida realizado o dimensionamento da espessura remanescente utilizando transdutores EMAT e de ultrassom.

Palavras-chave: Ultrassom, EMAT, ensaios não destrutivos.

Introdução

Grande parte dos sistemas de transporte de fluidos e gases são realizadas através de tubulações metálicas. Estas por sua vez, estão sujeitas a processos corrosivos que levam a perda de espessura da parede, podendo gerar graves incidentes além dos impactos financeiros em virtude da substituição de sessões e parada de produção.

O monitoramento destas linhas pode ser realizado através de técnicas de inspeção não destrutivas, como forma de mitigar os riscos e reduzir gastos em paradas programadas para recuperação das linhas. A inspeção por ultrassom é capaz de realizar a detecção de defeitos e dimensionar a perda de espessura destas tubulações em operação [1]. A Utilização de transdutor acústico eletromagnético (EMAT) pode ser uma alternativa para inspeção destes materiais, tendo como vantagem a não utilização de acoplantes. Estes transdutores são constituídos por um ou mais ímãs permanentes ou eletroímãs, que produzem um campo magnético estático perpendicular à superfície do material; e uma bobina, responsável por gerar um campo eletromagnético dinâmico na superfície do material promovendo efeito de atração e repulsão radialmente a superfície. Este movimento gera uma onda de cisalhamento com incidência normal na superfície que se propaga pelo aço [2]. O presente trabalho consiste no desenvolvimento de um método de referência entre transdutores de EMAT e ultrassom a partir da capacidade de detecção de defeitos de um bloco de calibração.

Materiais e métodos

Para realização dos testes foi utilizado um bloco de calibração em aço carbono de 150x150x19 mm contendo furos com diâmetros de 3 a 15 mm e os furos também variando de 3 a 15 mm de profundidade, dispostos em linhas e colunas conforme apresentado na Figura 1.

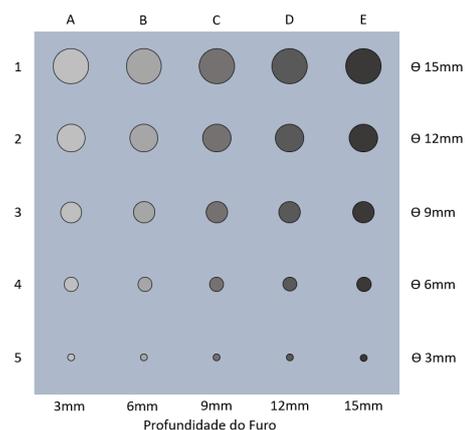


Figura 1 – Esquema representativo do bloco de calibração indicando a disposição dos furos.

Foram avaliados três transdutores, o primeiro um transdutor EMAT através de um medidor de espessuras ambos da NOVOTEST®, e dois transdutores de ultrassom utilizando o OMNISCAN MX da Olympus®, sendo o primeiro de 4 MHz e o segundo de 5 MHz com 10 e 6,35 mm de diâmetro de cristal, respectivamente, utilizando solução de metil-celulose como acoplante. Em cada defeito

foram adquiridos três sinais e obtida a média da espessura da parede remanescente em cada furo.

Resultados e discussão

Com base nos sinais de A-Scan obtidos foi criada uma escala de classificação de acordo com o capacidade de detecção dos defeitos, sendo verde os defeitos detectados, em laranja os parcialmente detectados, e neste caso incluem os resultados onde é possível distinguir apenas um eco no sinal A-Scan e por fim, em vermelho os defeitos que não foram possíveis a detecção do defeito.

O transdutor EMAT possibilitou a detecção de todos os defeitos até 12 mm de diâmetro em todas as profundidades. Na coluna C, Figura 2.a, a espessura da parede remanescente é aproximadamente a metade da espessura do bloco de calibração, com isto, no defeito C3, houve uma sobreposição do segundo eco do defeito e o primeiro eco de fundo do bloco de calibração. Dos defeitos E3 ao C4 foi detectado o primeiro eco de fundo, porém o segundo pode ser facilmente confundido com ruídos do equipamento. Os demais defeitos não foram possíveis de se detectar com este transdutor. As medidas de espessura que não apresentam desvio padrão se dão pela repetição destas na triplicata.

O transdutor de ultrassom de 4 MHz apresentou melhores resultados a nível de detecção dos defeitos, apresentado limitações apenas para os defeitos com 3 mm de diâmetro, como pode ser observado na Figura 2.b. A baixa amplitude do sinal A-Scan impossibilitou a medida da espessura para os defeitos E2, E3 e E4. Com este transdutor só não foi possível detectar o ultimo defeito E5. O transdutor de 5 MHz apresentou uma amplitude de sinal muito superior ao transdutor de 4MHz, o que possibilitou a detecção e dimensionamento da parede remanescente em todos os defeitos do bloco de calibração, conforme indicado na Figura 2.c.

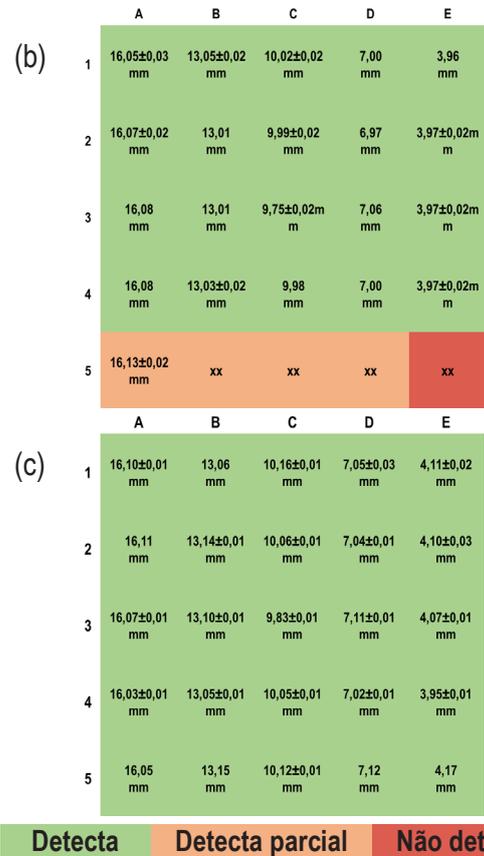


Figura 2 – Mapa de cores de detecção e os valores de espessura metálica cada furo para os transdutores de (a) EMAT, (b) ultrassom de 4 MHz e (c) ultrassom de 5 MHz.

Conclusões

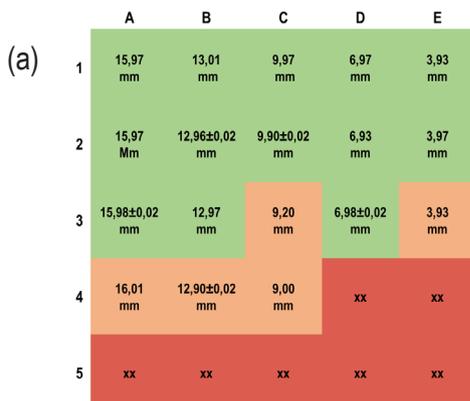
O transdutor de ultrassom de 5 MHz apresentou melhor detecção de defeitos em função da sua alta amplitude de sinal, permitindo detectar e realizar a medição de espessura em todos os defeitos. Apesar da técnica de EMAT ter um melhor acoplamento em virtude do ímã, não havendo tanta influência do operador da aquisição do sinal e não necessitar da utilização de acoplante, os resultados, para este transdutor específico, se mostraram inferiores aos resultados obtidos pelos dois transdutores de ultrassom convencional avaliados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, ao CNPq e a FAPERJ.

Referências

[1] F. Honarvar et al., Ultrasonics, **53**, 1251 (2013).
 [2] R. Baiotto, Desenvolvimento e Caracterização de Transdutor Acústico Eletromagnético de Ímãs Permanentes Periódicos, UFRGS (2014).



Utilização de laser para reconstrução de gêmeos digitais e detecção de defeitos em paredes internas de tubulações

Hugo Dantas Mortágua^{1*}, Lucas Braga Campos¹, Cesar Giron Camerini¹, Gabriela Ribeiro Pereira¹

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

¹*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos e Corrosão, LNDC-COPPE-UFRJ, CP 68505,21941-596, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

O objetivo deste projeto é explorar a tecnologia laser de um equipamento comercial e elaborar um equipamento adaptado e autônomo, com versatilidade para combinar a função de detecção de defeitos superficiais, com o interesse na aquisição de um “gêmeo digital” da superfície interna de uma tubulação. O projeto consiste em alterações no SDK (*Software Development Kit*), disponibilizado pela empresa criadora do equipamento, análise gráfica em python, além de adaptações mecânicas e eletrônicas para a movimentação da ferramenta. Foram realizados testes em corpos de provas fabricados para validação da capacidade de detecção dos defeitos e, somado a isto, foi feita a reconstrução digital de algumas configurações.

Palavras-chave: Ensaios não destrutivos, Laser, Reconstrução 3D, Descontinuidades, Adaptações

Introdução

São diversos os motivos para a indústria ter interesse em uma reconstrução tridimensional da parte interna de um tubo. Um exemplo disso é viabilizar simulações mais precisas para ensaios de corrente parasita na detecção de trincas internas [1]. É importante ressaltar que os métodos clássicos de END - corrente parasita, ultrassom, partículas magnéticas e raio-X [2] - não se propõem a realizar esse tipo de reconstrução devido às propriedades físicas envolvidas em cada um. Os métodos óticos de perfilometria atualmente já permitem reconstruções 3D de alta precisão [3]. No entanto, a proposta do projeto é utilizar um equipamento projetado comercialmente para o uso prático em campo para realizar essas inspeções, que pudesse ser adaptado para automatização sem necessidade de uma análise microscópica. Para este fim, o equipamento de perfilometria convencional não seria adequado.

Materiais e métodos

O equipamento utilizado foi o instrumento “RF096” da empresa “Riftek”. Sua funcionalidade original é realizar uma única medição de diâmetro da tubulação. Este foi projetado para tubulações entre 193mm e 243mm devido às suas dimensões mecânicas de acoplamento e alcance de leitura do laser. Seu erro de medição é de 0.05mm, um valor alto para análises microscópicas, porém adequado para análises macroscópicas, como geometrias de cordões de solda. Sua resolução é de 3500 pontos por medição.

Os resultados são registrados como coordenadas cartesianas de cada ponto em formato .csv no diretório onde o executável se encontra. A primeira etapa de automatização foi escrever um novo programa utilizando o SDK base do equipamento. As funções fornecidas pelo fabricante foram utilizadas de maneira a formar um *loop*, isto é, ao fim de uma medição realiza-se uma nova medição. Com isso, se deslocado o equipamento entre uma medição e outra, se obtém uma discretização do tubo em diferentes posições, viabilizando uma reconstrução 3D e análise por toda a sua extensão.

Para os testes de detecção de trincas foi utilizado um tubo de 220mm como corpo de prova. Nele, foram feitos dois entalhes para simular trincas: um na ordem de 1mm de profundidade e outro na ordem de 0.5mm de profundidade (Figura 1). O método de detecção de trincas consiste em derivar os valores das componentes X e Y para tornar mais aparente distorções nas senóides resultantes.

Para os testes de reconstruções tridimensionais foram utilizados os objetos: caneta, tesoura e parafuso (Figura 2). Para cada medição, foi associada uma posição em Z, dado um passo arbitrário que satisfaça o grau de discretização. Os dados foram organizados de maneira a formar matrizes e então plotados um gráfico 3D.

As adaptações mecânicas e eletrônicas são as responsáveis por implementar a movimentação axial da ferramenta no tubo de maneira autônoma. Porém, como estas ainda não estão completamente implementadas, foi necessário fazer o reposicionamento manual da ferramenta para a

discretização dos objetos. A implementação de atuadores capazes de mover o sistema junto a um sistema de sensoriamento de malha fechada permitirá um maior controle sobre a discretização do sistema.



Figura 1 – Entalhe de 0.5mm de profundidade.



Figura 2 – Processo de reconstrução do parafuso.

Resultados e discussão

Os resultados das inspeções no CP com entalhe apresentaram as distorções esperadas nos gráficos da derivada das componentes (Figura 3), enquanto que o gráfico das componentes primitivas apresentou a senóide sem deformação alguma.

Os resultados das reconstruções se deram de maneira aproximada (Figura 4). Evidencia-se também a importância do aprimoramento proveniente das adaptações mecânicas e eletrônicas de automatização, que já estão em andamento. Com elas serão obtidas discretizações mais homogêneas, devido ao maior controle do passo, permitindo imagens mais próximas da realidade.

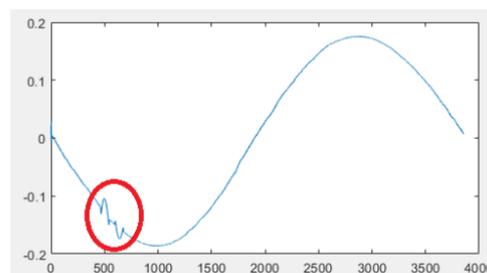


Figura 3 – Derivada do componente X do CP.

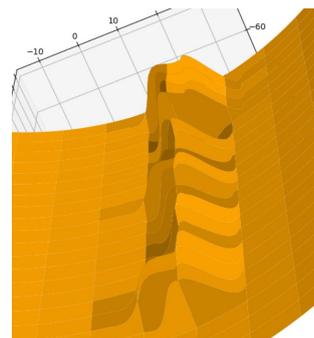


Figura 4 –Reconstrução 3D aproximada do parafuso.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, é evidente que a hipótese da derivada como forma de amplificar as evidências de discontinuidades é correta. Afinal, foi possível observar a deformação com clareza em todos os testes realizados no CP.

Com relação às reconstruções 3D, o procedimento de realizar várias medições sequenciais somado ao passo de movimentação axial no tubo permitiu a reconstrução da superfície interna com o contorno aproximado das configurações.

Agradecimentos

Agradeço ao LNDC e aos professores por possibilitarem a elaboração desse trabalho.

Referências

- [1] Schmidt, K., Sterz, O., & Hiptmair, R. (2008). Estimating the Eddy-Current Modeling Error. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(6), 686–689. doi:10.1109/tmag.2008.915834
- [2] PATEL, Richa; PATEL, Dhara; MESHAM, Dhananjay. A Review on Non-Destructive Testing (NDT) Techniques: Advances, Researches and Applicability.
- [3] Wang, L., Lu, D., Qiu, R. *et al.* 3D reconstruction from structured-light profilometry with dual-path hybrid network. *EURASIP J. Adv. Signal Process.* 2022, 14 (2022).

Comparação da expansão de diâmetro com o estado de envelhecimento de um tubo de aço austenítico HP de forno de reforma a vapor

Bruno L. Costa^{1*}, Ana Carolina P. S. Brandão¹, Iane de A. Soares¹, Gabriela R. Pereira¹

*blopes02@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC.

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

Resumo

Fornos de reforma a vapor desempenham um papel essencial na indústria produzindo hidrogênio. O material utilizado na fabricação dos tubos dos fornos é o aço austenítico HP e, devido as condições de temperatura e tempo de operação, a sua integridade é comprometida por fenômenos termomecânicos como envelhecimento e fluência. Assim, para previsão de vida remanescente é comum a utilização de mais de um critério, fornecendo resultados combinados. Os critérios são a presença de fissuras, aumento do diâmetro externo e microestrutura. Esta pesquisa tem como objetivo correlacionar o perfil de expansão de diâmetro de um tubo de aço HP40Nb, de forno de reforma a vapor, com o perfil de estados de envelhecimento obtidos por meio de ensaios de correntes parasitas. O resultado mostra que o envelhecimento e a fluência não possuem correlação aparente.

Palavras-chave: Ensaios não destrutivos, Expansão de diâmetro, Envelhecimento, Aço HP.

Introdução

Os tubos utilizados em fornos de reforma a vapor têm papel fundamental no refino do petróleo. A reação de reforma é uma reação endotérmica que demanda uma temperatura entre 840-880°C e a presença de catalisadores. Porém, aumento excessivo dessa temperatura (>1000°C) pode comprometer significativamente a vida útil dos tubos [1,2].

Esses tubos são projetados para operar milhares de horas, porém embora sejam mantidas condições de serviço adequadas, há chances tanto de falhas prematuras como de vida útil prolongada. Para viabilizar a substituição segura do tubo no momento apropriado os critérios mais utilizados são o tempo de operação, presença de fissuras internas, aumento do diâmetro externo e condição microestrutural do tubo [1,3].

O aumento do diâmetro do tubo pode refletir a deformação por fluência. Com um diâmetro maior, a mesma pressão interna exercerá maiores tensões e assim acelerar o dano [3]. Normalmente, o limite de aumento de diâmetro externo é de 3-6%. Essa medida pode ser obtida com circômetro π ou paquímetro [2].

A microestrutura do aço austenítico HP é modificada devido ao envelhecimento, tendo uma classificação de referência que vai do estado I ao VI. Essa classificação depende da temperatura em que a parede do tubo foi exposta, podendo variar entre 600 e 1000°C [1]. Dentre os métodos utilizados para

detecção microestrutural, destaca-se a técnica de correntes parasitas, que identifica variações no campo magnético devido à interação entre uma bobina em materiais condutores [4].

Assim, o objetivo desta pesquisa é correlacionar a expansão do diâmetro de um tubo de aço HP40Nb com os estados de envelhecimento ao longo do perfil longitudinal para obter uma análise combinada dos fatores que afetam a vida em serviço dos tubos de forno de reforma a vapor.

A classificação de estados de envelhecimento foi obtida através de um sistema de inspeção baseado no ensaio não destrutivo de correntes parasitas e aplicação de ferramenta de aprendizado de máquina SVM.

Materiais e métodos

O material utilizado foi um tubo de aço austenítico da classe HP (HP40Nb) retirado de um forno de reforma a vapor envelhecido em serviço, possuindo 13,5 m de comprimento e 136 mm de diâmetro inicial.

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi medido o diâmetro externo do tubo utilizando um paquímetro. O tubo foi dividido em três geratrizes (0°, 45° e 90°) e, em cada uma delas, foram feitas três repetições de medida sendo selecionado o menor valor, a posição das geratrizes está indicada na Figura 1. A média dos valores obtidos nessas geratrizes foi calculada para obter o

diâmetro em um determinado comprimento do tubo. A distância de medição entre os pontos foi de 30 cm.

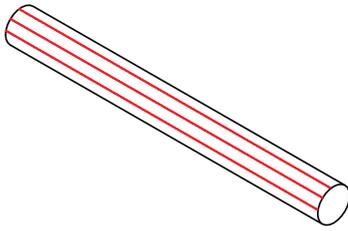


Figura 1 – Desenho ilustrativo indicando as marcações das geratrizes utilizadas para medição do diâmetro externo.

Na segunda etapa foi medido o estado de envelhecimento do tubo, para isso utilizou-se uma sonda híbrida composta por um par de sensores de correntes parasitas. Cada sensor é composto por uma bobina de excitação e um sensor Hall de aquisição. Um dos sensores contém um yoke com ímãs permanentes para saturação parcial na camada de óxido na superfície do tubo. Para determinar o estado de envelhecimento em cada ponto da varredura foi utilizado um classificador SVM (*Support Vector Machine*) treinado com uma base de dados contendo os estados de envelhecimento I, III, V e medidas no ar, através do *software Matlab*. A base de dados foi feita com a mesma sonda, utilizada especialmente para este fim. A acurácia de treinamento do classificador é de 100% [4].

O ensaio foi feito manualmente e longitudinal ao eixo do tubo, como indicado a Figura 1, em triplicata em apenas uma geratriz e o resultado da classificação foi baseado na média das três repetições.

Resultados e discussão

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de ambas as inspeções em formato de gráfico com o comprimento longitudinal do tubo no eixo Y. No gráfico a) tem-se a classificação do estado de envelhecimento e pode-se observar a predominância de estado III até 4 m de comprimento, a partir do topo, e restante estado V. A progressão de estados de envelhecimento no perfil longitudinal do tubo é registrado desde Le May [1].

Os *outliers* presentes no trecho 2-3 metros correspondem a 0,42% dos pontos medidos; os pontos classificados como estado III presentes entre 9,5 e 9,7 metros corresponde à região de solda.

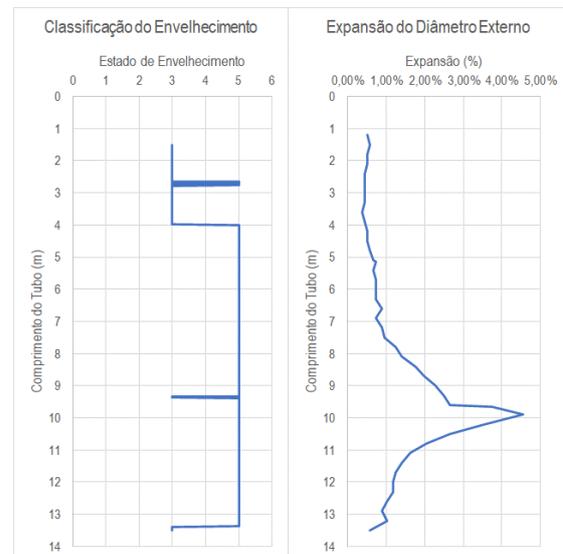


Figura 2 – Gráficos lado a lado a) Classificação do Envelhecimento e b) Expansão do Diâmetro Externo.

O gráfico da Figura 2 b) representa a medida de expansão de diâmetro (%) em cima de 136 mm de diâmetro original. O comportamento do gráfico apresenta um crescimento a partir de 8 m até 12 m, entretanto, a expansão de diâmetro só foi maior do que 3% entre 9,5-10,5 metros.

Mesmo que o trecho que apresenta expansão dentro do limite 3-6% corresponda ao maior estado de envelhecimento encontrado, o perfil de comportamento dos dois gráficos difere, indicando que os fenômenos não sejam dependentes entre si.

Conclusões

Ambos, envelhecimento e fluência, são fenômenos termomecânicos que atuam nos tubos de reforma em operação. Contudo, conclui-se que os fenômenos ocorrem em paralelo e não possuem correlação aparente.

Agradecimentos

Agradecimentos à COPPETEC pelo apoio financeiro e à Petrobrás pelo fornecimento das amostras.

Referências

- [1] I. Le May et al., *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, **66**, 233 (1996).
- [2] C. Maharaj et al., *Eng. Fail. Anal.*, **15**, 1076 (2008).
- [3] K. Upadhyaya et al., *NDT.net*, (2013).
- [4] M. P. Arenas et al., *Measurement*, **127**, 98 (2018).

Ferramenta rotativa de correntes parasitas para inspeção de dutos

Lucas Braga Campos^{1*}, Cesar Giron Camerini¹, Vitor Manoel de Araujo Silva¹, Gabriela Ribeiro Pereira¹

**lucascampos@Indc.metalmat.ufrj.br, aluno de mestrado.*

¹*Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ.*

Resumo

Produtos tubulares com alta qualidade de acabamento são essenciais no setor óleo e gás desde a etapa de exploração até a distribuição dos produtos. Estes são rigorosamente controlados por processos industriais, porém ainda é um desafio detectar, monitorar e avaliar defeitos superficiais em tempo real. Sendo assim, foi desenvolvida uma ferramenta empregando a técnica de ensaio não destrutivo de correntes parasitas para avaliação da superfície interna de dutos. Somado a isso, devido a impossibilidade de utilizar uma grande quantidade de sensores para cobrir toda a superfície interna, visto que isto aumentaria em muito o tamanho e custo da ferramenta, um sistema rotativo e um pós-processamento de reconstrução dos dados foi empregado, possibilitando a detecção de todos os defeitos de interesse da indústria.

Palavras-chave: Ensaios não destrutivos, correntes parasitas, inspeção de dutos, ferramenta rotativa, reconstrução de dados.

Introdução

Atualmente a fabricação contínua de tubos pode chegar a uma média de um tubo por minuto, de modo que as superfícies dos mesmos são inspecionadas a fim de garantir a qualidade de fabricação [1]. A avaliação da superfície muitas vezes é realizada por meio de inspeção visual, mas esta é altamente dependente da habilidade do inspetor [2,3]. Somado a isto o método não permite uma análise posterior e possui um tempo de inspeção incompatível com o tempo de produção. Apesar de vários métodos de ensaios não destrutivos (END) estarem sendo usados atualmente [4], ainda há uma lacuna para novos desenvolvimentos que permitam uma automação mais direta da inspeção de superfície de produtos acabados. Desta forma, técnicas eletromagnéticas, como correntes parasitas, são interessantes para materiais metálicos, pois possuem alta sensibilidade mesmo que não haja contato físico direto entre a sonda e o material inspecionado [5]. Motivado por tais desafios o presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento dos sensores de inspeção assim como de todo o corpo da ferramenta e as metodologias de reconstrução e análise de dados.

Materiais e métodos

Para o desenvolvimento da ferramenta foi selecionado como ponto de partida um sensor formado por duas bobinas em configuração ortogonal e com seus eixos de bobinamento paralelos à superfície a ser inspecionada. Somado a isto, ambas as bobinas funcionam juntamente em

modo diferencial, ou seja, o sinal resultante da inspeção é composto pela subtração do sinal de cada bobina. Esta escolha foi motivada, pois, esta configuração possui a melhor sensibilidade para detecção dos defeitos de interesse (entalhes longitudinais e circunferenciais) além de suprimir em grande parte a influência do sinal gerado pela variação do afastamento da sonda com relação à superfície inspecionada. Desta forma, tendo tal configuração como referência, foram feitas simulações de elementos finitos visando obter a melhor configuração do sensor para a detecção dos defeitos. Com base nos resultados alcançados, as configurações da bobina obtida, para o sensor operando em uma frequência da 200 kHz, são: fio AWG39, enrolamento interno com 70 voltas e enrolamento externo com 69 voltas.

Com o sensor de correntes parasitas definido foi projetada uma ferramenta de inspeção. No entanto, para inspecionar toda a superfície interna de uma tubulação seriam necessários da ordem de 100 sensores, o que faria com que a ferramenta possuísse um comprimento tal que dificultaria o manuseio e a operação, tornando esta inviável. Sendo assim, durante o projeto elaborou-se o conceito de uma ferramenta (Figura 1) cujos sensores possuiriam um movimento rotativo em torno do eixo do sistema, enquanto todo o equipamento realizaria um movimento linear no interior do tubo. Esta combinação de movimento faz com que as sondas possuam um movimento de inspeção helicoidal, o que permitiu uma redução do conjunto para 9 sensores.

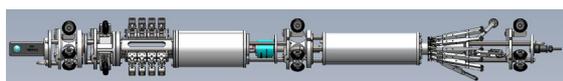


Figura 1 – Ferramenta rotativa de inspeção

Uma vez que o movimento de cada sensor é uma helicóide, se fez necessário o desembaralhamento dos dados de modo a gerar um resultado de inspeção correlacionando o sinal obtido pelas sondas com uma posição circunferencial e longitudinal ao longo do duto. Sendo assim, foram empregados na ferramenta sensores de deslocamento e giro a fim de gerar um mapa de inspeção da superfície. Somado a isto, para preencher regiões onde não houvesse a passagem dos sensores, foi aplicado um filtro com a finalidade de preencher espaços vazios com o valor máximo encontrado na vizinhança.

Resultados e discussão

Visando validar os resultados obtidos através da simulação computacional, foi fabricada uma réplica do sensor utilizando os parâmetros otimizados obtidos. Na Figura 2, é possível observar que o resultado da detecção de um entalhe circunferencial tanto para a inspeção feita em ambiente simulado como a realizada experimentalmente obtiveram o mesmo comportamento.

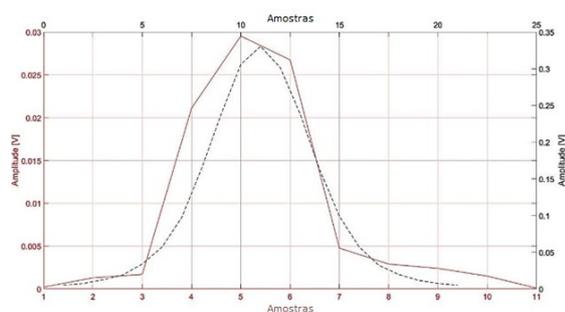


Figura 2 – Comparação do sinal obtido pela inspeção simulada (linha inteira) com a experimental (linha tracejada).

Com o protótipo da ferramenta fabricado, foi realizada uma inspeção em campo de um tubo sem costura formado pela união de dois segmentos. Somado a isto, este possuía um entalhe longitudinal fabricado em eletroerosão com 50mm x 0,75mm x 0,89mm (profundidade x abertura x profundidade). Na Figura 3 é possível verificar tanto a detecção do

entalhe como da solda circunferencial de união dos segmentos.

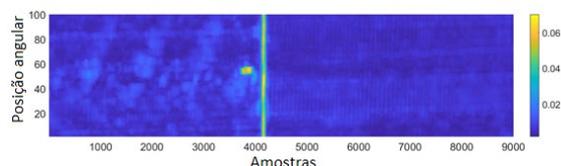


Figura 3 – Resultado da inspeção com a ferramenta após a reconstrução dos dados.

Conclusões

A partir da otimização dos sensores, do projeto da ferramenta e da metodologia de reconstrução dos dados, foi possível o desenvolvimento de um sistema de inspeção contendo menos de 10% dos sensores necessários em uma ferramenta de inspeção padrão. Portanto, o protótipo tem uma redução de custo devido a necessidade de menos sensores e, conseqüentemente, menos hardware pra estes quando comparado com outras ferramentas convencionais.

Somado a isto a ferramenta foi capaz de detectar todos os defeitos de interesse e teve seu desempenho comprovado através da detecção de um pequeno entalhe em tubo em campo.

Agradecimentos

Agradecimentos ao PEMM e ao LNDC pela cooperação no desenvolvimento do trabalho.

Referências

- [1] British Standards Institution, www.lcndt.net, 3, 8 (2001).
- [2] H. Hahne, in 50th Roll. Semin. – Process. Roll. Coat. Prod., Ouro Preto, MG, Brasil (2013)
- [3] J. E. See et al., Proc. Hum. Factors Ergon. Soc. Annu. Meet., 61, 262 (2017).
- [4] E. Mohseni et al., J. Nondestruct. Eval., 39, (2020).
- [5] P. Rizzo, in Sensor Technologies for Civil Infrastructures, Elsevier, Pittsburgh, USA (2014), p. 497–524

Avaliação da Integridade e Monitoramento da Corrosão em Arames de Tração de Tubulações Flexíveis por Meio das Técnicas de Emissão Acústica e *Acousto-Ultrasonics*

Kaïque do Rosário Oliveira^{1,2*}, Marco Aurélio Luzio¹, Gabriela Ribeiro Pereira², Cesar Giron Camerini²

**kaique.oliveira@coppe.ufrj.br, aluno de mestrado.*

¹*Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ Brasil), R. Estados Unidos, 22, 30315-270, Belo Horizonte, MG*

²*Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Av. Pedro Calmon, s/n, 21941-596, Rio de Janeiro, RJ*

Resumo

Este estudo apresenta uma investigação sobre a integridade de arames de aço de tração utilizados em dutos flexíveis para transporte de óleo e gás. A presença de gases corrosivos, como o H₂S, pode levar ao processo de corrosão e conseqüente comprometimento da integridade mecânica das tubulações. A Emissão Acústica (EA) é utilizada para caracterizar e monitorar o processo corrosivo, já o método Acousto-Ultrassônico (AU) visa indicar a presença de descontinuidades no material ou perdas de espessura. Os resultados revelaram que a técnica de AU possibilitou a identificação de um defeito interno com 16% da espessura do arame. Esses resultados fornecem informações valiosas para a análise de integridade e contribuem para o desenvolvimento de estratégias de avaliação dessas estruturas, visando garantir a segurança dessas tubulações.

Palavras-chave: ensaios não-destrutivos, corrosão, tubos flexíveis, emissão acústica, acousto-ultrassônico.

Introdução

Atualmente, 80% da produção de óleo e gás no Brasil é transportada por dutos flexíveis, estendendo-se por mais de 5300 km e conectando diversos equipamentos submarinos [1]. Uma das principais causas de danos são os processos corrosivos nas camadas metálicas presentes na tubulação, devido à presença de gases corrosivos, como o H₂S. O sulfeto de hidrogênio atua sobre o aço, causando o trincamento do arame, por meio da fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão, levando o material a uma falha prematura e inesperada, afetando toda a integridade mecânica da tubulação [1, 2, 3]. Dessa forma, surge a necessidade do desenvolvimento de metodologias capazes de caracterizar, monitorar e avaliar os danos decorrentes do processo de corrosão nos arames. Nesse estudo, duas técnicas serão abordadas, a Emissão Acústica (EA), visando a caracterização dos fenômenos durante um ensaio de corrosão e a *Acoustic-Ultrasonics* (AU) com o objetivo de avaliar a integridade dos arames.

A EA é uma técnica promissora para a caracterização do processo corrosivo que ocorre no arame por ser uma técnica que possibilita a detecção de fenômenos ativos no material. Os eventos geram ondas elásticas, as quais podem ser captadas por sensores piezoelétricos apropriados. Existem inúmeras fontes possíveis de EA, mas, durante a corrosão, as fontes acústicas são causadas pela evolução do processo, como bolhas, propagação de trincas, formação de produtos de corrosão, entre outros [4]. Em relação à avaliação da integridade dos

arames visando sua utilização em operação, existe a necessidade de se desenvolver uma metodologia para a identificação de danos decorrentes da corrosão e a técnica acousto-ultrassônica com o uso de ondas guiadas é uma opção capaz de realizar a análise dos materiais. Muitas técnicas foram desenvolvidas com o intuito de se realizar o processamento do sinal obtido [5] e são cada vez mais aprimoradas para a identificação de danos em materiais e estruturas.

Nesse trabalho, o processo de corrosão de um arame foi monitorado por EA e realizou-se uma análise para buscar uma relação entre os eventos e os estágios de degradação do material. Em relação à avaliação de integridade nos arames, o ensaio acousto-ultrassônico foi realizado de forma a identificar a presença de trincas ou descontinuidades no material. Essa metodologia e seus resultados abrem possibilidades da utilização dessa técnica visando gerar uma metodologia capaz de identificar danos nos arames e evitar falhas catastróficas devido ao processo de corrosão nas armaduras de tração.

Materiais e métodos

Amostras do arame de tração de aço de alta resistência foram retiradas (Fig 1), com dimensionais de 6 mm x 14 mm x 300 mm para serem utilizados nos ensaios. Algumas descontinuidades foram usinadas em formato retangular, na metade do comprimento total, por toda largura do arame, com abertura de 3.5 mm e com profundidades de 1 mm, de modo a afetar a passagem das ondas mecânicas

pelo material. Esse tipo de descontinuidade inserido tem como objetivo ser uma análise prévia da capacidade da técnica de AU, a qual será utilizada para inspecionar os arames com descontinuidades de menores dimensões.



Figura 1 – Corpos de prova (CP) dos testes experimentais.

A corrosão na presença de H_2S no arame foi monitorada com base na NACE 0284. O ensaio foi realizado com a solução A, ou seja, composta de 5.0 pp% NaCl, 0.05 wt% ácido acético em água destilada em temperatura ambiente com pH entre 2.7 e 3.3. O CP foi inserido em uma cuba na qual sua porção central se mantém em contato com o fluido corrosivo e duas regiões ficam externas, de modo a ser possível posicionar sensores de EA. O teste possui duração 96h ou até que seja percebida a existência de trincas no CP.

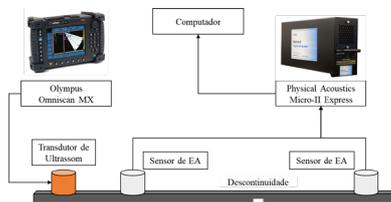


Figura 2 – Set-up do teste AU.

Para identificar a condição do arame antes e após os testes, o CP foi analisado por tomografia computadorizada para a avaliação dos danos causados devido ao processo corrosivo. Com o intuito de simular as ondas acústicas no ensaio AU, um transdutor piezoelétrico foi utilizado para ser o sistema gerador de pulso, em posição normal ao material (Fig. 2). Para a aquisição dos sinais, utilizou-se um equipamento de EA com sensores de banda larga para frequências entre 100 e 1000 kHz.

Resultados e discussão

Avaliando os sinais do sensor posicionado próximo ao transdutor, pode-se perceber que a presença do entalhe causou aparecimento de picos do espectro nos resultados da transformada de Fourier no tempo curto (STFT) na região demarcada da Figura 2, a qual não era encontrada no arame sem defeito.

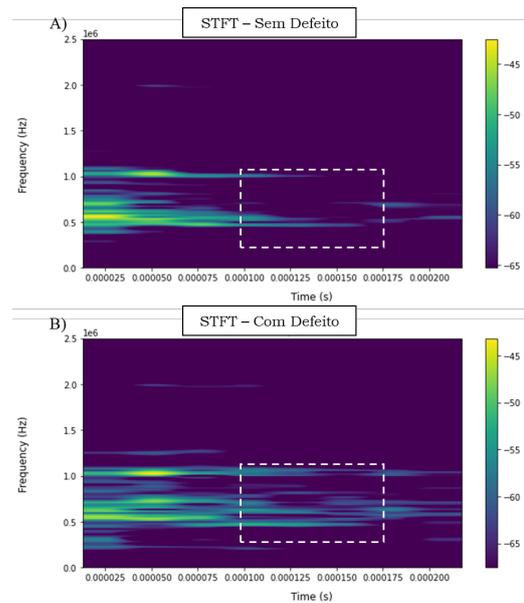


Figura 3 – Resultados obtidos no teste de AU nas condições (A) sem presença de defeito e (B) com a presença de defeito com a região de maior diferença entre os sinais indicado com o traçado.

Conclusões

Com os resultados prévios, foi possível identificar a presença do entalhe de 1 mm de profundidade (17% da espessura), transdutor de 2 MHz, quando comparados as STFTs do sensor próximo ao transdutor para a incidência normal do atuador de ultrassom. Dessa forma, indica-se a possibilidade de encontrar defeitos com essa geometria no arame, abrindo possibilidade de investigação das próximas etapas do estudo na avaliação de descontinuidades de menores dimensões.

Referências

- [1] M. C. E. Bandeira et al. *The effect of H2S consumption on SSC susceptibility of high strength wire grades for flexible pipes*. CORROSION 2019. OnePetro (2019).
- [2] M. Askari et al. *A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines*. Journal of Natural Gas Science and Engineering 71 (2019).
- [3] I. M. Obot et al. *Key Parameters Affecting Sweet and Sour Corrosion: Impact on Corrosion Risk Assessment and Inhibition*. Engineering Failure Analysis (2022).
- [4] A. A. Pollock. *Acoustic emission-2: acoustic emission amplitudes*. Non-destructive testing 6.5 (1973).
- [5] R. B. Staszewskiet et al. *Health monitoring of aerospace structures: smart sensor technologies and signal processing*. John Wiley & Sons, (2004)

Interface para Visualização de Inspeções de Ensaios Não Destrutivos

Diogo B. C. Lima^{1,2,*}, Lucas B. Campos^{1,3}, Cesar G. Camerini^{1,3}, Gabriela R. Pereira^{1,3}

*dev.diogolima@gmail.com, bolsista de IC da COPPETEC.

¹Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem Av. Pedro Calmon, s/n – Cidade Universitária – Ilha do Fundão, Rio de Janeiro – RJ, 21941596

²Departamento de Engenharia Eletrônica e de Computação, DEL-UFRJ, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

³Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

A análise e tratamento preventivo de sistemas compostos por tubulações se fazem necessários com o passar do tempo, uma vez que a erosão desses materiais é inevitável e pode resultar em catástrofes de grande escala quando ignorados. Para fornecer suporte às atividades preventivas destes componentes, são adotadas ferramentas automatizadas com grande quantidade de sensores e dados devido ao difícil acesso humano a essas estruturas. Para auxiliar essas ferramentas, foi desenvolvida uma interface em Python, utilizando o framework PyQt5, que permite a visualização e manipulação otimizada de dados para detecção de defeitos de pequenas aberturas em tubos metálicos. Facilitando visualizações que tomariam dezenas de minutos em outros softwares, para visualizações que tomam poucos segundos.

Palavras-chave: Ensaios não destrutivos, Controle de qualidade, Inspeções automatizadas.

Introdução

Linhas de tubulação para transporte de produtos, como por exemplo as utilizadas pelas indústrias de óleo e gás, representam uma das maiores infraestruturas dos países industrializados, e conforme o passar dos anos, sua integridade pode apresentar defeitos. Estes, podem resultar em catástrofes ambientais com alto custo de reparo caso não identificados e reparados [1].

É cada vez mais sensível a necessidade de inspeções automatizadas [2], uma vez que essas estruturas representam extensões expressivas e muitas vezes de difícil acesso humano. Esse modelo de inspeção envolve um grande número de sensores e alto poder computacional [3]. Entretanto, não existe atualmente um software tradicional que permita essa análise com esse volume de sensores e dados independente da ferramenta utilizada.

Portanto, para acompanhar o desenvolvimento de ferramentas cada vez mais robustas produzidas no laboratório, foi pensado o desenvolvimento de uma interface que proporcionasse visualização, processamento e análise da grande quantidade de dados provenientes de cada vez mais sensores presentes nas inspeções.

Dessa forma, iniciou-se o desenvolvimento de um software em Python que reúne visualização adequada, paralelismo no processamento dos dados, facilidade de manutenção, evolução constante e simplicidade no uso. Proporcionando assim um ambiente otimizado e focado, inicialmente,

no método de ensaio não destrutivo de corrente parasita, mas futuramente expandido para métodos de ultrassom.

Materiais e métodos

Inicialmente, o software foi criado com o foco de interpretar os dados de ferramentas de correntes parasitas no laboratório, e desde então foi adaptado para realizar diferentes funcionalidades (através do menu da Figura 1) que proporcionam maior facilidade na detecção de defeitos de pequenas aberturas, como por exemplo, a calibragem, que permite que todos os dados de todos os sensores tenham o mesmo nível DC, eliminando ruído. Além da transformada de derivada, que destaca defeitos transversais ao caminho do sensor, entre muitas outras, como rotação e ganho, que proporcionam melhora na visualização.

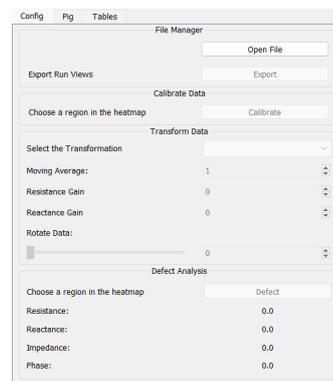


Figura 1 – Menu de funcionalidades.

Resultados e discussão

O Software tem sido utilizado para as inspeções dentro do ambiente do laboratório com resultados satisfatórios, onde, por exemplo, ao analisar uma inspeção pequena, de 3,03m, leva-se aproximadamente 5 minutos em uma rotina de MatLab, também desenvolvida em laboratório, para visualizar os dados gerados. Enquanto na interface em Python, em apenas 2 segundos podemos ter o mesmo resultado, além de ganho na fluidez da manipulação dos dados. Portanto, a rotina em MatLab torna-se inviável na análise de corridas maiores, como 350m, também realizada por uma ferramenta do laboratório, que levou menos de um minuto para ser carregada na interface em Python. A interface, mostrada na Figura 2, conta com gráficos que permitem sua visualização, dentre eles: Plano de Impedância, Gráfico R XI, Gráfico de linhas e o C-Scan, sendo este último o seletor de regiões de calibração e defeito, disponibilizando em tabelas os parâmetros que facilitam a análise. Além da funcionalidade de alternar o canal do sensor avaliado e a variável correspondente, garantindo assim a cobertura completa da inspeção.

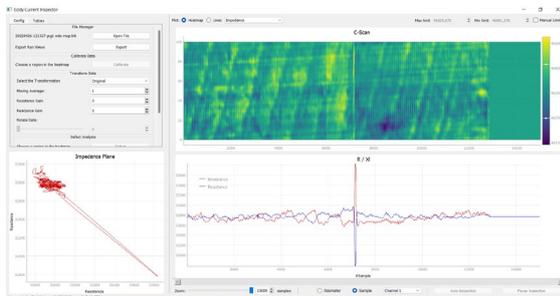


Figura 2 – Interface em execução

O software já foi utilizado para inspeções em campo, apresentando resultados satisfatórios na visualização das estruturas metálicas, evidenciando a detecção de defeitos, como pode ser observado a seguir nas Figuras 3 e 4 e 5, onde na primeira, pode-se observar os dados brutos provenientes da ferramenta, na seguinte, aplica-se um ajuste nos sinais para que tenham o mesmo nível DC e, por fim, o ajuste de threshold ressaltando o defeito ao destacar os sinais de grande amplitude e minimizando as influências de sinais de baixa amplitude.

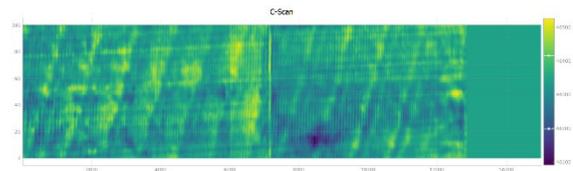


Figura 3 – Análise de arquivo puro.

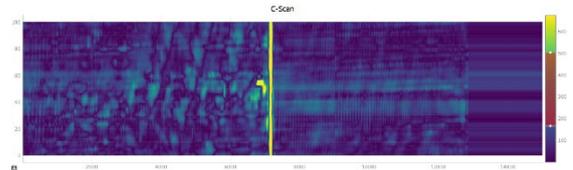


Figura 4 – Análise de arquivo calibrado, tornando mais claras regiões de defeito/solda.

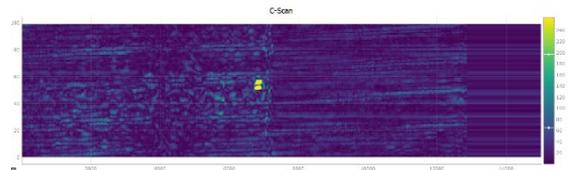


Figura 5 – Análise de arquivo calibrado com a transformação de derivada, tornando evidente apenas o defeito da estrutura.

Todos os gráficos da inspeção podem ser exportados e modificados em tempo de execução, tendo seus limites modificados, aplicando zoom, alterando os limites do mapa de cor, entre outros.

Conclusões

A ferramenta desenvolvida em Python consegue atender a demanda crescente de análise de grandes quantidades de dados gerados por ferramentas de inspeção autônomas. Proporcionando maior agilidade e assertividade nas análises quando comparadas com outras interfaces desenvolvidas e comerciais (MatLab, Excel, Origin, entre outros), uma vez que foi desenvolvida voltada pra necessidade e realidade das ferramentas desenvolvidas.

Agradecimentos

Agradeço à Vallourec pelo financiamento e aos colaboradores do LNDC pelo ambiente de desenvolvimento e aprendizado para a confecção da ferramenta.

Referências

- [1] O. Duran et al., IEEE/ASME Trans. Mechatronics, **8**, 401 (2003).
- [2] N. Brierley et al., Proc. R. Soc. A, **470**, (2014).
- [3] F. Thollon et al., NDT E Int., **28**, 97 (1995).

GIRUS – Ferramenta rotativa de ultrassom para inspeção de alta resolução em tubos

Pedro Carvalho M. Labouriau^{1,2,*}, Vitor Manoel de A. Silva¹, Guttemberg C. da Silva³, Cesar G. Camerini^{1,4}, Gabriela R. Pereira^{1,4}

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

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

²*Departamento de Engenharia Eletrônica e de Computação, DEL-UFRJ, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ*

³*Integral Monitoramento e Inspeção LTDA, Incubadora de empresas COPPE / UFRJ, 21941-614, Rio de Janeiro, RJ*

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

Resumo

O GIRUS é uma ferramenta com um sistema rotativo desenvolvido para inspecionar tubos, visando uma boa relação entre resolução, sensibilidade, precisão e velocidade de inspeção. É composto por um sistema de cabeça rotativa com 32 sensores ultrassônicos de 5MHz capazes de inspecionar em alta resolução tubos com diâmetros internos de 145mm a 340mm. Para se obter a alta resolução exigida pela norma API, uma inovação foi feita: Os transdutores foram fixados em um cabeçote rotativo, o qual gira em torno de uma rotação por segundo. Esta ferramenta foi concebida visando a análise preventiva de sistemas compostos por tubulações, uma vez que a erosão desses materiais é inevitável e pode resultar em grandes prejuízos financeiros e ambientais se negligenciado.

Palavras-chave: GIRUS, sensores, rotação, ultrassom.

Introdução

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

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

A ferramenta GIRUS, então, foi concebida para utilizar este método de inspeção. Com sua parte frontal submersa em água, o GIRUS emite feixes de ultrassom e recebe as respostas dos ecos produzidos pela parede interna e externa do tubo, e com essas respostas é possível detectar falhas tanto internamente quanto externamente.

Materiais e métodos

Utilizando o algoritmo de A-scan, a coleta de dados da espessura de parede é feita com os transdutores emitindo o sinal de ultrassom e recebendo a resposta do mesmo através de ecos feitos pela parede interna e pela parede externa, e suas respectivas reverberações.

A ferramenta GIRUS possui 32 transdutores de ultrassom, e cada transdutor mede em torno de 400 medidas por segundo, portanto, aproximadamente 13 mil medidas por segundo são tomadas.

Tabela 1 – Dimensão da ferramenta

Faixa de diâmetro interno dos tubos inspecionados	145 a 340 mm
Comprimento da ferramenta	~1,4 metros
Coluna de água	10 a 25 mm

Tabela 2 – Especificações de operação

Velocidade de giro	0,5 a 1 rps
Cabeçotes de Ultrassom	32
Velocidade longitudinal	0,01 a 0,2 m/s
Medidas/resolução	12000
Medidas da espessura de parede	350 a 550 por canal
Resolução da espessura de parede	0,3 mm
Transmissão de dados	WIFI e Cabeado
Armazenamento dos dados	A-scan
Visualização	C e B-scan
Dispositivo de Câmera	Frontal

Para este feito ser possível, o cabeçote giratório está acoplado à eletrônica de ultrassom, ou seja, a mesma gira solidária ao cabeçote com os 32 canais de ultrassom, otimizando assim, a capacidade de inspeção. O cabeçote de ultrassom, durante a varredura do tubo, se situa em uma região onde existe um espaço confinado por discos de borracha e uma mangueira a qual injeta água, fazendo um acoplamento acústico dos transdutores com a parede interna do tubo.

As Tabelas 1 e 2 exibem as especificações técnicas das ferramentas, além das condições operacionais para os testes.

O sistema possui, também um odômetro, que mede o deslocamento longitudinal com precisão, e também um encoder que mede o giro do sistema. Com essas duas informações o software projetado para a ferramenta permite que cada medida tomada possua o posicionamento correto no interior do tubo.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o resultado no formato A-Scan de uma medida da espessura de parede do tubo sob inspeção.

Feita a coleta dos dados, os mesmos são processados utilizando algoritmos de B e C-scan para visualização dos dados e compreensão da dimensão das falhas no tubo. A Figura 2 mostra a imagem B e C Scan e a localização do defeito identificado.

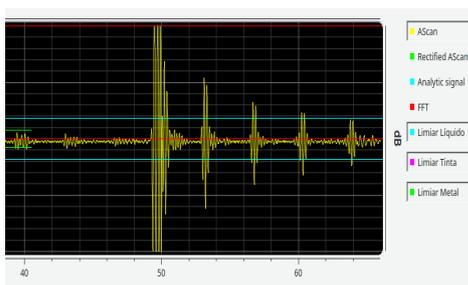


Figura 1 – Imagem de A-scan das medidas de espessura de parede.

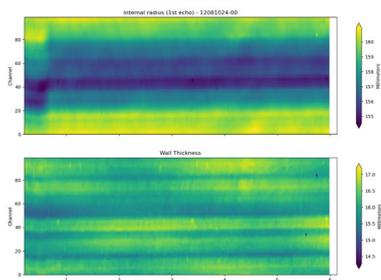


Figura 2 – Imagens de C-scan

Os resultados obtidos com o GIRUS são visualizados também através de mapeamentos de espessura e diâmetro interno do tubo, através de gráficos, e neles são possíveis verificar o local e a severidade da falha no tubo inspecionado. As Figuras 3 e 4 mostram as medidas de espessura e diâmetro interno do tubo, respectivamente.



Figura 3 –Mapeamento da espessura de parede do tubo (Falha detectada na região de depressão do gráfico).

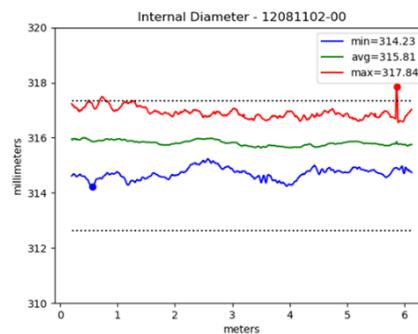


Figura 4 –Mapeamento de diâmetro interno do tubo.

Conclusões

A ferramenta GIRUS demonstrou ser eficiente em termos de detecção de falhas internas em tubos, capaz de realizar inspeções de alta resolução além de medidas de espessura e diâmetro interno.

Agradecimentos

Agradecimentos à EMBRAPPII, LNDC/ COPPE e INTEGRAL IMI pelo financiamento e conhecimentos aplicados à esta pesquisa.

Referências

[1] J. L. Santin, *Ultra-Som Técnica e Aplicação* (2015).

Caracterização do perfil de envelhecimento de tubo de aço austenítico HP por meio de ensaio de correntes parasitas, classificação por aprendizado de máquina e réplicas metalográficas

Ana Beatriz Dantas Fonseca^{1*}, Ana Carolina Pereira Soares Brandão¹, Clara Johanna Pacheco², Gabriela Ribeiro Pereira¹

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

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

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

Resumo

Os tubos de fornos de reforma a vapor são feitos de aço inoxidável austenítico da classe HP e, devido à exposição prolongada a altas temperaturas, sofrem envelhecimento em serviço, que pode ser classificado em diferentes estados. Para avaliar a vida útil remanescente dos tubos, é necessário monitorar sua condição microestrutural. Neste estudo, utilizou-se um sistema de inspeção baseado no ensaio não destrutivo de correntes parasitas para caracterizar a microestrutura dos tubos e classificar seu perfil de envelhecimento por meio de aprendizado de máquina. Além disso, foi feita a validação da classificação por meio de análise metalográfica. Foi possível concluir que o classificador foi eficaz em categorizar os estados de envelhecimento do tubo.

Palavras-chave: aço HP, correntes parasitas, aprendizado de máquina, classificação, réplicas metalográficas.

Introdução

Na indústria petrolífera, os fornos de reforma a vapor são o principal meio de produção de hidrogênio. Esses sistemas consistem em tubos onde ocorre a reação de reforma, que converte hidrocarbonetos em hidrogênio em altas temperaturas. Devido à exposição prolongada a essas condições, os tubos sofrem envelhecimento durante a operação. Esse fenômeno não é uniforme, uma vez que as temperaturas variam entre 420 e 1000°C ao longo dos tubos, resultando em diferentes estados de envelhecimento. Esses estados são classificados de I a VI, dependendo da temperatura a que cada região foi submetida e a respectiva microestrutura característica [1]. Os tubos são fabricados com aços inoxidáveis austeníticos resistentes ao calor da classe HP modificados, que são os componentes mais caros do forno de reforma a vapor.

Para evitar perdas econômicas e controlar a substituição adequada dos tubos, é crucial considerar a condição do material ao prever sua vida útil. Nesse sentido, os ensaios não destrutivos desempenham um papel fundamental na avaliação da integridade dos tubos. Com o avanço da quarta revolução industrial nessa área, vem aumentando a integração da inspeção com tecnologias de aprendizado de máquina. Sua característica principal é o treinamento de modelos capazes de prever informações desconhecidas, tornando o aprendizado de máquina amplamente utilizado para resolver problemas de reconhecimento de padrões e classificação [2].

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa é avaliar o perfil de envelhecimento de tubos de aço HP modificado usando um sistema de inspeção baseado no ensaio não destrutivo de correntes parasitas, classificá-los usando aprendizado de máquina e validar essa classificação por meio de análise metalográfica.

Materiais e métodos

O material avaliado foi um tubo de aço HP modificado ao nióbio retirado de um forno de reforma a vapor. Este apresentou 160.000 horas de operação e possui 12,6 metros de comprimento.

No ensaio de correntes parasitas, utilizou-se uma sonda híbrida formada por dois sensores. Ambos são compostos por uma bobina e um sensor Hall e um deles possui um yoke com ímãs permanentes nas extremidades. Estes têm a função de saturar magneticamente a camada de óxido externa presente no tubo.

Para analisar o envelhecimento do tubo, empregou-se um veículo de inspeção no qual a sonda híbrida foi conectada. Com o auxílio desta ferramenta, foram examinadas quatro geratrizes espaçadas em 90° ao longo do comprimento do tubo.

Na etapa de classificação, foi utilizada a técnica de *Support Vector Machine* de aprendizado de máquina por meio do software Matlab. O classificador foi desenvolvido a partir de uma base de dados com informações dos estados de envelhecimento de I a V e apresentou acurácia de 94,34%.

Para confirmar se a previsão do classificador condiz com o estado de envelhecimento real, foram selecionados dois sítios em uma das geratrizes para realização de réplicas metalográficas. O desbaste total da camada de óxido foi de 2 mm e a preparação metalográfica se deu pelo lixamento e polimento da superfície com ataque químico de água régia saturada de CuCl_2 . As réplicas foram metalizadas e observadas no microscópio óptico ZEISS West Germany com aumentos de 100, 200, 300 e 500x.

Resultados e discussão

A Figura 1 ilustra o mapa de contraste do perfil de envelhecimento do tubo nas geratrizes estudadas. As regiões marcadas em cinza representam as áreas não inspecionadas devido às cordas de seguranças com as quais o tubo foi preso nos apoios para inspeção. Em relação ao envelhecimento, observa-se uma progressão dos estados I (vermelho), II (laranja) e V (azul) ao longo do comprimento do tubo, com exceção da geratriz G1, que não apresentou estado I na parte superior. Apesar dessa diferença, o perfil de envelhecimento foi homogêneo ao longo dos eixos radial e longitudinal do tubo.

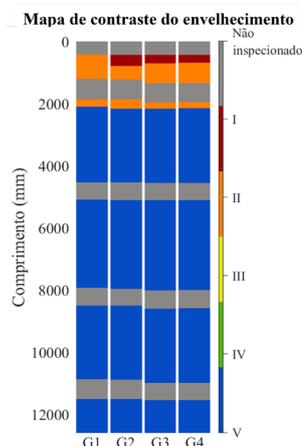


Figura 1 – Mapa de contraste do perfil de envelhecimento do tubo nas quatro geratrizes analisadas.

Para confirmar a categorização do classificador, foram selecionados dois sítios para a realização de réplicas metalográficas na geratriz G1 do tubo. A figura 2 ilustra as posições em que elas foram feitas (a 7500 e 10600 mm do início do tubo) e o respectivo resultado de micrografia no aumento de 300x.

No primeiro sítio (figura 2-a), nota-se uma microestrutura intermediária entre os estados V e VI, com matriz austenítica bem limpa e carbeto secundários bem coalescidos, embora ainda não

completamente dissolvidos. Como o classificador não foi treinado para fornecer uma resposta intermediária do tipo “V/VI” e nem treinado com segmentos de tubo de estado VI, pode-se concluir que o classificador foi capaz de identificar o estado de envelhecimento corretamente.

O segundo sítio (figura 2-b) apresentou microestrutura do estado V, com carbeto secundários mais coalescidos e alguma precipitação secundária. Esse resultado está de acordo com o classificador, que também identificou o estado de envelhecimento V nessa área.

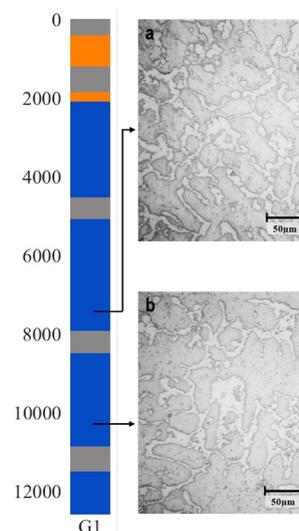


Figura 2 – Posições das réplicas metalográficas em relação ao tubo e as respectivas micrografias.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os tubos envelheceram homogêneo ao longo do seu comprimento, apresentando os estados I, II e V. Além disso, o classificador implementado mostrou um ótimo desempenho, conseguindo classificar corretamente as áreas com estados de envelhecimento mais avançados.

Agradecimentos

As autoras agradecem a COPPETEC pelo apoio financeiro, a Petrobras pelo fornecimento das amostras e a TSEC pela realização e análise das réplicas metalográficas.

Referências

- [1] T. L. da Silveira e I. L. M. May, J. Press. Vessel Technol., 119, 423 (1997).
- [2] M. Awad e R. Khanna, Efficient Learning Machines: Theories, Concepts, and Applications for Engineers and System Designers, ApressOpen, New York (2015).

Análise Comparativa dos Parâmetros Ultrassônicos de Peças Fabricadas por Manufatura Aditiva e por Forjamento

Caio Henrique A. de Souza^{1,2,*}, Vitor Manoel de A. Silva¹, Mariana Burrowes M. Guimarães¹, Cesar G. Camerini^{1,3}, Gabriela R. Pereira^{1,3}

*caio07.henrique@poli.ufrj.br, bolsista de IC da COPPETEC

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

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

³Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, CP 68505, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Com o surgimento da Indústria 4.0, a produção de aços por Manufatura Aditiva vem recebendo notório destaque. Contudo, um controle de qualidade se faz necessário. Para tal, o ensaio não destrutivo de ultrassom é uma ferramenta adequada, visto ser capaz de detectar alterações microestruturais no material. Portanto, visando analisar a qualidade desses aços, foi realizado um estudo usando dois blocos escalonados, um fabricado por Manufatura Aditiva e outro por forjamento, a fim de comparar a atenuação do feixe sônico nestes materiais. Para cada bloco analisado, foram realizadas repetidas medições de atenuação e feita uma média desses valores. Ao analisar os resultados, o bloco fabricado por manufatura aditiva apresentou maior desvio padrão, evidenciando uma maior heterogeneidade no material, se comparado ao forjado.

Palavras-chave: Controle de Qualidade, Ensaios Não Destrutivos, Indústria 4.0, Manufatura Aditiva, Ultrassom.

Introdução

Em meio a necessidade de suprir as demandas da Indústria 4.0, o desenvolvimento de tecnologias de impressão 3D capazes de produzir componentes metálicos em larga escala, com altas taxas de produção e baixo desperdício de matéria-prima, vem ganhando cada vez mais notoriedade. Um método que supre grande parte desses requisitos é a Manufatura Aditiva por Deposição a Arco (*Wire Arc Additive Manufacturing* – WAAM), que consiste na fabricação de pré-formas, mediante a deposição sequencial de camadas por um processo de soldagem a arco, a partir de um metal de adição na forma de arame [1].

Na indústria de manufatura, a qualidade dos materiais produzidos está intrinsecamente relacionada as suas propriedades mecânicas requeridas, de modo a garantir o seu desempenho e vida útil. Desta forma, por se tratar de uma técnica recente, é de suma importância avaliar tais propriedades em componentes de aço fabricados por Manufatura Aditiva e atestar suas qualidades.

Parâmetros ultrassônicos, como a velocidade e a atenuação da onda, são significativamente afetados por alterações microestruturais no material [2]. Portanto, o ensaio não destrutivo de ultrassom se evidencia como uma relevante ferramenta de controle das propriedades de componentes

fabricados, tanto por WAAM quanto por outras rotas de processamento.

Desta forma, o objetivo deste estudo é comparar a atenuação da onda ultrassônica ao longo de diferentes espessuras de um componente de aço confeccionado por Manufatura Aditiva por Deposição a Arco e um componente fabricado por forjamento, a fim de atestar as propriedades mecânicas dos materiais gerados por esta técnica de impressão 3D.

Materiais e métodos

Para este estudo, o equipamento de ultrassom convencional utilizado foi o Omniscan MX, juntamente com o transdutor do tipo normal fabricado pela Krautkramer, o MB4S, cuja frequência é de 4 MHz, o diâmetro de seu cristal é 10 mm e o seu campo próximo atinge o valor aproximado de 16 milímetros. Para acoplante foi utilizado carboximetilcelulose.

Foram utilizados também dois blocos escalonados de aço de baixo carbono; um produzido por WAAM e outro por forja, ambos submetidos ao tratamento térmico de normalização. A geometria e as dimensões de cada degrau do bloco produzido em manufatura aditiva podem ser vistas na Figura 1. De forma semelhante, as mesmas informações para o bloco fabricado por forjamento podem ser observadas na Figura 2.

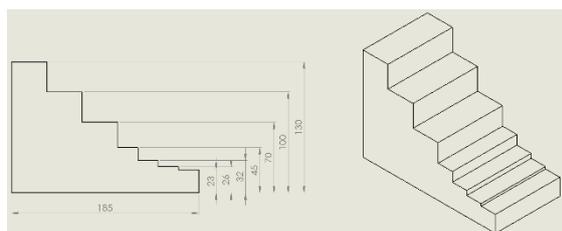


Figura 1 – A esquerda, vista frontal da peça produzida em WAAM com as dimensões de cada degrau em milímetros. A direita, vista isométrica da peça.

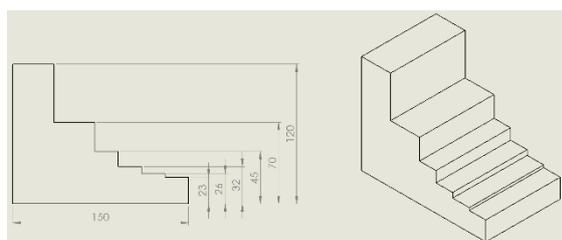


Figura 2 – A esquerda, vista frontal da peça produzida por forjamento com as dimensões de cada degrau em milímetros. A direita, vista isométrica da peça.

Para calcular o parâmetro de atenuação da onda ultrassônica, o seguinte procedimento foi adotado:

1. O transdutor MB4S foi colocado no degrau da peça cuja atenuação desejava-se calcular;
2. O 1º eco de fundo foi ajustado para uma altura de 80% da tela do aparelho e, em seguida, o valor do ganho mostrado foi registrado;
3. O mesmo procedimento da segunda etapa foi adotado para o 2º eco de fundo;
4. Foi feita a diferença entre os ganhos do 1º e 2º eco de fundo;
5. Foi realizada uma consulta no diagrama AVG relacionado ao transdutor usado, onde foi feita a leitura correspondente a queda da intensidade sônica com a distância percorrida devido à divergência. Para grandes refletores essa queda corresponde a 6 dB [3].
6. Foi usada a Equação 1 para obter o valor da atenuação sônica para ambos os materiais.

$$A = \frac{D - d}{S} \quad (1)$$

onde: A = atenuação do feixe sônico, D = diferença entre os ganhos do 1º e 2º eco de fundo, d = queda devido à divergência e S = posição do 2º eco de fundo.

O procedimento descrito foi realizado dez vezes para cada degrau analisado de ambos os blocos, onde a maior e a menor medida foram descartadas e uma média para cada espessura foi feita. Como é difícil a descrição matemática das curvas de amplitude do

eco para a distância de até três campos próximos [3], apenas os degraus com espessura maior do que 48 mm foram utilizados para calcular o parâmetro de atenuação da onda ultrassônica.

Resultados e discussão

Após realizada as medições da atenuação do feixe sônico para cada degrau inspecionado de ambas as peças, a Tabela 1 foi montada com os dados obtidos.

Tabela 1 – Média dos valores de atenuação para cada espessura medida para ambos os blocos.

Confecção	Espessura [mm]	Média Atenuação [dB/mm]	Desvio Padrão
WAAM	130	0.0034	0.0014
	100	0.0033	0.0028
	70	0.0062	0.0037
Forjamento	120	0.0063	0.0025
	70	0.0062	0.0015

Ao comparar os resultados de ambos os blocos, considerando o desvio padrão, é possível constatar uma proximidade entre seus valores de atenuação. Contudo, também é possível notar um maior desvio padrão, assim como uma significativa diferença de valores de atenuação, entre as espessuras de 100 e 70 mm do bloco feito em WAAM.

Conclusões

Um aço fabricado por WAAM demonstrou ter parâmetros ultrassônicos bem próximos dos produzidos por forjamento, entretanto, devido ao maior desvio padrão, juntamente com a incompatibilidade dos valores de atenuação do feixe sônico para diferentes espessuras, tal método mostrou gerar uma maior heterogeneidade no material produzido.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] ISO/ASTM52900-15, Int. Organ. Stand. Geneva, Switz., i, 1 (2015).
- [2] M. Toozandehjani et al., J. Mater. Sci., **50**, 2643 (2015).
- [3] J. L. Santin, *Ultra-som : técnica e aplicação*, Artes Gráficas e Editora Unificado (2003).

ANAIS 9ª SEMANA METALMAT E PAINEL PEMM 2023

Superfícies e Filmes Finos

Development of Nanoparticle-Modified Nickel Coatings by Electrodeposition

Mengying Ma^{1*}, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes¹

*mengyingma@metalmat.ufrj.br, bolsista de doutorado do CAPES

¹Laboratório de Corrosão, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Resumo

Although Ni coatings have good mechanical and corrosion resistance, the incorporation of nanoparticles can further improve their performance, for example by providing effective protection in aggressive media containing particulate matter. To achieve this goal, we will develop coatings with better wear resistance under corrosion/erosion and tribocorrosion conditions by incorporating nanoparticles and carbon nanotubes (CNT) in the coatings and using different electrochemical parameters during the electrodeposition process.

Palavras-chave: Nickel coating, electrodeposition, nanoparticles, erosion-corrosion, tribocorrosion.

Introduction

Erosion-corrosion and tribocorrosion are critical degradation mechanisms that affect the performance and lifespan of various metallic components exposed to harsh environments [1]. To combat these issues, researchers have explored advanced coating techniques to enhance the resistance of materials against erosion, corrosion, and wear. In recent years, the co-deposition of nanoparticles and carbon nanotubes (CNTs) in metal matrix coatings has gained significant attention due to its potential for improving the erosion-corrosion and tribocorrosion resistance of coatings [2] [3] [4]. Among the various nanoparticle-modified coatings, nickel coatings are widely used in different industrial applications such as construction and mechanical engineering, automotive, aerospace and electronics for their excellent corrosion resistance, high thermal conductivity and low resistivity [5] [6]. This literature review aims to summarize the recent advancements and findings in the field of DC and pulsed current co-deposition of nickel/silicon carbide nanoparticles Ni/SiC_{NP}-CNT coatings for enhanced erosion-corrosion and tribocorrosion resistance.

Our goal is to identify solutions for metal coatings containing nanoparticles to render these coatings more resistant to corrosion/erosion and tribocorrosion. And to develop electroplating processes that can produce better-performing metal coatings on a laboratory scale. The properties of the produced coatings will be characterized in terms of corrosion/erosion and tribocorrosion tests.

Methodology

The direct current electrodeposition of pure nickel plating uses carbon steel A36 with an exposed area of 0.785 cm² as the cathode. The anode is nickel with an exposed area of 8 cm² and the plating time is 30 minutes. The cathode-anode spacing was kept at 3 cm. Before the tests, the electrode surface was smoothed with emery paper down to 1200 grit. Immediately before immersion in the electrolyte solution, the specimens were chemically degreased in carbon tetra chloride, followed by immersion in 4.0% NaOH solution containing 1.0 g/L wetting agent (sodium lauryl sulfate) at 80°C for 10 minutes. Then they were pickled in 11% HCl solution at room temperature, washed and dried .

The activation of the anode was done by pickling in a 3.4 N H₂SO₄ solution containing 65g/L NaNO₃ and 110 g/L NaCl at 80°C for 20 min. Direct plating will be carried out galvanostatically. Using the DC plating technique, the current density is 5 A/dm², the temperature is 50°C and pH = 4. The composition of the solution is listed in Table 1. It is an improved Watts-type bath [7]. A mechanical stirrer will be used during electrodeposition (350 - 400 rpm). Immediately after electroplating, the deposits will be rinsed with distilled water, dried with air, and further characterized.

Ni/SiC_{NP}-CNT coating will add SiC nanoparticles and carbon nanotubes with different concentrations in the electrolyte on the basis of pure nickel coating electrolyte, and magnetically stir for 24 h before the experiment to ensure that the nanoparticles are completely suspended.

Table 1 - Electrolyte composition for preparing the Ni coating.

Composition	Concentration
NiSO ₄ ·6H ₂ O	240 g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 g/L
H ₃ BO ₃	20 g/L
Cumarina	0.1 g/L
Sodium dodecyl sulfate	0.15 g/L
Acetic acid	6.8 g/L

Characterize coatings using surface analysis techniques such as SEM, EDS, confocal laser microscopy, and digital microscopy.

Corrosion/erosion testing and tribocorrosion testing will be performed on specific test systems.

The characterization of corrosion/erosion and tribocorrosion wear processes is validated and compared to the wear of conventional coatings.

Results and discussion

So far, we have determined the device composition for the electrodeposition experiments. Figure 1 illustrates the electrodeposition process of the Ni coatings. The experimental device comprises an ultrasonic generator, a current source supply, and a device for heating the solution.

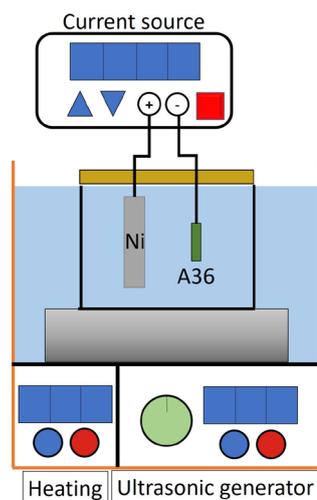


Figure 1 - Experimental schematic diagram for depositing Ni coatings.

And we calibrated the erosion-corrosion experimental device submerged impingement jet

(Figure 2), respectively, for fluid velocity and sand concentration calibration. For a fluid leaving the nozzle at a velocity of 10 m/s, a frequency of approximately 56.65 Hz must be applied in the SIJ device. A sand concentration calibration was then performed at a fluid velocity of 10 m/s. To obtain a sand concentration of 1000 ppm, approximately 25.71 g of sand had to be added to the system.



Figure 2 – Submerged impingement jet (SIJ).

Conclusions

We determined the experimental settings and calibrated the fluid velocity and sand concentration of the submerged impingement jet, which were 56.65 Hz and 25.71 g, respectively.

It is expected to achieve consistent results that will allow for a better understanding of the mechanisms conferring greater corrosion resistance under mechanical action in metallic coatings modified by the addition of nanoparticles, and the definition of the process to obtain it on a laboratory scale.

Acknowledgements

Thanks to CAPES for financial support.

References

- [1] K. Pondicherry et al., Tribol. Int., **131**, 652 (2019).
- [2] X. H. Chen et al., Surf. Coatings Technol., **191**, 351 (2005).
- [3] Z. Firdouz et al., Surf. Coatings Technol., **441**, (2022).
- [4] X. J. Sun e J. G. Li, Tribol. Lett., **28**, 223 (2007).
- [5] Z. Mahidashti et al., Trans. Indian Inst. Met., **71**, 257 (2018).
- [6] K. Helle e F. Walsh, Trans. IMF, **75**, 53 (1997).
- [7] D. E. Rusu et al., J. Coatings Technol. Res., **9**, 87 (2012).

ÍNDICE DE AUTORES

- Achilles Junqueira Bourdot Dutra 92, 102, 114, 88, 106
Adones Almeida Rocha 16
Adriana da Cunha Rocha 120, 120
Alan Anderson de Arruda Tino 98
Alan Pereira Fidalgo 98
Alessandra de A. P. Gabino 66
Alexandre Alves Marinho 46
Alexandre Moni Pereira 94
Alexandre N. M. Carauta 82
Alexandre Silva Guimarães 82
Aline Raquel Vieira Nunes 12, 14, 130, 132
Aline Vaz Pimentel 24
Alysson Helton dos Santos Bueno 48
Amanda G. Veiga 76
Ana Beatriz Dantas Fonseca 162
Ana Carolina Pereira Soares Brandão 146, 152, 162
Anderson de Farias Pereira 34, 36
André Luiz Moraes Alves 138, 138
Anna Carla Araújo 16
Antônio Pedro Andrada da Cunha Ponciano Gomes 72, 76
Arthur Ribeiro Figueiredo 124
Bernardo Honigbaum 110
Bluma Guenther Soares 44, 66, 70, 76, 80
Bruna Frugoli Alves 70
Bruna Malvar Castello Branco 114
Bruna Nunes Teixeira 18, 18, 26
Bruno Lopes da Costa 152
Bruno Pinheiro da Silva 100
Bruno Reis Cardoso 98
Caio Alves da Silva 90
Caio Henrique Alves De Souza 164
Camila Dias dos Reis Barros 12
Celio Albano Costa Neto 134
Cesar Giron Camerini 158, 160, 60, 134, 146, 150, 154, 156, 164
Clara Johanna Pacheco 162
Cláudia Elias Mansur 66
Danielle Costal de Castro 88, 90
Diogo B. C. Lima 158
Douglas da Silva Fortunato 46
Eduarda Barros Azevedo 26
Eduardo A. de Souza 44
Eduardo Rodrigues Mussap 108
Elaine Cristina Lopes Pereira 54
Elizabete Fernandes Lucas 70
Eloá Cruz Puell 60
Emanuel Seixas Campos 42
Evellyn O. B. de Lima 44
Fabiano Augusto Costa Mafra Passos 104
Fabiano Mafra Passos 106
Fernanda Figueiredo 128
Frederico Goncalves de Albuquerque Dias 78
Gabriel Gomes Carvalho 12
Gabriel Kamilo Pantoja Barrios 98
Gabriel Ribeiro Cesario da Silva 42
Gabriela Ribeiro Pereira 152, 158, 150, 128, 146, 146, 150, 154, 162, 156, 164
Gabriella Neto Chagas 16
Gil Roberto Vieira Pinheiro 42
Guttemberg C. da Silva 160
Hector Guillermo Kotik 60, 134
Heloisa da Cunha Furtado 128, 124
Horacio Andrés Petit 86
Hugo Dantas Mortágua 150
Iane de Araujo Soares 152, 146
Ighor Barci Cunha de Paula 144
Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos 46
Janaina Cardozo da Rocha 36, 50
Javier Mauricio Anaya Mancipe 28
Jessica Pereira 80
Jéssica Pereira Soares da Silva 58
João Victor Lyra da Costa 140
Jorge Luís Machado Do Amaral 42
José Antônio da Cunha Ponciano Gomes 14, 12, 44, 50, 54, 12, 48, 168
José Carlos Costa da Silva Pinto 74
Josemar G. de S. Rosa 98
Julia Gracielle Gomes 80
Julio Cesar Guedes Pereira 88

Julio da Silva Lira 48
Kaíque do Rosário Oliveira 156
Karine Dantas de Araújo Freitas 50
Kelen dos Santos Barcelos 14
Kioshy Santos de Assis 46, 52
Leonardo Pereira Rodrigues 120
Leonardo Sales Araújo 124, 136, 130
Leticia Pinheiro Muniz de Carvalho 34
Loan Filipi Calheiros Souto 76
Luana Barros Furtado 36
Lucas Andrade Silva 96
Lucas Braga Campos 158, 150, 154
Lucas Gomes Rabello 74
Luís Marcelo Marques Tavares 86, 98, 116
Luísa Nogueira da Silva Canelas 106
Luiz Carlos Bertolino 80
Luiz Henrique de Almeida 12, 14, 128, 130, 128, 136
Luiz Palermo 66
Maira Rievers Nogueira Alvares 82
Marcella Grosso Lima 144, 148
Marcelo Borges Mansur 82, 102, 100
Marcelo De Luccas Dourado 100
Marco Aurélio Luzio 156
Maria Fernanda Villaça Coelho de Sá 22
Maria Luiza M. Rocco 44
Mariana Burrowes M. Guimarães 162
Mariana Thiel 32
Mario Nascimento 132
Marysilvia Ferreira da Costa 60, 72, 44
Matheus Murilo Gomes da Costa 62
Matheus Paranhos Pereira Gonçalves 52
Matheus Porto Trindade 54
Mengying Ma 168
Miguel Araujo e Silva 34
Natalia Rodrigues 60
Nathalia Oliveira Almeida dos Anjos 80
Noah Viana dos Santos 112
Oscar Rosa Mattos 22
Paloma Ribeiro de Oliveira 20
Paula Mendes Jardim 22, 32, 36, 82
Paula Paes 32
Paulo Henrique de Oliveira Gomes 138
Pedro Carvalho M. Labouriau 160
Pedro Enrique Monforte Brandão Marques 120
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro 90, 92, 114, 88
Raony Werner de Paula Carvalhal 40
Raphael Értola 72
Raquel Marques Cautivo 144
Rebecca Mederos da Silveira 132
Renata Antoun Simão 22, 24
Renata Maria de Freitas de Araujo 102
Ricardo Olympio de Freitas 86
Roberta Martins de Santana 120
Roberto Carlos da Conceição Ribeiro 74
Rodrigo de Almeida Prates 94
Rodrigo Magalhães de Carvalho 94, 108, 108, 112, 116
Rosa Maria Sales da Silveira 136
Rossana Mara da Silva Moreira Thiré 14, 18, 18, 26, 72, 82, 28
Ruan Henriques 80
Simone L. D. C. Brasil 44
Soraya Nassar Sakalem 24
Taissa Zangerolami Lopes Rodrigues 68
Thaiana Vale Smilgevicius 22
Thales Santiago Medeiros Gama 116
Thiago Marconcini Rossi 70
Thiago Tôrres Matta Neves 148
Thieplo de Benites Bertola Gonçalves 12
Túlio Moreira Campos 86
Umberto Cassara de Castellammare Scott Siciliano 134
Vanessa de Moura Queiroz 82
Vanessa Fernandes da Silva 28
Victor Alfonso Rodriguez 112
Vitor Manoel de Araújo Silva 148, 160, 154, 164
Vivian Dias 48
Williams Canuto da Costa 42
Ysrael Marrero Vera 100
Yuri Ferreira Guimarães 92

ANAIS

9ª SEMANA METALMAT E

PAINEL PEMM 2023

Profª Gloria Dulce de Almeida Soares

Apoio

Tecmetal

Steinert

Ternium

DNV

Vesuvius

Tenaris

